



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Ingenieurfacultät Bau Geo Umwelt

Fachgebiet Gesteinshüttenkunde

**Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen
einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton**

Anne Dressler

Vollständiger Abdruck der von der Ingenieurfacultät Bau Geo Umwelt
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus Universität Weimar

Die Dissertation wurde am 09.07.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Ingenieurfacultät Bau Geo Umwelt am 24.10.2013 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Gesteinshüttenkunde der Technischen Universität München zwischen 2007 - 2013. Zu Beginn meiner Arbeit am Fachgebiet hatte ich die freie Wahl zwischen drei verschiedenen, sehr interessanten Themen. Dennoch denke ich im Rückblick, dass ich mit dem „Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton“ das für mich attraktivste Thema ausgewählt habe. Die Kombination zwischen der Entwicklung eines Grundlagenverständnisses für die ablaufenden Mechanismen und der praktischen Anwendung bietet eine hervorragende Möglichkeit das Wissen über den komplexen Baustoff Beton zu vertiefen. Wenn es auch ein steiniger Weg war, hoffe ich, dass diese Arbeit dem Anspruch an die Anforderungen und Fähigkeiten eines Baustoffingenieurs, als Mittler zwischen der praktischen Ausführung und den naturwissenschaftlichen Grundlagen, gerecht geworden ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stammen aus den Forschungsvorhaben:

- Heinz, D.; Urbonas, L.; Dressler, A.: „Einsatz von Flugasche (FA) als Betonzusatzstoff zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) bei Einsatz alkaliempfindlicher Gesteinskörnung und zusätzlichem Alkalieintrag von außen“, AiF-Forschungsvorhaben Nr. 15866, Schlussbericht cbm (Centrum Baustoffe und Materialprüfung) der TU München, 2011
- Heinz, D.; Urbonas, L.; Dressler, A.; Gendvilas, R.: „Wirkung von NaCl und Temperatur auf pH-Wert und Phasen im Zementstein“, Förderer: VDZ, Verein Deutscher Zementwerke, wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 33 des cbm (Centrum Baustoffe und Materialprüfung) der TU München, 2012
- Heinz, D.; Urbonas, L.; Dressler, A.; Fischer, K.: „Einfluss von Tausalz und aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen der Alkali-Kieselsäure Reaktion in Beton“, DFG-Forschungsvorhaben Nr. HE 3217/12-1, laufend

Die Dissertation wurde betreut von Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Heinz. Für die Möglichkeit der freien Themenwahl, die wertvollen Diskussionen und fachlichen Anregungen möchte ich mich herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig von der Bauhaus-Universität Weimar danke ich für sein Interesse an der Arbeit und für die Begutachtung.

Umfangreiche Röntgenbeugungsmessungen und deren Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung hatte Herr Mag. rer. nat. W. Müllauer für mich durchgeführt. Ihm und Herrn Dr.-Ing. L. Urbonas gilt der Dank, dass ich mich in der verschlungenen Welt der Zementsteinphasen nicht vollständig verirrt habe. Zudem möchte ich meinem Arbeitsgruppenleiter Herrn Dr.-Ing. L. Urbonas für die vielen wertvollen Ratschläge und den nötigen Freiraum zur Fertigstellung der Arbeit herzlich

danken. Herrn Dr. H. Hilbig und seinen Mitarbeitern bin ich ebenfalls dankbar für die Bereitstellung und Diskussion der NMR-Daten und anderer chemischer Problemstellungen sowie für die Durchführung der chemischen Analysen. Herrn Dr. R. E. Beddoe danke ich für die Unterstützung bei der Anwendung des hydrogeochemischen Modellierungsprogramms PHREEQC und die vielen, konstruktiven Gespräche über Transportphänomene im Betongefüge und thermodynamische Abläufe in wässrigen Lösungen. Für die Unterstützung bei der Gewinnung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und den dazugehörigen EDX-Daten möchte ich Frau Dr. M. Hanzlik (Fakultät für Chemie, Fachgebiet Elektronenmikroskopie) meinen Dank aussprechen.

Zum Gelingen der Arbeit haben ebenfalls meinen Zimmergenossen Herrn Dipl.-Ing. T. Gerlicher und Herrn Dipl.-Ing. M. Göbel beigetragen. Ihnen danke ich für die etlichen fachlichen und natürlich auch fachfremden Gespräche und vor allem für die immer wieder aufmunternden Worte. Auch meinem dritten Zimmergenossen Herrn K. Fischer M.Sc. möchte ich danken. Er hat mir vor allem in der Phase der schriftlichen Ausarbeitung viel Arbeit in Forschung und Materialprüfung abgenommen.

Bei der Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung erhielt ich tatkräftige Hilfe von meinen studentischen Hilfskräften, allen voran meiner Masterandin Frau N. Carr, M.Sc., die ebenfalls einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Centrum Baustoffe und Materialprüfung, insbesondere den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen „Bindemittel und Zusatzstoffe“, „Chemie“ und „Betontechnologie“, danke ich für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie deren konstruktive Zusammenarbeit.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie für die moralische Unterstützung und die Geduld während der gesamten Bearbeitungszeit. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Fritz, der als „Fachfremder“ die Arbeit mehrfach Korrektur lesen musste, mich immer wieder motiviert und mir in allen Hoch- und Tiefphasen stets zur Seite gestanden hat.

München, Juli 2013

Anne Dressler

Kurzfassung

Der betonschädigende Mechanismus der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR), bei dem die alkalische Betonporenlösung mit reaktiven Bestandteilen der Gesteinskörnung (SiO_2) ein quellfähiges Gel bildet, wird durch zwei Faktoren maßgeblich beeinflusst: Erstens verschärft der Eintrag von Alkalien aus Tausalz (NaCl) in den Beton die Schädigungen infolge AKR. Zweitens verringert bzw. vermeidet der Einsatz von puzzolanischen Betonzusatzstoffen die AKR. Inwiefern externe Alkalien die AKR-vermindernde Wirkung puzzolanischer, aluminiumhaltiger Betonzusatzstoffe beeinflussen, wurde bisher wenig untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Mechanismen des Alkalieintrags in Betone mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung zu analysieren und dabei die schadensmindernde Wirkung puzzolanischer, aluminiumhaltiger Zusatzstoffe differenziert zu betrachten.

Zu diesem Zweck wurden Betonproben untersucht, bei denen ein stufenweiser Zementaustausch durch puzzolanische Betonzusatzstoffe mit unterschiedlichen Alkali- und Aluminiumgehalten (Flugasche, Metakaolin) erfolgte. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Parametern des Betons, wurden Bindemittelzusammensetzung, reaktive Gesteinskörnung/Alkali-Kieselsäure-Gele, Porenlösung und Porosität getrennt voneinander betrachtet.

Es ist dabei festzustellen, dass für die Verstärkung der AKR durch einen Eintrag von NaCl nicht ein einzelner Mechanismus maßgebend ist. Es finden vielmehr unterschiedliche, sich gegenseitig beeinflussende und zum Teil gegenläufige Veränderungen im Betongefüge statt.

Die Kapillarporosität bestimmt die Transportvorgänge im Beton. Änderungen der Kapillarporosität wirken sich deshalb auf die Menge und Zusammensetzung der Alkali-Kieselsäure-Gele sowie die Zusammensetzung der Betonporenlösung und der Zementsteinphasen aus.

Die im Falle eines NaCl -Eintrags gebildeten, natriumhaltigen Gele verursachen vermutlich einen höheren Quelldruck, als kaliumhaltige Gele, wie sie in von NaCl unbeeinflussten Betonen zu finden sind.

In der Porenlösung sinkt die OH^- -Konzentration infolge des NaCl -Eintrags deutlich ab. Dies liegt einerseits an der starken Auslaugung salzbeaufschlagter Betone, andererseits an der Umwandlung von Ettringit zu Friedel'schem Salz. Obwohl die Löslichkeit von Silicium aus der reaktiven Gesteinskörnung mit sinkender OH^- -Konzentration abnehmen sollte, findet eine Verschärfung des AKR-Schadens statt. Die Untersuchungen ergeben, dass Interaktionen zwischen den Protonen aus der Hydrathülle der Natriumionen mit der SiO_2 -Oberfläche die OH^- -Konzentration örtlich erhöhen können. Eine Bindung der Chloridionen und eine damit steigende OH^- -Konzentration als Ladungsausgleich der Natriumionen ist daher nicht nötig. Zusätzlich kann sich im Beisein von NaCl ein NaHSiO_3 -Komplex bilden. Beide Effekte erhöhen die Löslichkeit von Silicium. Dies führt zu einer verstärkten Gelbildung und folglich zu einer Verschärfung der AKR.

Puzzolanische, aluminiumhaltige Betonzusatzstoffe verringern die Auswirkungen des Alkaliangriffes auf Beton insbesondere durch ihren Beitrag zur Gefügeverdichtung. Transportvorgänge laufen durch die somit verminderte Kapillarporosität langsamer ab. Des Weiteren verändern diese Zusatzstoffe auch den Phasenbestand:

In Alkali-Kieselsäure-Gelen und C-(A)-S-H-Phasen wird vermehrt Aluminium nachgewiesen. Im Falle der Alkali-Kieselsäure-Gele wird dadurch die Quellfähigkeit verringert und bei den C-(A)-S-H-Phasen die Alkalibindfähigkeit erhöht.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass unter Einwirkung von NaCl das in den C-(A)-S-H-Phasen gebundene Aluminium zu Gunsten der Bildung von Friedel'schem Salz gelöst wird. Die Alkalibindfähigkeit der C-(A)-S-H-Phasen sinkt und bereits gebundene Alkalien können wieder freigesetzt werden. Werden puzzolanhaltige Bindemittel verwendet und somit der Aluminiumgehalt in den C-(A)-S-H-Phasen erhöht, bleibt eine gesteigerte Alkalibindfähigkeit längerfristig erhalten. Die Zusammensetzung der C-(A)-S-H-Phasen und das Maß der Alkalibindung wird dabei hauptsächlich von der Zusammensetzung und der Löslichkeit der jeweiligen amorphen Phase des eingesetzten Betonzusatzstoffes beeinflusst.

Abstract

The alkali silica reaction (ASR) between reactive silica phases in the aggregate (SiO_2) and the alkaline pore solution of concrete results in the formation of an alkali-silica gel which is able to swell on absorbing water. This mechanism, which leads to concrete damage, is mainly affected by two factors: Firstly, the ingress of external alkalis in the form of de-icing salt (NaCl) which accelerates ASR. Secondly, the use of aluminous pozzolanic supplementary cementitious materials (SCM) which reduces or even prevents damage due to ASR. Up to now there has been little research on the effect of external alkalis on the ability of SCM to reduce damaging ASR.

The present work focuses on the analysis of the mechanisms of alkali incorporation in concrete with alkali-sensitive aggregate and considers the reduction in damage provided by pozzolanic, aluminous SCM.

For this purpose, concrete prisms were investigated in which Portland cement was replaced in steps by fly ash or metakaolin with different alkali and aluminium contents. Owing to the complexity of the relationships between the different concrete parameters, the effects of binder composition, reactive aggregate/alkali silicate gels, pore solution and porosity were considered separately.

It was determined that the enhancement of ASR due to NaCl ingress cannot be attributed to one single mechanism. In fact, different changes occur in the concrete microstructure which can interact with each other, sometimes in opposition.

Capillary porosity affects ionic transport in concrete. Therefore, changes in capillary porosity also affect the amount and composition of alkali silicate gels as well as the composition of the pore solution and phases in concrete.

If concrete is exposed to NaCl, the sodium content of the ASR gel is significantly increased. Such gels are thought to exert a higher pressure in concrete compared with the potassium rich gels which occur in concrete without exposure to NaCl.

Penetrating NaCl decreases significantly the OH^- concentration of the pore solution. This is because of potassium leaching into the external solution and phase changes (ettringite to Friedel's salt). Although the solubility of silicon contained in the aggregate should decrease with OH^- concentration, the damaging effect of ASR is, in fact, enhanced. The present investigations indicate that protons in the hydration shell of the sodium ions interact with the silicon surface thus increasing the local OH^- concentration which raises the solubility of silicon. Chloride binding and thus an increase in the OH^- concentration due to the charge balance of the sodium ions is not necessary. Additionally, calculations indicate that an increase in silicon solubility may also occur owing to the formation of an aqueous complex NaHSiO_3 in the presence of NaCl. This enhances gel formation thus increasing ASR damage.

The negative effect of alkali ingress on concrete can be reduced by the use of pozzolanic, aluminous SCM especially because they reduce the capillary porosity of concrete and therefore ionic transport as well. Moreover, the pozzolanic reaction also alters the phase composition.

With SCM higher contents of aluminium are observed in the alkali silicate gel and the C-(A)-S-H-phases. The aluminium content decreases the swelling capacity of the gels and increases the binding of alkalis in the C-(A)-S-H-phases.

The present investigations show that the interaction of dissolved NaCl with the C-(A)-S-H phases results in the dissolution of aluminium in the C-(A)-S-H phases in favour of the formation of Friedel's salt. As a consequence, the alkali binding capacity of C-(A)-S-H decreases and alkalis which are already bound can be released back into the pore solution. The use of pozzolanic binders enhances the aluminium content of C-(A)-S-H and therefore the long-term alkali binding capacity. The composition of C-(A)-S-H and thus its alkali binding capacity are significantly affected by the composition and solubility of the amorphous component of the pozzolanic, aluminous SCM.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Alkali-Kieselsäure-Reaktion	3
2.1.1	Allgemeines	3
2.1.2	Chemische Abläufe	3
2.1.2.1	Frühe Reaktionen von Zement und Wasser	3
2.1.2.2	Zusammensetzung der C-S-H-Phasen	4
2.1.2.3	Verhalten von SiO ₂ in alkalischer Lösung	5
2.1.3	Gelbildung und Gelzusammensetzung	8
2.1.4	Theorien zum Aufbau eines Quelldruckes	11
2.1.5	Eigenschaften puzzolanischer, aluminiumhaltiger Betonzusatzstoffe	13
2.1.5.1	Steinkohlenflugasche	13
2.1.5.2	Metakaolin	15
2.1.5.3	Einfluss von Flugasche und Metakaolin auf eine schädigende AKR	16
2.2	Auswirkungen von externen Alkalien auf Beton	19
2.2.1	Dehnungsverhalten der Betone	19
2.2.2	Porosität und Eindringverhalten	22
2.2.3	Einfluss von NaCl auf die SiO ₂ -Löslichkeit	23
2.2.4	Phasenänderungen im Zementstein infolge NaCl-Eintrag	25
3	Ziele der Arbeit	28
4	Versuchsdurchführung und Vorgehensweise	30
4.1	Ausgangsstoffe	30
4.1.1	Allgemeines	30
4.1.2	Zemente und Betonzusatzstoffe	30
4.1.3	Gesteinskörnungen	31
4.2	Betone mit Gesteinskörnung ≤ 16 mm	33
4.3	Feinbetone mit Gesteinskörnung ≤ 8 mm	35
4.4	Hydratisierte Zementleime	36
4.5	Nomenklatur	39
5	Untersuchungsmethoden	40
5.1	Frisch- und Festbetonprüfung	40
5.2	Prüfung auf Alkali-Kieselsäure-Reaktion	40
5.2.1	Schnellprüfverfahren	40
5.2.2	Betonversuch bei 60 °C ohne und mit NaCl-Beaufschlagung	40
5.3	Chemische Untersuchungen	42
5.3.1	Optische Emissionsspektroskopie mit gekoppelter Plasmaanregung	42
5.3.2	Kernspinresonanzspektroskopie	42
5.4	Mineralogische Untersuchungen	42
5.4.1	Röntgenbeugung mit Rietveld-Analyse	42
5.4.2	Lichtmikroskopie	43
5.4.3	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie	43
5.5	Physikalische Untersuchungen	43

5.5.1	Dichte	43
5.5.2	Korngrößenverteilung	43
5.5.3	Porosität und Porengrößenverteilung	43
5.5.4	Ultraschallmessung	44
5.5.5	Bestimmung der Resonanzfrequenz.....	44
5.6	Zusammensetzung der Porenlösung	45
5.6.1	Probekörper, Lagerung und Prüftermine	45
5.6.2	Auspressverfahren	45
5.6.3	Analyse der Porenlösung	46
6	Ergebnisse und Diskussion.....	47
6.1	Schädigungsverhalten von Betonen bei einem Alkaliangriff von außen	47
6.1.1	Dehnungen am Probekörper	47
6.1.1.1	Einfluss der Zementalkaligehalte	47
6.1.1.2	Einfluss von Betonzusatzstoffen	49
6.1.1.3	Feinbetone mit Borosilicatglas	51
6.1.1.4	Straßenbetone	52
6.1.2	Innere Schädigung	53
6.1.2.1	Dynamischer E-Modul.....	54
6.1.2.2	Dünnschliffmikroskopie	55
6.1.3	Zusammenfassung zum Schädigungsverhalten von Betonen	58
6.2	Physikalische Aspekte.....	59
6.2.1	Porengrößenverteilung	59
6.2.2	Eindringen von NaCl ins Gefüge	64
6.3	Porenlösungszusammensetzung infolge nachträglichen Alkalieintrags	68
6.3.1	Einflüsse aus den Lagerungsbedingungen	68
6.3.1.1	Temperatur	69
6.3.1.2	NaCl-Beaufschlagung	69
6.3.2	Betone mit Grauwacke.....	70
6.3.2.1	Einfluss der Betonzusatzstoffe.....	72
6.3.2.2	Einfluss der Porenlösungszusammensetzung auf die Dehnung am Probekörper	81
6.3.3	Hydratisierte Zementleime verschiedener Zusammensetzung	84
6.3.4	Einflüsse auf die Porenlösungszusammensetzung	91
6.4	Phasenbestand im hydratisierten Bindemittel	98
6.4.1	Einfluss von Bindemittelzusammensetzung und NaCl auf die puzzolanische Reaktion .	98
6.4.2	Verbindung zwischen den AFm- und AFt-Phasen und dem Friedel'schen Salz	100
6.4.3	NMR-Untersuchungen	103
6.5	Zusammensetzung der Alkali-Kieselsäure-Gele	110
6.5.1	Vorgehensweise	110
6.5.2	Einfluss der Lage des Gels im Probekörper.....	113
6.5.3	Einfluss von Betonzusatzstoffen	118
6.5.4	Einfluss von NaCl	121
6.5.5	Mechanismus der Gelbildung	122
7	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	127
7.1	Transportprozesse und ihre Auswirkungen	127
7.2	Das System: Bindemittelphasen, Betonporenlösung und AK-Gel	128
7.3	Vergleich des Einflusses von Flugasche und Metakaolin	135

7.4	Auswirkungen auf die Schädigung des Betons	136
8	Ausblick	137

Anhang:

A.1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe
A.2	Frisch- und Festbetondaten
A.3	Zusammensetzung der künstlichen Porenlösungen
A.4	Ergebnisse aus den Lagerungen (mit / ohne NaCl)
A.5	Ergebnisse aus den lichtmikroskopischen Untersuchungen
A.6	Porengrößenverteilungen der Betone
A.7	XRD-Spektren
A.8	²⁹ Si-NMR-Untersuchungen

Abkürzungsverzeichnis

Kurzschreibweise der Zementchemie:

A	Al ₂ O ₃
C	CaO
F	Fe ₂ O ₃
H	H ₂ O
N	Na ₂ O
K	K ₂ O
S	SiO ₂

Chemisch-mineralogische Bezeichnungen

AFm	Monophasen (z.B. Monocarbonat, Monosulfat)
AFt	Trisulfat (z.B. Ettringit)
C ₃ A	Calciumaluminat
C ₄ AF	Calciumaluminatferrit
CaCO ₃	Calciumcarbonat (chem.), hier: Calcit (min.)
C-A-H	Calciumaluminathydrat
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid (chem.), Portlandit (min.)
C-A-S-H	aluminiumhaltiges Calciumsilicathydrat
C-K-S-H	Calciumkaliumsilicathydrat (Bestandteil des AK-Gels)
C-N-S-H	Calciumnatriumsilicathydrat (Bestandteil des AK-Gels)
CO ₂	Kohlendioxid (chem.)
C ₃ S	Tricalciumsilicat (Alit)
C ₂ S	Dicalciumsilicat (Belit)
C-S-H	Calciumsilicathydrat
K-S-H	Kaliumsilicathydrat (Bestandteil des AK-Gels)
NaCl	Natriumchlorid (chem.), Halit (min.)
NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ O _{eq}	Natriumoxidäquivalent (Na ₂ O + 0,658 · K ₂ O), Alkaliäquivalent
N-S-H	Natriumsilicathydrat (Bestandteil des AK-Gels)

Untersuchungsmethoden

EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit gekoppelter Plasmaanregung (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)

Sonstige Abkürzungen

AK-Gel	Alkali-Kieselensäure-Gel
AKR	Alkali-Kieselensäure-Reaktion
ASI	Aluminiumsättigungsindex
CS	C ₂ S+C ₃ S
d	Tag(e)
Dia	Diabas
Dur	Borosilicatglas („Duranglas“)
DS	Dünnschliff
EI	inerte Gesteinskörnung nach Alkali-Richtlinie (2/2007)
EIII-S	reaktive Gesteinskörnung nach Alkali-Richtlinie, Teil 3 (2/2007)
Ett	Ettringit
F1	Flugasche 1 (Na ₂ O _{eq} = 3,61 M.-%)
F2	Flugasche 2 (Na ₂ O _{eq} = 1,09 M.-%)
FS	Friedel'sches Salz

GK	Gesteinskörnung
GW	Grauwacke
KSM	Kalksteinmehl
k-Wert	Anrechnungsfaktor der Flugasche
Mc	Monocarbonat
Mhc	Hemicarbonat
MK	Metakaolin
PE	Polyethylen
PHREEQC	hydrogeochemisches Modellierungsprogramm
SOR	Splitt aus dem Oberrheingraben
r.F.	relative Luftfeuchte
v. BM	vom Bindemittel
Z	Zinkoxid (interner Standard bei der Rietveld-Auswertung, XRD)
Z1	Portlandzement CEM I 32,5 R ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$)
Z2	Portlandzement CEM I 32,5 R ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,81 \text{ M.-%}$)
Z3	Portlandzement CEM I 32,5 R ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$)

1 Einleitung

Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) ist in den letzten Jahren wieder in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Ursache hierfür sind Schäden an Fahrbahndeckenbetonen in denen die Reaktionsprodukte einer AKR festgestellt wurden [Bre08].

Bei der AKR kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen den kieselsäurehaltigen Bestandteilen von Gesteinskörnungen und der alkalischen Porenlösung des Betons. Es entsteht ein quellfähiges Reaktionsprodukt, das sogenannte Alkali-Kieselsäure-Gel (AK-Gel). Das Quellen dieses Gels führt zu inneren Spannungen im Beton. Übersteigt die Quellspannung die Zugfestigkeit des Betons, kann dies von einfachen Rissen bis zur vollständigen Zerstörung des Gefüges führen. Es wird angenommen, dass der Eintrag von Tausalzen die AKR verschärft und verstärkt zu einem Betonschaden beiträgt.

Infolge eines steigenden Streusalzeinsatzes durch den Winterdienst (Abbildung 1, links) erfolgt ein zunehmender, externer Alkalieintrag in die mit Tausalz beaufschlagten Betonbauteile. Gerade in Bereichen mit Vorschädigungen durch Risse kann Feuchtigkeit eindringen und verstärkt Alkalien ins Bauteilinnere transportieren [Bre08].

Von einem Alkalieintrag sind nicht nur Fahrbahndeckenbetone betroffen, sondern auch Betonbauwerke, die sich im Sprühnebelbereich von Fahrbahnen befinden (Abbildung 1, rechts). Bauteile, die direkt in Salzwasser stehen oder regelmäßig in Kontakt kommen sind ebenfalls einem externen Alkaliangriff ausgesetzt.

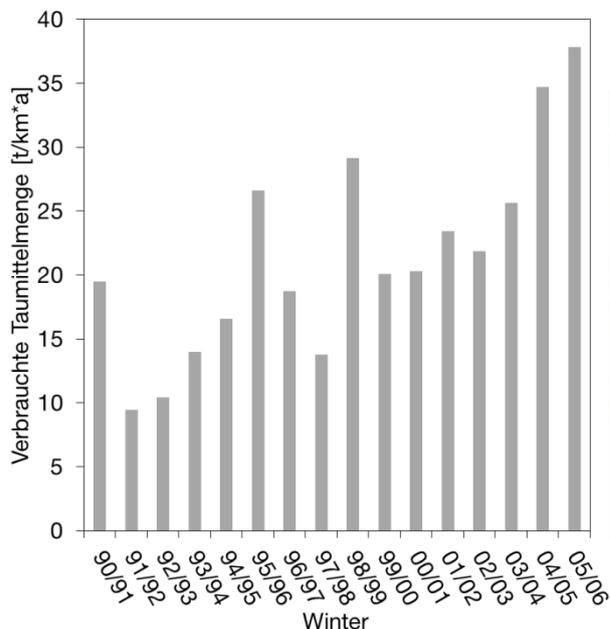


Abbildung 1: Verbrauchte Taumittelmenge in Deutschland, links (Statistik BAST aus [Bre12]); AKR-geschädigte Brückenkappe einer Autobahnüberführung im Sprühnebelbereich, rechts (Foto: D. Heinz)

In vielerlei Studien wurde belegt [Böh08, Dia89, Loc73, SchK09-2, StaJ01, WieW89], dass durch reduzierte Alkalikonzentrationen in der Betonporenlösung eine schädigende AKR verringert oder sogar ausgeschlossen werden kann. Ein Absenken der Alkalikonzentration kann durch verringerte Zementgehalte, Zemente mit niedrigem Alkaligehalt oder einen Zementaustausch durch Betonzusatzstoffe erreicht werden.

Erfolgt ein Zementaustausch durch puzzolanische, aluminiumhaltige Betonzusatzstoffe, wie Flugasche oder Metakaolin, verringert sich die Alkalikonzentration der Porenlösung nicht nur durch die reduzierte Zementmenge im Beton, sondern auch durch die puzzolanische Reaktion. Darüber hinaus wirkt sich die puzzolanische Reaktion auch auf die Porosität und den Phasenbestand des Betons aus. Im Hinblick auf eine AKR begünstigen diese Veränderungen den Widerstand des Baustoffes gegen eine Schädigung.

Es stellt sich nun die Frage, welche Mechanismen hinter dem verstärkten Angriff durch Tausalz, im Speziellen durch NaCl, stehen und durch welche Vorgänge puzzolanische, aluminiumhaltige Betonzusatzstoffe schadensmindernd wirken.

2 Stand des Wissens

2.1 Alkali-Kieselsäure-Reaktion

2.1.1 Allgemeines

Erstmals erwähnt wurde die AKR bereits 1940 durch den amerikanischen Ingenieur Stanton [StaT40-1, StaT40-2]. In Deutschland sind Schäden durch den Einsatz von poröser, alkalireaktiver Gesteinskörnung (Opalsandstein und Flint) seit Ende der 1960er Jahre bekannt. Die Lachwehrbrücke in Lübeck wurde 1964 gebaut und war bereits 1968 infolge AKR geschädigt [StaJ10]. Weitere Schadensfälle an Betonfertigteilen in Rostock wurden in den 1970er Jahren öffentlich [StaJ10]. In den 1980er Jahren wurden dichte und langsam reagierende Gesteinskörnungen, wie beispielsweise Grauwacke, als schadensauslösend bekannt. Die Verwendung von Kies-Edelsplitten aus dem Oberrheingraben führten in den Jahren 1997/98 zu Schäden an Betonfahrbahndecken der Bundesautobahn A 5 in der Region zwischen Basel und Karlsruhe [Ött04]. Auch in jüngster Zeit treten weiterhin Schäden an Betonbauteilen infolge einer AKR auf. Vor allem die Zerstörung von Deckenbetonen einiger Autobahnabschnitte (z.B. Sachsen Anhalt, Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Hessen) hat die Problematik der AKR in den letzten Jahren wieder in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt [Bre08, dtBT09].

Als Schadensbild treten netzartige Risse, Abplatzungen und Ausscheidung von Gelen an der Oberfläche von Betonbauteilen auf. Diese Schäden entstehen durch die Reaktion der Alkalien aus dem Zement mit reaktionsfähiger Kieselsäure (SiO_2) in den Gesteinskörnungen. Dabei bilden sich sogenannte Alkali-Kieselsäure-Gele (AK-Gele), die quellfähig sind und, durch Wasseraufnahme in ihre Zwischenschichten, expandieren können. Die auftretenden Quelldrücke sind so hoch, dass die Zugfestigkeit der Gesteinskörnung sowie der Zementsteinmatrix überschritten werden kann und diese versagen.

2.1.2 Chemische Abläufe

Die Entstehung der AK-Gele und der dadurch verursachte Quelldruck sind essentiell für das Auftreten einer schädigenden AKR. AK-Gele bilden sich unter Bedingungen, wie sie in der Betonporenlösung vorliegen. Bestimmte Inhaltsstoffe der Porenlösung wirken sich auf die Löslichkeit des SiO_2 in den reaktiven Gesteinskörnern aus. Weitere Bestandteile liefern die Grundlage für die Quellfähigkeit der Gele.

2.1.2.1 Frühe Reaktionen von Zement und Wasser

Maßgebend für eine AKR ist in erster Linie die Alkalität der Porenlösung. Beim Mischen von Zement und Wasser gehen in den ersten Minuten die Alkalisulfate, aber auch Alkalihydroxide und -carbonate sowie das freie Calciumoxid und Calciumsulfat in Lösung. Daneben werden geringe Mengen an C_3A und C_3S gelöst [Loc00]. Nach Gunkel [Gun83] steigt die OH^- -Konzentration während der ersten Minuten langsam an (pH 12,7 - 12,9). Dieser Anstieg wird durch ein fortschreitendes Freisetzen von Alkalien (Na^+ und K^+) in die Betonporenlösung gesteuert (Abbildung 2, links). In den ersten beiden Tagen wird durch die Bildung von Ettringit die

Sulfatkonzentration der Porenlösung verringert. Daneben erfolgt ein weiterer starker Anstieg der Konzentration von OH^- sowie Na^+ und K^+ . OH^- ersetzt dabei die gebundenen Sulfationen, so dass der pH-Wert ebenfalls weiter ansteigt (> 13) [Loc00]. Die Alkaliionen stammen aus der fortlaufenden Reaktion der Klinkerminerale. Nach etwa zwei Tagen Hydratationszeit entspricht die Porenlösung weitgehend einer Alkalihydroxidlösung, da nur noch geringe Mengen an Calcium- und Sulfationen vorhanden sind.

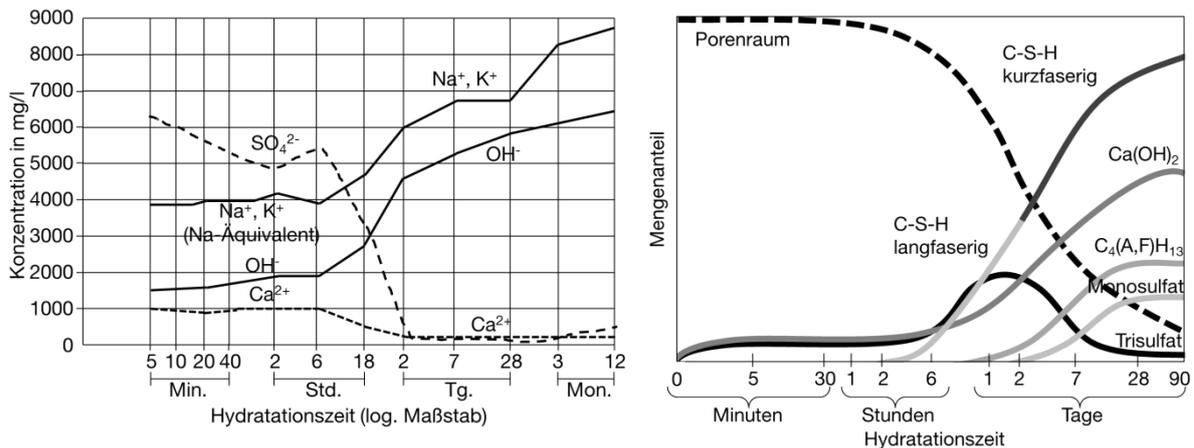


Abbildung 2: Schematische Darstellung abhängig von der Hydratationszeit: Entwicklung der Porenlösungszusammensetzung nach Gunkel [Gun83] (links); Entwicklung der Hydratphasen (rechts) [Loc76]

Während der Hydratation reagieren die Klinkerminerale (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF) unterschiedlich schnell. Zusammenfassend können die Reaktionen der Klinkerminerale mit dem Anmachwasser gemäß Tabelle 1 beschrieben werden.

Tabelle 1: Schematische Beschreibung der Hydratation der Klinkerminerale mit den entstehenden Hydratationsprodukten [Loc00]

Klinkerphase	Reaktionspartner	Reaktionsprodukte
C_3S : $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	+ H_2O	\rightleftharpoons C-S-H-Phasen + $\text{Ca}(\text{OH})_2$
C_2S : $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	+ H_2O	\rightleftharpoons C-S-H-Phasen + $\text{Ca}(\text{OH})_2$
C_3A : $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	+ 3CaSO_4	+ $32 \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
	+ CaSO_4	+ $12 \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	+ $18 \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$
C_4AF : $2\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaSO}_4$	+ $31 \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$	+ $11 \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	+ $2\text{Ca}(\text{OH})_2$	+ $17 \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 19\text{H}_2\text{O}$

Die Hydratationsprodukte der Klinkerphasen bilden sich zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Abbildung 2, rechts). Neben Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Ettringit (Trisulfat, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), Monosulfat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) und den Hydratphasen des C_4AF , werden aus C_3S und C_2S die C-S-H-Phasen gebildet.

2.1.2.2 Zusammensetzung der C-S-H-Phasen

Die C-S-H-Phasen bilden mengenmäßig den höchsten Anteil im hydratisierten Zementstein [Loc00]. Je nach Angebot an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bilden sich calciumreiche oder calciumarme C-S-H-Phasen. Das C/S-Verhältnis hängt unter anderem von der Anwesenheit reaktionsfähiger Kieselsäure (SiO_2)

aus Hüttensand oder puzzolanischen Zusatzstoffen (Flugasche, Metakaolin, Silicastaub) ab. In reinem Portlandzementstein liegt das C/S-Verhältnis zwischen 1,2 - 2,3 (Mittelwert $\sim 1,75$) [Ric199], während die Zugabe von 30 M.-% Flugasche das Verhältnis von C/S auf 1,36 - 1,40 (Mittelwert $\sim 1,38$) [Ric108] und 20 M.-% Metakaolin auf 1,43 - 1,67 (Mittelwert $\sim 1,56$) [Lov07] verringern. Mit steigendem Siliciumgehalt der C-S-H-Phasen, d.h. einem sinkendem C/S-Verhältnis, steigt dabei der Grad der Vernetzung der Silicat-Ketten.

Die C-S-H-Phasen können neben veränderten Anteilen an Calcium und Silicium auch gewisse Mengen an Aluminium einbauen (C-A-S-H-Phasen). In den bereits erwähnten Veröffentlichungen [Gir07, Gir10, Lov07, Ric108, Ric199] wurden neben den C/S- auch die Al/Si-Verhältnisse bestimmt. Insbesondere wurde für reine Portlandzementsysteme ein Al/Si-Verhältnis von 0,08 - 0,13, für den Austausch mit 30 M.-% Flugasche 0,16 - 0,21 sowie für 20 M.-% Metakaolin 0,24 - 0,42 gemessen. Spätere Untersuchungen von Müllauer et al. [MülW12] und Heinz et al. [Hei12] liefern ebenfalls Al/Si-Verhältnisse bei reinen Portlandzementsystemen von $\sim 0,08$ sowie $\sim 0,15$ bei einem Zementaustausch mit 30 M.-% Flugasche.

Die Existenz aluminiumhaltiger C-S-H-Phasen (C-A-S-H) ist allgemein anerkannt. An welcher Stelle der Kette Silicium durch Aluminium ersetzt wird, wird dagegen kontrovers diskutiert [And03, Fau98, Fau99, Log98, Ric193-1]. Nach Richardson et al. und Andersen et al. [And03, Ric193-1, Ric193-2] kann Aluminium Silicium nur in den Brückentetraedern ersetzen (Abbildung 3), was für eine Spanne von Bindemittelsystemen (Zement, Flugasche, Hüttensand, Metakaolin) angenommen wird. Es wird davon ausgegangen, dass Aluminium dabei fest in C-S-H eingebunden ist und nicht mehr mobilisiert werden kann. Zu weiteren Reaktionen kann es deshalb nicht mehr beitragen [Tay97]. Allerdings lassen jüngere Veröffentlichungen vermuten, dass Aluminium doch wieder aus C-A-S-H-Phasen freigesetzt werden kann [MülW09, MülW12, ParX09]. Der Einfluss aluminiumhaltiger C-S-H-Phasen auf die AKR wird in Kapitel 2.1.5.3 näher beschrieben.

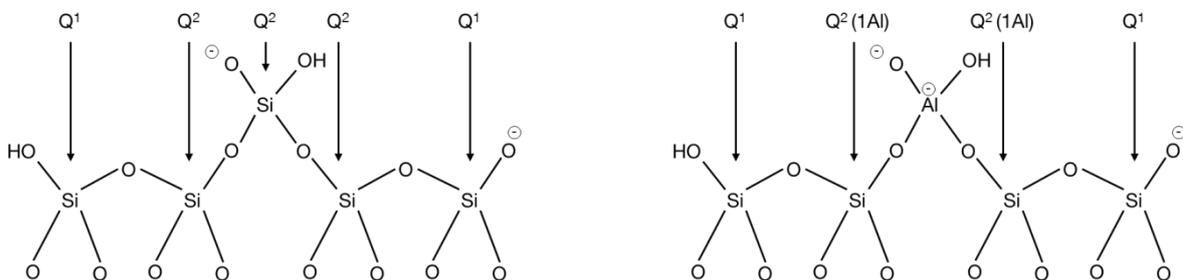


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer C-S-H-Fünferkette mit Q¹- (Kettenenden) und Q²- (Brückentetraeder) Einheiten: C-S-H-Fünferkette aus Si-Tetraedern (links); C-S-H-Fünferkette mit Al³⁺-substituiertem Si⁴⁺ im Brückentetraeder (rechts), nach [Ric199]

2.1.2.3 Verhalten von SiO₂ in alkalischer Lösung

Wie bereits angesprochen reagieren bestimmte, kieselsäurehaltige Bestandteile der Gesteinskörnung mit der alkalischen Betonporenlösung (Alkali-Kieselsäure-Reaktion). Als reaktive Bestandteile sind amorphes, mikro- oder kryptokristallines SiO₂ sowie gestresster Quarz zu

nennen. Diese SiO_2 -Modifikationen sind in etlichen Gesteinskörnungen, wie z.B. Grauwacke, Quarzporphyr, Opalsandstein oder Flint, enthalten und in der alkalischen Umgebung des Betons thermodynamisch instabil.

Die Löslichkeit von reaktivem SiO_2 steigt zwischen pH 9 -10,7 stark an. Bei diesen pH-Werten liegt SiO_2 als ungeladenes, nicht dissoziiertes Monomer $\text{Si}(\text{OH})_4$ in der Lösung vor (vgl. Gleichung (2.1)). Steigt der pH-Wert weiter an, wandelt sich das monomere $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu einer mehr und mehr deprotonierten Form um (vgl. Gleichung (2.1), (2.2)). Die Konzentration an monomerem $\text{Si}(\text{OH})_4$ sinkt ab und weiteres SiO_2 kann in Lösung gehen [Ile79].



Amorphes SiO_2 besitzt eine höhere Löslichkeit als kristallines (Abbildung 4). Dies wurde von Berninger [Ber04] mittels Löslichkeitsversuchen an Gesteinen verschiedener Kristallitgröße bestätigt. Grundsätzlich steigt in ihren Untersuchungen die Löslichkeit von SiO_2 , abweichend von den Systemen nach Iler [Ile79], erst ab einem pH-Wert von 13 deutlich an. Hier muss zwischen chemischem Modellsystem und den Bedingungen wie sie im Beton vorliegen unterschieden werden. Inhomogenitäten natürlicher Gesteinskörnung verringern die Löslichkeit von SiO_2 . Eine hohe Auflösungsrate von SiO_2 aus der reaktiven Gesteinskörnung kann dennoch stattfinden, da der pH-Wert in der Porenlösung von Beton über 13 liegt (vgl. Kapitel 2.1.2.1).

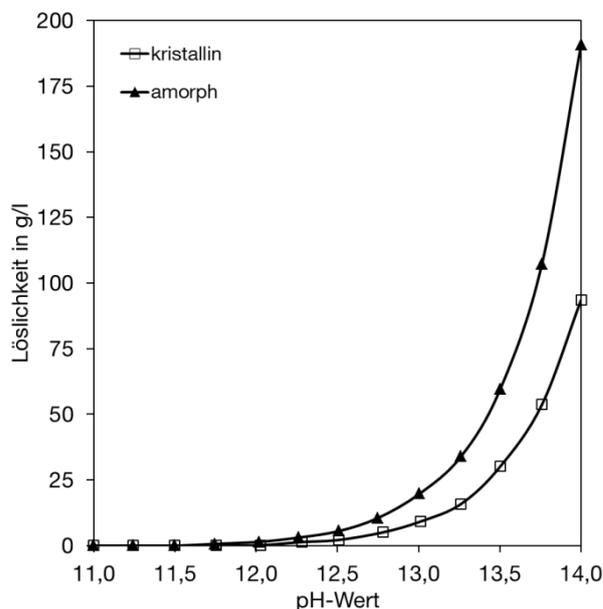


Abbildung 4: berechnete Löslichkeit von amorphem und kristallinem SiO_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C; [Fre00]

Die hier beschriebenen Lösungsprozesse laufen über eine katalytische Aktivierung (nukleophile Substitution) der Materialoberfläche. Als Katalysator dienen in diesem Fall die OH^- -Ionen. Sie können auf der SiO_2 -Oberfläche chemisorbieren, erhöhen damit die Koordinationszahl des Si-Atoms von 3 auf > 4 und schwächen dadurch die Si-O-Si-Bindungen der darunterliegenden Si-Atome (Abbildung 5). Infolge der Adsorption von OH^- geht ein Si-Atom als Silication in Lösung

[Ile79]. Gerade amorphes SiO_2 bietet wegen seiner gestörten Gitterstruktur weitere Stellen an, an denen OH^- -Ionen eindringen und das Si-O-Si-Netzwerk angreifen können [Pre97]. Dies gilt auch für mikro- oder kryptokristallines SiO_2 und gestressten Quarz. Als Folge ergibt sich die höhere Löslichkeit von reaktivem SiO_2 gegenüber kristallinem SiO_2 , das keine gestörte Kristallgitterstruktur aufweist.

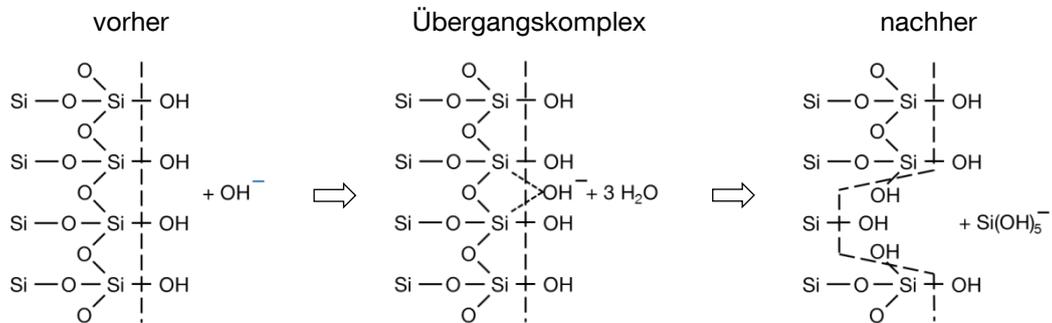


Abbildung 5: Löslichkeit von SiO_2 unter alkalischen Bedingungen [Ile79]

Wie oben erwähnt nimmt mit steigendem pH-Wert, d.h. steigender OH^- -Konzentration, die Löslichkeit von SiO_2 zu. Je höher die Konzentration an OH^- -Ionen in der Lösung ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. In Lösungen mit sauren oder neutralen pH-Werten liegt SiO_2 hauptsächlich als SiOH -Komplex vor. Die SiO_2 -Oberfläche reagiert dadurch nur sehr träge [Dov94]. Steigt der pH-Wert an, nimmt die Zahl der OH^- -Ionen in der Lösung zu und die Oberflächen des SiO_2 werden ionisiert. Bei höheren pH-Werten werden verstärkt Alkaliionen (Na^+ und K^+) an die negativen Flächen angelagert, da die H^+ -Ionen immer stärker zurück gedrängt werden [Dou67]. Das SiO_2 -Netzwerk beginnt sich aufzulösen und eine lose Gelstruktur zu bilden. Diese Gelstruktur enthält jedoch genügend primäre Si-O-Bindungen um sich nicht vollständig in Wasser zu lösen [Dor75].

Neben dem Einfluss des pH-Wertes wurde festgestellt, dass mit steigendem Ionenradius der beteiligten Alkali-Kationen (Li - Cs) die Siliciumkonzentration in wässriger Lösung ansteigt. Wird die Siliciumkonzentration in der Lösung konstant gehalten, treten mit steigendem Ionenradius größere Anteile an Silicium in Oligomeren und käfigähnlichen Strukturen auf. Als Ursache wird hierbei die Kationen-Anionen-Paarbildung beschrieben, die mit steigendem Kationenradius zunimmt [Cor88]. Kationen mit großem Radius erzeugen dadurch auch höhere Anteile an SiO^- -Anionen in der Lösung [Cor89]. Die Löslichkeitsrate von SiO_2 in Hydroxidlösungen steigt nach Wijnen et al. [Wij88] in der Reihenfolge ($\text{LiOH} \approx \text{CsOH}$) < ($\text{RbOH} \approx \text{NaOH}$) < KOH an. Die Struktur der hochpolymerisierten Silicate hängt dabei vom Kation ab. Kalium erzeugt in dieser Reihung die am höchsten polymerisierte Spezies, da seine Eigenschaften (Ionenradius, Hydratationsenergie) hierfür sehr gut geeignet sind. Bei hohen pH-Werten, ist die Löslichkeit von SiO_2 weniger kationenabhängig [Dov94, Wij88].

2.1.3 Gelbildung und Gelzusammensetzung

Geht SiO_2 in Lösung, kann sich zusammen mit den Alkalien der Porenlösung ein schichtartig aufgebautes Gel bilden, das in seine Zwischenschichten Wasser einlagern kann (vgl. Gleichung (2.3), (2.4)). Ausschlaggebend für die Quellfähigkeit des Gels ist dessen Zusammensetzung.

Im weiteren Verlauf der Reaktion wird Na^+ oder K^+ durch Ca^{2+} ausgetauscht [Wan91]. Dabei gehen Na^+ bzw. K^+ zurück in die Porenlösung und stehen wieder für die Reaktion zur Verfügung.



In [Hel92] ist die Zusammensetzung von AK-Gelen aus verschiedenen Veröffentlichungen zusammengestellt. Dabei zeigt sich die große Spanne der chemischen Zusammensetzung von AK-Gelen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zusammensetzung verschiedener AK-Gele (semiquantitative Analysen), in M.-%, nach [Hel92]

SiO_2	CaO	Na_2O	K_2O
40 - 83	1 - 48	0 - 23	0 - 24

Helmuth und Stark [Hel92] entwickelten die Hypothese, dass AK-Gele Mischungen aus quellfähigen Alkali-Silicathydrat-Gelen (N-S-H) und nicht-quellfähigen Calcium-Alkali-Silicathydrat-Gelen (C-N-S-H) sind. Dabei ist C-N-S-H in N-S-H dispergiert. Die Zusammensetzung von N-S-H bzw. C-N-S-H sind nahezu konstant. Sie liegen lediglich in unterschiedlichen Anteilen innerhalb des Gels vor.

Der Einbau von Calcium ist nach [Aqu01, Ble98, ChaS86, Dia89, Hou04, Man08] aber maßgeblich verantwortlich für das Quellverhalten der AK-Gele. Nach Mansfeld [Man08] weisen quellfähige Gele Calciumgehalte von etwa 5 - 30 % auf und können Quelldrücke von $> 10 \text{ N/mm}^2$ erreichen. Drücke dieser Größenordnung werden auch von Struble und Diamond [Str81] genannt.

Mit sinkendem Calciumgehalt gleichen die Gele immer mehr der Zusammensetzung von Natrium- oder Kaliumsilicaten (sog. Wassergläsern). Wassergläser sind niedrig-viskos und wasserlöslich. Diese Gele können bei der Wasseraufnahme keine Drücke aufbauen, da sie mit steigendem Wassergehalt in Lösung gehen. Erhöht sich der Calciumgehalt, werden die losen Bindungen im Gel durch das Calcium stabilisiert und gehen von einer unregelmäßigen Struktur zu einem höheren Vernetzungsgrad der Si-O-Schichten über [NieP97]. Mit zunehmendem Calciumgehalt steigt daher auch die Viskosität der Gele. AK-Gele mit mäßigen Calciumgehalten besitzen wegen einer schwächer vernetzten Struktur die Möglichkeit, bei Wasseraufnahme zu quellen. Wird die Vernetzung aufgrund der weiterlaufenden Calciumaufnahme stabiler, kann eingelagertes Wasser die einzelnen Si-O-Schichten nicht mehr verschieben. Die Viskosität steigt so stark an, dass das Gel keinen Quelldruck mehr entwickeln kann. Nach Helmuth und Stark werden als Grenze für die

Quellfähigkeit CaO-Gehalte von nicht mehr als 53 M.-% und SiO₂-Gehalte von mindestens 40 M.-% angegeben [Hel92].

Entgegen den Aussagen von Mansfeld [Man08] ist nach Bokern [Bok08] Ca(OH)₂ nicht nötig für die Ausbildung eines AKR-Schadens. Bei seinen Modellversuchen mit reinen Wassergläsern treten Gefügeschäden auch ohne das Vorhandensein von Ca(OH)₂ auf. Portlandit (Ca(OH)₂) im System verstärkt allerdings den Schaden.

Auch das Verhältnis von SiO₂ und Alkalien (SiO₂/M₂O; M = Na, K) in der Gelzusammensetzung beeinflusst das Quellverhalten der Gele (Abbildung 7). Dabei liegen, Recherchen von Hou et al. [Hou04] zufolge, die (Na + K)/Si-Verhältnisse im Bereich von 0,05 - 0,60.

Tabelle 3: Atom-, Ionen- und Hydratradien ausgewählter Ionen

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	OH ⁻	
Atomradius [Å]	1,86-1,91	2,27-2,35	1,97	1,15-1,43	0,99-1,80	--	[Hol07]
Ionenradius [Å]	0,97-1,02	1,33-1,38	0,99	0,51-0,53	1,81	--	[Ayl81]
	0,99-1,18	1,33-1,52	1,00-1,23	0,53-0,68	1,67-1,94	--	[Tan12]
	1,02	1,38	1,23	0,54	1,81	1,35	[Kir02]
	0,95	1,33	0,99	0,50	1,81	1,76	[Isr11]
	0,95-1,18	1,33-1,52	0,99-1,23	0,50-0,68	1,67-1,94	1,35-1,76	gesamt
Hydratradius [Å]	2,76-3,60	2,01-3,31	4,12-4,20	4,80	3,24-3,32	--	[Tan12]
	1,78	2,01	2,53-2,60	3,37	1,95	2,41	[Kir02]
	3,6	3,3	4,1	4,8	3,3	3,0	[Isr11]
	1,78-3,60	2,01-3,31	2,53-4,20	3,37-4,80	1,95-3,32	2,41-3,00	gesamt

Bei einem Vergleich von Natrium und Kalium wird der Einfluss des jeweiligen Alkaliions (Na⁺ oder K⁺) auf das Quellverhalten und damit den Schädigungsgrad eines AK-Gel von verschiedenen Autoren unterschiedlich bewertet. Knudsen [Knu75] vermutet, dass Kalium aufgrund seines größeren Ionenradius (Tabelle 3) eine höhere Volumenexpansion im Gel verursacht, als Natrium. In seinen Untersuchungen zum Quellverhalten von AK-Gele kann Mansfeld [Man08] einen Einfluss des jeweiligen Alkaliions nicht bestätigen. Na⁺- und K⁺-Ionen zeigen in seinen Messungen kaum einen Unterschied im Quellverhalten.

Untersuchungen von Bokern [Bok08] liefern dagegen eine andere Aussage. Nimmt der Anteil an Alkalien im Gel zu (hier: Alkalisilicathydrat in Form von gemahlenem Wasserglas als Modellschubstanz), nehmen die Dehnungen im Beton ab [Bok08]. Dies ist auf eine veränderte Viskosität zurückzuführen, die mit steigendem Alkaligehalt (und steigender Temperatur) abnimmt [Bok08, Wel69]. Nach Mansfeld [Man08] spielt auch in diesem Zusammenhang der Calciumgehalt eine Rolle. In seinen Untersuchungen werden bei geringen Mengen an Calcium und hohen Alkaligehalten im Gel auch hohe Quelldrücke erzeugt. Kawamura und Iwahori [Kaw04-1, Kaw04-2] nehmen an, dass AK-Gele mit einem Alkaligehalt über einem gewissen „kritischen Gehalt“ (> 25 M.-%) nur noch geringe Expansionsdrücke verursachen, die Viskosität nimmt stark ab. In Laborexperimenten nehmen Dehnungen bei Alkaligehalten über diesem „kritischen Gehalt“ oft noch zu, diese Zunahmen sind jedoch einer steigenden Menge an AK-Gel geschuldet.

Grundsätzlich scheinen die AK-Gele ein pessimales Verhalten zu zeigen, da die höchsten Geldrücke bei etwa 10 M.-% CaO und 15 - 20 M.-% $\text{NaO}_2 + \text{K}_2\text{O}$ ermittelt wurden. Bei niedrigeren bzw. höheren Gehalten fallen die Drücke wieder ab [Kaw04-1, Man08].

Ein Vergleich des Einflusses von Alkali- und Calciumionen auf das Quellverhalten von AK-Gelen wurde von Prezzi et al. [Pre97] gezogen. Nach der sogenannten „Double-Layer-Theorie“ produzieren monovalente Ionen (Na^+ , K^+) breitere elektrostatische Doppelschichten und damit auch höhere Abstoßungskräfte, als bivalente Ionen (z.B. Ca^{2+}). Es ist deshalb anzunehmen, dass Gele mit höherem Natriumanteil stärkere Dehnungen verursacht, als ein calciumhaltiges Gel mit geringeren Natriumanteilen (Abbildung 6).

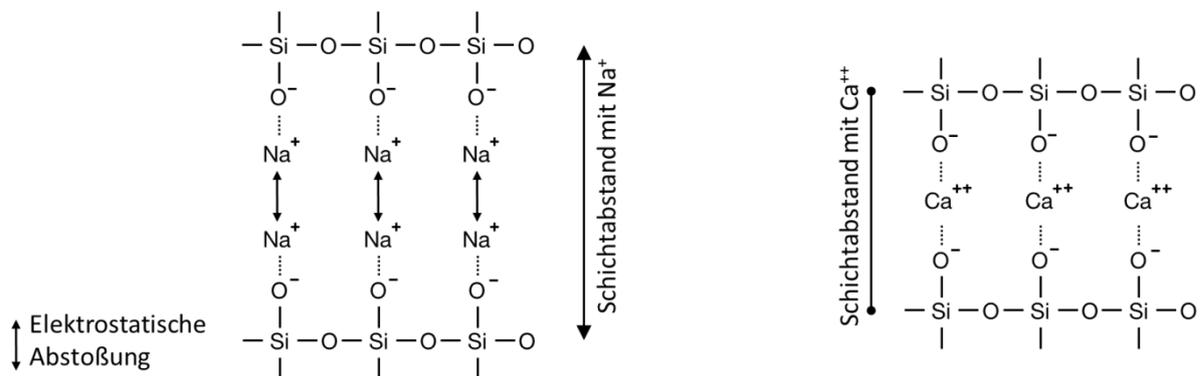


Abbildung 6: Ausbildung der Doppelschicht bei Natrium- (links) und Calciumeinbau (rechts)

In derselben Studie wird der Einfluss des $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ -Verhältnisses im Gel untersucht [Pre97]. Dabei werden mit sinkendem Verhältnis steigende Dehnungen am Probekörper festgestellt. Auch Monteiro et al. [Mon97] können dieses Phänomen beobachten. In weiterführenden Untersuchungen [Pre98] wurde der Einfluss verschiedener, ins Anmachwasser gemischter Salze auf die Dehnung von Betonprismen betrachtet. Die Schädigungen nehmen, in Abhängigkeit von der verwendeten Salzart, in folgender Reihenfolge zu ($\text{AlCl}_3 < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{LiCl} < \text{KCl} < \text{NaCl}$). Es wird deutlich, dass die monovalenten Ionen stärkere Dehnungen hervorrufen, als die bi- oder trivalenten Ionen. Auch wird für Na^+ ein höherer Schädigungsgrad ermittelt, als für K^+ . Dies wird darauf zurückgeführt, dass Na^+ eine größere Hydrathülle besitzt (Tabelle 3).

Ein Unterschied, der sich aus der Art des jeweiligen Alkaliions ergibt, liegt in der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsraten für kaliumhaltige Gele sind höher [Hou04]. Ein Vergleich zwischen K- und Na-Silicaten zeigt, dass K-Silicate höher viskos sind als Na-Silicate [Wel69]. Nach Untersuchungen von Bokern [Bok08] erzeugen natriumhaltige Wassergläser höhere Dehnungen als kaliumhaltige Wassergläser mit gleichem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Verhältnis (Abbildung 7). Der Schaden tritt aber bei natriumhaltigen Gelen etwas später auf. Wieker et al. stellen ebenfalls höhere Dehnungen bei natrium- gegenüber kaliumhaltigen Schichtsilicaten fest [WieW00]. Sie gehen dabei von einer höheren Wasseraufnahme des K-Schichtsilicats gegenüber dem Na-Schichtsilicat aus. Dabei werden die quellfähigen Schichtsilicate in nichtquellende, niedermolekulare Silicate umgewandelt. Bei K-Silicaten erfolgt die Reaktion aufgrund der stärker

ausgeprägten Hygroskopie schneller. Daher werden bereits zu einem früheren Zeitpunkt höhere Dehnungen erreicht (vgl. [Bok08]).

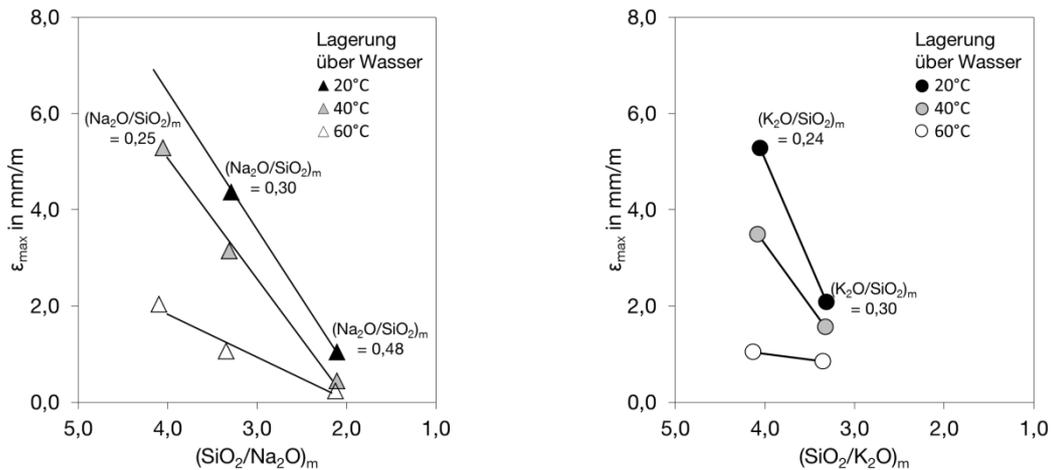


Abbildung 7: Maximale Dehnung an Mörtelprismen in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Alkalisilicathydrat als Modellsubstanz für AK-Gel bei Lagerung über Wasser und unterschiedlichen Temperaturen: Na (links) und K (rechts); nach [Bok08]

Die Quellgeschwindigkeit von kaliumhaltigen Gelen ist somit höher anzunehmen als die der natriumhaltigen [Hou04]. Diese höhere Reaktivität resultiert aus der stärkeren Fehlordnung der kaliumreichen Gele [Hou05]. Na-Schichtsilicate nehmen Wasser langsamer auf und entwickeln dadurch Dehnungen langsamer. Letztendlich werden aber bei natriumhaltigen Schichtsilicaten höhere Dehnungen erreicht. Leemann et al. [LeeA08] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Alkalien auf eine AKR. Dabei verursachten Gele mit höheren Natriumgehalten stärkere Dehnungen an den Probekörpern.

In mikroskopischen Untersuchungen von Bleszynski und Thomas [Ble98] konnten zudem Unterschiede in der Struktur der Gele aufgezeigt werden. Na-reiche Gele weisen dabei ein amorphes Erscheinungsbild auf, während kaliumreiche Gele eine nadelige, kristalline Struktur zeigen.

Für Bauwerksbetone liegen ebenfalls verschiedene Untersuchungen zur Zusammensetzung von AK-Gelen vor [Knu75, Tha96]. Aus diesen kann zusammenfassend abgeleitet werden, dass AK-Gel in Poren in der Bindemittelmatrix höhere CaO-Gehalte besitzt, als Gel, das sich im Inneren eines Gesteinskorns bildet. Der CaO-Gehalt ist dabei abhängig von der Lage des Gels im Betongefüge. Weitere Ergebnisse sind, dass mit steigendem Abstand vom reaktiven Gesteinskorn der SiO_2 -Gehalt im Gel ab- und der CaO-Gehalt zunehmen.

2.1.4 Theorien zum Aufbau eines Quelldruckes

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze, den Schadensmechanismus der AKR zu erklären, beispielsweise nach Powers und Steinour [Pow55], Dent Glasser [Den79], Sprung und Sylla [Spr98] oder Chatterji et al. [ChaS86, ChaS87].

Nach Powers und Steinour [Pow55] greifen die OH^- -Ionen der Porenlösung die Siloxanbrücken des SiO_2 -Netzwerks an. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben verbleiben negativ geladene Si-O-

Oberflächen, die mit den Alkaliionen ein quellfähiges Alkali-Silikagel bilden. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wirkt hierbei als ein Faktor, der die Quellfähigkeit der AK-Gele reduziert.

Chatterji et al. [ChaS86, ChaS87] lagerten Mörtelprismen in verschiedenen Alkalisalzlösungen. Nach Ansicht der Autoren wandern in der Porenlösung in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Alkalien aus den Alkalisalzen der Lagerungslösung und OH^- -Ionen aus dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ins reaktive Gesteinskorn. Anionen und Ca^{2+} verbleiben in der Porenlösung. Das Eindringen der Alkali- und Hydroxidionen bricht einige der Si-O-Si Verbindungen im Gesteinskorn auf. Das erleichtert ein weiteres Eindringen von Alkalien, OH^- und H_2O , aber auch den Abtransport von SiO_2 . Um Expansionsdrücke zu erzeugen, müssen mehr Ionen in das Korn eindiffundieren als austreten.

Unterschiede in den Dehnungen zwischen Natrium und Kalium erklären Chatterji et al. [ChaS87] damit, dass die Größe der Hydrathülle der Alkalien von Li über Na zu K sinkt (Tabelle 3). Der geringere Widerstand gegen das Eindringen würde die höheren Dehnungen bei einer Lagerung in kalium- gegenüber natriumhaltigen Lösungen (3 molare Lösungen, Lagerungszeit ~ 11 Wochen) erklären. Unkommentiert bleiben dagegen die Ergebnisse der Prüfungen mit mittleren Konzentrationen der NaCl- und KCl-Lösung (1 und 2 molar) und Lagerungszeiten von bis zu 56 Wochen. Hierbei treten höhere Dehnungen an den Probekörpern in NaCl-Lösung auf. Die Ergebnisse deuten eher auf die bereits in Kapitel 2.1.3 beschriebene höhere Quellgeschwindigkeit kaliumhaltiger Gele hin. Somit bestimmen auch diese Autoren bei mittleren Konzentrationen natriumhaltiger Lösungen ein höheres Schädigungspotential im Hinblick auf eine AKR.

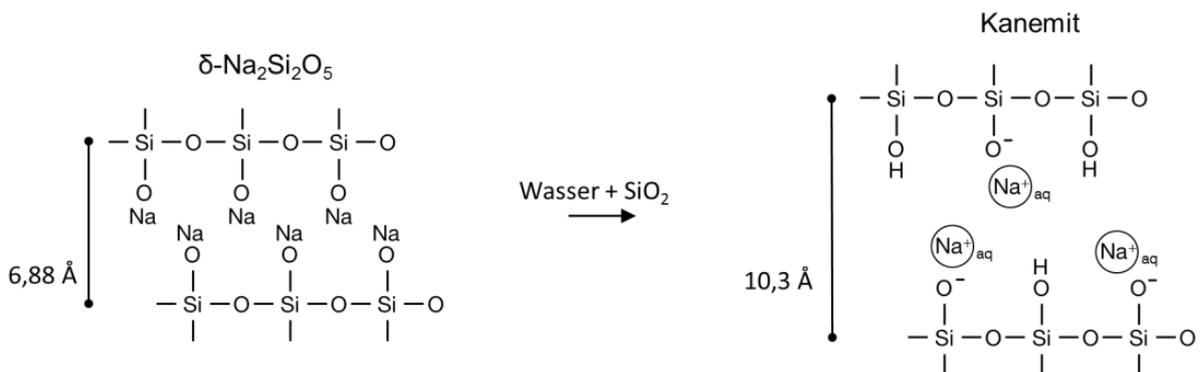


Abbildung 8: Quellen von Schichtsilicaten: $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bildet mit H_2O und SiO_2 Kanemit; nach [WieW00]

Wieker et al. [WieW00] greifen auf Schichtsilicate als Modellstruktur für AK-Gele zurück. Bei der Lagerung von $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit SiO_2 und Wasser bildet sich begleitet von einer Volumenvergrößerung Kanemit (Abbildung 8). Die Schichtabstände in der Kanemitstruktur werden vom Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Abstoßung der negativen Si-O-Oberflächen und der Anziehung der dazwischen eingelagerten Alkaliionen gesteuert. Prezzi et al. [Pre97, Pre98] unterstützen, wie bereits angesprochen, diese „Double-Layer-Theorie“ in ihren Untersuchungen. Hüngrer et al. [Hün08] entwickelten Wiekers Annahmen weiter. Sie gehen davon aus, dass die Kanemitstruktur ein Zwischenprodukt in der AK-Gelbildung darstellt. Unter Wasseraufnahme wird die Kanemitstruktur weiter zu niedrigeren Polymerisationsgraden abgebaut. Es wird angenommen,

dass diese niedermolekularen Gele weiter mit SiO_2 reagieren und AK-Gele mit niedrigeren Na/Si-Verhältnissen ($\sim 0,2$) bilden können. Ein hoher Na/Si-Gehalt kann für AK-Gele im frühen Stadium der Entstehung angenommen werden [Hün08].

Hou et al. [Hou04] stimmen ebenfalls der Theorie von Wieker et al. [WieW00] zu. Sie nehmen an, dass hohe Siliciumkonzentrationen in der Porenlösung benötigt werden, um AK-Gel zu bilden. Um solche, örtlich begrenzten, hohen Konzentrationen zu erreichen, muss sich um den Reaktionsort eine „Barriere“ aufbauen. Diese Grenzschicht sowie der Aufbau von Quelldrücken wird oft mit der Ausbildung einer semipermeablen Membran erklärt. Nach Dent Glasser [Den79] und Diamond [Dia89] ist eine solche Membran nicht nötig, da die hohen Siliciumkonzentrationen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale innerhalb des bereits vorhandenen Gels und der umgebenden Porenlösung erklärt werden können. Die verschiedenen Potentiale stellen sich aufgrund der geringeren Löslichkeit des AK-Gels in Wasser ein. Die Potentialdifferenz führt dazu, dass Ionen und Wasser aus der Porenlösung zum Bereich der niedrigeren, freien Energie, dem AK-Gel, wandern.

2.1.5 Eigenschaften puzzolanischer, aluminiumhaltiger Betonzusatzstoffe

Puzzolanische Betonzusatzstoffe, wie beispielsweise Steinkohlenflugasche, werden in immer höheren Mengen in Betonen eingesetzt. Sie können sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Dauerhaftigkeit von Betonen verbessern. Auch für ihre AKR-vermindernden Eigenschaften sind puzzolanische Betonzusatzstoffe bekannt [Dia81, Gru01, Lut08, RamT00, SanA06, SchK09-2].

2.1.5.1 Steinkohlenflugasche

Flugaschen entstehen als Nebenprodukt bei der Verbrennung verschiedenster Ausgangsstoffe, wie beispielsweise Steinkohle, Braunkohle, Haus- und Industrieabfall. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Steinkohlenflugaschen (Abbildung 9) eingesetzt. Im Weiteren wird als Synonym der allgemeine Begriff Flugasche verwendet.

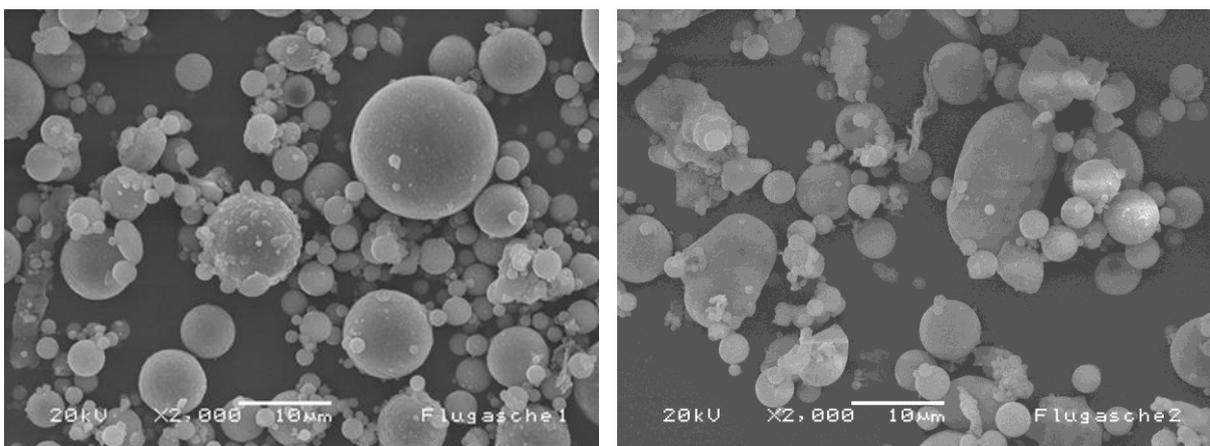


Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Steinkohlenflugasche F1 (links) und F2 (rechts)

Steinkohlenflugasche entsteht in großen Mengen bei der Trockenfeuerung in Kohlekraftwerken. Sie erstarrt nach der Verbrennung von Kohlestaub ($> 1300\text{ °C}$) im Rauchgas zu glasigen,

amorphen Aschekugeln und wird durch Staubabscheider (Elektrofilter) aus dem Rauchgas gefiltert. Die Ascheteilchen besitzen eine hohe Feinheit, die in etwa der von Zementen entspricht [Lut08].

Die Zusammensetzung des Flugascheglasses hängt von den verbrannten Kohlen ab und setzt sich unter anderem aus drei Hauptbestandteilen zusammen: Silicium-, Aluminium- und Eisenoxid (Tabelle 4, links). Der Glasgehalt (amorpher Anteil) ist maßgebend für die Löslichkeit, d.h. die puzzolanische Reaktivität, im basischen Milieu der Betonporenlösung (Tabelle 4, rechts). Flugasche reagiert zusammen mit dem Ca(OH)_2 der Zementhydratation zu festigkeitsbildenden C-S-H- und C-A-S-H-Phasen.

Tabelle 4: Chemische (links) und mineralogische (rechts) Zusammensetzung siliciumreicher Flugaschen [Lut08]

Oxide	Anteile [M.-%]	Mineralphasen	Anteile [M.-%]
SiO_2	36 - 59	Glas (amorph)	60 - 83
Al_2O_3	20 - 35	Mullit	4 - 25
Fe_2O_3	3 - 19	Quarz	4 - 18
CaO	1 - 12	Hämatit	0,5 - 2
MgO	0,7 - 4,8	Magnetit	1 - 7
K_2O	0,5 - 6	Flugkoks	0,5 - 5
Na_2O	0,1 - 3,5		
SO_3	0,1 - 2		
TiO_2	0,5 - 1,8		
Glühverlust	0,5 - 5		

Wie in Tabelle 4 (rechts) ersichtlich wird, besteht Flugasche zu großen Teilen aus einer Glasmatrix. Ihre Zusammensetzung ist maßgebend für die Wirkungsweise der jeweiligen Flugasche [Syb93]. Hauptbestandteil der Flugasche ist SiO_2 (Tabelle 4, links). Es wird in der Glaschemie als Netzbildner bezeichnet und ist, wie in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben, im alkalischen Milieu der Zementsteinmatrix löslich. In die Zwischenräume des SiO_2 -Netzwerkes können sich Alkali- und Erdalkalimetalle (sog. Netzwandler) einbauen, die erst wieder bei der Auflösung des Netzwerkes freigesetzt werden. Die Netzwandler beeinflussen selbst die Löslichkeit des Flugascheglasses in wässriger Lösung. Je mehr Netzwandler (Na, K, Ca) im Glas vorhanden sind, desto leichter löslich ist es [Syb93]. Aluminium- und Eisenoxid, die als weitere Bestandteile in der Flugasche vorliegen und bei der Lösung des Glases freigesetzt werden, werden als Zwischenoxide bezeichnet. Sie können dabei sowohl als Netzbildner, als auch als Netzwandler auftreten [Hin70]. Aluminium- und Eisenionen können in ihrer Funktion als Netzbildner auch Silicium im Glasnetzwerk austauschen.

Nach Hüttl [Hüt00] ist die Löslichkeit der Flugasche neben dem pH-Wert und der Temperatur auch von der Art der Alkaliionen in einer basischen Lagerungslösung abhängig. Abbildung 10 zeigt die Löslichkeitsunterschiede zwischen einer Lagerungslösung mit NaOH (links) und KOH (rechts). Bei einem pH-Wert von 13,5 beträgt das Verhältnis an gelöstem SiO_2 zwischen NaOH und KOH 8:1, bei Al_2O_3 etwa 3:1. Fraay [Fra90] erzielte ähnliche Ergebnisse bei der Lagerung von Flugasche in NaOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen.

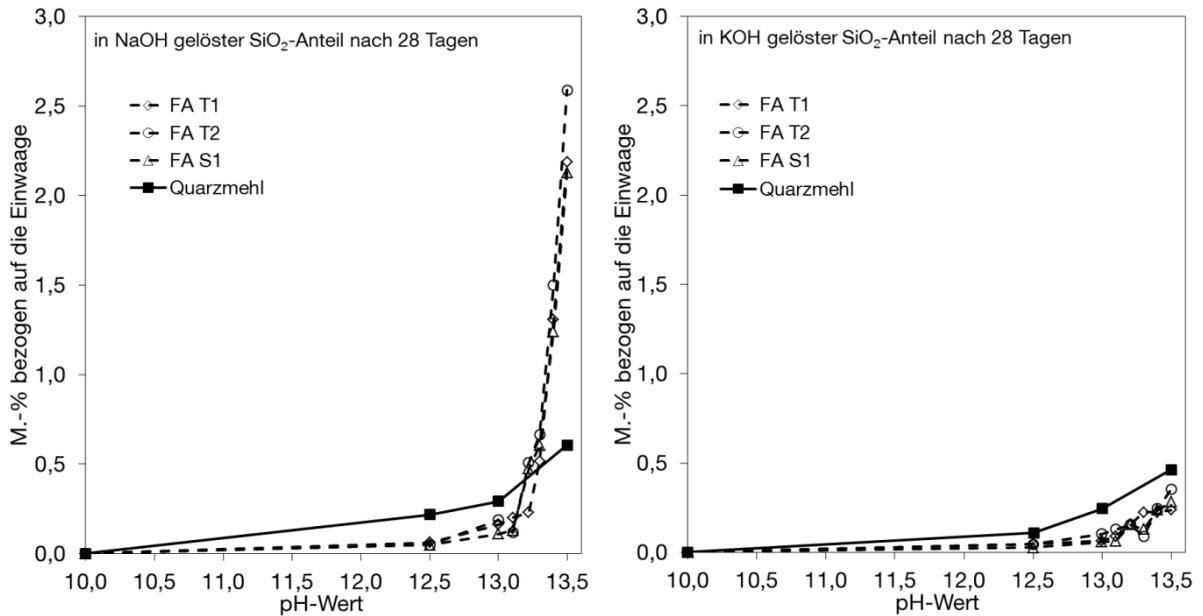
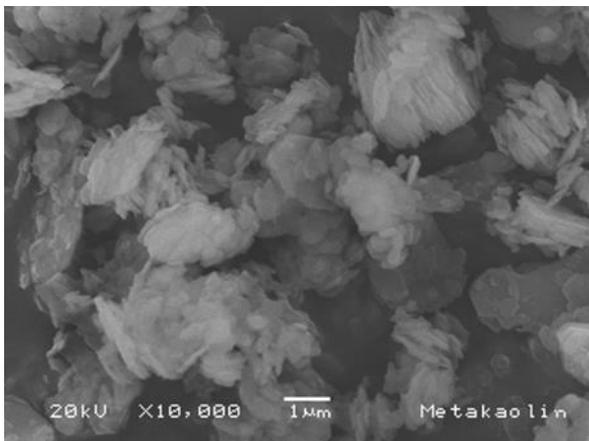


Abbildung 10: gelöste Anteile an SiO_2 von Flugaschen und Quarzmehl nach 28 d Lagerung in NaOH- (links) bzw. KOH-Lösung (rechts) in Abhängigkeit vom pH-Wert; nach [Hüt00]

Der Einsatz von Flugasche verbessert nachweislich die Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen [Lut08, Roy01, SanA06, SchK09-2]. Dabei beeinflussen beispielsweise Alkaligehalt, Feinheit und Puzzolanität der Flugasche ihre Wirksamkeit gegenüber schädigender AKR [Dia81, Lut08, SchK09-2]. Die Wirkungsweise wird in Kapitel 2.1.5.3 ausführlich erläutert.

2.1.5.2 Metakaolin

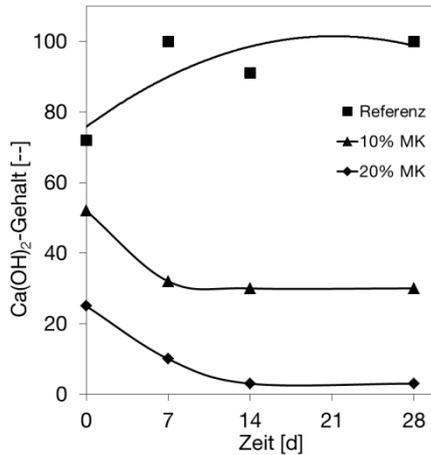
Neben Flugasche und anderen Betonzusatzstoffen wird auf Grund seiner verbessernden Eigenschaften auch Metakaolin in Betonen eingesetzt. Dieser puzzolanische Stoff (Abbildung 11, links) entsteht durch die Entwässerung des Tonminerals Kaolin bei 550 - 800 °C [Loc00]. Durch die Dehydroxylation geht das kristalline Gitter des Kaolins in eine amorphe Struktur über, die im Wesentlichen aus Silicium- und Aluminiumoxid besteht (Abbildung 11, Tabelle rechts). Der amorphe Anteil des Metakaolin liegt bei nahezu 100 %.



Oxide	Anteile [M.-%]
SiO_2	51 - 55
Al_2O_3	40 - 42
Fe_2O_3	0,5 - 4,6
CaO	0,1 - 0,34

Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Metakaolin (links); Tabelle mit chemischer Zusammensetzung von Metakaolin (rechts) [Kön01]

Metakaolin reagiert in Kombination mit Zement in ähnlicher Weise wie die Flugasche mit der alkalischen Porenlösung und dem Ca(OH)_2 zu C-S-H- und C-A-S-H-Phasen [Kon09, Lov07]. Daneben können zusätzlich kristalline Reaktionsprodukte, wie Calciumaluminathydrate und Aluminiumsilicathydrate gebildet werden [Mur83, Sab01].



Puzzolan	Puzzolanische Reaktivität (mg Ca(OH)_2 Verbrauch pro g Puzzolan)
Hüttensand	300
Microsilica	427
Bauxit, kalziniert	534
Flugasche, gemahlen	875
Metakaolin	1000 (im Mittel)

Abbildung 12: Einfluss von Zementaustausch durch Metakaolin auf den Ca(OH)_2 -Gehalt im Beton (links); Puzzolanische Reaktivität mittels Chapelle Test (Tabelle, rechts); nach [Kos93]

Aufgrund seiner hohen Feinheit, die zwischen Zement und Silicastaub liegt, ist Metakaolin hochreaktiv [Kön01]. Die puzzolanische Reaktivität von Zusatzstoffen kann unter anderem durch den Verbrauch an Ca(OH)_2 gegenüber einer Referenzprobe bestimmt werden (Chapelle Test: Abbildung 12, links). Dabei weist Metakaolin eine sehr hohe puzzolanische Aktivität auf (Abbildung 12, Tabelle rechts) [Kos93].

Der Einsatz von Metakaolin als Betonzusatzstoff verbessert die Betoneigenschaften wesentlich. Sowohl die Festigkeit, als auch die Dauerhaftigkeit (z.B. Chloridwiderstand, Säurewiderstand und AKR) von metakaolinhaltigen Betonen gegenüber Betonen ohne Zusatzstoffe sind deutlich erhöht [Akr06, Gru01, RamT00, Roy01, SanA06]. Dies liegt vor allem an der erhöhten Dichtigkeit und einem verringerten Diffusionskoeffizienten metakaolinhaltiger Bindemittel im Vergleich zu reinen Zementsystemen [Asb01, Asb02, Fri00].

2.1.5.3 Einfluss von Flugasche und Metakaolin auf eine schädigende AKR

Puzzolanische Betonzusatzstoffe tragen durch verschiedenste Faktoren zu einer höheren Widerstandsfähigkeit von Betonen gegenüber schädigenden Einflüssen bei.

Zum einen wirkt rein physikalisch der sogenannte „Füllereffekt“ auf das Betongefüge, der die Packungsdichte der Mischung erhöht und damit die Druckfestigkeit und die Dichtigkeit des Betons steigert [Syb93, Wil96]. Darüber hinaus wird angenommen [Hüt00, Lut08, Wes91], dass die feinen Betonzusatzstoffe als zusätzliche Keimbildner für die Hydratationsreaktionen dienen, wodurch die gesamte Hydratation beschleunigt wird.

Als weiterer physikalischer Aspekt ist der Einfluss auf die Kapillarporosität zu nennen. Dabei verschieben sich in Gegenwart von puzzolanischen Betonzusatzstoffen Anteile der

Porengrößenverteilung von den transportrelevanten Kapillarporen hin zu den feineren Gelporen [Kha96, Kos93, Sab01, WieU05]. Durch die erhöhte Dichtigkeit bzw. den verringerten Kapillarporenraum im Gefüge wird der Ionentransport durch kapillares Saugen [WieU05], aber auch durch Diffusion [Pag81], verlangsamt. Sowohl der Transport von Ionen von außen in den Beton, als auch eine Umverteilung der Ionen innerhalb des Betons, wird reduziert. Darüber hinaus kann durch eine erhöhte Festigkeit, die sich aus der Bildung von zusätzlichen C-S-H-Phasen während der Nacherhärtung ergibt, der Beton höhere Quelldrücke des AK-Gels aufnehmen. Das verringert die Rissbildung.

Die Reaktionsprodukte der puzzolanischen Reaktion können transportrelevante Kapillarporen zusätzlich durch den sogenannten „pore blocking effect“ unterbrechen und somit den Ionentransport ebenfalls hemmen [MarB85].

Auch durch den Verbrauch des Ca(OH)_2 wird die Dichtigkeit der Bindemittelmatrix weiter erhöht. Dies betrifft vor allem die Übergangszone zwischen Matrix und Gesteinskorn, die eine Schwächezone mit erhöhter Porosität [Bou95, Oll95, Scr04] und Anreicherungen von Ca(OH)_2 darstellt (Abbildung 13) [Ben92, Lar90, Scr04, WieU05].

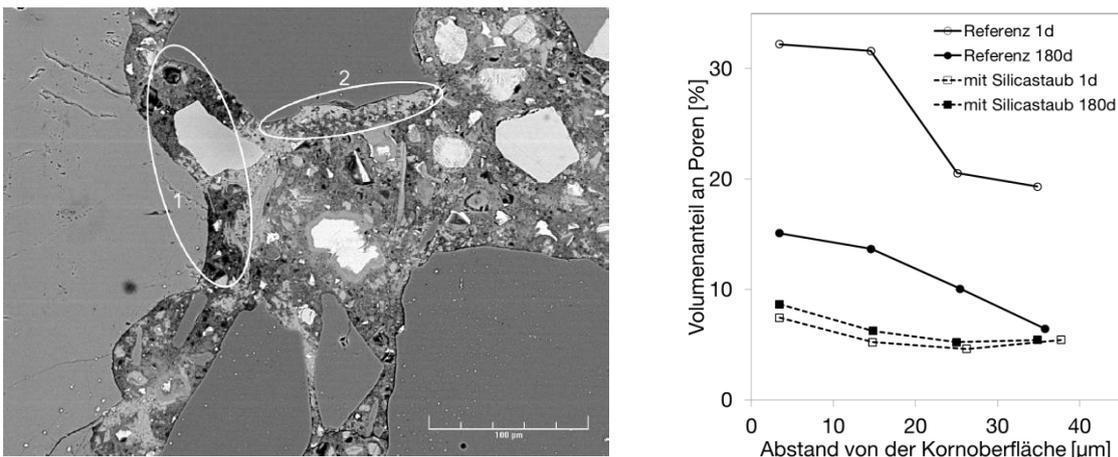


Abbildung 13: REM-Aufnahme der inhomogenen Übergangszone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung, (1) poröser Bereich, (2) Anhäufung von Ca(OH)_2 (links) [Scr04]; Einfluss von Puzzolanen auf die Porosität der Übergangszone (rechts); nach [Scr88]

Durch die Reaktion der puzzolanischen Betonzusatzstoffe wird Ca(OH)_2 in der Übergangszone verbraucht, zusätzliche festigkeitsgebende Phasen gebildet und die Porosität verringert (Abbildung 13, rechts) [Scr88]. Xu et al. [XuA93] stellen in ihren Untersuchungen mit flugaschehaltigen Bindemitteln zwar eine anfängliche, weitere Schwächung der Kontaktzone fest, die sich durch verringerte Kontaktflächen und einen örtlich erhöhten w/z-Wert erklären lassen. Allerdings reduziert die Flugasche im Weiteren durch ihre Reaktion den Ca(OH)_2 -Gehalt in der Kontaktzone. Das sorgt im Endeffekt für eine Homogenisierung der Bindemittelmatrix und eine Stabilisierung der Übergangszone. Asbridge et al. [Asb02] messen an metakaolinhaltigen Mörteln höhere Festigkeiten im Übergangsbereich Bindemittelmatrix/Gesteinskorn als bei Mörteln mit

reinem Portlandzement. Eine erhöhte Dichtigkeit im Bereich um die reaktive Gesteinskörnung verlangsamt den Transport der Alkalien zum Reaktionsort und bremst somit die ablaufende AKR.

Als weiterer physikalischer Aspekt ist der sogenannte „Verdünnungseffekt“ zu nennen [SchK09-2]. Ein Austausch von Zement durch Betonzusatzstoffe verdünnt die Alkalikonzentration der Porenlösung. Wie in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben, ist der Zement maßgeblich für die (Ausgangs)-Zusammensetzung der Porenlösung in Beton verantwortlich, d.h. die aus dem Zement gelösten Alkalien sind bestimmend für den pH-Wert der Porenlösung. Wird Zement aus dem Bindemittel durch Betonzusatzstoffe ausgetauscht, liegen anteilig weniger Zementalkalien für eine AKR vor.

Neben den physikalischen Effekten erhöht die puzzolanische Reaktion (vgl. Gleichung (2.5)) die Dauerhaftigkeit eines Betons gegenüber einer schädigenden AKR auch durch chemische Einflüsse. Hierbei reagiert beispielsweise SiO_2 der gelösten Flugaschen bzw. des Metakaolins mit dem Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) des Zementsteins. Es bilden sich zusätzliche C-(A)-S-H-Phasen mit einem niedrigeren C/S-Verhältnis (kalkärmer) und höherem Al/Si-Verhältnis (aluminiumreicher) als bei den aus reinem Zementklinker hydratisierten C-S-H-Phasen [RamT04, Ray82, SchE04, She99]. Der erhöhte Anteil an Aluminium wird durch das Lösen des Flugascheglasses oder Metakaolins freigesetzt [Syb93]. Dadurch können des Weiteren auch noch Calciumaluminiumhydrate (C-A-H-Phasen) entstehen. Love et al. [Lov07] konnten in Zementsteinproben mit einem Austauschgrad von 20 M.-% Metakaolin nach 28 d Lagerungszeit bei 25 °C hoch aluminathaltige C-S-H-Phasen (C-A-S-H-Phasen) nachweisen. In diesen Fällen war die Mehrheit der Brückentetraeder statt mit Si^{4+} mit Al^{3+} besetzt.



Von einigen Autoren [Hon02, Hon99, StaH89] wurde der Einfluss von C-S-H- und C-A-S-H-Phasen flugaschehaltiger Proben auf das Einbindevermögen von Alkalien untersucht. Mit sinkendem C/S-Verhältnis, d.h. abnehmendem Calciumgehalt, können C-S-H-Phasen höhere Mengen an Alkalien einbinden [Hon99, She99, StaH89]. Die Einbindungsrate von Natrium oder Kalium ist dabei nahezu identisch [Hon99, StaH89].

Untersuchungen zum Alkali-Einbindevermögen von C-A-S-H-Phasen liefern widersprüchliche Aussagen. Nach Untersuchungen von Stade [StaH89] können C-A-S-H-Phasen (Al/Si = 0,07) weniger Alkalien einbinden, als vergleichbare C-S-H-Phasen ohne Aluminium. Abweichend davon stellen Hong und Glasser [Hon02] in späteren Untersuchungen eine erhöhte Alkalibindfähigkeit der C-A-S-H-Phasen fest. Darüber hinaus steigt nach deren Ergebnissen die Alkalibindung bei C-A-S-H-Phasen mit sinkendem C/S-Verhältnis. Dies erscheint plausibel, da bei einem Austausch von einem vierwertigen Si-Ion (SiO_4^{4-}) durch ein dreiwertiges Al-Ion (AlO_4^{5-}), die übrige negative Ladung durch ein positiv geladenes Ion (Na^+ , K^+) ausgeglichen werden muss.

Durch die Einbindung der Alkalien in die C-S-H- und C-A-S-H-Phasen wird die Alkalikonzentration und damit der pH-Wert (OH-Konzentration) der Porenlösung verringert, d.h. das

Schädigungspotential der AKR sinkt. Eine neuere Veröffentlichung deutet darauf hin, dass C-A-S-H-Phasen lediglich vergleichbare Mengen an Alkalien einbinden, wie C-S-H-Phasen mit gleichem C/S-Verhältnis [ChaT12], d.h. die Bindung von Alkalien wird nicht durch Aluminium in der C-S-H-Phase erhöht. Die Binefähigkeit der hier untersuchten Phasen ist grundsätzlich sehr gering. Allerdings liegen die Alkalikonzentrationen in den von Chappex und Scrivener [ChaT12] untersuchten Porenlösungen bei maximal 300 mmol/l, was für eine Betonporenlösung eine sehr niedrige Konzentration darstellt, wie sie etwa bei NA-Zementen vorliegt. Mit steigender Alkalikonzentration der Porenlösung steigt auch die Beladung der C-S-H-Phasen mit Alkalien [SchE04].

Untersuchungen von Schäfer [SchE04] zeigen allerdings auch, dass die Einbindung von Alkalien in die Reaktionsprodukte teilweise reversibel ist. Ändert sich das chemische Milieu der Porenlösung, können Alkalien auch wieder freigesetzt werden.

Neben der Bildung von C-A-S-H-Phasen spielt Aluminium in der Porenlösung eine weitere bedeutende Rolle [HilS04, Hün07]. Durch die Reaktion zu alumosilicatischen Komplexen geht das freigesetzte $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ mit dem gelösten SiO_2 eine dauerhafte Bindung ein. In der Porenlösung können zum einen alumosilicatische Komplexe ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$) entstehen. Daneben können sich diese Komplexe auch an den Kieselsäureoberflächen der Gesteinskörnung bilden. Dabei lagert sich $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ adsorptiv an den vorhandenen Quarzoberflächen an und hemmt dadurch eine weitere Kieselsäurefreisetzung in die Porenlösung [Lab91]. Diese Effekte verringern die freie Siliciumkonzentration in der Lösung und damit eine potentielle Gelbildung von schädigenden AKR-Produkten.

Aufgrund dieser physikalischen und chemischen Veränderungen, wie der Porosität [Fri00, MarB85], der Phasenzusammensetzung der Bindemittelmatrix [SanA06, SchE04, She99] und der Betonporenlösung [Col97, Dia81, Duc94-2, Gla85, Kaw88, Nix86, RamT00, SchE04, SchK09-2, She99] erzielen puzzolanische Betonzusatzstoffe eine Minderung oder sogar eine Vermeidung einer schädigenden AKR. Dieses Ergebnis wurde in zahlreichen Untersuchungen bestätigt [Cun08, Dia81, Hei07, Hei10, Lan99, SanC08, SchK09-2, Tho11]. Metakaolin weist dabei gegenüber Flugasche, aufgrund seiner höheren puzzolanischen Aktivität (Abbildung 12, rechts), seiner chemischen Zusammensetzung (höherer Al-Gehalt) und seiner feineren Partikelgröße, eine stärkere Ausprägung der oben genannten Einflüsse und damit verbesserte Eigenschaften des betreffenden Betons auf [Mos10].

2.2 Auswirkungen von externen Alkalien auf Beton

2.2.1 Dehnungsverhalten der Betone

Um den Einfluss eines Alkalieintrages von außen auf das Dehnungsverhalten von Beton zu ermitteln, lagerten Chatterji et al. [ChaS87] Mörtelprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in 3 molaren Lösungen verschiedener Alkalisalze. Es wurde festgestellt, dass Na- und K-Salze, insbesondere Nitrite, Nitrate und Chloride zu wesentlichen

Dehnungen, Rissen und Gelbildungen führen. Der Verlauf der Dehnungsentwicklung ist dabei sehr unterschiedlich (Abbildung 14, links). Die Dehnungen der in NaOH-Lösung gelagerten Proben wiesen in den ersten Lagerungswochen die höchsten Werte im direkten Vergleich auf. Nach etwa 9 Wochen Lagerungsdauer zeigten jedoch die in Alkalichloridlösung gelagerten Proben wesentlich höhere Dehnungen (Abbildung 14, links). Die Autoren nehmen daher an, dass der Eintrag von NaCl nicht zu einer Bildung von NaOH führen muss, sondern NaCl sich direkt an der AKR beteiligt.

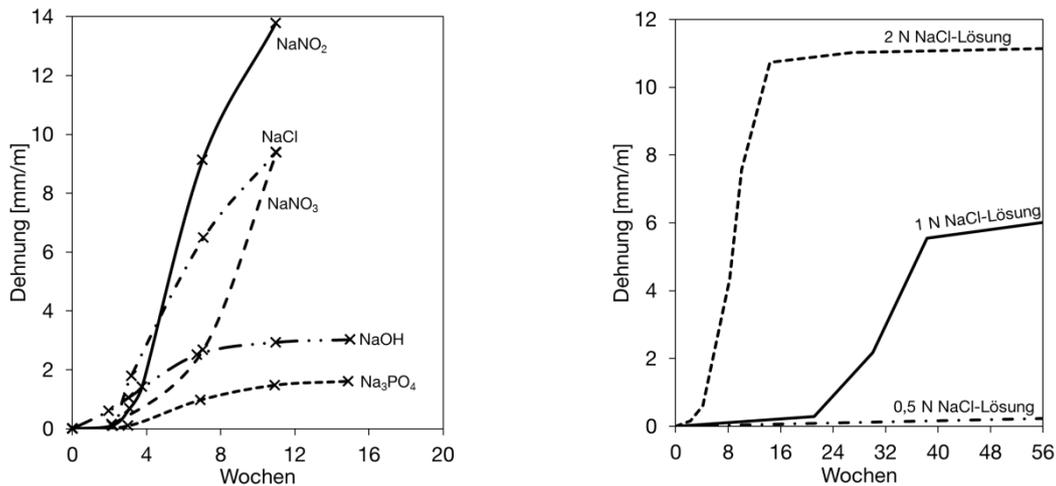


Abbildung 14: Dehnungen von Mörtelproben während Lagerung bei 50 °C in 3 molaren Lösungen der Natriumsalze (links) und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen (rechts); nach [ChaS87]

Auch die Lösungskonzentration zeigte einen deutlichen Einfluss auf den Dehnungsverlauf: mit abnehmender Konzentration des NaCl (2 molar auf 1 molar) traten Dehnungen zu einem späteren Zeitpunkt auf und blieben auf einem niedrigeren Endniveau (Abbildung 14, rechts). In einer 0,5 molaren NaCl-Lösung wurden innerhalb 56 Wochen keine relevanten Dehnungen gemessen. Nach Meinung der Autoren existiert für jeden Gesteinskörnungstyp eine kritische Alkalichloridkonzentration in der Porenlösung, die eine schädigende AKR auslöst (vgl. auch „kritischer pH-Wert“ nach [Bae07]).

Bérubé et al. [Bér94] untersuchten ebenfalls den Einfluss von alkalihaltiger Lösung und Temperatur auf eine AKR. Dafür wurden Betonproben (75x75x300 mm³) in 1 molaren NaCl- und NaOH-Lösungen bei 38 °C und 80 °C gelagert. Eine Probenlagerung bei 100 % r.F. diente als Referenz. Bei 38 °C wurden analog [ChaS87] anfänglich die höchsten Dehnungen an den in NaOH-Lösung gelagerten Betonen gemessen. Nach 6 - 7 Monaten überstiegen auch in diesen Untersuchungen die in NaCl-Lösung gelagerten Betonproben die Dehnungen der Proben in NaOH. Die Lagerungszeit der NaCl-beaufschlagten Proben bei 80 °C wurden nur bis zu einem Zeitraum von ~ 3 Monaten verfolgt. Bis zu diesem Zeitpunkt lagen die Dehnungen der Probekörper in NaCl-Lösung sowohl bei 38 °C als auch bei 80 °C in etwa im Bereich der Referenzproben (100 % r.F.). Eine Aussage zum Einfluss der Temperatur auf die Schädigungsmechanismen bei Tausalzangriff kann daher nicht getroffen werden.

In späteren, vergleichenden Untersuchungen an Bauwerks- und Laborbetonen bewerten Bérubé et al. [Bér03] den Einfluss von NaCl nach der Bauteildicke. Die Exposition von Betonen mit NaCl führt erwartungsgemäß zu einem Ansteigen der Konzentrationen von Cl^- - und Na^+ -Ionen in der Porenlösung. Dieser Effekt, der mit einer gleichzeitigen Abnahme von K^+ - und OH^- -Ionen infolge von Auslaugung verbunden ist, kann jedoch nur in den oberflächennahen Schichten des Betons beobachtet werden. Der pH-Wert der Porenlösung fällt im durchdrungenen Bereich stark ab. Dadurch wird ein Schaden infolge AKR in schlanken Bauteilen verringert. Mit zunehmender Bauteildicke nimmt der Einfluss von NaCl aufgrund seiner begrenzten Eindringtiefe immer weiter ab. Hier kann im von NaCl unbeeinflussten Bauteilinneren eine durch Alkalien aus dem Bindemittel gesteuerte AKR ablaufen. Die hier entstehenden Dehnungen stehen einer ausgelaugten, nicht reagierenden Randzone gegenüber. Die Folge sind inhomogene Dehnungen, die zu Rissen führen.

Untersuchungen von Kawamura und Ichise [Kaw90] zeigen schon 24 h nach Herstellung eines Mörtels mit NaCl im Anmachwasser hohe Dehnungen an Mörtelprismen. Es wird angenommen, dass die Dehnungen das Resultat einer AKR sind. Ein Verbrauch von OH^- -Ionen aus der Porenlösung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Kawamura und Ichise [Kaw90] vermuten, dass zu diesem frühen Stadium die Zementhydratation die OH^- -Konzentration stärker erhöht, als sie durch die AKR verringert wird. Nach Ansicht der Autoren scheinen Cl^- -Ionen die AKR im jungen Alter eines Betons zu beschleunigen. Diese Hypothese wird von den Autoren aufgrund von Veränderungen in der Porenlösungszusammensetzung aufgestellt. Eine nähere Erläuterung der Wirkmechanismen wird nicht gegeben.

In späteren Untersuchungen lagerten Kawamura et al. [Kaw00] Betonprismen in NaCl und NaOH-Lösungen ein. Dabei zeigten diejenigen Proben, die in NaCl gelagert waren, vergleichsweise höhere Dehnungen, obwohl sich weniger AK-Gel gebildet hatte. Die AK-Gele der NaCl-Proben wiesen geringere Alkali/Silica-Verhältnisse auf, als die Proben in NaOH, was zu einer höheren Viskosität führt. Gele aus den Proben mit NaOH, besaßen hohe Alkaligehalte und eine niedrigere Viskosität (vgl. Wasserglas). Solche Gele sind leicht wasserlöslich und können deshalb keine hohen Expansionsdrücke aufbauen (vgl. Kapitel 2.1.3). Daneben können Kawamura et al. den Austausch von K^+ durch Na^+ nachweisen. Zusätzliche Alkalien wurden allerdings nicht eingelagert. Nach Lawrence et al. [Law61] hat der Austausch von Kalium durch Natrium jedoch keinen Einfluss auf die Expansion.

Katayama et al. [Kat04] haben für ihre Untersuchungen Bohrkerne aus 20 - 30 Jahre alten Praxisbetonen verschiedener Zusammensetzung gezogen und hinsichtlich einer möglichen potenziellen Schädigung durch AKR untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Längenänderungen der Bohrkerne nach 21 d Lagerung in 1 molarer NaOH-Lösung bei 80 °C in etwa dem gleichen Niveau wie die Längenänderungen der Proben nach 91 d Lagerung in einer gesättigten NaCl-Lösung bei 50 °C liegen. Die Autoren schlagen zur Reduzierung der Prüfzeiten vor, den Einfluss von NaCl auf eine AKR durch die Lagerung von Betonproben in einer 1 molaren

NaOH-Lösung bei 80 °C zu prüfen. Bei beiden Untersuchungsbedingungen konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

Auch die in jüngerer Zeit in Deutschland durchgeführten Untersuchungen [Gie10, SieE06, StaJ06-1, StaJ06-2] haben gezeigt, dass Betone mit alkaliempfindlichen Zuschlägen nach Beaufschlagung mit alkalihaltigen Taumittelösungen Schädigungen aufwiesen, die durch eine AKR verursacht wurden. Im Forschungsinstitut der Zementindustrie FIZ [SieE06] wurden bei Versuchen mit dem 60 °C Betonversuch mit und ohne NaCl hohe Dehnungen an mit NaCl-Lösung beanspruchten Betonen gemessen.

2.2.2 Porosität und Eindringverhalten

Dringen alkalihaltige Lösungen von außen in Beton ein, spielen vor allem die Porosität und Bindungsvorgänge mit den Zementsteinphasen eine große Rolle. Durch Kapillartransport und Diffusion werden schädigende Ionen ins Innere des Betons eingetragen. Bei Bauteilen in Wasserwechselzonen und im Spritzwasser- sowie Sprühnebelbereich kann bis zu einer Tiefe von 9 - 10 mm Kapillartransport angenommen werden. In tieferen Bereichen muss von Diffusion ausgegangen werden [Bam99, Geh00].

Die Diffusion verschiedener Ionen verläuft unterschiedlich schnell. Zum Verlauf der Natriumfront gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen. Maultzsch [Mau84] bestimmte deutlich voneinander abweichende Fronten an Natrium und Chlorid, wobei die Natriumfront etwas tiefer als die Chloridfront in den Beton fortschreitet. Im Bereich der Chloridfront ermittelt Maultzsch eine Alkalianreicherung, allerdings konnte nicht geklärt werden, ob die Alkalien ins Betoninnere verdrängt werden, oder eine Gegendiffusion eingesetzt hat. Abweichend davon laufen nach Hilbig et al. [HilH12] und Volkwein [Vol91] die Eindringfronten von Chlorid denen des Natriums voraus. Nach Volkwein wandern darüber hinaus beide Ionen der Feuchtefront hinterher (Abbildung 15, links). Er erklärt dies durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen. Tatsächlich weisen Natriumionen gegenüber Chlorid in hydratisiertem Zementstein einen geringeren Diffusionskoeffizienten auf [Got81]. Daneben wirken Austauschvorgänge im Zementstein, d.h. verschiedene Bindungsraten von Natrium- und Chloridionen mit den Phasen des Zementsteins, die die Eindringfront beider Ionen verschieben. Das Eindringverhalten des jeweiligen Ions in den Beton kann anhand des Umfangs seiner Hydrathülle erklärt werden. Natrium weist einen Hydratradius von 1,78 - 3,60 Å (Tabelle 3), Chlorid trotz größerem Ionenradius (1,67-1,94 Å) im Mittel einen kleineren Hydratradius von 1,95 - 3,32 Å auf (Tabelle 3) und sollte somit schneller in den Beton vordringen.

Die puzzolanische Reaktion von Flugasche oder Metakaolin verringert die Porosität der Betone erheblich (vgl. Kapitel 2.1.5.3) und reduzieren damit die Menge an von außen eindringenden, schädlichen Ionen. Dem entgegen laufen in Beton, der Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, weitere Reaktionen ab, wie beispielsweise Carbonatisierung oder Auslaugung von Ca(OH)_2 . Diese Vorgänge beeinflussen sowohl die Porosität als auch das Eindringverhalten von salzhaltigen Lösungen.

Unter Carbonatisierung wird im Allgemeinen die Reaktion des CO_2 aus der Luft mit im Wesentlichen dem Ca(OH)_2 des Zementsteines zu CaCO_3 verstanden, was eine Absenkung des pH-Wertes auf < 9 zur Folge hat (z.B. [StaJ01]). Durch die Umwandlung des Ca(OH)_2 zu CaCO_3 wird die Kapillarporosität bei Portlandzementbetonen verringert, da sich in den Poren mikrokristallines oder auch amorphes CaCO_3 bildet [Moo86]. Trotz der geringeren Kapillarporosität dringen Wasser [Vol91] und auch chloridhaltige Lösungen [Hew98, StaJ01, WieH95] in carbonatisierten Beton schneller ein. Dies ist nach Stark und Wicht [StaJ01] auf den Zerfall von chloridhaltigen Phasen durch die Carbonatisierung zurückzuführen.

Chloridhaltige Lösungen laugen Ca(OH)_2 aus dem Zementstein aus und vergrößern damit die Kapillarporosität [Efe80, Hof84]. Der Grad der Ca(OH)_2 -Auslaugung wird durch unterschiedliche Faktoren, wie unter anderem der Konzentration der Lösung, der Art des Tausalzes oder der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen beeinflusst [Lud96].

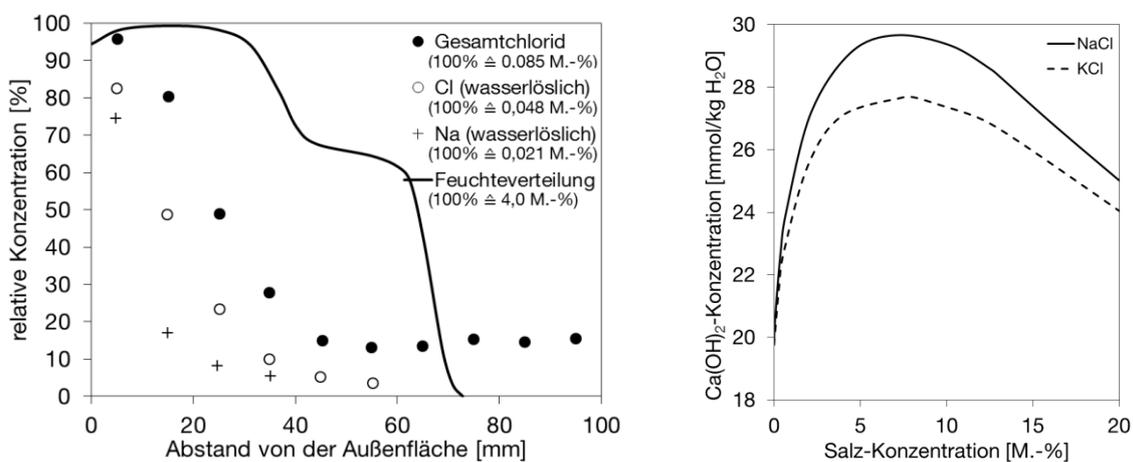


Abbildung 15: Verteilung von Feuchte, Chlorid- und Natriumionen nach kapillarem Saugen in Beton: CEM I, $z = 350 \text{ kg/m}^3$, $w/z = 0,5$, 1,8 % NaCl-Lösung; nach [Vol91] (links); Löslichkeit von Ca(OH)_2 bei 25°C und verschiedenen Konzentrationen an Salz-Lösungen; nach [Joh31] (rechts)

Johnston und Grove [Joh31] zeigten in ihren Untersuchungen, dass die Ca(OH)_2 -Löslichkeit bei zunehmender Konzentration der Salzlösung ein Maximum durchläuft (Abbildung 15, rechts). Dieses Maximum ist abhängig von der Löslichkeit des jeweils verwendeten Salzes. Mit zunehmender Salzkonzentration, d.h. einer zunehmenden Ionenstärke der Lösung, nimmt der Aktivitätsindex des Ca^{2+} -Ions ab. Infolge dessen steigt die Löslichkeit von Ca(OH)_2 . Nimmt die Salzkonzentration weiter zu (NaCl $\sim 7 \text{ M.-%}$) erhöht sich auch die Ionenstärke in der Lösung. Dies hat zur Folge, dass zunehmend Wassermoleküle in die Hydratationshüllen der Ionen gebunden werden und somit der Anteil an freiem Wasser reduziert wird. Aufgrund dessen steigt der Aktivitätskoeffizient, der auf die freien Wassermoleküle bezogen wird, wieder entsprechend an [Mer02]. Das verringert wiederum die Löslichkeit von Ca(OH)_2 bei hohen Salzkonzentrationen in der Lösung (Abbildung 15, rechts).

2.2.3 Einfluss von NaCl auf die SiO_2 -Löslichkeit

Durch NaCl im Anmachwasser eines Betons steigt die OH^- -Konzentration in der Porenlösung und damit der pH-Wert an [Gun89]. Das bewirkt einen stärkeren Angriff auf die reaktive

Gesteinskörnung bzw. eine höhere Löslichkeit des SiO_2 als in einer von NaCl unbeeinflussten Porenlösung [Eik90]. Dem gegenüber verursacht ein späteres Eindringen von NaCl in erhärteten Beton eine Auslaugung der OH^- -Ionen und ein Absinken des pH-Wertes [Gun89].

Steigt der pH-Wert an, werden auch die Anteile an SiO_2 aus den Betonzusatzstoffen (z.B. Flugasche, Metakaolin) schneller gelöst [Fra90, Hin70]. Daraus resultieren zwei gegenläufige Effekte. Ein Anheben des pH-Wertes beschleunigt die Lösung des SiO_2 aus der reaktiven Gesteinskörnung und damit die Gelbildung, die im Betongefüge bei einer Expansion zu Rissen führen kann. Andererseits wird vor allem das Flugascheglas schneller gelöst, so dass zum einen die puzzolanische Reaktion schneller abläuft, zum anderen Aluminium in die Porenlösung freigesetzt wird. Die hieraus resultierenden positiven Effekte sind in Kapitel 2.1.5.3 beschrieben.

Grundsätzlich steigt durch einen Eintrag von NaCl die Ionenstärke der Porenlösung an. Greenberg und Price [Gre57] untersuchten den Einfluss der Ionenstärke auf die Löslichkeit von SiO_2 bei 25°C (pH-Werte ≤ 11). Im pH-neutralen Bereich konnten sie keinen Einfluss von beispielsweise NaCl auf die Löslichkeit nachweisen. Bei pH-Wert 9 - 9,5 steigt die SiO_2 -Löslichkeit jedoch stark an.

Nachdem bei der Verwendung von in der Praxis üblichen Gesteinen nicht von einer vollständigen Lösung des SiO_2 ausgegangen werden kann, ist die Lösungsgeschwindigkeit des SiO_2 maßgeblich für die Bildung der AK-Gele. Die Lösungsgeschwindigkeit von SiO_2 ist nach Iler [Ile79] im Beisein von Salzen erhöht. Bei Salzkonzentrationen von 0,001; 0,01 und 0,1 mol/l (in Wasser) nimmt sie um den Faktor 4, 14 und 67 zu. Nach Dove und Elston [Dov92] beginnt im pH-neutralen Bereich die Ionisierung der SiO_2 -Oberflächen zu SiO^- (vgl. Kapitel 2.1.2.3), d.h. die Löslichkeit steigt leicht an (Abbildung 16). Treten zusätzliche Elektrolyte, wie NaCl, in der Lösung auf (Abbildung 17), steigt die Reaktivität der SiO_2 -Oberfläche, die Protonen-Oberflächen-Interaktionen und die Polarisierung von Wasser werden verstärkt [Dov94]. Na^+ enthält beispielsweise in seiner Hydrathülle sechs H_2O -Moleküle. Gibt diese Hydrathülle ein Proton an die Si-O-Bindung ab, wird OH^- frei und erhöht so lokal den pH-Wert. Dadurch wird die Siliciumoberfläche wiederum stärker angegriffen und die Lösungsrate beschleunigt.

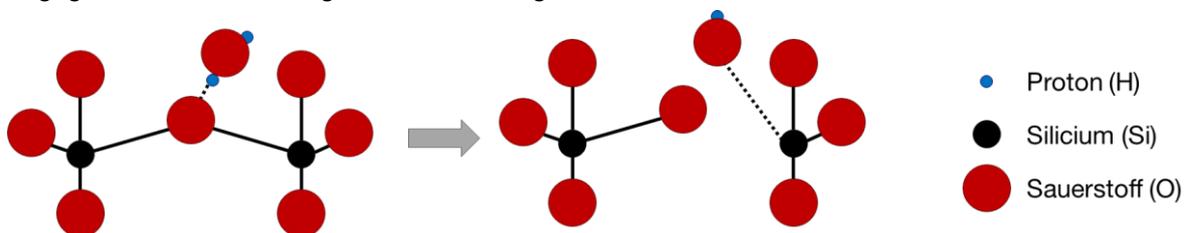


Abbildung 16: Verhalten von Silicat in pH-neutraler Umgebung: beginnende Ionisierung der Silicatoberfläche führt zu einer steigenden Löslichkeit des Silicats und einer bevorzugten Orientierung des Protons (H^+) der Hydroxidionen in Richtung der Silicatoberfläche; [Dov94]

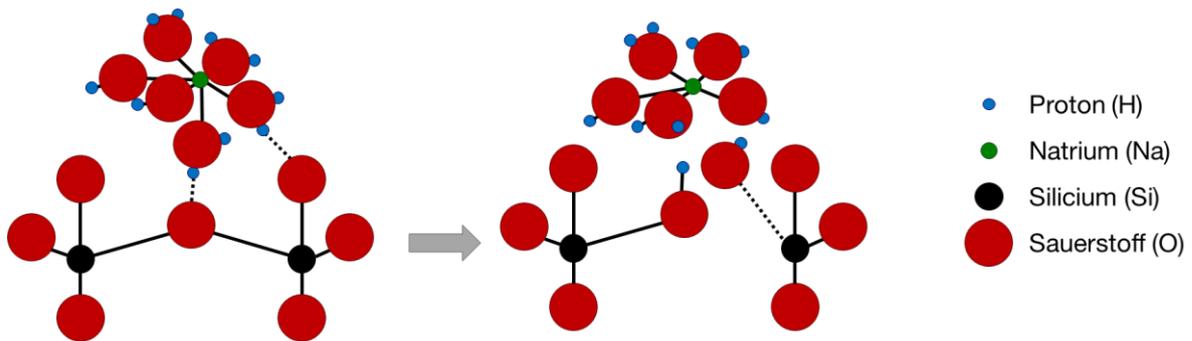


Abbildung 17: Verhalten von Silicat in Gegenwart von z.B. Natriumionen: Zugabe von Elektrolyten begünstigt die Protonen-Oberflächen-Interaktionen und steigert dadurch zusätzlich die Löslichkeit des Silicats; [Dov94]

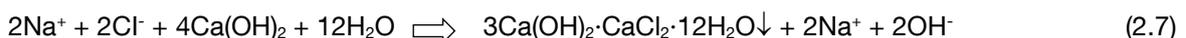
2.2.4 Phasenänderungen im Zementstein infolge NaCl-Eintrag

Im Hinblick auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion liegt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf den Alkaliionen, insbesondere dem Natrium, sowie der Veränderung der OH⁻-Konzentration durch die Bindung von Chloridionen an die Zementsteinphasen. Da Chloridionen eine wichtige Rolle bei der Stahlkorrosion in Beton spielen, wurden bereits umfassende Arbeiten über die Bindung von Chlorid veröffentlicht [Ary90, Dar74, Gun89, RamV84, RicW69, SchH69]. Zum Verhalten des miteindringenden Natriums gibt es nur wenige Untersuchungen [HilH12, Mau84, Vol91].

Werden Phasenänderungen infolge eines Alkaliangriffes von außen auf den Zementstein diskutiert, muss in erster Line eine Unterscheidung in der Auswertung erfolgen, ob ein Eintrag von NaCl zum Frisch- oder zum Festbeton erfolgt, d.h. ob Chloride an der Hydratation beteiligt sind.

Im Allgemeinen wird angenommen, dass durch die Chloridbindung (Cl⁻-Ionen) die positive Ladung der Na⁺-Ionen in der Porenlösung durch ein Ansteigen der Konzentration an negativ geladenen OH⁻-Ionen ausgeglichen wird. Der pH-Wert in der Porenlösung steigt dadurch an [Bal10, Bir98, Bro04, Sur96]. Nach Ansicht von Chatterji et al. [ChaS86, ChaS87] können sich Alkalisalze direkt an einer AKR beteiligen (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Bindung von Chlorid sollte nach Meinung der Autoren für eine schädigende AKR nicht relevant sein.

Ebenfalls zu einer Erhöhung des pH-Wertes führt die Umwandlung von Portlandit zu Ca-Oxychloriden (vgl. Gleichung (2.6), (2.7)). Allerdings tritt 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O in Gegenwart von Friedel'schem Salz nicht auf [Bro04].



Eine weitere Möglichkeit der Freisetzung von OH⁻ eröffnet sich durch die Bildung von Friedel'schem Salz aus den Reaktionsprodukten der C₃A- und C₄AF-Phasen des Zementsteines. Hier muss, wie bereits angesprochen, der Zugabezeitpunkt des NaCl zum Beton berücksichtigt werden. Bei einer Beaufschlagung von Festbeton mit NaCl kann, nach Ansicht mehrere Autoren [Gun90, RicW69, SchH69], Friedel'sches Salz erst nach abgeschlossener Ettringitbildung bei einem ausreichenden Rest an C₃A bzw. C₄AF im Bindemittel entstehen. Die Aluminatphasen

liegen nur in begrenzter Menge im Zementstein vor [StaJ06-1], so dass mit deren vollständigem Verbrauch durch die Bildung von Friedel'schem Salz (Chloridbindung) der Mechanismus einer „Alkalisierung“, d.h. ein Anstieg des pH-Wertes zum Stillstand kommen würde. Die Autoren konnten in einem weiteren Modellversuch nachweisen, dass Orthokieselsäure (Kieselgel) mit NaCl- und KOH-Lösung unter Entstehung eines Natrium/Kalium-Kieselsäuregels reagiert. Friedel'sches Salz konnte sich in diesem System nicht bilden. Das deutet ebenfalls darauf hin, dass eine Bindung von Chlorid nicht nötig ist, um Alkali-Kieselsäure-Gel (AK-Gel) zu bilden, wie bereits von Chatterji et al. [ChaS86, ChaS87] geschlossen wurde (vgl. Kapitel 2.2.1).

Da sowohl Natrium-, als auch Chloridionen auf den Phasenbestand des Bindemittels einwirken, werden im Folgenden kurz die verschiedenen Möglichkeiten von Phasenänderungen durch den Einfluss von NaCl erläutert.

Die Bindung von Chloridionen im Zementstein ist stark vom pH-Wert bzw. der OH⁻-Konzentration der Porenlösung abhängig. Dies gilt sowohl für die Zugabe von Chlorid ins Anmachwasser, als auch für eine Chloridbeaufschlagung von hydratisiertem Zementstein. Mit abnehmendem pH-Wert steigt die Chloridbindung des Zementsteins. Dringen allerdings nachträglich Chloridionen in hydratisierten Zementstein ein, diffundieren als Ausgleich die Hydroxidionen nach außen (vgl. Kapitel 2.2.1), d.h. der pH-Wert im Zementstein sinkt [Gun89]. Das dadurch erhöhte Bindungsvermögen wird damit begründet, dass durch einen geringeren Anteil adsorbierter OH⁻-Ionen an der Zementsteinoberfläche freie Adsorptionsstellen vorhanden sind, an denen sich Chloridionen anlagern können [Tri89]. Alle Klinkerphasen sind in der Lage, während ihrer Hydratation Chlorid zu binden [RicW69]. Die verschiedenen Reaktionen der Zementsteinphasen mit Chlorid wurden von Ludwig [Lud96] zusammengestellt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Mögliche Phasenumwandlungen durch nachträgliche Chloridbeanspruchung [Lud96]

Hydratphase	Wirkung chloridhaltiger Lösungen
Calciumhydroxid Ca(OH) ₂	Auslaugung, Umwandlungen in Calciumoxychloridhydrate <ul style="list-style-type: none"> • CaCl₂·CaO·2H₂O • CaCl₂·3CaO·15H₂O • CaCl₂·4CaO·14H₂O
C-S-H-Phase	Auslaugung, Bindung des Chlorids meist adsorptiv ohne Phasenneubildung
Calciumaluminathydrate* C ₃ AH ₆ C ₄ AH ₁₃	Umwandlung in Friedel'sches Salz 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O
Monosulfat* 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O	je nach Randbedingungen Umwandlung in <ul style="list-style-type: none"> • Friedel'sches Salz 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O • Sulfatchlorid-Monophase 6CaO·2Al₂O₃·CaSO₄·CaCl₂·24H₂O • Mischkristalle zwischen Monosulfat und Friedel'schem Salz • Ettringit 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O
Ettringit* 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> • bei Raumtemperatur und/oder niedriger Chloridkonzentration kein Einbau von Chlorid • bei tiefen Temperaturen und hoher Chloridkonzentration Bildung von Trichlorid 3CaO·Al₂O₃·3CaCl₂·30H₂O

* Al₂O₃ kann teilweise durch Fe₂O₃ ersetzt sein

Als weitere Zementsteinphase ist Monocarbonat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) zu erwähnen. Dieses wandelt sich unter Chlorideinwirkung ebenfalls zu Friedel'schem Salz und CaCO_3 um [Bal10].

Es ist erwiesen, dass C_3A [Sur95] und dessen Reaktionsprodukte [Sur96] an der Chloridbindung maßgeblich beteiligt sind. Allerdings können die meisten Chloridionen, die an den Zementsteinphasen adsorbieren und somit nicht chemisch gebunden werden auch leicht wieder mobilisiert werden [Wow98]. Bei nachträglicher Einwirkung von Chloriden trägt die Bildung von Friedel'schem Salz- nur bedingt zu einer Chloridbindung bei [Wow98]. Dabei kann C_4AF Chlorid mittels eines weiteren Chlorokomplexes ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) binden [Sur95].

Jones et al. [Jon03] schreiben für die Bildung von Friedel'schem Salz die dominierende Rolle dem Ionenaustausch zwischen dem Monosulfat und den Chloridionen zu. Gemäß den Untersuchungen mittels NMR scheint AFt bzw. Ettringit keine Kapazität zur Reaktion mit Chloriden zu besitzen, wovon auch andere Autoren ausgehen [Gun89, Röß82]. Dagegen sprechen Untersuchungen früherer Autoren [RicW69, SchH69]. Bei bestimmten Bedingungen (Tabelle 5) ist Ettringit, nach ihren Erkenntnissen, in der Lage mit Chlorid zu einem Trichlorid zu reagieren.

Neben dem Einfluss des Chlorids wurden in NMR-Untersuchungen von Barberon et al. [Bar05] an Betonen, die in NaCl-Lösungen gelagert wurden, auch das Verhalten von Natrium betrachtet. Natriumionen scheinen sich hierbei nicht an der Hydratation von Zement zu beteiligen. Die Abnahme der Natriumkonzentration in der Porenlösung wird damit begründet, dass sich Natrium während der Hydratation in kleinen Poren einlagert und damit nicht mehr detektierbar ist. Chlorid wird dagegen sehr schnell verbraucht. Die durchgeführten ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Messungen zeigen, dass Chlorid ausschließlich mit aluminiumhaltigen Phasen reagiert. Die C-S-H-Struktur wird nach Ansicht dieser Autoren durch NaCl nicht beeinflusst.

Die Bindung der Chloridionen durch die C-S-H-Phasen erfolgt meist adsorptiv ohne Phasenneubildung [Lud96, Wow98]. Bei höheren Konzentrationen von beispielsweise NaCl kann allerdings Calcium aus den C-S-H-Phasen ausgelaugt werden. Eine niedrigere Alkalität der Porenlösung (pH-Wert 11,5) begünstigt dabei die Auslaugung von Calcium aus den C-S-H-Phasen, im Gegensatz zu einem pH-Wert von 13 [Gég92, NieE05]. Mit abnehmendem C/S-Verhältnis der C-S-H-Phasen erhöht sich demnach die Chlorid- [Bea90], aber auch die Alkalibindung [Hon99, SchE04]. Das C/S-Verhältnis wird durch die Zugabe von Flugasche oder Metakaolin verringert [Hon99] (vgl. Kapitel 2.1.5.3). Damit steigt bei einer Zugabe von puzzolanischen Zusatzstoffen zum Bindemittel die Chlorid- und Alkalibindekapazität des Zementsteines weiter an [Byf86, Kaw88]. Nach Wiens [WieU05] kommt bei flugaschehaltigen Zementsteinen der Zusammensetzung der C-S-H-Phasen ebenfalls besondere Bedeutung zu. Die durch die Reaktion der Flugasche entstehenden aluminiumhaltigen Reaktionsprodukte (C-A-H-, C-A-S-H-Phasen) können sowohl vermehrt Friedel'sches Salz bilden, als auch Chloridionen chemisorptiv in die Zwischenschichten einbauen. Das bestätigen auch frühere Untersuchungen von Arya et al. [Ary90]. Mit steigendem Flugaschegehalt im Bindemittel steigt hier ebenfalls die Bindung der Chloride aus der Betonporenlösung.

3 Ziele der Arbeit

Aus der Literaturrecherche wird deutlich, dass die Mechanismen einer durch Alkalien aus dem Bindemittel gesteuerten AKR in vielerlei Hinsicht untersucht wurden und auch weitgehend verstanden werden. Dennoch gibt es widersprüchliche Aussagen, wie beispielsweise zum Einfluss des in das Betongefüge eindringenden NaCl auf den pH-Wert der Porenlösung. Durch den steigenden Tausalzeinsatz während der Wintermonate (Abbildung 1, links) nehmen die in die Betonbauteile (z.B. Straßendecke, Brückenbauwerke) eingetragenen NaCl-Konzentrationen zu. Die dadurch verursachten Schäden konnten in den letzten Jahren wiederholt an Betonbauwerken festgestellt werden.

Welche Möglichkeiten bestehen nun, neben dem Austausch einer potentiell reaktiven Gesteinskörnung, eine AKR infolge NaCl-Eintrags zu verringern oder sogar zu vermeiden? Es stellt sich die Frage, durch welche Vorgänge ein NaCl-Angriff die AKR verstärkt und durch welche Mechanismen puzzolanische Betonzusatzstoffe diese Schädigung einschränken können. Problematisch ist hier vor allem, die einzelnen Beiträge der verschiedenen Parameter zu trennen.

Im Betongefüge stehen flüssige (Porenlösung) und feste Phase (Zementstein, Gesteinskörnung) in Wechselwirkung. Die Reaktionsprodukte der AKR (AK-Gele) sind der festen Phase zuzuordnen. Um die Einwirkungen von NaCl und Bindemitteln mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf eine AKR zu betrachten, wurden anhand der Untersuchungen an Betonen und Zementsteinen die Parameter Porosität, AK-Gel, Porenlösung und Phasenzusammensetzung des Bindemittels getrennt voneinander betrachtet (Abbildung 18).

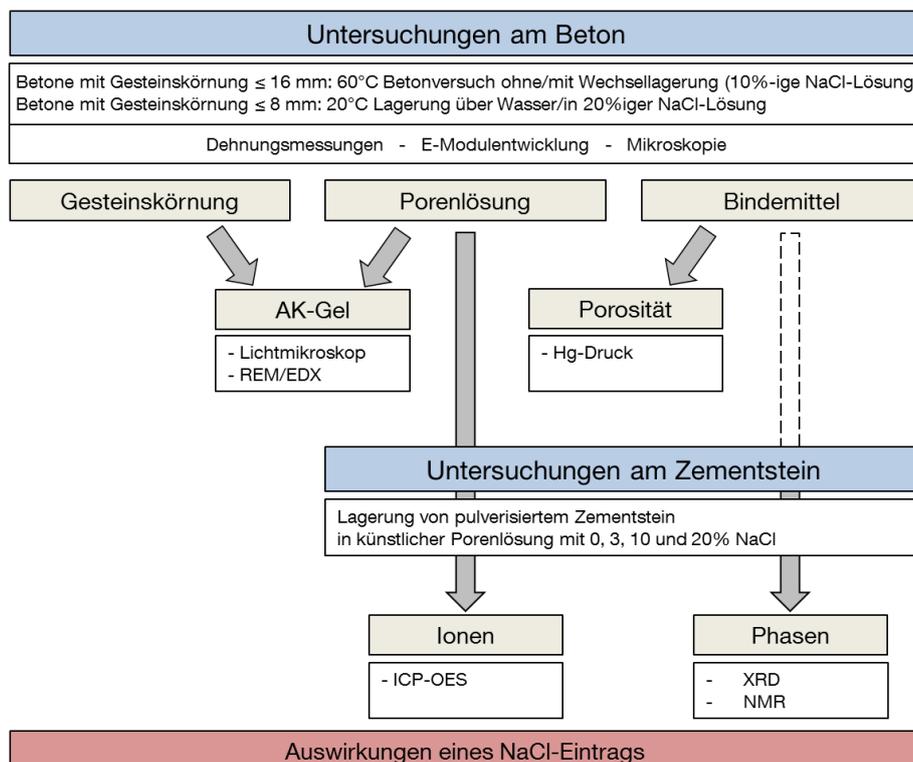


Abbildung 18: Vorgehensweise bei den Untersuchungen und eingesetzte Analysemethoden

Der Einfluss von NaCl auf die AK-Gelbildung wurde bisher hauptsächlich von Kawamura et al. [Kaw00, Kaw04-1, Kaw04-2] untersucht. Dies erfolgte ausschließlich an Mörteln mit Hornstein („chert“) und calcinierten Flinten - sog. amorph, poröse Gesteine - sowie Pyrexglas (Borosilicatglas) als homogene, künstliche Gesteinskörnung. Dichte, langsam reagierende Gesteine wie beispielsweise Grauwacke wurden dabei nicht berücksichtigt. Auch über den Einfluss von puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf AK-Gele gibt es nur wenige Untersuchungen (z.B. [Ble98]). Eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung der AK-Gele ist deshalb von Interesse, da sich das Quellverhalten der Gele je nach Zusammensetzung ändern kann.

Der Einfluss eines NaCl-Eintrages auf die Betonporenlösung ist in der hier vorliegenden Arbeit von besonderer Bedeutung. Die Zusammensetzung der Porenlösung wirkt sich sowohl auf die Phasenzusammensetzung des Bindemittels, aber auch auf die Gelbildung und Gelzusammensetzung aus. Einige Autoren vertreten die Ansicht, dass die AKR infolge NaCl-Eintrags, durch die Bindung von Chloridionen an die Zementsteinphasen und der zum Ladungsausgleich erfolgenden Freisetzung von OH⁻-Ionen, verstärkt wird. Widersprüchlich dazu wird in weiteren Studien festgestellt, dass durch Auslaugung die OH⁻-Konzentration fällt, d.h. die AKR infolge geringerer Siliciumlöslichkeit durch einen Tausalzangriff von außen abgeschwächt werden sollte. Dennoch zeigen Dehnungsuntersuchungen, dass die AKR durch nachträglich eingetragene Alkalien verstärkt wird.

Sowohl NaCl, als auch puzzolanische Betonzusatzstoffe wirken sich auf den Phasenbestand im Bindemittel aus. Im Allgemeinen wird angenommen, dass eine Reaktion des NaCl nur mit den aluminiumhaltigen Phasen im Zementstein abläuft. NaCl sollte nach bisherigem Untersuchungsstand die Zusammensetzung der C-S-H-Phasen nicht beeinflussen. Bekanntermaßen bilden sich im Beisein von puzzolanischen Betonzusatzstoffen aluminiumhaltige C-S-H-Phasen - sog. C-A-S-H-Phasen -, denen ein hoher Beitrag bei der Vermeidung einer AKR beigemessen wird. In wieweit sich ein NaCl-Eintrag auf den Aluminiumgehalt dieser speziellen Phasen auswirkt, ist nicht bekannt.

Mit den hier vorliegenden Untersuchungen soll geklärt werden, welche Mechanismen die AKR bei einer nachträglichen Alkalizufuhr verstärken. Außerdem soll beurteilt werden, unter welchen Randbedingungen puzzolanische Betonzusatzstoffe eine schädigende AKR infolge eines Alkalieintrages verringern oder sogar vermeiden können, auch wenn potentiell reaktive Gesteinskörnungen eingesetzt werden.

4 Versuchsdurchführung und Vorgehensweise

4.1 Ausgangsstoffe

4.1.1 Allgemeines

Die Untersuchungen wurden an Zementstein und (Fein-)Betonen (Größtkorn 8 mm und 16 mm) mit verschiedenen Bindemittelkombinationen und unterschiedlichen Gesteinskörnungen der AKR-Empfindlichkeitsklassen EI und EIII-S nach Alkali-Richtlinie des DAfStb [DAf07] durchgeführt. Für die Feinbetone wurde Borosilicatglas als reaktive Gesteinskörnung eingesetzt. In den Betonmischungen fanden eine präkambrische Grauwacke (GW) und ein Splitt aus dem Oberrheingraben (SOR) als reaktive (EIII-S) sowie Diabas (Dia) und Kalkstein (KS) als inerte Referenzgesteinskörnung (EI) Verwendung. Ein inerter Quarzsand diente als feine Fraktion 0/2 mm.

Als Zemente kamen Portlandzemente CEM I 32,5 R mit verschiedenen Alkaligehalten zum Einsatz. Der Zementaustausch erfolgte in einer Bandbreite von 15 - 30 M.-% mit zwei Steinkohlenflugaschen unterschiedlicher Alkaligehalte sowie zu 10 und 20 M.-% mit Metakaolin. Um die Auswirkungen der puzzolanischen Betonzusatzstoffe auf die AKR zu quantifizieren, wurde in einigen Versuchsreihen Zement durch Kalksteinmehl ersetzt.

4.1.2 Zemente und Betonzusatzstoffe

Zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe wurden chemische, mineralogische und physikalische Analysen durchgeführt (Tabelle 6, Tabelle 7, Tabelle A.1-2). Die Alkaliäquivalente der verwendeten Zemente liegen demnach zwischen 1,02 M.-% und 0,56 M.-%. Als puzzolanische Betonzusatzstoffe kamen zwei Steinkohlenflugaschen mit unterschiedlichem Alkaligehalt und ähnlicher Feinheit, ein Metakaolin sowie ein Kalksteinmehl als nicht puzzolanischer Zusatzstoff zum Einsatz. Die Alkaligehalte dieser Stoffe sowie weitere Angaben zur chemischen und mineralogischen Zusammensetzung können Tabelle 6 und Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Zemente und Betonzusatzstoffe in M.-%, bezogen auf die bei 105 °C getrocknete Probe¹⁾

Bezeichnung	Zement CEM I 32,5 R			Steinkohlenflugasche		Meta- kaolin	Kalkstein- mehl
	Z1	Z2	Z3	F1	F2	MK	KSM
Glühverlust	3,44	1,91	2,47	2,40	4,30	0,27	42,70
CaO _{frei} ²⁾	n.b.	n.b.	n.b.	0,20	0,10	n.b.	n.b.
HCl-unlöslich ³⁾	n.b.	n.b.	n.b.	83,60	79,00	n.b.	n.b.
Cl ⁻³⁾	0,08	0,04	0,05	0,00	0,00	0,01	0,02
SO ₃ ³⁾	2,81	2,24	2,70	0,77	0,50	0,10	0,14
CaO	61,34	63,01	62,55	3,56	4,69	0,04	52,50
MgO	1,64	2,68	0,99	2,23	1,46	0,04	0,82
Fe ₂ O ₃	3,53	3,12	2,80	9,14	4,64	0,60	0,41
Al ₂ O ₃	5,01	5,20	4,95	26,59	24,90	44,53	0,59
SiO ₂	18,70	20,32	22,09	47,80	46,20	52,43	2,13
P ₂ O ₅	0,39	0,21	0,09	0,70	1,08	0,07	n.b.
TiO ₂	0,22	0,26	0,24	1,08	1,25	0,97	n.b.
K ₂ O	1,20	1,06	0,46	3,41	1,10	0,16	0,12
Na ₂ O	0,24	0,12	0,26	1,36	0,37	0,17	0,13
Na ₂ O _{eq} ⁴⁾	1,02	0,81	0,56	3,61	1,09	0,28	0,21

n.b.: nicht bestimmt

1) Lithiummetaborataufschluß und ICP-OES

2) nach DIN EN 451-1

3) nach DIN EN 196-2

4) Alkaliäquivalent Na₂O_{eq} = Na₂O + 0,658 K₂O

Tabelle 7: Mineralogische Zusammensetzung der Zemente und Betonzusatzstoffe in M.-%

Bezeichnung	Zement CEM I 32,5 R			Steinkohlenflugasche		Meta- kaolin	Kalkstein- mehl
	Z1	Z2	Z3	F1	F2	MK	KSM
CaCO ₃	4,86	2,52	5,25	--	--	--	97,10
C ₃ S	56,64	52,06	45,68	--	--	--	--
C ₂ S	11,32	17,13	23,75	--	--	--	--
C ₃ A	6,63	7,76	8,70	--	--	--	--
C ₄ AF	12,68	12,11	8,79	--	--	--	--
Anhydrit	0,80	1,76	1,80	--	--	--	--
Bassanit	3,60	2,79	3,33	--	--	--	--
Arcanit	2,43	1,92	1,46	--	--	--	--
Mullit	--	--	--	14,2	22,1	--	--
Magnetit	--	--	--	2,9	1,7	--	--
Quarz	0,29	--	--	2,7	7,9	0,82	2,90
CaO	0,26	--	--	< 0,5	0,8	--	--
Anatas	--	--	--	--	--	1,06	--
Periklas	0,48	1,96	--	--	--	--	--
amorph	--	--	--	79,7	67,5	98,1	--

Angaben zu den physikalischen Eigenschaften der Zemente und Betonzusatzstoffe sind im Anhang Tabelle A.1-2 aufgeführt.

4.1.3 Gesteinskörnungen

Als reaktive Gesteinskörnung wurden eine präkambrische Grauwacke (EIII-S), Splitt aus dem Oberrheingraben (EIII-S) und ein Borosilicatglas, als Referenzmaterial mit bekannter Alkalireaktivität, verwendet. Als inertes Material wurden ein Diabas (EI) und ein Kalkstein (EI) sowie ein Quarzsand 0/2 mm (EI) eingesetzt. Die Gesteinskörnungen lagen in einer Sieblinie A/B 16 bzw. A/B 8 (Feinbetone) vor und wurden hinsichtlich ihrer Dichte und Kornform sowie der chemischen

und mineralogischen Zusammensetzung untersucht (Tabelle A.1-3 und Tabelle 9). Eine Zusammenstellung der eingesetzten Fraktionen sowie der für die Betonrezeptur verwendeten Dichten ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Dichte der eingesetzten Gesteinskörnungen aus Pyknometermessung

Bezeichnung	Quarzsand	Grauwacke	Splitt Oberrhein	Diabas	Kalkstein	Borosilicat- glas
	--	GW	SOR	Dia	KS	Dur
Fraktion [mm]	0/2	2/16	2/16	2/16	2/16	2/8
Dichte [g/cm ³]	2,67	2,73	2,68	2,85	2,67	2,23

Als weitere Kenngröße wurde die Porosität der Gesteinskörnungen ermittelt. Anhand der Porosität der Gesteine kann ein Alkaliangriff auf die reaktiven Bestandteile der jeweiligen Gesteinskörnung beurteilt werden. Die mittels der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Werte für Dichte ρ , Kornrohddichte ρ_{Korn} und das Porenvolumen V_P sind in Tabelle A.1-4 angegeben. Alle verwendeten Gesteinskörnungen weisen eine ähnliche Porosität von etwa 2 bis 7 Vol.-% auf.

An den Gesteinskörnungen erfolgte eine petrographische Gesteinsbestimmung gegebenenfalls mittels Geröllanalyse (SOR) und Dünnschliffmikroskopie. Dadurch wurden der quantitative Mineralbestand sowie das Gefügte charakterisiert (vgl. Anhang 1)

Röntgenbeugungsanalyse

Der mineralische und amorphe Anteil der verwendeten Gesteinskörnung wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) mit der Rietveld-Methode bestimmt (Tabelle 9). Der Quarzsand wird in dieser Tabelle ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 9: Mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen in M.-%

Bezeichnung	Quarzsand	Grauwacke	Splitt Oberrhein	Diabas	Kalkstein
Glimmer	--	16,0	2,0 ¹	--	--
Chlorit	--	4,2	--	23,8	--
Calcit	--	--	18,2	10,0	91,8
Plagioklas	4,9	29,5	3,0	32,2	--
Kalifeldspat	3,6	5,6	2,2 ²	6,8	--
Quarz	81,3	36,2	74,6	7,6	0,5
Dolomit	--	--	--	--	7,7
Pyrit	--	--	--	0,5	--
Titanit	--	--	--	11,4	--
Amorph	10,2	8,6	--	7,8	--

Glimmer: Biotit, Phlogopit, Muskovit¹

Plagioklas: Albit, Anorthit

Kalifeldspat: Orthoklas, Mikroklin²

Der Splitt aus dem Oberrheingraben weist mit etwa 75 % die höchsten Quarzanteile der untersuchten Gesteine auf. Die Grauwacke enthält etwa 36 % Quarz. Beim Diabas (etwa 8 %) und dem Kalkstein (< 1 %) liegt der Anteil an Quarz deutlich geringer. Der amorphe Anteil der Grauwacke wurde zu etwa 9 % bestimmt. Diabas (etwa 8 %) unterscheidet sich im amorphen Anteil nur unwesentlich. Am Splitt Oberrhein und dem Kalkstein wurde kein amorpher Anteil nachgewiesen.

Schnellprüfverfahren (Referenzprüfverfahren)

Die Reaktivität der groben Gesteinskörnung gegenüber AKR wurde mittels Mörtelschnelltest (Referenzprüfverfahren, vgl. Kapitel 5.2.1) nach Teil 3 der DAfStb-Richtlinie [DAf07] geprüft (Abbildung 19). Die Grauwacke weist mit 2,48 mm/m die höchsten Dehnungen nach 13 Tagen auf. Der Einsatz von Splitt aus dem Oberrheingraben und Diabas führt zu einer etwas geringeren Dehnung von 1,47 bzw. 1,42 mm/m. Aufgrund seines Gewinnungsgebietes und einem in der Praxis unauffälligem Verhalten wird dieser Diabas vom Überwacher als E-I eingestuft und ist strenggenommen nicht durch den Schnelltest zu prüfen. Wegen des auffälligen Schnelltestergebnisses des Diabases wurde zusätzlich ein Kalkstein als zweites inert geltendes Material geprüft. Dieser weist nach 13 Tagen Lagerung eine geringe Dehnung von 0,14 mm/m auf. Borosilicatglas zeigt im Schnelltest eine typische schnelle Anfangsreaktion innerhalb des ersten Tages. Im weiteren Verlauf kommt es zu keiner nennenswerten Dehnreaktion mehr. Somit werden nach 13 Tagen Lagerung Dehnungswerte von durchschnittlich 1,22 mm/m aufgezeichnet.

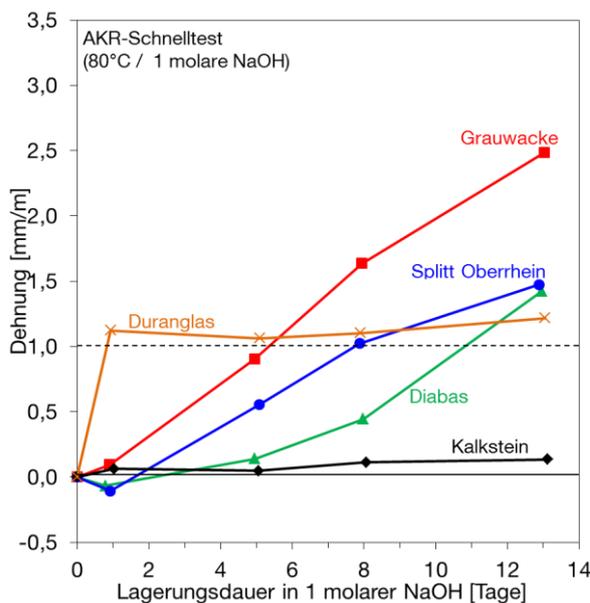


Abbildung 19: Dehnungsverlauf der groben Gesteinskörnungen im Mörtelschnelltest (bei 80 °C in 1 molarer NaOH)

4.2 Betone mit Gesteinskörnung ≤ 16 mm

Für die Betonuntersuchungen wurden zum einen zementreiche Rezepturen (Tabelle 10) in Anlehnung an die Rezeptur nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb [DAf07] hergestellt. Zum anderen sollten auch Straßenbetonrezepturen (Tabelle 11) betrachtet werden, um einen Bezug zur Praxis zu schaffen.

Die zementreiche Rezeptur der untersuchten Betone enthielt 400 kg/m³ Zement bei einem w/b-Wert von 0,45 (Tabelle 10). Der Austausch des Zements erfolgte massebezogen. Die Flugasche und alle weiteren Betonzusatzstoffe wurden vollständig ($k = 1$) angerechnet. Als Sieblinie wurde eine A/B 16 eingesetzt, wobei der feine Anteil 0/2 aus inertem Quarzsand und der grobe Anteil 2/16 aus reaktivem bzw. bei den Referenzrezepturen aus inerte Gesteinskörnung bestand (vgl. Kapitel 4.1).

Tabelle 10: zementreiche Betonrezepturen mit Grauwacke (GW)

		B1				B2		B3	
Zement (32,5 R)		CEM I							
Na ₂ O _{eq} [M.-%]		1,02				0,81		0,56	
b ¹⁾ [kg/m ³]		400							
w/b-Wert		0,45							
Gesteinskörnung		Sieblinie A/B 16							
Wasser	kg/m ³	180	180	180	180	180	180	180	180
Zement	M.-%	100	90	80	70	100	80	100	80
	kg/m ³	400	360	320	280	400	320	400	320
Betonzusatzstoff	M.-%	--	10	20	30	--	20	--	20
	kg/m ³	--	40	80	120	--	80	--	120
Flugasche F1		--	--	x	x	--	x	--	x
Flugasche F2		--	--	x	x	--	x	--	x
Metakaolin MK		--	x	x	--	--	--	--	--
Kalksteinmehl KSM		--	--	x	x	--	--	--	--

¹⁾ b = Zement + Betonzusatzstoff

Bei den Straßenbetonrezepturen erfolgte der Zementaustausch nur durch die beiden Flugaschen. Neben der präkambrischen Grauwacke als reaktive Gesteinskörnung kam zusätzlich ein Splitt aus dem Oberrheingraben zum Einsatz (Tabelle 11). Die Flugasche wurde mit einem k-Wert von 0,4 angerechnet.

Tabelle 11: Straßenbetonrezepturen mit Grauwacke (GW) und Splitt Oberrhein (SOR)

		S1			S2		S3	
Zement (32,5 R)		CEM I						
Na ₂ O _{eq} [M.-%]		1,02			0,81		0,56	
b ¹⁾ [kg/m ³]		350	400	420	350	400	350	400
w/(z+0,4f)-Wert ²⁾		0,45						
LP-Gehalt [l/m ³]		45						
Gesteinskörnung		Sieblinie A/B 16						
Wasser	kg/m ³	158	158	150	158	158	158	158
Zement	M.-%	100	80	70	100	80	100	80
	kg/m ³	350	320	294	350	320	350	320
Betonzusatzstoff	M.-%	--	20	30	--	20	--	20
	kg/m ³	--	80	126	--	80	--	80
Flugasche F1		--	x	x	--	x	--	x
Flugasche F2		--	x	x	--	x	--	x

¹⁾ b = Zement + Betonzusatzstoff

²⁾ für Flugascheanrechnung gilt $f/z < 0,33$

Es wurden zum einen Betonprismen (75×75×280 mm³) hergestellt. An diesen Proben wurde die Änderung der Masse, der Länge und der dynamische E-Modul ermittelt. Zum anderen wurden zur Bestimmung der 28 d und 91 d Druckfestigkeit sechs Würfel mit 150 mm Kantenlänge hergestellt. Für die Gewinnung der Porenlösung und für die Porositätsuntersuchungen wurden zusätzlich Betonproben in 500 ml PE-Flaschen abgefüllt.

Die Prüfung der AKR an Betonprismen wurde in Anlehnung an den modifizierten 60 °C Betonversuch nach Siebel et al. [SieE06] durchgeführt (vgl. Kapitel 5.2.2). Parallel wurden ausgesuchte Betonproben zu Vergleichszwecken bei 60 °C und 100 % r.F. gelagert (vgl. Kapitel 5.2.2).

Punktuell wurden Rissbildung und Gelausscheidungen mittels Dünnschliffmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht (vgl. Kapitel 5.4.3).

Frisch- und Festbetoneigenschaften

Zur Charakterisierung der Betone wurden neben der Druckfestigkeit weitere Frisch- und Festbetonkennwerte ermittelt (Tabelle A.2-1 und Tabelle A.2-2). Der Einfluss des Zementaustausches durch Betonzusatzstoffe kann anhand der 28 und 91 d Druckfestigkeiten sowie der Verarbeitbarkeit aufgezeigt werden.

Die Konsistenz der Betone mit Flugasche und Kalksteinmehl liegt im Bereich C2 (plastisch) bis C3 (weich). Grundsätzlich verbessert sich die Verarbeitbarkeit durch den Zementaustausch mit der Flugasche F1, während Rezepturen mit Flugasche F2 und Kalksteinmehl eine ähnliche Konsistenz erreichen bzw. die Mischungen etwas versteifen, im Vergleich zu den Rezepturen ohne Betonzusatzstoffe. Metakaolinhaltige Betone liegen in einem Konsistenzbereich C0 (sehr steif) bis C1 (steif), was auf den hohen Wasseranspruch des sehr feinen Metakaolins zurückzuführen ist.

Die Druckfestigkeiten nach 28 d liegen bei Betonen ohne die Verwendung von Betonzusatzstoffen im Bereich von 48 - 60 N/mm² und nehmen bis zu 91 d leicht zu (Tabelle A.2-1 und Tabelle A.2-2). Die Festigkeit der Betone mit Zementaustausch durch Flugasche oder Kalksteinmehl liegen nach 28 d deutlich niedriger (37 - 46 N/mm²), während bei den metakaolinhaltigen Mischungen schon nach 28 d hohe Festigkeiten vorliegen (~60 N/mm²). Nach 91 d übersteigen die Festigkeiten der flugasche- und metakaolinhaltigen Betone die der Betone ohne Zusatzstoff, was auf die langsamer ablaufende puzzolanische Reaktion zurückzuführen ist. Die Festigkeiten der flugaschehaltigen Betone liegen nach 91 d im Bereich von 56 - 65 N/mm², die der metakaolinhaltigen bei 66 - 67 N/mm². Die Festigkeiten der Betone mit inertem Kalksteinmehl nehmen zwischen 28 und 91 d erwartungsgemäß nur noch gering zu.

Die Ergebnisse der Frisch- und Festbetonuntersuchungen der Straßenbetone sind in Tabelle A.2-3, Tabelle A.2-4 und Tabelle A.2-5 aufgelistet.

4.3 Feinbetone mit Gesteinskörnung ≤ 8 mm

Es wurden Prismen (4x4x16 cm³) mit 45 M.-% Borosilicatglas der Sieblinie A/B 8 und einem Bindemittelgehalt von 400 kg/m³ hergestellt. Diese Betone werden im Weiteren als Feinbetone bezeichnet. Der w/b-Wert betrug 0,5 (Tabelle 12). Dabei wurden Zemente CEM I 32,5 R mit einem Na₂O_{eq} von 0,56 M.-% und 1,02 M.-% eingesetzt. Es erfolgte ein Zementaustausch durch die beiden Flugaschen (15, 20, 25 und 30 M.-%) und durch das Kalksteinmehl (20 und 30 M.-%).

Borosilicatglas wird üblicherweise als Referenzmaterial für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Bindemittelkombinationen verwendet (z.B. nach ASTM C441 [ASTM441]). Es ist bekannt, dass Borosilicatglas eine hohe Empfindlichkeit gegenüber AKR besitzt [Ott08, Str89]. In diesen Untersuchungen werden die Rezepturen mit Borosilicatglas als Modellversuche vergleichend herangezogen.

Tabelle 12: Feinbetonrezepturen mit Borosilicatglas (Dur)

		D1					D3				
Zement (32,5 R)		CEM I									
Na ₂ O _{eq} [M.-%]		1,02					0,56				
b ¹⁾ [kg/m ³]		400									
w/b-Wert		0,50									
Gesteinskörnung		Sieblinie B/C 8									
Wasser	kg/m ³	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Zement	M.-%	100	85	80	75	70	100	85	80	75	70
	kg/m ³	400	340	320	300	280	400	340	320	300	280
Betonzusatzstoff	M.-%	--	15	20	25	30	--	15	20	25	30
	kg/m ³	--	60	80	100	120	--	60	80	100	120
Flugasche F1		--	x	x	x	x	--	x	x	x	x
Flugasche F2		--	x	x	x	x	--	x	x	x	x
Kalksteinmehl KSM		--	--	x	--	x	--	--	x	--	x

¹⁾ b = Zement + Betonzusatzstoff

Die Prismen wurden 91 d bei 20 °C über Wasser vorgelagert und anschließend auf zwei Lagerungsarten aufgeteilt. Drei Prismen jeder Rezeptur wurden bei 20 °C über Wasser weitergelagert, drei weitere Prismen derselben Charge wurden bei 20 °C in 20 %-ige NaCl-Lösung umgelagert (Abbildung 20). An diesen Proben wurde die Änderung der Masse, der Länge und des dynamischen E-Moduls ermittelt. Nach einem Alter von einem Jahr wurden an ausgewählten Proben das Gefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) bzw. Dünnschliffmikroskopie und die Eindringtiefe von Natrium und Chlorid mittels REM und EDX untersucht.

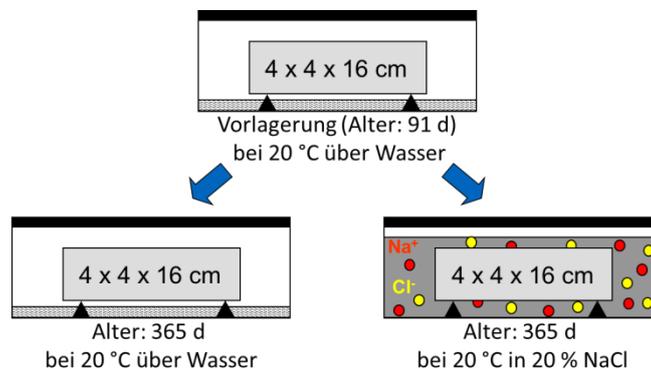


Abbildung 20: schematische Darstellung der Lagerungsarten der Feinbetone

4.4 Hydratisierte Zementleime

Um die ablaufenden Reaktionen innerhalb der Bindemittelmatrix losgelöst vom Einfluss der reaktiven Gesteinskörnung besser verstehen zu können, wurden Zementleime unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung hergestellt (Tabelle 13). Einsatz fanden dieselben Zemente, die bereits bei den Betonen und Feinbetonen verwendet wurden, sowie die beiden Flugaschen (10, 20, 30 M.-%) und der Metakaolin (10, 20 M.-%). Der w/b-Wert betrug 0,5. Zusätzlich wurden einige Proben mit einem w/b-Wert von 0,45 hergestellt.

Die Leime wurden in 250 ml Polyethylen-Flaschen 24 h unter Rotation bei 20 °C konservierend gelagert, so dass kein Austausch mit der Umgebungsfeuchte stattfinden konnte und um eine

Entmischung der Leime zu verhindern. Anschließend verblieben die Proben bei 20 °C bis zum jeweiligen Prüfzeitpunkt in den Flaschen.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Zementleime

		Z1						Z3			
Zement (32,5 R)		CEM I									
Na ₂ O _{eq} [M.-%]		1,02						0,56			
b ¹⁾ [kg/m ³]		400									
w/b-Wert		0,50	0,45	0,50	0,50	0,50	0,45	0,50			
Wasser	kg/m ³	200	180	200	200	200	180	200	200	200	200
Zement	M.-%	100	100	90	80	70	70	100	90	80	70
	kg/m ³	400	400	360	320	280	280	400	360	320	280
Betonzusatzstoff	M.-%	--	--	10	20	30	30	--	10	20	30
	kg/m ³	--	--	40	80	120	120	--	40	80	120
Flugasche F1		--	--	x	x	x	x	--	x	x	x
Flugasche F2		--	--	--	--	x	--	--	--	--	--
Metakaolin MK		--	--	x	x	--	--	--	x	x	--

¹⁾ b = Zement + Betonzusatzstoff

Im Alter von 91 d wurde zum einen die Porenlösung der jeweiligen Mischung durch Auspressen (vgl. Kapitel 5.6) gewonnen, zum anderen eine Probe derselben Charge zerkleinert, mit Isopropanol gemischt, und mittels Scheibenschwingmühle 60 s pulverisiert (< 63 µm). Anschließend wurde die Probe mit n-Heptan gespült, die überschüssige Flüssigkeit mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt, und bei 40 °C für 1 - 2 h bis zur Massekonstanz getrocknet.

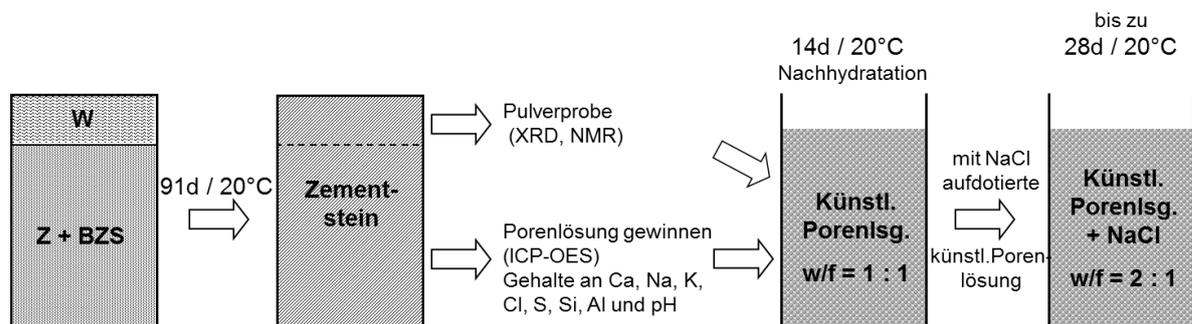


Abbildung 21: Vorgehensweise Zementleime und weitere Lagerung in künstlicher Porenlösung

Nach der Ermittlung der Porenlösungszusammensetzung (Tabelle A.3-1) wurden die gemahlene Zementsteine in künstliche Porenlösungen eingelagert. Diese Probenpräparation wurde gewählt, um den Einfluss von Transportvorgängen bei der Einstellung der chemischen Gleichgewichte weitgehend auszuschließen. Die künstlichen Lagerungslösungen wurden gemäß der für jede einzelne Mischung ermittelten Porenlösungszusammensetzung hergestellt (Tabelle A.3-2). Die entsprechenden Mengen an NaOH, KOH, K₂SO₄, KCl, Na₂SiO₃·5H₂O, NaCl und AlCl₃·6H₂O wurden in einen 5 l-Kolben eingewogen und in destilliertem Wasser gelöst. Die pulverisierten Zementsteine wurden mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 1 vorerst bei 20 °C 14 d in einem abgeschlossenen Behälter unter Rotation gelagert um eine Nachhydratation der frischen Bruchflächen der Partikel zu gewährleisten (Abbildung 21). Die Notwendigkeit dieser Maßnahme wird vor allem an der Abnahme des C₂S- und C₃S-Bestands und der Zunahme des prozentualen Anteils an C-S-H-Phasen ersichtlich (Abbildung 22). Der Anteil an C-S-H wurde aus der Summe

der Q^1 , Q^2 und $Q^2(1A)$ -Peaks aus den NMR-Messungen berechnet (Tabelle A.8-1 - Tabelle A.8-5). Auch konnte anhand der NMR-Untersuchungen eine weitere Hydratation aller Bindemittelbestandteile, vor allem an der Abnahme der unreaktierten, puzzolanischen Betonzusatzstoffe (Q^4), bestätigt werden (vgl. Kapitel 6.4.3).

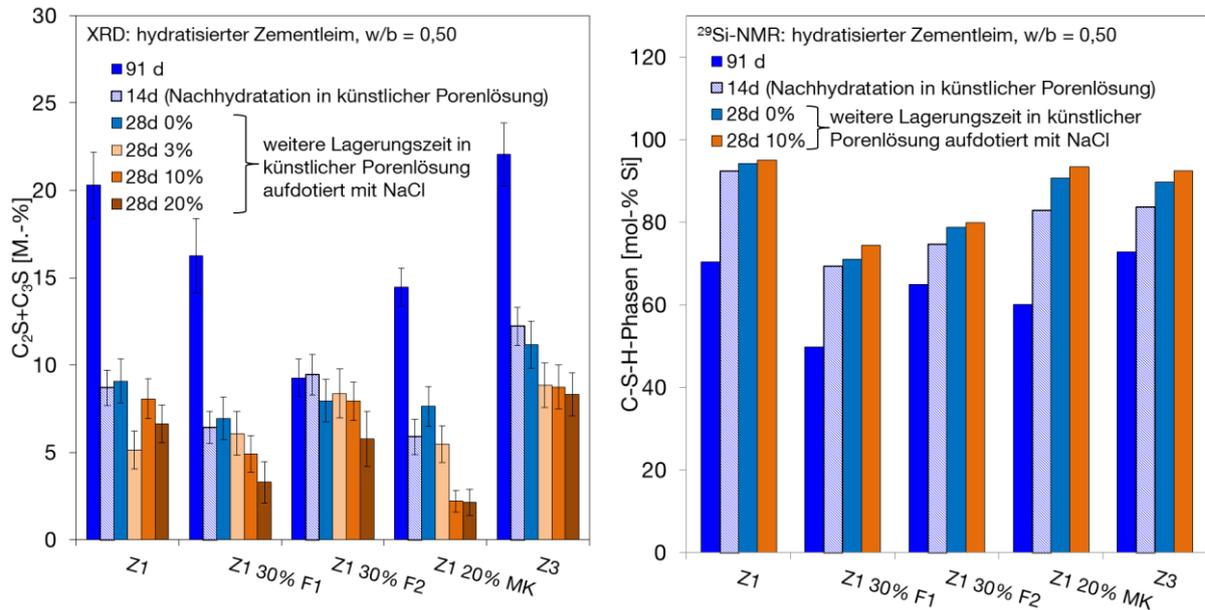


Abbildung 22: Einfluss der Nachhydratation von 14 d in künstlicher Porenlösung und der NaCl-Zugabe auf den Umsatz von $C_2S + C_3S$ mittels XRD (links) und die Bildung von C-S-H-Phasen mittels ^{29}Si -NMR (rechts); 91 d hydratisierter und anschließend pulverisierter Zementleim verschiedener Bindemittelzusammensetzung

Nach 14 d Lagerung (sog. Nachhydratation) wurde die Wasseraufnahme infolge der Nachhydratation durch Trocknung (40 °C, bis zur Massekonstanz) von Teilproben bestimmt. Um die auf den Feststoff bezogene Wassermenge für alle Bindemittelkombinationen konstant zu halten, wurde die bei der Nachhydratation verbrauchte Wassermenge mit destilliertem Wasser ausgeglichen. Für die Untersuchungsreihen wurde das Wasser/Feststoff-Verhältnis durch Zugabe weiterer künstlicher Porenlösung, unter Berücksichtigung des vergrößerten Feststoffgehalts, auf 2:1 erhöht. Die NaCl-Konzentration wurde in der Lagerungslösung mittels feingemahlenem NaCl auf 3, 10 und 20 M.-% eingestellt, um den Einfluss von NaCl auf die Phaseneubildung innerhalb der Bindemittel und die Alkalität der Porenlösung zu ermitteln.

Die Probe mit Metakaolin wurde abweichend auf ein Wasser/Feststoff-Verhältnis von 3:1 eingestellt, da hier durch die Nachhydratation eine hohe Menge an Wasser verbraucht wurde. Die Vergleichbarkeit der Proben sollte auch bei abweichenden Wasser/Feststoff-Verhältnissen gegeben sein, da die Proben in die vorher ermittelte Lagerungslösung eingelagert wurden. Dabei wird von einem Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase ausgegangen und somit lediglich der Wassergehalt innerhalb der Probe erhöht. Durch die vorlaufende 14 d Nachhydratation sollte das überschüssige Wasser für die weitere Hydratationsreaktion nur noch eine untergeordnete Rolle spielen.

Nach 1, 2, 7, 14 und 28 d Lagerungsdauer bei 20 °C (Sommertemperatur) und in einigen Fällen bei 2 °C (Wintertemperatur) wurden die Suspensionen zentrifugiert. In der flüssigen Phase wurden die Konzentrationen von Ca, K, Na, Cl, S, Si und Al mittels ICP-OES sowie der pH-Wert mittels Titration ermittelt. Die feste Phase wurde quantitativ mittels XRD und NMR untersucht. Als Referenzproben dienten Proben ohne NaCl-Zusatz.

4.5 Nomenklatur

Es werden Rezepturen nach zementreichen Betonen (B), Straßenbetonen (S), Feinbetonen mit Borosilicatglas (D) und Leimen sowie die verwendeten Zemente Z1 (CEM I 32,5 R, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$), Z2 (CEM I 32,5 R, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,81 \text{ M.-%}$) und Z3 (CEM I 32,5 R, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$) unterschieden. Die Art der Gesteinskörnung (GW = Grauwacke, SOR = Splitt aus dem Oberrheingraben, Dia = Diabas, KS = Kalkstein und D = Borosilicatglas), Art (F1 = Flugasche 1, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$; F2 = Flugasche 2, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$; MK = Metakaolin, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$ 0,28 und KSM = Kalksteinmehl) und Gehalt (10, 15, 20, 30 M.-%) des Betonzusatzstoffes im Bindemittel werden ebenfalls angegeben.

Beispiele:

- B2 GW 20% KSM: zementreicher **B**eton mit Zement **Z2** und **G**rauwacke als reaktive Gesteinskörnung sowie **20 M.-%** Kalksteinmehl **KSM** im Bindemittel
- S3 SOR 30% F2: **S**traßenbeton mit Zement **Z3** und **S**plitt **O**berrhein als reaktive Gesteinskörnung sowie **30 M.-%** Flugasche **F2** im Bindemittel
- D3 20% F1: Feinbeton mit Borosilicatglas (**D**uranglas) mit Zement **Z3** und **20 M.-%** Flugasche **F1** im Bindemittel
- Z1 10% MK: Zementleim mit Zement **Z1** und **10 M.-%** **M**etakaolin im Bindemittel

5 Untersuchungsmethoden

5.1 Frisch- und Festbetonprüfung

Am Frischbeton wurde an jeder der hergestellten Betonrezepturen das Verdichtungsmaß, der Luftporengehalt und die Frischbetonrohddichte nach DIN EN 12350 [D12350] ermittelt. Die Prüfungen erfolgten etwa 10 bis 15 Minuten nach Wasserzugabe.

Die Rohdichten und Druckfestigkeiten wurden an Würfeln mit 150 mm Kantenlänge ermittelt. Die Würfelproben wurden gemäß DIN EN 12390 [D12390] bis zur Prüfung unter Wasser gelagert und im Alter von 28 und 91 d an jeweils drei Probekörpern je Beton geprüft.

5.2 Prüfung auf Alkali-Kieselsäure-Reaktion

5.2.1 Schnellprüfverfahren

Die Alkaliempfindlichkeit der reaktiven Gesteinskörnung wurde mittels Referenzprüfverfahren gemäß Teil 3 der DAfStb-Richtlinie „Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton“ [DAf07] beurteilt. Dabei wurde die Dehnung von Mörtelprismen (40x40x160 mm³) unter beschleunigenden Bedingungen gemessen. Mit dem Schnellprüfverfahren können Gesteinskörnungen mit Korngrößen ≥ 2 mm geprüft werden. Die zu prüfende Gesteinskörnung wird auf eine Fraktion zwischen 0,125 und 4,0 mm gebrochen, die Sieblinie gemäß Vorschrift neu zusammengestellt, und die damit hergestellten Mörtelprismen 13 d lang bei 80 °C in 1 molarer Natronlauge gelagert. Danach erfolgt die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit. Bei Dehnungen unter 1,0 mm/m ist die Gesteinskörnung als unempfindlich hinsichtlich AKR einzustufen. Bei Werten über 1,0 mm/m ist keine Bewertung der Gesteinskörnung möglich. Für eine Bewertung muss dann der 40 °C-Betonversuch (Nebelkammerlagerung) angeschlossen werden.

5.2.2 Betonversuch bei 60 °C ohne und mit NaCl-Beaufschlagung

Zur Prüfung wurden jeweils drei Prismen mit den Kantenlängen 75x75x280 mm³ hergestellt. An den Stirnseiten der Probekörper wurden Messzapfen zur Messung der Längenänderung einbetoniert.

Betonversuch bei 60 °C über Wasser (60 °C Betonversuch)

Die Probekörper wurden in dicht verschlossenen Edelstahlbehältern über Wasser gelagert (Abbildung 23, links) und, abweichend von der Prüfvorschrift nach Alkali-Richtlinie des DAfStb [DAf07], 91 d bei 20 °C vorgelagert. Diese verlängerte Vorlagerung ist notwendig, um von einem vergleichbaren Hydratationsgrad zwischen den Proben mit reinem Portlandzement und puzzolanischen Zusatzstoffen im Bindemittel ausgehen zu können. Eine direkte Einlagerung in die 60 °C-Truhe würde die Hydratation der puzzolanischen Zusatzstoffe beschleunigen und zu einer zu positiven Beurteilung dieser Betone führen [Dre09, SchK09-1]. Anschließend wurden die Behälter in eine Prüfruhe bei 60 °C und > 98 % r.F. gestellt (Abbildung 23, rechts). Die Dehnungsmessung der Balken erfolgte monatlich, nachdem die Edelstahlbehälter einen Tag auf

20 °C abgekühlt wurden. Die Behälter wurden erst direkt vor der Messung geöffnet. Parallel zu den Dehnungsmessungen wurden die Gewichtsänderungen und die dynamischen E-Moduln bestimmt. Durch die Abkühlung auf 20 °C vor jeder Längenmessung sollen temperaturbedingten Längenänderungen nicht in die Messung miteinfließen.



Abbildung 23: Probekörper in Edelstahlbehälter (links), Edelstahlbehälter in Prüfruhe (rechts)

Für die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen sind in der Alkali Richtlinie, Teil 3, Anhang B, Absatz 3, Grenzwerte für die Dehnung der Betonbalken von 0,3 mm/m nach 20 Wochen Lagerung für eine Gesteinskörnungsprüfung vorgeschlagen. Die Rezeptur ist hierzu gemäß Alkali-Richtlinie Teil 3 herzustellen. Die flugaschehaltigen Betone werden im Sinne einer Performance-Prüfung mit einem Grenzwert von 0,2 mm/m bewertet [MülC07].

Betonversuch bei 60 °C mit Wechsellagerung (10 % NaCl)

Die Beurteilung von Treiberscheinungen durch Alkalireaktion bei von außen eingetragenen Alkalien erfolgte an drei weiteren Prismen. Es gibt kein genormtes Verfahren zur Prüfung einer Gesteinskörnung bzw. Betonrezeptur bei einem Alkaliangriff von außen.

Zur Entwicklung eines Prüfverfahrens in Deutschland wurden Betone mit Wechsellagerungen beaufschlagt [SieE06, StaJ06-2]. Im Forschungsinstitut der Zementindustrie FIZ [SieE06] wurden die Betone nach einem modifizierten 60 °C Betonversuch geprüft. Im Zuge der Beurteilung flugaschehaltiger Betone mittels Betonversuch bei 60 °C über Wasser wurde unter Berücksichtigung eigener Forschungsergebnisse [Dre09, SchK09-1] die Vorlagerungszeit von 28 auf 91 d erhöht. Dabei wurde die Lagerungszeit nach dem Ausschalen der Probekörper von 6 auf 69 d verlängert, die weiteren Lagerungsbedingungen in der Vorlagerung sowie der Wechsellagerung wurden nicht verändert (Tabelle 14). Ziel war es, vor der Taumittel-Beaufschlagung eine ausreichende Hydratationszeit der Betone zu gewährleisten. Das Gefüge der Prüfbetone sollte sich entsprechend eines Betongefüges bei Erhärtung unter Praxisbedingungen ausbilden. Mit dieser Lagerungsart konnte die Empfindlichkeit unterschiedlich zusammengesetzter Betone gegen Alkaliangriff von außen klar differenziert werden. Als Dehnungsgrenzwert wurde bislang 0,5 mm/m nach 140 d Wechsellagerung bzw. 10 Zyklen festgelegt [MülC07].

Tabelle 14: Lagerung bei der modifizierten 60 °C-Prüfung mit Alkalizufuhr von außen

	Lagerungsdauer	Klima
Vorlagerung: 91 d	1 d	in der Schalung
	69 d	20 °C über Wasser
	14 d	20 °C und 65 % r.F.
	6 d	60 °C über Wasser
	1 d	20 °C über Wasser
Wechsellagerung: Zyklus 14 d, 10 Wiederholungen	5 d	60 °C im Trockenschrank
	2 d	20 °C eingetaucht in 10 %iger NaCl-Lösung
	6 d	60 °C über Wasser
	1 d	20 °C über Wasser

5.3 Chemische Untersuchungen

5.3.1 Optische Emissionsspektroskopie mit gekoppelter Plasmaanregung

Die chemischen Untersuchungen an den Zementen und den Betonzusatzstoffen (Lithiummetaborat-Aufschluss) sowie der Porenlösung wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES) des Herstellers Jobin Yvon, Ultima 2 durchgeführt.

5.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker vom Typ Avance 300 (Magnetfeldstärke 7,0455 T) durchgeführt. Es wurden dieselben Proben untersucht, die bereits für die XRD-Untersuchungen präpariert worden waren (vgl. Kapitel 5.4.1). Die ²⁹Si-NMR-Messungen erfolgten in 7 mm-Rotoren bei einer Resonanzfrequenz von 59,63 MHz. Die NMR-Spektren wurden mit Single-Pulse (SP)-Technik bei Rotation mit 5 kHz um den Magischen Winkel (MAS) aufgezeichnet. Es wurde mit Pulswiederholzeiten von 5 s und einer Pulszahl von 10000 bis 20000 gearbeitet. Die chemischen Verschiebungen der ²⁹Si-NMR-Signale wurden relativ zu externem Tetramethylsilan gemessen. Die Zuordnung der Signale für die SiO₄-Baugruppen erfolgte nach der Qⁿ-Nomenklatur [Eng87].

Die quantitative Auswertung der ²⁹Si-NMR-Signale erfolgte über die Deconvolution-Funktion der Bruker WINNMR Software 6.2.

5.4 Mineralogische Untersuchungen

5.4.1 Röntgenbeugung mit Rietveld-Analyse

Die Zerkleinerung der Proben für die Röntgenbeugung (XRD) erfolgte, wenn nötig, zunächst mit dem Backenbrecher und der Scheibenschwingmühle und anschließend mit einer Kugelmühle. Die Probenmenge (ca. 1 g) wurde von oben texturarm in eine Standard-Küvette aus Edelstahl eingebracht. Für die Bestimmung des amorphen Anteils (Glasgehalt) wurden 20 % Zinkoxid als innerer Standard zu den Proben mit dem Mörser 5 min lang zugemischt.

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden mit einem Diffraktometer XRD 3003TT der Firma GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Cu-Langfeinfokusröhre bei 40 kV und 40 mA verwendet. Die Messungen wurden in einem

Messbereich von 5 bis $60^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0,025^\circ$ und einer Zählzeit von 6 Sekunden pro Schritt durchgeführt. Die Quantifizierung des Mineralbestandes und des amorphen Anteils (= Glasgehalt der Flugaschen) der Ausgangsstoffe wurde mit der Rietveldmethode durchgeführt. Für die Quantifizierung wurde das Programm Autoquan (GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG) genutzt.

5.4.2 Lichtmikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurden aus den jeweiligen Proben Dünnschliffe mit einer Dicke von $20\ \mu\text{m}$ hergestellt. Die Proben wurden reliefrei diamantpoliert und zusätzlich mehrfach in fluoreszierendem Kunstharz vakuumimprägniert. Die Untersuchungen wurden mit einem Lichtmikroskop Olympus BX 61 durchgeführt.

5.4.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) wurden an denselben Proben durchgeführt, die im Lichtmikroskop betrachtet wurden. Um die Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurde der jeweilige Dünnschliff mit einer $5\ \text{nm}$ dicken Goldschicht bedampft. Die Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM5900LV und einem EDX-System der Firma Rontec durchgeführt.

5.5 Physikalische Untersuchungen

5.5.1 Dichte

Die Dichte wurde mit dem Heliumpyknometer AccuPyc 1330 der Firma Micromeritics ermittelt.

5.5.2 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Betonzusatzstoffe wurde mittels Laserbeugung bestimmt. Es wurde das Gerät Mastersizer 2000 der Firma Malvern verwendet. Die Dispergierung erfolgte in der Dispergiereinheit Hydro 2000S (A) mit Ultraschall. Als Dispergens wurde Propan-2-ol mit einem Brechungsindex von 1,39 verwendet.

5.5.3 Porosität und Porengrößenverteilung

Die Porosität und die Porengrößenverteilung wurde an Beton- und Feinbetonbruchstücken ($\sim\varnothing 20\ \text{mm}$) mittels Quecksilberdruckporosimetrie gemessen. Es wurden Bruchstücke von jeweils etwa $12\ \text{g}$ eingewogen. Um die Einflüsse verschieden großer Gesteinskörner in den Bruchstücken gering zu halten, wurden Doppelbestimmungen durchgeführt (Abbildung 24).

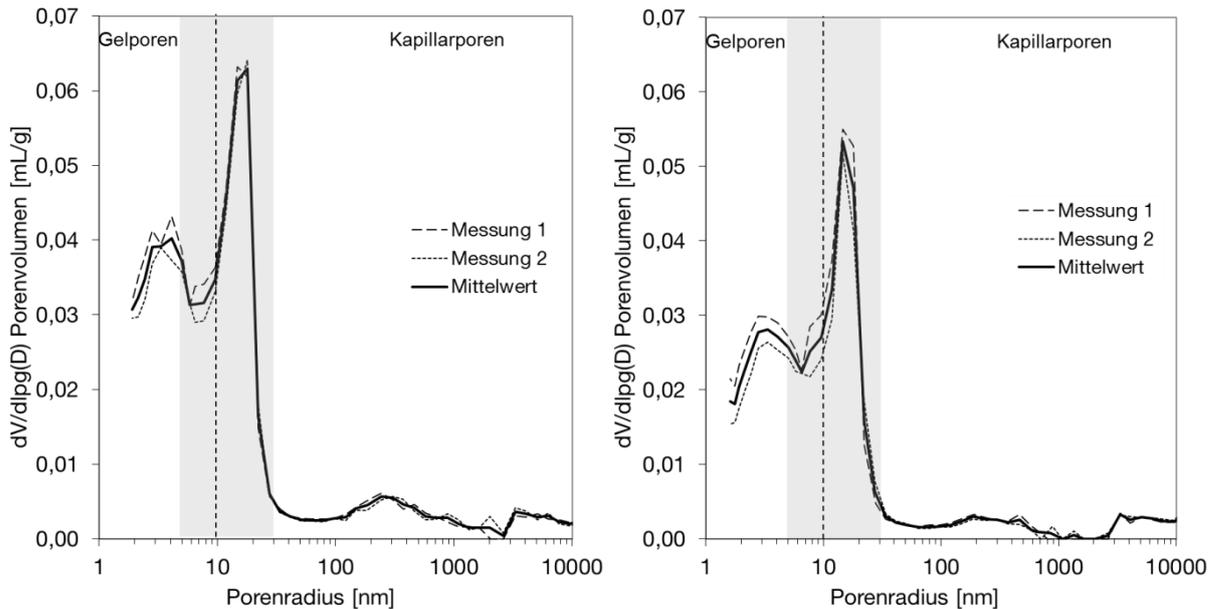


Abbildung 24: Wiederholbarkeit der Quecksilberdruckporosimetrie an Feinbetonen mit Borosilicatglas (links) und Betonen mit Grauwacke (rechts)

5.5.4 Ultraschallmessung

Für die Berechnung des dynamischen E-Moduls an Betonen mit Grauwacke wurden Ultraschallmessungen (Pundit 7, CNS Farnell) durchgeführt. Die Spannung des Pulsgenerators betrug 250 V, die Wiederholrate 30 Hz. Der dynamische E-Modul wurde mittels Gleichung (5.1) und (5.2) berechnet. Als Querdehnzahl ν wurde vereinfacht für alle Betonvariationen der Wert 0,2 angesetzt. Eine Veränderung der Querdehnungszahl durch die Alkalibeaufschlagung und die Rezeptur wurde vernachlässigt.

$$E_{dyn} = \left(\frac{l}{t_L}\right)^2 \cdot \rho_b \cdot f(\nu) \cdot 10^6 \quad (5.1)$$

$$f(\nu) = \frac{(1 + \nu) \cdot (1 - 2 \cdot \nu)}{1 - \nu} = 0,9 \quad (5.2)$$

mit

E_{dyn}	Dynamischer E-Modul in N/mm ²
l	Länge der Messstrecke, Abstand der Messköpfe in m
t_L	Ultraschalllaufzeit in s
ρ_b	Rohdichte des Betons in kg/m ³
ν	Querdehnzahl des Betons ($\nu = 0,2$)

5.5.5 Bestimmung der Resonanzfrequenz

An den Feinbetonen mit Borosilicatglas wurde die Entwicklung des Gefüges mittels Resonanzfrequenzmessgerät Digi EG-c2 der Firma WTW bewertet. Es wurde die Resonanz der Längsschwingungen aufgezeichnet. Aus der Änderung der Resonanzfrequenz kann auf Veränderungen des Gefüges, insbesondere auf die Bildung von Mikrorissen geschlossen werden. Der dynamische E-Modul wurde nach Schwiete et al. [SchH67] nach der Gleichung (5.3) berechnet.

$$E_{dyn} = f^2 \cdot m \cdot \frac{4 \cdot l^2}{V} \cdot 10^{-3} \quad (5.3)$$

mit

E_{dyn}	Dynamischer E-Modul in N/mm ²
f	Resonanzfrequenz in Hz
m	Masse des Prüfkörpers in kg
l	Länge des Prüfkörpers in mm
V	Volumen des Prüfkörpers in mm ³

5.6 Zusammensetzung der Porenlösung

5.6.1 Probekörper, Lagerung und Prüftermine

Für diese Untersuchung wurden die Betonproben in 500 ml Polyethylen-Flaschen gefüllt und konservierend, d.h. ohne Austausch mit der Umgebungsfeuchte, gelagert. Die Probekörper entstammen jeweils den Betonchargen aus denen auch die Probekörper für die AKR-Lagerungsversuche hergestellt wurden. Einige Probekörper wurden bei 20 °C gelagert und die Porenlösungen zum jeweiligen Prüftermin durch Auspressen gewonnen. Für die Untersuchungen der Porenlösung nach 91 d wurden die Flaschen derselben Vorlagerung unterzogen, wie die zugehörigen Betonprismen. Vergleichende Porenlösungsuntersuchungen an Prismen, die nach den 91 d Vorlagerung gewonnen wurden, zeigen, dass die Werte der in PE-Flaschen gelagerten Betone mit denen der Prismen gut übereinstimmen (Tabelle 17).

Zusätzlich wurden an wechselgelagerten mit NaCl-beaufschlagten Betonprismen ebenfalls die Porenlösung nach verschiedenen Prüfzeiten gewonnen.

5.6.2 Auspressverfahren

Das Auspressen der Porenlösung erfolgte mit Hilfe einer stählernen Auspressvorrichtung. Auf eine Grundplatte mit integriertem Porenwasser-Sammelsystem (ringförmige Vertiefung an der Oberseite mit Ablauf zur Mantelfläche) wird ein massiver Drucktopf gesetzt. Die auszupressende Probe wird in die Bohrung des Drucktopfes eingelegt. Auf die Probe werden eine 5 mm dicke Teflonscheibe zur Abdichtung und ein Druckverteilerstück gelegt. Dann wird über einen Stempel die Kraft aus der Presse auf die Probe aufgebracht. Die ausgepresste Porenlösung sammelt sich auf der Grundplatte und läuft über den Sammelkanal nach außen. Dort wird über einen in die Bohrung eingeschobenen Silikonschlauch das Porenwasser in den Auffangbehälter geleitet. Das Auspressen der Proben erfolgt in Abhängigkeit von der Ergiebigkeit der Probe unter einem maximalen Druck von etwa 900 N/mm², die Laststeigerungsrate beträgt jeweils 0,7 N/mm² s. Nach Erreichen der Höchstlast wird der Druck so lange gehalten (5 bis 60 Minuten) bis genügend Porenlösung (> 2 ml) ausgetreten ist.

Der Einfluss des Auspressdruckes wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. Nach Duchesne et al. und Page et al. [Duc94-1, Pag83] hat der aufgebrachte Auspressdruck keinen relevanten Einfluss auf die Zusammensetzung der gewonnenen Porenlösung, Chappex et al. [ChaT12] stellen dagegen einen allerdings geringen Einfluss fest. Da für das Auspressen der

Porenlösung an Beton jeweils der Maximaldruck benötigt wurde, wurde der Einfluss des Auspressdrucks vernachlässigt.

Das aufgefangene Porenwasser wird durch einen Teflon-Membranspritzenfilter mit 0,45 µm Porengröße gedrückt. Dadurch werden in der Porenlösung enthaltene Feinteile herausgefiltert. Nach Beendigung dieser Arbeiten wird der Auffangbehälter der Porenlösung mit Stickstoff gespült und bis zur Analyse der Zusammensetzung luftdicht gelagert. Dadurch wird eine Carbonatisierung und Verdampfung der Porenlösung verhindert.

Da sich in Vergleichsversuchen eine gute Reproduzierbarkeit (Tabelle 15) für die Analyse von Porenlösung aus Beton mit 16 mm Größtkorn ergab, wurde pro Prüftermin die Porenlösung von jeweils nur einer Probe ausgespresst.

Tabelle 15: Wiederholbarkeit der Porenlösungszusammensetzung

Ionen [mmol/L]	Probe 1			Mittelwert	Standardabweichung	Probe 2			Mittelwert	Standardabweichung
	1*	2*	3**			1*	2*	3**		
OH	366	361	374	367	6,6	298	297	288	294	5,8
Ca	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,8	0,7	0,7	0,7	0,1
Na	84	83	82	83	1,0	46	47	45	46	1,0
K	316	309	308	311	4,2	264	273	270	269	4,3

* Doppelbestimmung aus derselben Charge

** Probe der identischen Rezeptur aus einer späteren Charge

5.6.3 Analyse der Porenlösung

Die Na-, K-, Ca-, Si-, Cl-, S- (als Sulfat), Mg- und Al-Konzentration der Porenlösung wurden mittels ICP-OES bestimmt. Die OH-Konzentration wurde an einer Teilprobe durch Säure-Base-Titration gegen den Farbindikator Neutralrot festgestellt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Schädigungsverhalten von Betonen bei einem Alkaliangriff von außen

Schäden durch AKR treten in der Praxis häufig an Bauwerks- und Fahrbahndeckenbetonen auf, die dem direkten Kontakt von Tausalzen ausgesetzt sind oder im Sprühnebelbereich von Fahrbahnen stehen. Um die Auswirkungen eines NaCl-Eintrags auf Betone darzustellen, wurden Dehnungsmessungen an salzbeaufschlagten Betonprismen verschiedener Zusammensetzungen durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen kann jedoch lediglich das nach außen sichtbare Verhalten der Betone aufgezeigt werden. Die innere Schädigung durch AKR wurde deshalb mittels Ultraschall- und Resonanzfrequenzmessungen sowie lichtmikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen verfolgt.

In Abbildung 25 - Abbildung 28 sind die Dehnungsverläufe sowie in Abbildung 30 die Verläufe des dynamischen E-Moduls einiger ausgewählter Betone aufgetragen. Die Dehnungen und die dynamischen E-Moduli aller geprüften Rezepturen nach 10 und 25 Zyklen befinden sich im Anhang 4.

6.1.1 Dehnungen am Probekörper

AKR-bedingte Dehnungen von Beton sind von verschiedenen Parametern abhängig. Daher wurden die Alkaligehalte der Zemente, der Einsatz verschiedener Betonzusatzstoffe, unterschiedliche Gesteinskörnungen sowie verschiedene Betonrezepturen getrennt voneinander betrachtet.

Die Dehnungsverläufe der Betone mit natürlicher, grober Gesteinskörnung (16 mm Größtkorn) sind nach 91 d Vorlagerung zu Beginn der Wechsellagerung dargestellt (vgl. Kapitel 5.2.2, Tabelle 14). Die bis zu diesem Zeitpunkt aufgetretenen, geringen Dehnungen aus der Vorlagerung wurden normiert, um ausschließlich das Dehnungsverhalten der Betone während des NaCl-Eintrags zu beurteilen.

6.1.1.1 Einfluss der Zementalkaligehalte

Abbildung 25 zeigt den Einfluss verschiedener Alkaligehalte im Portlandzement sowie verschiedener Lagerungsarten und Gesteinskörnungen auf die Dehnung. Die Betone mit Grauwacke, Diabas und Kalkstein wurden mittels 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung geprüft und nach 10 Zyklen (\triangleq 140 d) beurteilt. Ausgewählte Rezepturen wurden dem Betonversuch bei 60 °C über Wasser unterzogen (Abbildung 25, links).

Mit sinkendem Alkaligehalt des Zementes nehmen die Dehnungen der Grauwackebetone ab (Abbildung 25, links). Dennoch überschreiten alle hier geprüften Betonrezepturen nach 10 Zyklen den Grenzwert für den 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung von 0,5 mm/m deutlich (vgl. Kapitel 5.2.2). Beim 60 °C Betonversuch über Wasser (vgl. Kapitel 5.2.2) überschreitet B1 GW (hoher Alkaligehalt im Zement) ebenfalls den hierfür geltenden Grenzwert von 0,2 mm/m nach 140 d (\triangleq 10 Zyklen) Lagerung. Der Beton mit NA-Zement (B3 GW), liegt unter diesen Bedingungen

erwartungsgemäß unterhalb des Grenzkriteriums. Aus dem Vergleich der Ergebnisse beider Lagerungsarten wird ersichtlich, dass der Einsatz eines NA-Zements, bei einem zusätzlichen Eintrag von Tausalz bzw. Alkalien von außen, schädigende Dehnungen durch eine ablaufende AKR nicht verhindern kann. Ein ähnliche Resümee ziehen u.a. auch Stark et al. [Staj06-1]. Der AKR-vermindernde Beitrag eines niedrigen Alkaligehalts im Zement wird durch die großen Mengen an eindringenden Natriumionen relativiert. Bei einer andauernden zyklischen Lagerung über die standardmäßigen 10 - 12 Zyklen hinweg werden nach 25 Zyklen Lagerung aber geringere Enddehnungswerte erreicht als bei den Betonen B1 GW oder B2 GW.

Die Betone B3 mit dem NA-Zement Z3 weisen zu Beginn der Wechsellagerung bei ähnlicher Kapillarporosität ($r > 10$ nm) höhere Festigkeiten auf, als die Betone B1 und B2 mit den Zementen Z1 oder Z2 (vgl. Tabelle A.2-1, Tabelle A.6-1, Tabelle A.6-2). Unter der Annahme, dass in allen Betonen mit reinem Portlandzement dieselben AKR-bedingten Quelldrücke wirken, d.h. auch eine vergleichbare Menge an AK-Gel gebildet wird, sollten sich Betone mit höherer Festigkeit später und langsamer dehnen.

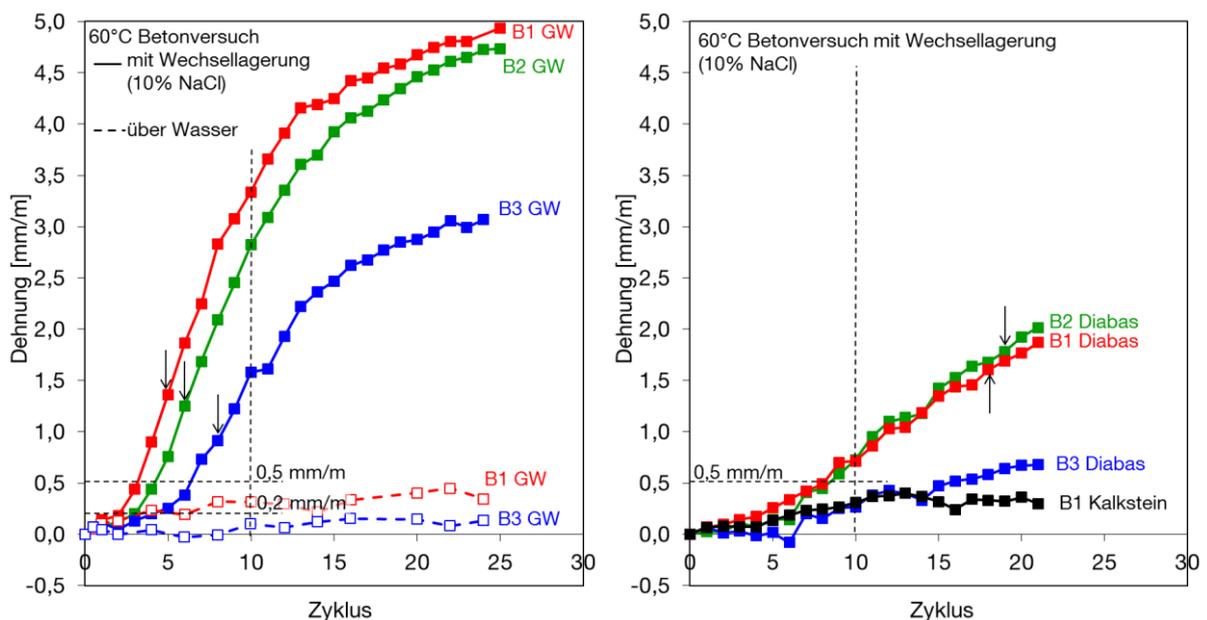


Abbildung 25: Dehnungsverläufe von Betonen ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,45$) mit verschiedenen Portlandzementen B1 (Z1: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$), B2 (Z2: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,81 \text{ M.-%}$) und B3 (Z3: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$) und Lagerungsarten mit Grauwacke (links); mit Diabas und Kalkstein im 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts); Pfeile: beginnende Rissentwicklung

Der Einfluss von Alkaligehalt und Festigkeit zeigt sich auch in Abbildung 25 (rechts). In den hier dargestellten Dehnungsverläufen wurden Betone mit Diabas und Kalkstein untersucht. Die Betone B1 und B2 mit Diabas weisen zwar unterschiedliche Alkaligehalte, aber ähnliche Festigkeiten auf. Die Festigkeit des Betons B3 (NA-Zement) mit Diabas liegt hingegen um mehr als 10 N/mm^2 höher (vgl. Tabelle A.2-2). Somit scheint sich vor allem die Festigkeit der Betone auf die verschiedenen Dehnungen bei einem Alkali-Eintrag auszuwirken. Es wird deutlich, dass unter den verschärfenden Bedingungen des Prüfverfahrens mit hohen Temperaturen und einem Tausalzeintrag auch als

unkritisch geltende Gesteinskörnungen, wie Diabas, Dehnreaktionen infolge AKR zeigen. Lediglich der Beton mit Kalkstein weist, auch über mehr als 20 Zyklen hinweg, keine AKR-bedingten Dehnungen auf.

Die Betone B1 (Grauwacke, Diabas, Kalkstein) erreichen nach 91 d einheitlich eine Festigkeit von etwa 58 N/mm². Ein Vergleich des amorphen Anteils der verwendeten Gesteinskörnung (Grauwacke: 8,6 M.-%, Diabas: 7,8 M.-%, Kalkstein: 0,0 M.-%) liefert keinen Bezug zum jeweils ermittelten Dehnungsverhalten am Beton. Wird hingegen der Anteil an Quarz und amorphem SiO₂ (Tabelle 9) verglichen, zeigt sich, dass sich die Dehnungen der Betone mit den jeweiligen Anteilen an Quarz und amorphem SiO₂ der einzelnen Gesteine (Grauwacke: 44,8 M.-%, Diabas: 15,4 M.-%, Kalkstein: 0,5 M.-%), insbesondere nach 25 Zyklen Lagerung, gut korrelieren lassen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht zwischen reaktivem, gestresstem Quarz und unreaktivem Quarz mit einer ungestörten Gitterstruktur unterschieden werden kann, wie es beispielsweise bei Berninger [Ber04] beschrieben ist. Dennoch deuten die Ergebnisse aufgrund der guten Korrelation darauf hin, dass beim 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 % NaCl) nicht nur der Anteil an amorphem SiO₂, sondern auch der gesamte Quarzgehalt im Gestein die Dehnungen am Probekörper beeinflusst. Der Einfluss von NaCl auf die Löslichkeit der SiO₂-Anteile der Gesteinskörnung wird in Kapitel 6.3.4 untersucht.

6.1.1.2 Einfluss von Betonzusatzstoffen

Abbildung 26 zeigt den Einfluss verschiedener Betonzusatzstoffe auf die Dehnungsentwicklung von Betonen unter Verwendung von Zement Z1. Dieser Zement weist das höchste Alkaliäquivalent der Versuchszemente und somit die „schärfste“ Beanspruchung der Gesteinskörnung auf. Der Vergleich verschiedener Bindemittelkombinationen verdeutlicht die Wirksamkeit der Flugaschen und des Metakaolins. So reduziert ein Zementaustausch durch 20 M.-% Flugasche F1 (ohne Abbildung) zum Bewertungszeitpunkt nach 10 Zyklen die Dehnungen am Probekörper um ~30 %, ein Austausch durch 30 M.-% Flugasche sogar um ~80 % (F1) bzw. ~90 % (F2). Die hohe Wirksamkeit des Metakaolins zeigt sich bereits bei einem 20 %igen Zementaustausch. In diesem Fall wird die Dehnung am Probekörper nach 10 Zyklen um ~90 % reduziert. Während die Mischung mit 30 M.-% F1 den Grenzwert von 0,5 mm/m nach 10 Zyklen knapp überschreitet, weisen die Probekörper mit 30 M.-% F2 bzw. 20 M.-% MK nur sehr geringe Dehnungen auf und bleiben unterhalb des Grenzkriteriums.

Anhand von Abbildung 26 wird auch der Einfluss der verschiedenen Alkaligehalte der Flugaschen deutlich. Die alkaliärmere Flugasche (F2) reduziert, bei etwa gleichen Werten der Aktivitätsindizes (Tabelle A.1-2), die Dehnungen stärker, als die alkalireichere Flugasche (F1). Die Betone wurden über den Bewertungszeitraum hinaus bis zum 25. Zyklus weitergelagert. Es wird deutlich, dass die Flugasche F1 bei weiterer Alkaliaufnahme eine AKR nicht verhindern, aber deutlich abschwächen kann. Die Dehnungen des Betons mit 30 M.-% F1 liegen auch nach 25 Zyklen ~ 50 % niedriger als die des Betons B1 mit reinem Portlandzement. Die „Pufferkapazität“ der Flugasche F2 gegenüber Alkaliangriff von außen hält auch bei einer weiteren Alkalibeaufschlagung an. Die

Dehnung der Probekörper steigt nur leicht an und bewegt sich nach etwa einem Jahr Wechsellagerung im Bereich von $\sim 0,5$ mm/m.

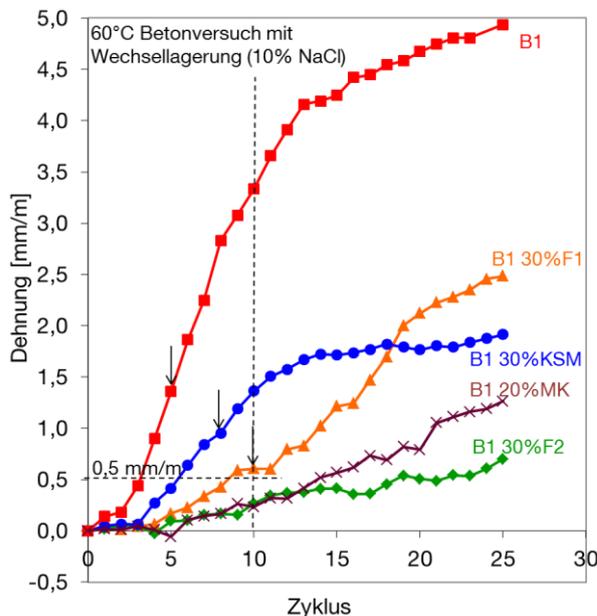


Abbildung 26: Dehnungsverläufe von Betonen mit Grauwacke ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,45$) und verschiedenen Betonzusatzstoffen B1 (Z1: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$, F1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$), F2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$), MK ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,28 \text{ M.-%}$) und KSM ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,21 \text{ M.-%}$) im 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung); Pfeile: beginnende Rissentwicklung

Den Effekt einer reinen Bindemittelverdünnung zeigen die Proben mit Kalksteinmehl (KSM). In Abbildung 26 verringern sich die Dehnungswerte bei der Verwendung von 30 M.-% KSM aufgrund des reduzierten Zementanteils und des dadurch verringerten Ausgangsalkaligehaltes im Bindemittel. Es wird deutlich, dass bei einem Einsatz von Flugasche oder Metakaolin, neben dem Effekt der Bindemittelverdünnung, noch weitere Faktoren eine Rolle spielen. Die alkaliarmer Flugasche F2 und der Metakaolin schwächen die Dehnungen der Betone stärker ab, als das Kalksteinmehl. Flugasche F1, mit einem hohen Alkaligehalt, kann die AKR-verringemde Wirkung gegenüber dem Beton mit KSM allerdings nicht aufrechterhalten. Nach etwa 18 Zyklen überschreitet die Dehnung des Betons mit F1 die Dehnung des kalksteinmehlhaltigen Betons. Dies deutet auf eine Veränderung der Wirkungsweise der alkalireichen Flugasche bei einem fortwährenden Alkalieintrag hin. Mit den hier dargestellten Ergebnissen allein ist diese Fragestellung nicht zu klären. Weiterführende Untersuchungen zur Veränderung der Porosität, der Porenlösung und der C-S-H-Phasen werden in Kapitel 6.2, 6.3 und 6.4 behandelt.

Bei den Ergebnissen der Dehnungsuntersuchungen (Abbildung 25, Abbildung 26) muss beachtet werden, dass es sich bei dieser Prüfung um ein Laborverfahren handelt, bei dem die Betone extremen Einflüssen ausgesetzt sind (Temperaturen von 60°C , NaCl-Konzentrationen von 10 M.-%). Der Grenzwert von $0,5 \text{ mm/m}$ nach 10 Zyklen Wechsellagerung wurde durch den Abgleich von gerissenen mit ungerissenen Praxisbetonen festgelegt. Eine weitere Lagerung bis hin zu 25 Zyklen ist beim 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung nicht vorgesehen. Dennoch ist die Betrachtung längerer Prüfzeiträume in dieser Arbeit sinnvoll, um Unterschiede zwischen verschiedenen Gesteinskörnungen oder Bindemittelzusammensetzungen herauszuarbeiten. Der 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung liefert dabei einen Hinweis auf die Relevanz von NaCl bei einer schädigenden AKR. Verglichen mit dem 60°C Betonversuch über Wasser treten hierbei

hohen Dehnungen am Beton auf (Abbildung 25, links). Im Vergleich zu einer durch Alkalien aus dem Bindemittel gesteuerten AKR ohne den Einfluss von externen Alkalien müssen daher veränderte Mechanismen wirken.

6.1.1.3 Feinbetone mit Borosilicatglas

Ähnliche Ergebnisse werden bei den Feinbetonen mit Borosilicatglas ermittelt. Abbildung 27 zeigt einen Vergleich zwischen verschiedenen Feinbetonrezepturen. Ein Teil der Feinbetone mit Borosilicatglas wurden nach 91 d Lagerung bei 20 °C über Wasser (vgl. Kapitel 4.3) dauerhaft in 20 %ige NaCl-Lösung eingelagert. Der andere Teil der Proben wurde bei 20 °C über Wasser weitergeprüft (Abbildung 27, links). Bei den Feinbetonen wurde eine AKR bedingte Schädigung durch die Resonanzfrequenzmessungen nachgewiesen (vgl. Anhang 4, Tabelle A.4-6). Anhand dieser Messungen kann eine Schädigung der hier untersuchten Feinbetone durch AKR bei Dehnungswerten von unter ~ 2,0 mm/m ausgeschlossen werden.

Im Vergleich mit den Grauwackebetonen B1 GW und B3 GW wird auch bei den Feinbetonen mit Borosilicatglas der Einfluss der unterschiedlichen Zemente deutlich. Der Beton D3 mit alkaliarmem Zement (CEM I, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$) zeigt einen Dehnungsverlauf, der ab dem Vorhandensein externer Alkalien parallel zu dem des Betons D1 verläuft. Bei einer Lagerung über Wasser liegen die Dehnungen von D3 erwartungsgemäß deutlich niedriger, als von D1 (Abbildung 27, links). Es treten hierbei keine Schäden infolge AKR auf. Der Einfluss der Festigkeit wurde an dieser Versuchsreihe nicht untersucht.

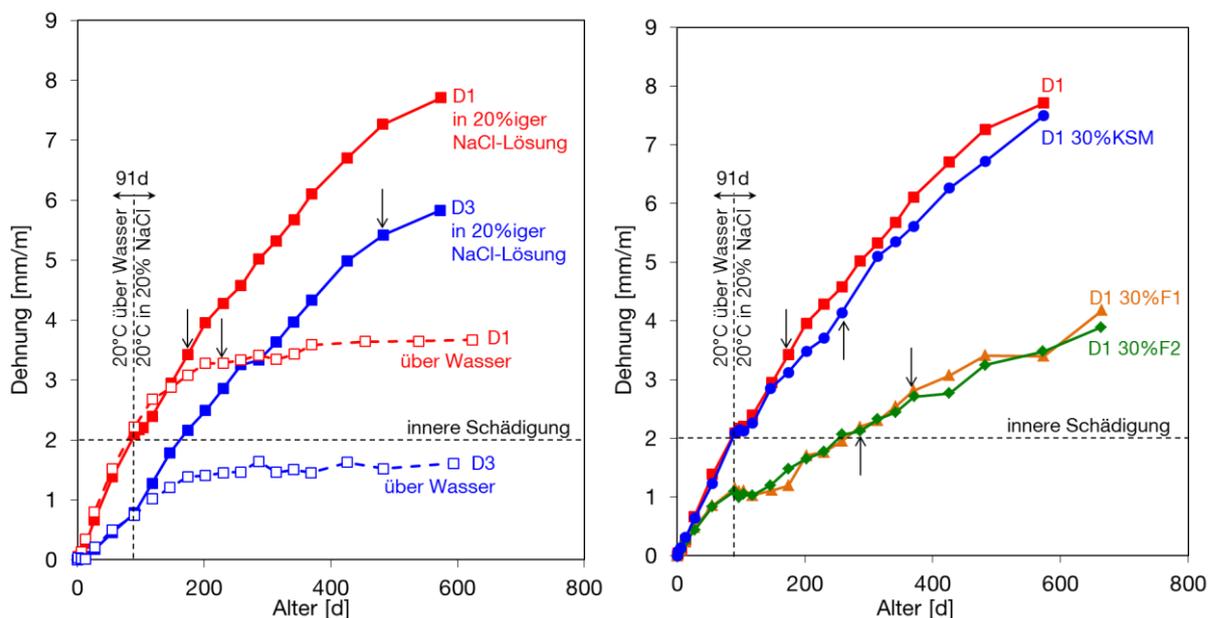


Abbildung 27: Dehnungsverläufe von Feinbetonen mit Borosilicatglas ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,50$): verschiedene Portlandzemente D1 (Z1: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$) und D3 (Z3: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$) und Lagerungsarten (links); verschiedene Betonzusatzstoffe F1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$), F2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$) und KSM ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,21 \text{ M.-%}$) bei einer Lagerung in 20%iger NaCl-Lösung bei 20 °C (rechts); Pfeile: beginnende Rissentwicklung

Bei einem Zementaustausch durch Flugasche oder Kalksteinmehl verändert sich bei den Feinbetonen mit Borosilicatglas die Aussage im Vergleich zu den Grauwackebetonen geringfügig.

Wie in Abbildung 27 (rechts) dargestellt, erfahren die Betone mit reinem Portlandzement Z1 bzw. mit einem Austausch durch 30 M.-% Kalksteinmehl die höchsten Dehnungen. Der Einsatz von Flugasche verringert die Dehnungen deutlich (mehr als 50 % bei 30 M.-% Flugasche). Trotzdem erreichen die Dehnungen Werte über 2,0 mm/m, d.h. eine schädigende AKR findet auch in diesem Fall statt.

Eine direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Dehnungen der Betone mit Grauwacke ist hier nicht möglich. Im Falle eines rein diffusionsgesteuerten Eindringens von Alkalien von außen und Temperaturen von 20 °C, wie sie bei der Lagerung der Feinbetone vorliegen, scheint der Alkaligehalt der Flugasche keine Rolle zu spielen. Auch Kalksteinmehl zeigt hier einen anderen Effekt. Welche veränderten Einflüsse, wie beispielsweise unterschiedliche Hydratationsgrade, eine Rolle spielen, kann anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht endgültig bewertet werden. Metakaolinhaltige Feinbetone mit Borosilicatglas wurden nicht untersucht.

Auch an den Untersuchungen der Feinbetone mit Borosilicatglas wird der AKR-verstärkende Einfluss eines NaCl-Eintrages deutlich. Dem gegenüber steht die reduzierte Schädigung, die durch den Einsatz von Flugasche erzielt werden kann. Welche veränderten Bedingungen im Beton hier zugrunde liegen, wird in den nächsten Kapiteln untersucht.

6.1.1.4 Straßenbetone

In dieser Arbeit wird hauptsächlich auf die Ergebnisse von Untersuchungen an Betonen mit Grauwacke (B) gemäß den Rezepturen aus Tabelle 10 zurückgegriffen, da diese sich in ihrer Zusammensetzung gut vergleichen lassen. Allerdings enthalten diese Betone hohe Zementgehalte. Um einen engeren Bezug zur Praxis zu erhalten, wird kurz auf die Dehnungsuntersuchungen an Straßenbetonrezepturen (S) eingegangen.

Die Abstufung der Dehnungsentwicklungen bei den Straßenbetonen mit Grauwacke verläuft je nach Art und Austauschgrad der Betonzusatzstoffe ähnlich zu den Dehnungen der oben vorgestellten Betone (Kapitel 6.1.1.1 und 6.1.1.2). Ein Zementaustausch durch Flugasche verzögert auch in diesem Fall die Dehnungen an Betonprismen beim 60 °C-Betonversuch mit Wechsellagerung (10 % NaCl). Die Maximaldehnungswerte der Straßenbetonrezepturen mit reinem Portlandzement fallen etwas geringer aus als die der zementreichen Betone (Abbildung 28, links). Dies kann unter anderem auf den veränderten Luftporen- und Bindemittelgehalt sowie den veränderten $w/(z+0,4f)$ -Wert zurückgeführt werden.

Aufgrund der Anrechnung der Flugasche mit dem Anrechnungsfaktor $k = 0,4$ sinkt mit steigendem Zementaustauschgrad der w/b -Wert verglichen mit den zementreichen Betonen ($k = 1$). Dies führt zu einer Aufkonzentration der Porenlösung mit Alkalien. Diese erhöhten Alkalikonzentrationen können einerseits die AKR verstärken, regen andererseits aber auch die puzzolanische Reaktion der Flugaschen an. Die erhöhten Festigkeiten der flugaschehaltigen Straßenbetone gegenüber den zementreichen Betonen bestätigen die Annahme einer Anregung der Flugaschen (vgl. Tabelle A.2-3, Tabelle A.2-4). Infolge dessen bilden sich vermehrt C-S-H-Phasen und dadurch auch ein deutlich dichteres Porensystem. Da, wie bereits angesprochen, auch geringere

Dehnungen an den Straßenbetonen auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass die Anregung der Flugasche und das dadurch verdichtete Gefüge den Einfluss der erhöhten Alkalikonzentration auf die AKR überwiegt.

Als zweite reaktive Gesteinskörnung fand bei den Straßenbetonen ein Splitt aus dem Oberrheingraben (SOR) Verwendung. Wie schon das Ergebnis des Mörtelschnelltests zeigte (SOR: 1,47 mm/m; GW: 2,48 mm/m; vgl. Abbildung 19), weist SOR ein deutlich geringeres Schädigungspotential auf als die Grauwacke. Dies spiegelt sich auch in den Betonversuchen wider (Abbildung 28, rechts). Die Dehnungsentwicklung dieser Versuchsreihe deckt sich grundsätzlich mit den bereits besprochenen Ergebnissen der Betone B GW und S GW (Abbildung 28, links). Allerdings weisen die Dehnungen der Probekörper mit reinem Portlandzement deutlich geringere Werte auf. Bei einem Einsatz der Gesteinskörnung SOR kann in diesen Untersuchungen auch bei hohen Alkaligehalten des Zementes und der Flugasche bei einem Austauschgrad von 30 M.-% nach 10 Zyklen Wechsellagerung eine schädigende AKR vermieden werden.

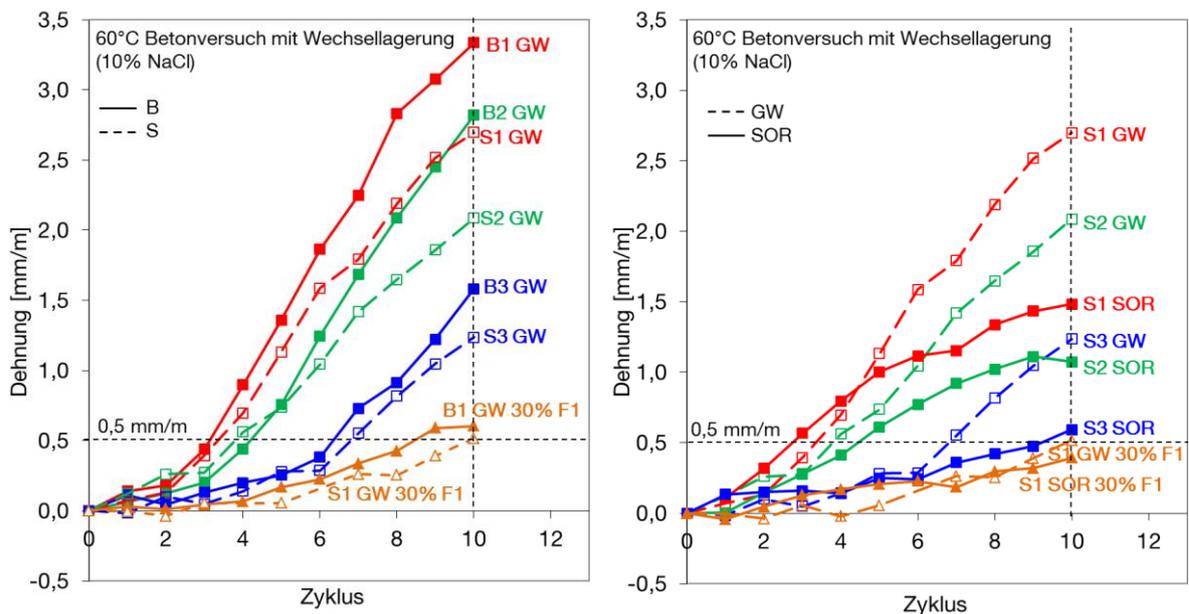


Abbildung 28: Vergleich der Dehnung der zementreichen Betone (B) und der Straßenbetone (S) mit Grauwacke (links); Vergleich der Dehnungen der Straßenbetone mit Grauwacke (GW) und Splitt Oberrhein (SOR) (rechts); 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

Ergänzende Ergebnisse weiterer Bindemittelkombinationen sind im Anhang 4 in Tabelle A.4-3, Tabelle A.4-4 und Tabelle A.4-5 aufgeführt.

6.1.2 Innere Schädigung

Die nach außen messbaren, hohen Dehnungen am Probekörper gehen stets mit einer inneren Schädigung des Betongefüges einher. Um diese inneren Schädigungen der Betone zu beurteilen, wurde parallel zu den Dehnungsmessungen der Verlauf des dynamischen E-Moduls aufgezeichnet. Zusätzlich wurden an einigen ausgewählten Proben lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen kann der AKR-verniedrigende Einfluss der Puzzolane (Flugasche, Metakaolin) optisch beurteilt werden. Es muss allerdings

beachtet werden, dass bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen nur jeweils ein geringer Anteil der Betonprobe begutachtet wurde und nur eine zweidimensionale Betrachtung möglich ist. Die Dünnschliffe weisen Maße von $40 \times 40 \text{ mm}^2$ auf. Dabei wurden ca. 2 cm dicke Scheiben trocken aus den Betonprismen herausgesägt und präpariert. Bei den Feinbetonen mit Borosilicatglas konnte aus dem gesamten Prismenquerschnitt ein Dünnschliff erstellt werden (Abbildung 29, rechts). Bei den Betonen mit Grauwacke wurde darauf geachtet, dass jeweils zwei der salzbeaufschlagten Oberflächen enthalten waren (Abbildung 29, links).

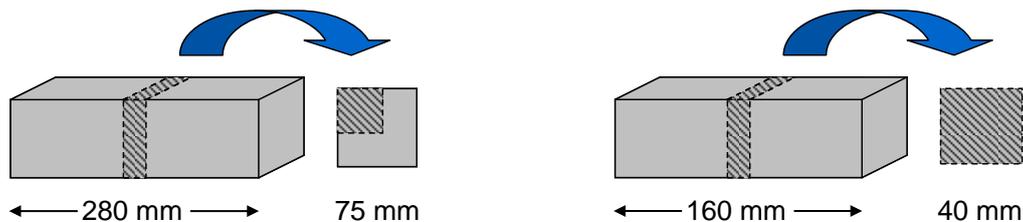


Abbildung 29: Schematische Darstellung der herausgeschnittenen Dünnschliffproben (Dicke: $20 \mu\text{m}$); Betonprisma mit Grauwacke (links), Feinbetonprisma mit Borosilicatglas (rechts)

6.1.2.1 Dynamischer E-Modul

Anhand eines sinkenden E-Moduls am Probekörper kann die fortschreitende Zerrüttung des Betongefüges nachgewiesen werden. Dieser Effekt wird umso deutlicher, je stärker die jeweiligen Betone expandieren. Der Abfall des dynamischen E-Moduls stimmt mit der beginnenden sichtbaren Rissbildung am Probekörper überein (Abbildung 30, Pfeile). Die E-Moduli der Betone B1 und B1 30% KSM sinken schon nach wenigen Zyklen in der Wechsellagerung stark ab, d.h. eine Schädigung findet schon nach kurzer Zeit der NaCl-Beaufschlagung statt. Beton B1 30% F1 zeigt einen langsam sinkenden E-Modulverlauf, der allerdings zum Ende des Messzeitraums die Werte der beiden vorher genannten Betone erreicht. Der metakaolinhaltige Beton weist einen schwachen Abfall auf, während der Beton mit Flugasche F2 keinen deutlichen Abfall im E-Modul zeigt. Diese Messung ergänzt und bestätigt die Aussagen der Dehnungsuntersuchungen aus Kapitel 6.1.1, da bei den Betonen mit Flugasche F2 und Metakaolin auch die geringsten Dehnungen auftreten.

Auch der Abfall der dynamischen E-Moduli der Feinbetone bestätigt die in Kapitel 6.1.1 ermittelten Ergebnisse und getroffenen Schlussfolgerungen. Es ist anzunehmen, dass bei einem deutlichen Abfall der E-Moduli, der mit einer äußerlichen Rissbildung (Abbildung 30, rechts; Pfeile) einhergeht, eine Schädigung des Betongefüges durch AKR vorliegt. Die Feinbetone D1 und D1 30% KSM zeigen bereits nach etwa 2 Monaten einen Abfall des E-Moduls, während die E-Moduli der Betone mit den beiden Flugaschen F1 und F2 erst nach etwa 6 - 7 Monaten absinken (Abbildung 30, rechts). Allerdings weisen im Alter von einem Jahr alle geprüften Probekörper innere Schädigungen auf, was die hohen Dehnungen (vgl. Abbildung 27, rechts) bereits erwarten ließen.

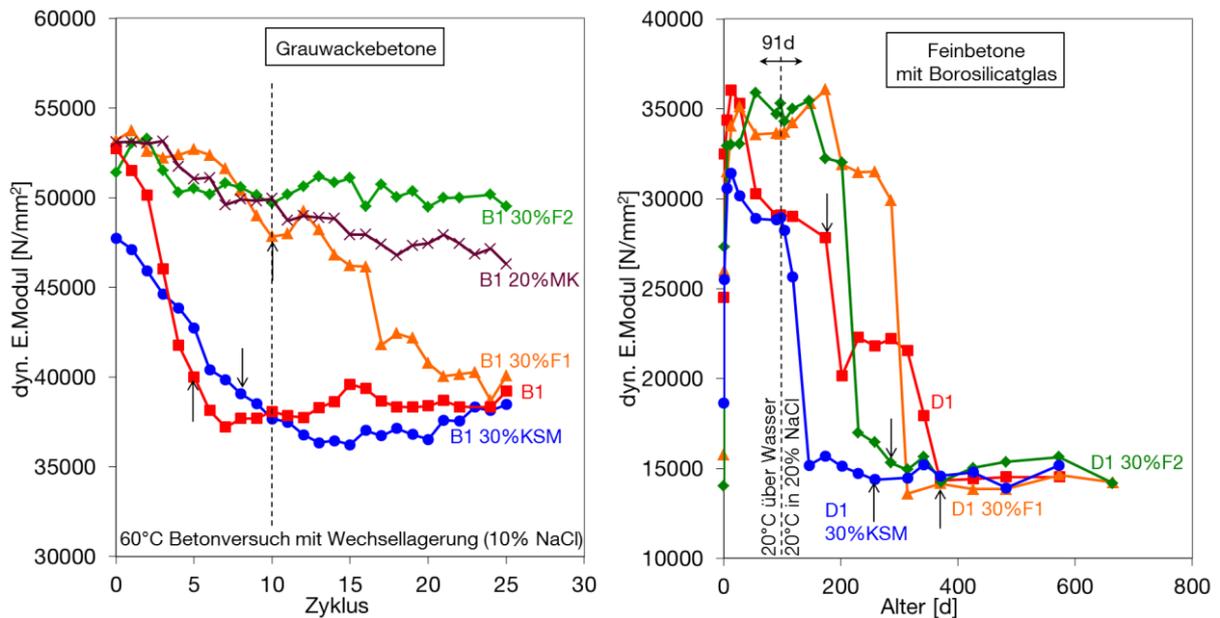


Abbildung 30: Betone mit NaCl-Beaufschlagung und verschiedenen Betonzusatzstoffen B1 bzw. D1 (Z1: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$), F1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$), F2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$), MK ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,28 \text{ M.-%}$) und KSM ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,21 \text{ M.-%}$): E-Modul-Entwicklung von Betonen mit Grauwacke ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,45$) im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (links); E-Modul-Entwicklung der Feinbetone mit Borosilicatglas ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,50$) bei einer Lagerung nach 91 d in 20 °C und 20 % NaCl-Lösung (rechts); Pfeile: beginnende Rissentwicklung

6.1.2.2 Dünnschliffmikroskopie

Anhand der Dünnschliffmikroskopie wird der Einfluss von Lagerungsart und Betonzusammensetzung auf die durch einen nachträglichen Alkalieintrag beanspruchten Betone ersichtlich. Abbildung 31 zeigt einen Vergleich des Schädigungsgrades des Betons B1 mit Grauwacke bei unterschiedlichen Lagerungen. Beton B1, der im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung mit einer 10 %igen NaCl-Lösung beaufschlagt wurde, ist über den gesamten Querschnitt stark gerissen und die Matrix nahezu vollständig zerstört (Abbildung 31, rechts). Die Risse, die entlang von Gesteinskörnern, aber auch durch Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix hindurch verlaufen, sind stark verzweigt und weisen Rissbreiten von etwa 40 - 50 μm auf. Luftporen und Rissflanken sind teilweise mit AK-Gel belegt, teilweise auch vollständig mit Gel gefüllt. Wird der Beton B1 mittels 60 °C Betonversuch ohne Wechsellagerung (über Wasser) geprüft, ist dieser deutlich weniger geschädigt, weist weniger AK-Gel und nur feine Risse mit Rissbreiten von 5 - 10 μm auf (Abbildung 31, links). Dennoch sind Gesteinskörner gerissen. Risse, die von einer fortschreitenden AKR stammen, verlaufen entlang von Schwächezonen im Gesteinskorn. Auch hier kann AK-Gel in Luftporen festgestellt werden, allerdings deutlich weniger, als bei dem Beton, in den NaCl eingedrungen war.

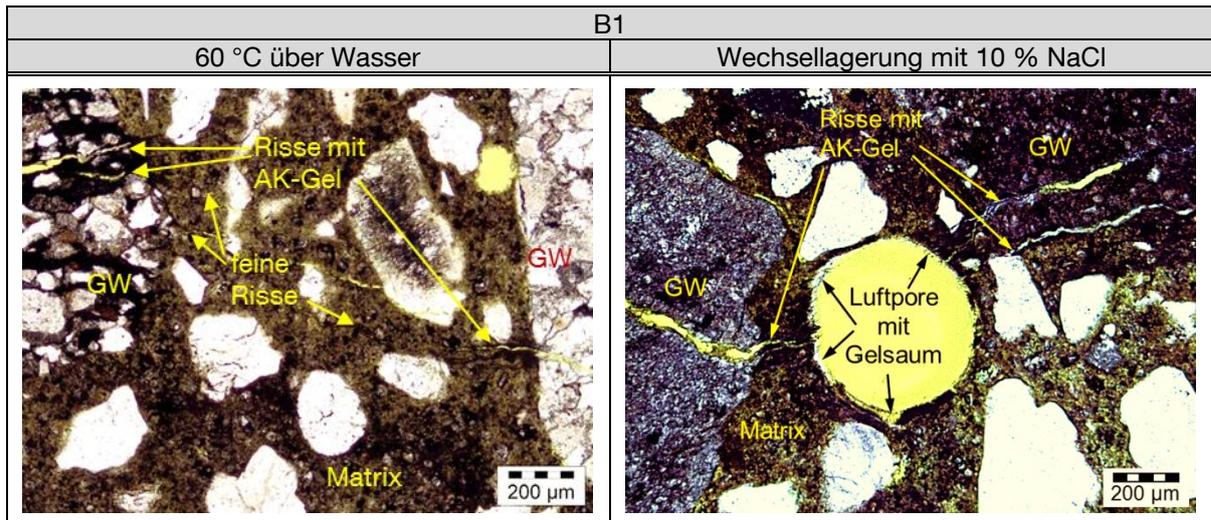


Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Betonen mit Gauwacke B1 bei Lagerung im 60 °C Betonversuch (über Wasser) (links) und im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts); GW = Gauwacke; Lagerungszeit 140 d (\pm 10 Zyklen)

In Abbildung 32 wird der Einfluss der Lagerungsart auf den Beton B3 (NA-Zement) verglichen. Bei einer Lagerung im 60 °C Betonversuch über Wasser zeigen sich keine Schädigungen durch AKR (Abbildung 32, links), während nach derselben Lagerungszeit im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) die Matrix über den gesamten Querschnitt stark gerissen ist und nur wenige intakte Bereiche erkennbar sind (Abbildung 32, rechts). Die Risse weisen eine Breite von 10 - 40 μ m auf. Auch hier finden sich Rissverläufe entlang von Gesteinskörnungen und durch sie hindurch. AK-Gel lässt sich an einigen Rissflanken und Porensäumen ausmachen.

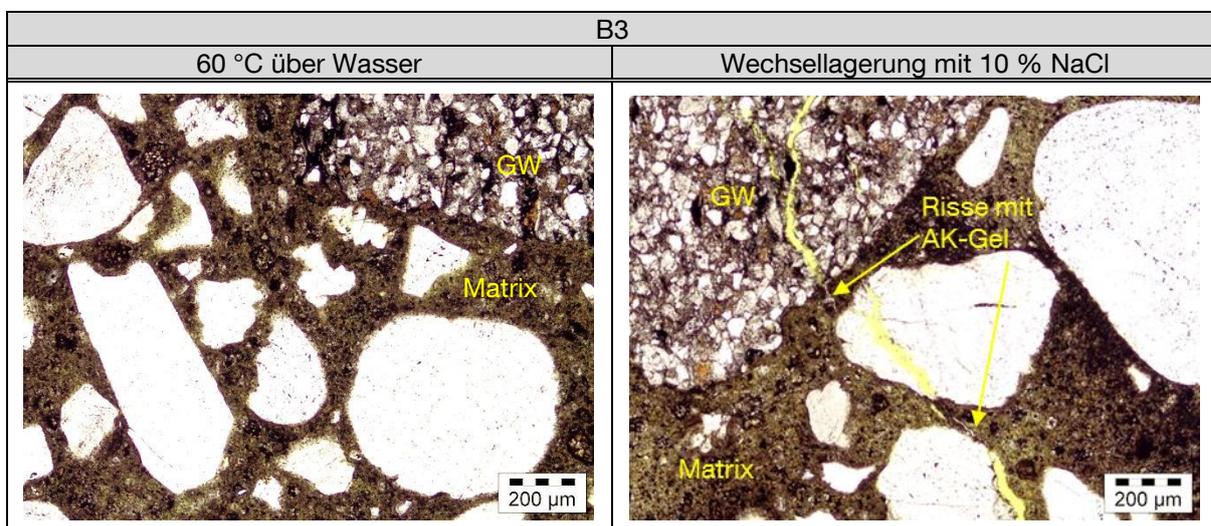


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Betonen mit Gauwacke B3 (NA-Zement) bei Lagerung im 60 °C Betonversuch (über Wasser) (links) und im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts); GW = Gauwacke; Lagerungszeit 140 d (\pm 10 Zyklen)

Werden bei der Rezeptur B1 20 M.-% Zement durch Flugasche, in diesem Fall F1 (hoher Alkaligehalt), ausgetauscht, lassen sich in der Matrix Risse mit Rissbreiten von bis zu 20 μ m feststellen (Abbildung 33, links). Diese Rissbreiten werden vor allem im oberflächennahen Bereich gemessen. Die Risse sind teilweise mit AK-Gel gefüllt. In der Mitte des Dünnschliffs treten weniger

breite Risse auf. Über die gesamte Dünnschlifffläche sind die Anzeichen einer schädigenden AKR sichtbar. Die Schädigungserscheinungen treten aber hier weniger stark auf, als bei den vorherigen Betonen ohne Flugasche (Abbildung 31 und Abbildung 32, rechts). Es konnten an der Probe mit 20 M.-% Flugasche F1 aber auch Bereiche gefunden werden, die eine völlig intakte Matrix aufweisen.

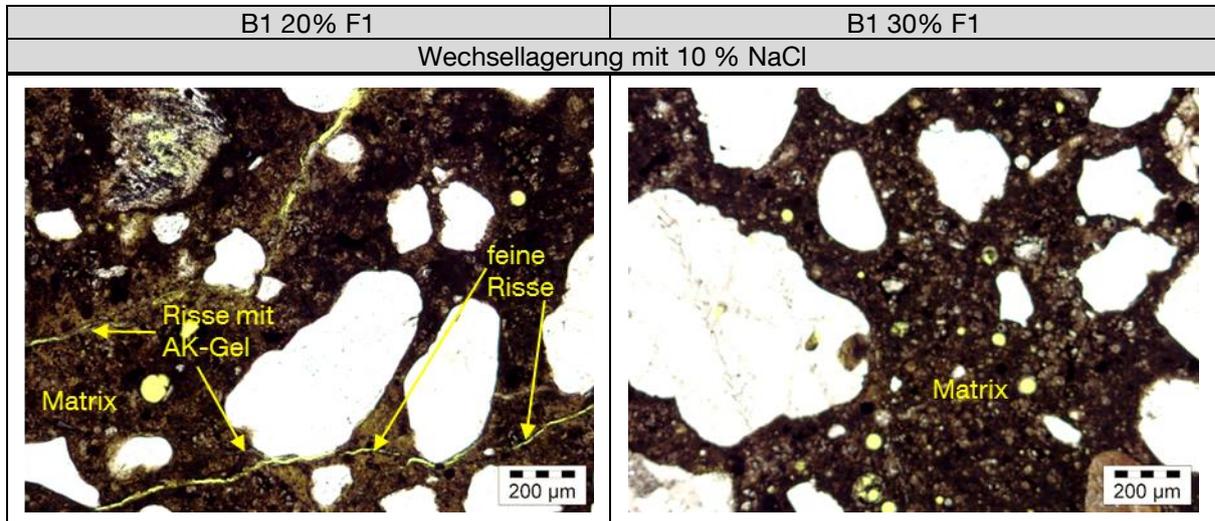


Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Betone mit Grauwacke B1 mit 20 M.-% (links) und 30 M.-% Flugasche F1 (rechts) nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

Ein Austausch von Zement durch 30 M.-% Flugasche verringert den Schädigungsgrad nach 10 Zyklen Wechsellagerung weiter (Abbildung 33, rechts). Es sind aber auch hier sehr feine Risse in der Matrix festzustellen, allerdings deutlich weniger, als in den bereits beschriebenen Proben. Die Risse verlaufen durch Gesteinskörner und Matrix zur Oberfläche hin. An Rissflanken oder in Luftporen kann auch nach 10 Zyklen Wechsellagerung kein AK-Gel festgestellt werden. Die Mikroskopie bestätigt somit die in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2.1 beschriebenen Ergebnisse aus Dehnungs- und E-Modulmessungen.

Eine weitere Verringerung der Schädigung infolge AKR wird durch die alkaliärmere Flugasche F2 erreicht (ohne Abbildung). Hier können nur noch wenige, sehr feine Risse in der Matrix nachgewiesen werden. Die zusammenfassende Auswertung der Dünnschliffmikroskopie ist in Anhang 5 (Tabelle A.5-1) aufgeführt.

Auch an den Feinbetonen mit Borosilicatglas werden bei der Dünnschliffmikroskopie unabhängig von der Lagerungsart hohe Schädigungsgrade infolge AKR sichtbar (Abbildung 34). Ausgehend von den Borosilicatpartikeln durchdringen und zerstören Risse die Matrix. Die Rissflanken sind mit AK-Gel belegt. Wird der Feinbeton D1 in NaCl-Lösung gelagert, weist ein Großteil der Rissflanken einen AK-Gelsaum auf und Luftporen sind mit Gel gefüllt. In Abbildung 34 (rechts) durchdringt ein Riss, ausgehend von einem Borosilicat Korn, die Matrix und verläuft in eine Luftpore. Ein ähnliches Schadensbild zeigt auch der Feinbeton D1 nach einer Lagerung bei 20 °C über Wasser (Abbildung 34, links). In diesem Fall werden aber keine hohen Gelmengen in Rissen oder Luftporen festgestellt. Auch der Feinbeton D3, in dem ein NA-Zement zum Einsatz kam, weist bei einer

Lagerung in NaCl-Lösung, verglichen mit dem Feinbeton D1, ein ähnliches Schadensbild auf (ohne Abbildung).

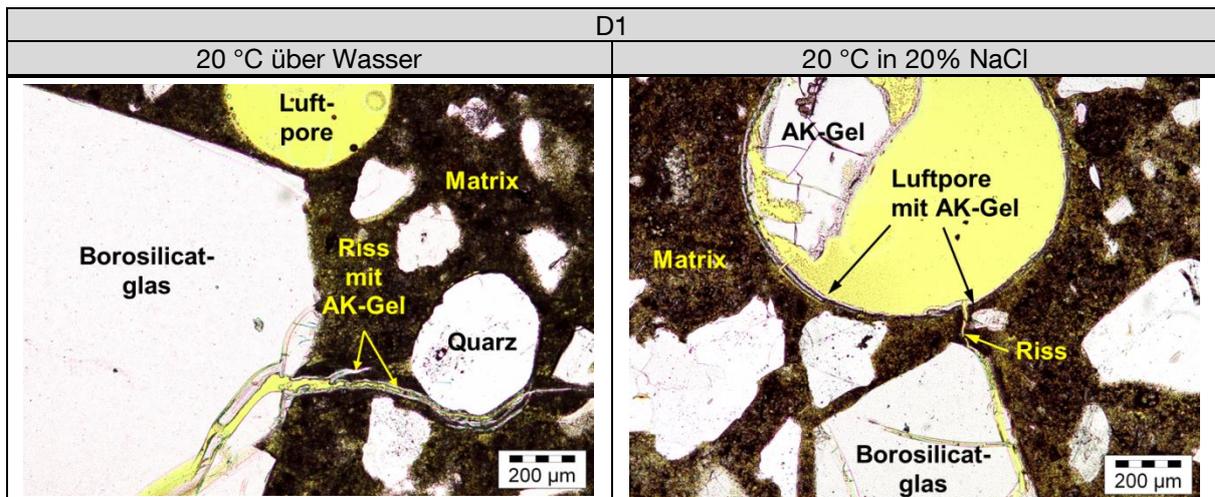


Abbildung 34: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Feinbetons mit Borosilicatglas D1: Lagerung bei 20 °C über Wasser (links), Lagerung nach 91 d in 20 °C und 20 %iger NaCl-Lösung (rechts); Alter: 1 Jahr

Eine Zugabe von Flugasche reduziert auch bei den Feinbetonen mit Borosilicatglas den Schädigungsgrad deutlich. Dennoch treten weiterhin Risse auf, die von einer ablaufenden AKR stammen. Auch bei einem Austausch von 30 M.-% Zement durch Flugasche sind immer noch Risse in der Matrix festzustellen, allerdings verlaufen diese meist im oberflächennahen Bereich. Auch Gelfüllungen in Rissen und Luftporen lassen sich bei diesem Beton noch nachweisen (ohne Abbildung), wenn auch nicht mehr in hohem Maße. Gerade bei den flugaschehaltigen Betonen zeigen sich Unterschiede zwischen einem oberflächennahen Bereich (NaCl vorhanden) und dem Probeninneren (kein NaCl vorhanden). Im Inneren der Probe treten zwar immer noch Luftporen mit Gelsaum auf, aber wesentlich seltener, als in den äußeren Zonen. Risse finden sich im inneren Bereich keine. Die Matrix hier ist intakt.

An den Dünnschliffen der Betone und Feinbetone wurden die Gele mittels REM/EDX analysiert, um den Einfluss von außen eindringender Alkalien auf die AK-Gelzusammensetzung zu untersuchen. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen folgen in Kapitel 6.5.

6.1.3 Zusammenfassung zum Schädigungsverhalten von Betonen

Betone mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung, die einer Tausalzbeaufschlagung unterzogen wurden, zeigen signifikant erhöhte Dehnungen und Schädigungen gegenüber Betonen gleicher Rezeptur, die keinem Einfluss von Salz ausgesetzt waren. Das bestätigen auch die Ergebnisse anderer Autoren [ChaS87, SieE06, StaJ06-1]. Es stellt sich die Frage, welche Effekte den AKR-Schaden infolge eines Alkalieintrages verstärken, da auch Gesteinskörnungen reagieren, die unter Bedingungen ohne NaCl-Eintrag unbedenklich sind. Welche Maßnahmen können in diesem Zusammenhang getroffen werden, um eine schädigende AKR zu vermeiden?

Der Einsatz von NA-Zement ist bei einem zusätzlichen Alkali-Eintrag nicht immer ausreichend. Es ist anzunehmen, dass der ursprünglich geringe Alkaligehalt des Zementes durch die hohen

Mengen an eindringendem NaCl relativiert wird. Wie sich das eingetragene NaCl auf die AKR auswirkt, d.h. welche Mechanismen wirken, ist bisher nicht vollständig geklärt.

Ein Zementaustausch durch puzzolanische Betonzusatzstoffe verringert die Dehnungen und damit die Schäden am Betonprobekörper unter NaCl-Einfluss deutlich. Dennoch kann die Wirksamkeit gegenüber schädigender AKR bei nicht ausreichender Dosierung der Zusatzstoffe nicht dauerhaft aufrechterhalten werden. Welche Mechanismen dabei zu Grunde liegen, ist ebenfalls Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Im Vergleich zu den Betonen mit höherem Zementgehalt weisen die praxisnahen Straßenbetone bei einem nachträglichen Alkalieintrag verringerte Dehnungen auf. Dabei ist der mit steigendem Zementaustausch sinkende w/b-Wert aufgrund der Anrechnung der Flugasche mit $k = 0,4$ positiv zu bewerten. Die Anregung der puzzolanischen Reaktion der Flugasche und die damit einhergehende Verdichtung des Betongefüges spielt gegenüber der höheren Alkalikonzentration der Porenlösung die maßgebende Rolle.

Grundsätzlich kann die Dauerhaftigkeit AKR-gefährdeter Betone durch die Wahl einer geeigneten Bindemittelzusammensetzung auch mit reaktiver Gesteinskörnung gewährleistet werden. Welche Faktoren, beispielsweise die Veränderung der Porosität, des Phasenbestands oder der Porenlösung, hierbei ausschlaggebend sind, wird aber allein anhand der Betonversuche nicht deutlich.

6.2 Physikalische Aspekte

6.2.1 Porengrößenverteilung

Sowohl bei der AKR als auch bei einem Tausalzeintrag in Beton spielen Transportvorgänge eine bedeutende Rolle. Je dichter das Betongefüge sich ausbildet, desto langsamer finden ein Eindringen schädlicher Ionen von außen und ein Transport innerhalb des Betons statt. Maßgebend ist das Porensystem zum Zeitpunkt des NaCl-Eintrags. Aus diesem Grund wurden die Betone, vor der Beaufschlagung mit NaCl, im Alter von 91 d mittels Quecksilberdruckporosimetrie untersucht.

Bei Messungen mit dem Quecksilberdruckporosimeter ist zu beachten, dass isolierte Poren nicht erfasst und unregelmäßig geformte Poren durch den sogenannten „Flaschenhalseffekt“ kleineren Porenradien zugeordnet werden können. Darüber hinaus beeinflusst bei Beton, im Gegensatz zu Zementstein, die Porosität der Gesteinskörnung und die erhöhte Porosität in der Kontaktzone Matrix/Gestein das Ergebnis der Messung. Auch das Verhältnis zwischen dem Anteil der Gesteinskörnung und dem des Bindemittels in der jeweiligen Probe bestimmt das Ergebnis. Dieses ist bei Betonproben schwer zu ermitteln, da die Messungen an Betonbruchstücken durchgeführt wurden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurden Doppelbestimmungen durchgeführt und bei der Auswahl der Bruchstücke darauf geachtet, dass nur wenig Grobkorn enthalten war (vgl. Kapitel 5.5.3).

Infolge eines massebezogenen Austauschs von Zement durch Betonzusatzstoffe sinken der Volumenanteil des Wassers im Beton und damit auch die Gesamtporosität. Ursächlich sind hierfür unterschiedliche Dichten von Portlandzement, Flugasche oder Metakaolin. Ein Beton mit reinem Portlandzement bildet wegen seines hohen Zementgehaltes auch große Mengen an Hydratationsprodukten, die die Porenräume ausfüllen können. Dies verursacht ebenfalls eine abnehmende Gesamtporosität im reinen Zementstein. Nach Hårdtl [Här95] nehmen die Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion (C-S-H-Phasen) keinen größeren Porenraum ein als die unreaktierten Ausgangsstoffe (Puzzolan und $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Aufgrund der oben beschriebenen Gründe und dem geringeren durchschnittlichen Hydratationsgrad der Zusatzstoffe liegt im Zementstein mit Zementaustausch durch Flugasche oder Metakaolin bei gleicher Wasserdosierung daher eine höhere Gesamtporosität vor.

Mittels Quecksilberdruckporosimetrie können Porenradien bis zu einer Untergrenze von 1,8 nm erfasst werden. Dieser Porenbereich wird im Weiteren als Gesamtporosität aus der Quecksilberdruckporosimetrie bezeichnet. Im Zementstein des Betons können aber auch Porenradien $< 1,8$ nm vorliegen. Der Anteil dieser Poren kann mittels Wasseraufnahme unter Druck bestimmt werden. Anhand der Ergebnisse aus Quecksilberdruckporosimetrie und Wasseraufnahme lässt sich die Gesamtporosität eines Zementsteins vollständig erfassen [Här95, WieU05].

An den Betonen mit Grauwacke, Diabas und Kalkstein sowie den Feinbetonen mit Borosilicatglas, wurde ausschließlich die Gesamtporosität aus der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Grundsätzlich wird im Beton und Feinbeton eine geringere Gesamtporosität ermittelt als an Mörteln oder reinem Zementstein. Die Gesamtporosität der einzelnen Betone und Feinbetone weichen nur wenig voneinander ab (Betone mit Grauwacke, Diabas und Kalkstein: 7 - 12 Vol.-%, Feinbetone mit Borosilicatglas: 11 - 14 Vol.-%). Ein Trend zu einer höheren Gesamtporosität durch Zementaustausch ist dabei nicht zu erkennen (vgl. Anhang 6, Tabelle A.6-1 - Tabelle A.6-3). Auf Grund des geringeren Leimgehaltes in Mörteln oder Betonen treten die Auswirkungen des Zementaustausches nur in reduziertem Maße auf. Unter Beachtung der oben genannten Einflussgrößen bei der Auswertung, ist die Quecksilberdruckporosimetrie für einen Vergleich der Porengrößenverteilung von Betonen unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung dennoch gut geeignet.

Maßgebend für den Transport von gelösten Ionen in der Betonmatrix ist vor allem der Kapillarporenraum. Dabei ist der Porenradius ein entscheidender Faktor. Mit sinkendem Porenradius steigt die kapillare Saugkraft an. Gleichzeitig erhöhen sich Interaktionen der Ionen mit der Porenwand, wodurch der kapillare Transport gebremst wird. In der Literatur werden unterschiedliche Grenzen für transportrelevante Poren beschrieben. Nach Locher [Loc00] werden Porengrößen zwischen 10 - 500 nm als „Kapillarporen“ klassifiziert. Setzer [Set87] dagegen schreibt Poren mit Radien von 200 nm - 50 μm den wesentlichen Anteil an kapillarem Wassertransport zu. Poren mit Radien von 50 - 200 nm tragen laut Setzer jedoch auch begrenzt

zum Kapillartransport von Wasser bei. Hårdtl [Här95] legt in seinen Untersuchungen den Übergang zwischen Gel- und Kapillarporenbereich bei einem Porenradius von 5 - 30 nm fest. Diesen Porenradienbereich berücksichtigt auch Wiens [WieU05] in seinen Untersuchungen an flugaschehaltigen Zementsteinen und Mörteln. Darüber hinaus betrachtet Wiens die Porositätsanteile weiterer, sogenannter „untere Übergangsradien zwischen Gel- und Kapillarporenraum“ von 0,25; 1,8 und 10 nm. Auch diese Grenzzadien lassen gemäß Wiens vergleichbare Aussagen der Porositätsuntersuchungen zu.

In Anlehnung an Locher [Loc00] und Wiens [WieU05] wird als Beurteilungsgrundlage ein Porenradius von 10 nm als unterer Grenzzadius für den Kapillartransport festgelegt (Abbildung 35 und Abbildung 36). Werden als untere Grenzzadien Porengrößen von 5 nm, 20 nm oder 30 nm betrachtet, ergeben sich tendenziell gleichartige Aussagen. Es wird die Annahme getroffen, dass die kapillare Aufnahme externer Alkalien durch eine Verringerung des Anteils an Poren > 10 nm deutlich reduziert wird.

In Abbildung 35 (links) ist die Wirkung verschiedener Bindemittelvariationen der B1-Rezepturen mit Grauwacke auf die Porengrößenverteilung dargestellt. Verglichen mit einem Beton mit reinem Portlandzement oder Beton mit 20 M.-% Kalksteinmehl wird die Porengrößenverteilung bei einem Zementaustausch durch Flugasche oder Metakaolin deutlich hin zu den feineren Gelporen verschoben, d.h. der Kapillarporenraum wird signifikant verringert.

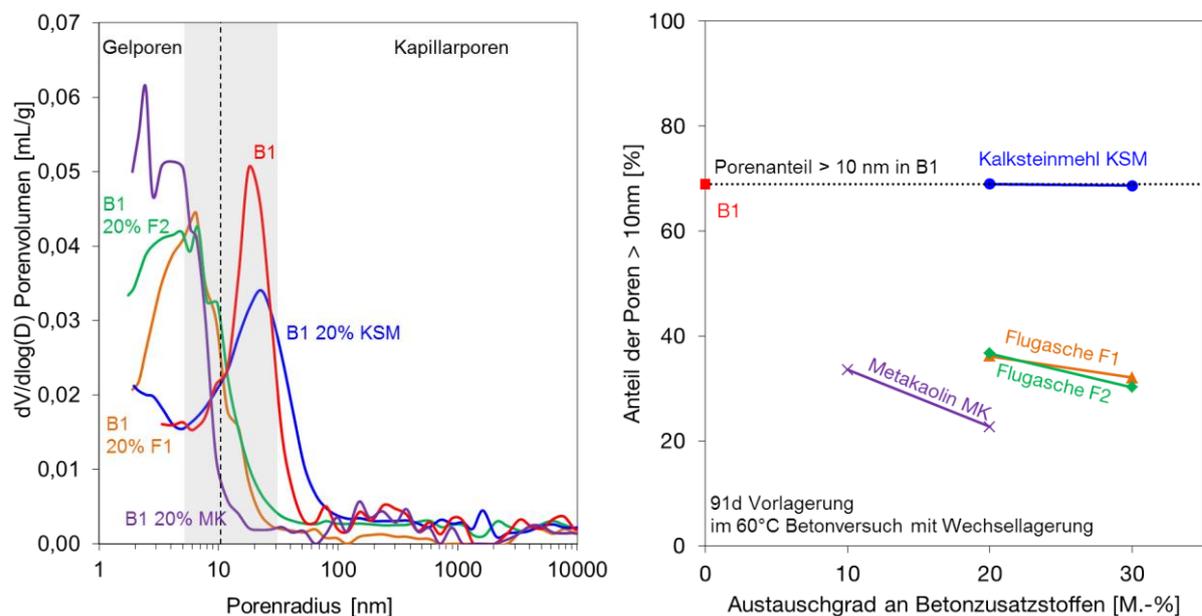


Abbildung 35: Einfluss der Bindemittelzusammensetzung auf die Porengrößenverteilung im Beton nach 91 d Vorlagerung im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (links) und den Porenanteil > 10 nm (rechts); Grauwacke, $b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,45$; grau unterlegter Bereich: Übergangsbereich zwischen Gel- und Kapillarporen (5 - 30 nm)

Vereinfacht ist in Abbildung 35 (rechts) der Einfluss unterschiedlicher Austauschraten von Zement durch die verschiedenen Betonzusatzstoffe auf den Porenanteil > 10 nm (transportrelevanter Porenraum) dargestellt. Ein höherer Zementaustauschgrad durch Flugasche oder Metakaolin reduziert die Kapillarporosität dabei zunehmend. Die gestrichelte Linie bei ~ 70 % Porenanteil

> 10 nm kennzeichnet den Kapillarporenanteil des Betons B1 mit Grauwacke ohne Zementaustausch durch Betonzusatzstoffe. Anhand der gewählten Darstellung wird der Einfluss des jeweiligen Zusatzstoffes auf die Kapillarporosität des Vergleichsbetons B1 ersichtlich. Ein gravierender Unterschied in der Kapillarporosität zwischen den Betonen mit Flugasche F1 oder F2 im Bindemittel lässt sich bei den Betonen mit Grauwacke nicht feststellen. Bei den metakaolinhaltigen Betonproben erfolgt eine weitere Verdichtung des Gefüges. Die Kapillarporosität der Feinbetone mit Borosilicatglas wird ebenfalls mit zunehmendem Flugaschegehalt verringert (Tabelle A.6-3).

Abbildung 35 zeigt ebenfalls, dass die Porenverfeinerung bei den Betonen mit Grauwacke im transportrelevanten Bereich nahezu unabhängig von der verwendeten Flugasche ist. Tendenziell weist die Flugasche F2 (alkaliärmer) einen höheren Anteil an Poren < 5 nm (Gelporen) auf, der sich aber auf den Kapillartransport nicht auswirken sollte. Bei den Feinbetonen mit Borosilicatglas (Tabelle A.6-3) findet tendenziell eine weitere Verringerung des Kapillarporenraums durch den Einsatz der Flugasche F2 statt.

Der Anteil an Poren > 10 nm liegt bei einem Einsatz von Kalksteinmehl in etwa im Bereich des Referenzbetons B1. Dies ist nicht bei allen kalksteinmehlhaltigen Rezepturen festzustellen. In einigen Fällen wird der Porenraum im Vergleich zur Mischung mit reinem Portlandzement hin zu etwas feineren Porenradien verschoben. Grundsätzlich aber verursacht Metakaolin als Zusatzstoff im Beton die größte Verminderung des Kapillarporenanteils und reduziert dadurch den Kapillartransport am deutlichsten.

Die Porositätsuntersuchungen bestätigen frühere Ergebnisse anderer Autoren [Här95, Kha96, WieU05] an flugasche- und metakaolinhaltigen Betonen. Ursächlich für die Abnahme des Kapillarporenraums ist vor allem die puzzolanische Reaktion. Die Reaktionsprodukte der puzzolanischen Reaktion wachsen bevorzugt im transportrelevanten Kapillarporenraum, verringern den Porenradius und unterbrechen das Kapillarporensystem. Marsh et al. [MarB85] und Wiens [WieU05] bezeichnen diesen Effekt als „(geometric) pore blocking effect“. Daneben wird durch die puzzolanische Reaktion auch die poröse Übergangszone zwischen Matrix und Gesteinskorn verdichtet [Asb02, XuA93]. Füllereffekte [Syb93, Wil96] und die Wirkung als Keimbildner [Hüt00, Lut08, Wes91] spielen hierbei ebenfalls eine Rolle. In der gesamten Betonmatrix wird dadurch der Transport von Ionen verlangsamt, d.h. auch NaCl dringt langsamer in den Beton vor.

Der Eintrag von NaCl selbst kann die Porengrößenverteilung verschiedener Betone verändern (Abbildung 36, gestrichelte Linien). Dringt NaCl in das Gefüge ein, verändert sich die Kapillarporosität des Referenzbetons B1 kaum. Auch bei den Betonen mit 30 M.-% Flugasche F1 und F2 ändert sich wenig (Abbildung 36, links). Tendenziell verschiebt sich bei den flugaschhaltigen Betonen die Porengrößenverteilung jedoch hin zu kleineren Porenradien. Diese Verschiebung tritt beim Beton mit 20 M.-% Metakaolin deutlich ausgeprägter auf (Abbildung 36, rechts). Es ist anzunehmen, dass die puzzolanische Reaktion durch den NaCl-Eintrag und die

Temperatur von 60 °C während der 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung angeregt wird. Durch die puzzolanische Reaktion bilden sich weitere Reaktionsprodukte, die die Kapillarporosität verringern. Aufgrund seiner geringen Korngröße reagiert Metakaolin dabei schneller als die Flugaschen [Kön01]. Der Eintrag von NaCl wird dadurch zunehmend verlangsamt. Der Beton mit 30 M.-% Kalksteinmehl zeigt dagegen eine Verschiebung zu größeren Porenradien (Abbildung 36, rechts). Das bedeutet, dass der transportrelevante Porenanteil durch NaCl-Eintrag in diesem Fall sogar ansteigt.

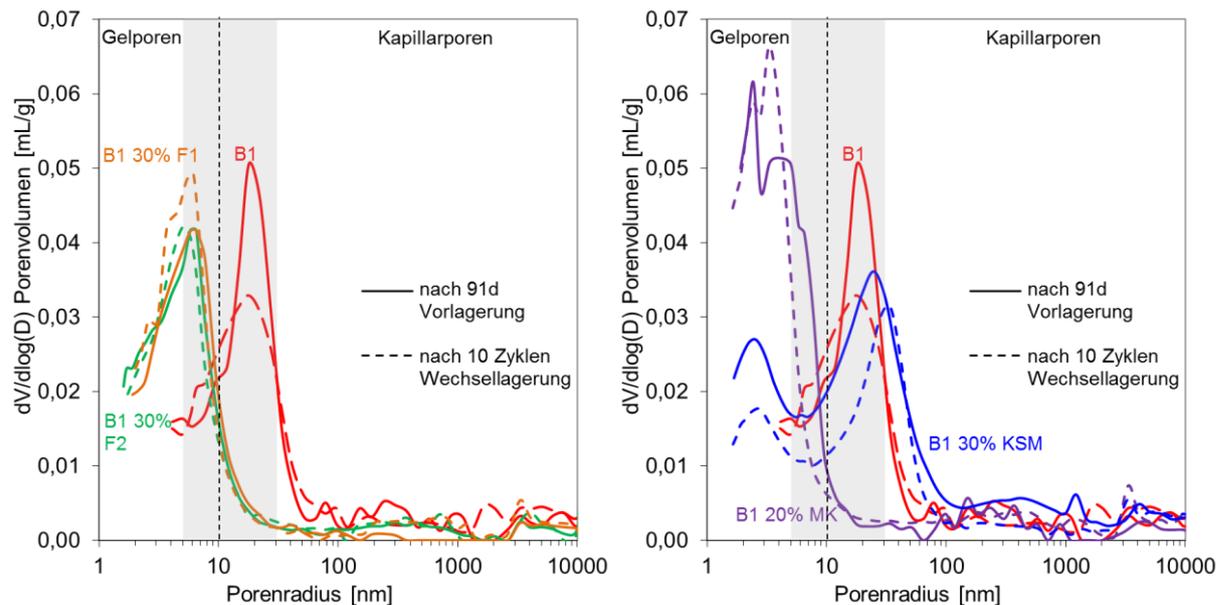


Abbildung 36: Einfluss der 60 °C-Wechsellagerung mit 10 %iger NaCl-Lösung auf die Porengrößenverteilung im Beton mit Grauwacke und reinem Portlandzement, Flugasche F1 und F2 (links) sowie reinem Portlandzement, Metakaolin MK und Kalksteinmehl KSM; grau unterlegter Bereich: Übergangsbereich zwischen Gel- und Kapillarporen (5 - 30 nm)

Durch die Beaufschlagung von Beton mit Chloriden kommt es zu einer Auslaugung des Portlandit und damit zu einer Vergrößerung des Porenraums [Efe80, Hof84]. Portlandit lagert sich bei der Hydratation bevorzugt in der Kontaktzone Gesteinskorn/Zementsteinmatrix an [Kha96]. Daher sollte sich ein Eintrag von Chlorid besonders auf die Vergrößerung des Porenraums im Bereich der Gesteinskörnung auswirken. Liegen puzzolanische Betonzusatzstoffe in der Betonmischung vor, reagieren diese mit Portlandit zu C-S-H-Phasen. Die Übergangszone zwischen Gesteinskörnung und Zementsteinmatrix wird dadurch verdichtet und der Portlanditgehalt verringert. Eine Vergrößerung des Porenraums durch die Auslaugung von Portlandit findet daher bei diesen Betonen in geringerem Maße statt.

Wird als unterer Grenzradius der Porenradius > 10 nm betrachtet (ohne Abbildung), liegen die transportrelevanten Porenanteile aller Betone mit puzzolanischen Zusatzstoffen nach 10 Zyklen Salzbeaufschlagung weiterhin unter 40 Vol-% der Gesamtporosität. Im Referenzbeton B1 oder im Beton mit Kalksteinmehl liegt der Porenanteil > 10 nm bei einem Wert von etwa 70 Vol-% der Gesamtporosität, d.h. diese Betone enthalten auch nach 10 Zyklen Salzbeaufschlagung, verglichen mit den flugasche- und metakaolinhaltigen Betonen, etwa 75 % mehr an

transportrelevanten Poren. Der Eintrag von NaCl wird somit in den flugasche- und vor allem metakaolinhaltigen Betonen deutlich reduziert.

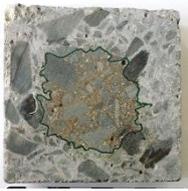
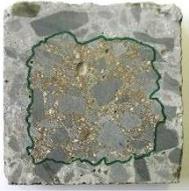
6.2.2 Eindringen von NaCl ins Gefüge

Wird die Kapillarporosität verringert, dringt NaCl langsamer ins Gefüge der Betone ein. Die NaCl-Eindringfront schreitet in Betonen mit Flugasche oder Metakaolin weniger weit voran, als in Betonen mit reinem Portlandzement oder Kalksteinmehl (Tabelle 16). Von einem NaCl-Eintrag sollte daher bei den Betonen mit reinem Portlandzement oder Kalksteinmehl ein größerer Anteil der reaktiven Gesteinskörnung betroffen sein, als bei den Betonen mit Flugasche oder Metakaolin.

Um den Fortschritt und die Lage der Eindringfront des NaCl im Probekörper zu dokumentieren, wurden Betonprismen trocken aufgeschnitten und die Schnittflächen mit Silbernitrat (AgNO_3) besprüht. Trifft Silbernitrat auf Chlorid, wandelt es sich zu weißem Silberchlorid (AgCl_2) um. An Bereichen im Beton, in die noch kein Chlorid eingedrungen ist, tritt eine Dunkelverfärbung auf. Strenggenommen kann mit dieser Methode nur die Eindringtiefe von Chlorid sichtbar gemacht werden. Dieses Verfahren wurde bereits von Sievering [SieC12] angewandt, um die Eindringtiefe von NaCl bei einem externen Alkalieintrag in Beton nachzuweisen. Dabei wurde eine ausreichende Genauigkeit bei der Abschätzung des NaCl-Fortschritts in den Probekörper bescheinigt.

Nach 10 Zyklen Wechsellagerung im 60 °C Betonversuch (10%ige NaCl-Lösung) sind die Betone mit reinem Portlandzement vollständig von Chlorid durchdrungen, d.h. es findet keine Dunkelverfärbung über den Querschnitt mehr statt (Tabelle 16). In früheren Untersuchungen wurde gezeigt [HilH12, Vol91], dass die Natriumfront in der Regel hinter der Chloridfront herläuft. Eigene, stichprobenartige Bohrmehluntersuchungen an den Grauwackebetonen zeigen ebenfalls einen Verlauf der Natriumfront hinter der Chloridfront (ohne Abbildung). Darüber hinaus stellt sich, je nach Dichtigkeit des Betongefüges, über den Querschnitt ein Konzentrationsgradient des Natrium- und Chloridgehalts ein. Die Ionengehalte nehmen demzufolge von der Oberfläche des Probekörpers hin zur Probekörpermitte kontinuierlich ab, solange keine vollständige Durchdringung des Probekörpers stattgefunden hat. Somit sind die Gesteinskörner im Randbereich höheren Gehalten an Natrium- und Chloridionen ausgesetzt, als Gesteinskörner im Betoninneren.

Tabelle 16: Verlauf der Chlorideindringfront mit zunehmender Zyklenzahl beim 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) an Betonen mit Grauwacke: Anteil des von NaCl infiltrierte Probekörperquerschnitts (in %) verglichen mit der Dehnung am Probekörper (mm/m); Nachweis mit AgNO₃

	5 Zyklen	10 Zyklen	15 Zyklen	20 Zyklen	25 Zyklen
B1			--	--	--
	~80 %	100 %	100 %	100 %	100 %
	1,36 mm/m	3,34 mm/m	4,25 mm/m	4,67 mm/m	4,94 mm/m
B1 20% F2					--
	~60 %	~75 %	~95 %	100 %	100 %
	0,16 mm/m	0,97 mm/m	2,20 mm/m	3,12 mm/m	4,10 mm/m
B1 30% F2					
	~55 %	~70 %	~85 %	~95 %	~98 %
	0,10 mm/m	0,27 mm/m	0,41 mm/m	0,51 mm/m	0,70 mm/m

An den Grauwackebetonen B1 und B3 konnte anhand von Bohrmehluntersuchungen nachgewiesen werden, dass sich nach 10 Zyklen Wechsellagerung im 60 °C Betonversuch konstante Natrium- und Chloridgehalte über den Probekörperquerschnitt einstellen (ohne Abbildung), d.h. eine vollständige Durchdringung des Probekörpers mit NaCl bereits erreicht wurde. Nach dieser Lagerungsdauer ist an den geschnittenen Probenquerschnitten keine Dunkelfärbung mehr erkennbar. Vereinfachend wird daher angenommen, dass bei Betonen, an deren Schnittflächen keine Dunkelfärbung mehr auftritt, die gesamte im Beton enthaltene, reaktive Gesteinskörnung mit externen Alkalien beaufschlagt wird. Bei den flugaschehaltigen Betonen ist nach 10 Zyklen etwa 60 – 70 %, bei den metakaolinhaltigen nur etwa 50 - 60 % des Betonquerschnitts von NaCl durchdrungen. Die Eindringtiefe sinkt dabei erwartungsgemäß mit steigendem Austauschgrad des Zements durch puzzolanische Betonzusatzstoffe.

In Abbildung 37 ist die Dehnung in Abhängigkeit von der Durchdringung der Probekörper mit NaCl dargestellt. Mit steigendem Flugaschegehalt im Bindemittel wird deutlich, dass trotz nahezu vollständiger Durchdringung der Probekörperfläche, und damit einer nahezu vollständigen

Beaufschlagung der reaktiven Gesteinskörnung im Beton nicht dieselben Dehnungen erreicht werden, wie beim Referenzbeton B1. Während bei den Proben B1 und B1 20% F2 bei einer vollständigen Durchdringung in etwa ähnliche Dehnungen am Probekörper erreicht werden (3,34 bzw. 3,12 mm/m), liegen die Dehnungen bei B1 30% F2 deutlich niedriger (0,70 mm/m). Da auch die Festigkeiten der verglichenen Betone in etwa gleich sind, lässt sich die geringere Dehnung nicht alleine aus physikalischen Effekten (Eindringtiefen infolge verringerter Porosität) erklären.

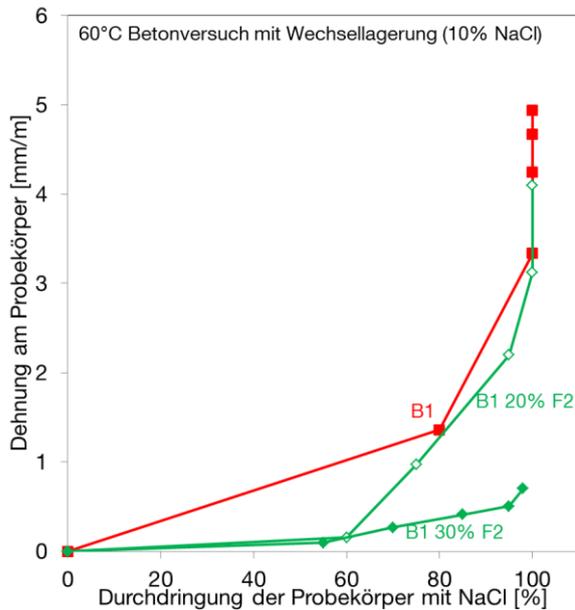


Abbildung 37: Korrelation der NaCl - Durchdringung über den Probenquerschnitt mit der entsprechenden Dehnung der Betone mit Grauwacke ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,45$) mit Portlandzement B1 ($Z1: \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$) sowie verschiedenen Austauschraten an Flugasche F2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$) im $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

Durch den bereits beschriebenen Konzentrationsgradienten von Natrium über den Betonquerschnitt wird die Reaktion der Flugasche oder des Metakaolin im oberflächennahen Bereich der Betone stärker angeregt, als im Inneren des Betons. Es bilden sich zusätzliche Reaktionsprodukte (C-S-H- und C-A-S-H-Phasen). Diese bewirken zum einen eine zusätzliche Verdichtung der Betonrandzone gegenüber eindringenden Lösungen und damit grundsätzlich einen geringeren NaCl-Eintrag. Zum anderen können aber auch im stark exponierten Randbereich zunehmend Alkalien von den neu gebildeten Phasen aufgenommen werden. Natriumionen werden dadurch verstärkt in der Betonrandzone chemisch gebunden. Mit steigendem Anteil an puzzolanischem Betonzusatzstoff wird auch der Anteil an zusätzlichen C-S-H- und C-A-S-H-Phasen erhöht.

Reaktionsgeschwindigkeit

Bei der weiteren Interpretation der aus dem $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Betonversuch mit Wechsellagerung erlangten Ergebnisse ist die Kenntnis über eine vollständige Beaufschlagung des Betonquerschnitts mit NaCl von Bedeutung. Anhand eines Vergleichs der Dehnungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Betone kann indirekt auf die vollständige Durchdringung des Probekörpers mit NaCl geschlossen werden.

Abbildung 38 (links) zeigt die Dehnungsgeschwindigkeit der Grauwackebetone mit reinem Portlandzement. Im Bereich des 10. Zyklus wird ein Maximum durchlaufen. Wie der Verlauf der Chlorideindringfronten zeigt (vgl. Tabelle 16), wird davon ausgegangen, dass Beton B1 zwischen

dem 5. und 10. Zyklus vollständig mit NaCl durchdrungen. Innerhalb dieses Zeitraums liegt auch das Maximum der Geschwindigkeitskurve von B1. Die Eindringtiefen des Chlorids bei den Betonen B2 und B3 (ohne Abbildung) deuten an, dass auch diese Betone, sowie der Beton B1 30% KSM (Abbildung 38, rechts) nach 10 Zyklen vollständig mit NaCl durchdrungen sind.

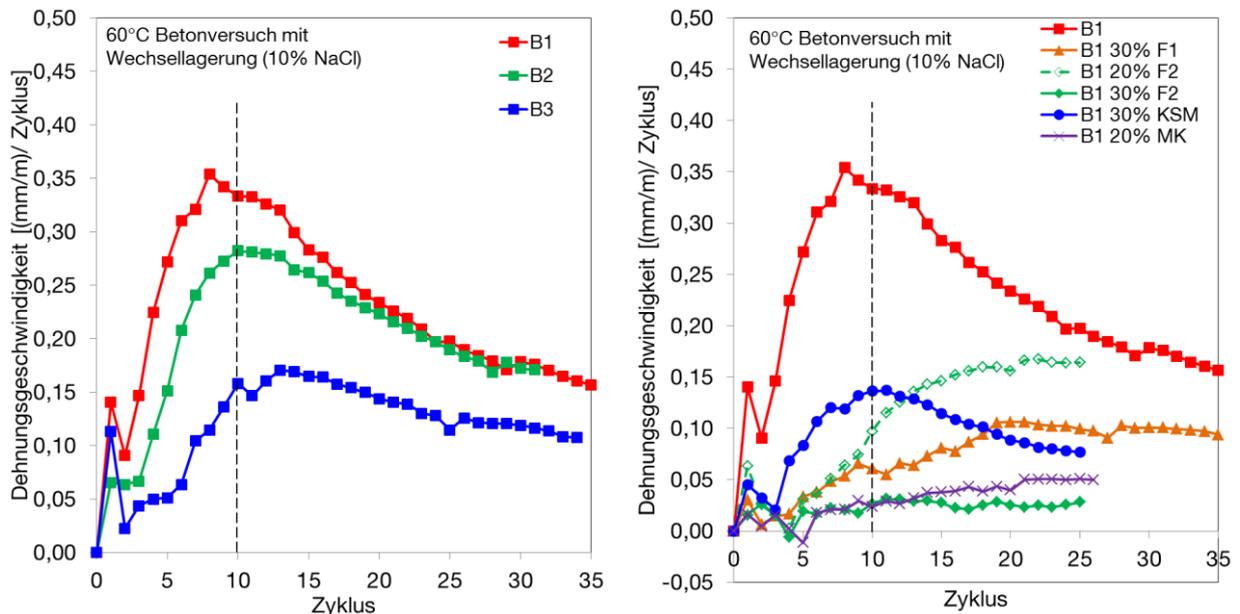


Abbildung 38: Dehnungsgeschwindigkeit von Betonen mit Grauwacke ($b = 400 \text{ kg/m}^3$, $w/b = 0,45$) im 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) und verschiedenen Portlandzementen B1 (Z1: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$), B2 (Z2: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,81 \text{ M.-%}$) und B3 (Z3: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$) (links) sowie verschiedenen Betonzusatzstoffen B1 (Z1: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$), F1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$), F2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$), MK ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,28 \text{ M.-%}$) und KSM ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,21 \text{ M.-%}$) (rechts)

Eine ähnliche Beobachtung lässt sich auch bei den Betonen mit der Flugasche F2 machen. Zwischen dem 15. und 20. Zyklus weist die Probe B1 20% F2 über den gesamten Querschnitt keine Dunkelfärbung mehr auf (vgl. Tabelle 16). Zwar findet sich hier kein ausgeprägtes Maximum, aber die Dehnungsgeschwindigkeit der Probe nimmt nicht mehr zu. Auch bei der Probe B1 30% F1 lässt sich vermuten, dass nach etwa 20 Zyklen eine vollständige Beaufschlagung mit NaCl stattgefunden hat, da die Dehnungsgeschwindigkeit nicht mehr weiter ansteigt. Die Proben mit 30% F2 bzw. 20% MK zeigen einen relativ konstanten Verlauf der Dehnungsgeschwindigkeit. Nach 25 Zyklen konnte mittels AgNO_3 bei beiden Betonen noch keine vollständige Durchdringung des Querschnitts mit NaCl festgestellt werden.

Aus der Korrelation des zeitlichen Ablaufs der Dehnungsgeschwindigkeiten und den gemessenen Eindringtiefen an Chlorid geht somit hervor, dass anhand der Reaktionsgeschwindigkeit der wechselgelagerten Betone auf die Durchdringung der Probekörper geschlossen werden kann. Vor allem bei Betonen ohne puzzolanische Betonzusatzstoffe bzw. mit geringeren Dosierungen der Zusatzstoffe kann die vollständige Beaufschlagung der reaktiven Gesteinskörnung mit NaCl anhand der Dehnungsentwicklung abgelesen werden.

Hieraus können zwei Hypothesen abgeleitet werden. Zum einen: solange das von Natriumionen durchdrungene Betonvolumen zunimmt, solange nimmt die Dehnungsgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit der ablaufenden AKR, zu. Zum anderen: ist eine Volumeneinheit vollständig von Natriumionen durchdrungen, stellt sich eine konstante Dehnungsgeschwindigkeit ein, bis zu dem Zeitpunkt, an dem jegliches reaktives Material im Gesteinskorn verbraucht ist.

Aufgrund der Abhängigkeit der Dehnungsgeschwindigkeit von der vollständigen Durchdringung des Probekörpervolumens mit Natrium spielt auch in diesem Fall die Porosität eine Rolle. Betone mit einem höheren Anteil an Kapillarporen weisen demnach anfänglich höhere Dehnungsgeschwindigkeiten auf, die auch schneller wieder abklingen, da sie sich schneller mit Natrium anreichern. Betone mit dichterem Gefüge nehmen Natrium langsamer auf, dadurch entwickeln sich auch die Dehnungsgeschwindigkeiten langsamer. Es ist zu vermuten, dass mit beginnender Rissbildung die Dehnungsgeschwindigkeiten stark ansteigen, da entlang der Risse die NaCl-Lösung schneller eindringen kann.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass an verschiedenen Betonen zu gleichen Lagerungszeiträumen (Zyklen) unterschiedliche Eindringtiefen an NaCl vorliegen. Die Eindringtiefe hat auf die Zusammensetzung der Porenlösung, der Zementsteinphasen und der AK-Gele einen großen Einfluss. Die Abschätzung der Eindringtiefe des NaCl innerhalb eines Betonprobekörpers ist deshalb für die folgenden Untersuchungen von großer Bedeutung.

6.3 Porenlösungszusammensetzung infolge nachträglichen Alkalieintrags

Die Porenlösung im Beton steht mit den Phasen des Zementsteins und den AK-Gele in Wechselwirkung. Änderungen der Zusammensetzung der Porenlösung wirken sich daher sowohl auf Neu- und Umbildungen der Zementsteinphasen als auch auf die Entstehung und Zusammensetzung der AK-Gele aus. Zum einen beeinflusst die Alkalität der Porenlösung die Löslichkeit des SiO_2 . Zum anderen werden die Ionen (Na , K , Cl , SO_4) innerhalb der Porenlösung zum Reaktionsort transportiert. Eine ausführliche Betrachtung der Einflüsse eines NaCl-Eintrags und unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzungen auf die Zusammensetzung der Porenlösung sind somit von besonderer Bedeutung.

Bei der Auswertung der Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen muss beachtet werden, dass aufgrund der Prüfmethodik (vgl. Kapitel 5.6.2) die Zusammensetzung der Porenlösung über den gesamten Betonprobenquerschnitt gemittelt analysiert wird. Bei unterschiedlichen Eindringtiefen von NaCl kann nicht zwischen dem von der Lagerungslösung unbeeinflussten Inneren der Probe und dem infiltrierten Randbereich der Probe unterschieden werden.

6.3.1 Einflüsse aus den Lagerungsbedingungen

Die Porenlösungen wurden aus den Betonen mit Grauwacke und aus Zementstein verschiedener Bindemittelzusammensetzung gewonnen. Zusätzlich wurden Zementsteine pulverisiert und in künstlichen Porenlösungen mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen weitergelagert.

Probeaufbereitung und Lagerungsbedingungen sind in Kapitel 4.2 und 4.4 detailliert beschrieben. Die Lagerungsbedingungen, wie Temperaturunterschiede oder eine NaCl-Beaufschlagung, wirken sich direkt auf die Zusammensetzung der Porenlösung aus.

6.3.1.1 Temperatur

Wie bereits von Herr et al. und Schmidt et al. [Her92, SchK09-1, SchK09-2] ausführlich erläutert, findet durch die Lagerung von Betonen unter erhöhter Temperatur (60 °C) eine Verschiebung des Ionengleichgewichts in der Porenlösung von den OH⁻- zu den SO₄²⁻-Ionen statt. Die Näherung $[Na^+] + [K^+] \approx [OH^-]$ für die Ionenkonzentrationen kann bei Temperaturen um 60 °C nicht mehr angewandt werden (Abbildung 39, links), sondern muss für Porenlösungen von Betonen aus dem 60 °C Betonversuch mit $[Na^+] + [K^+] \approx [OH^-] + [SO_4^{2-}]$ angenommen werden (Abbildung 39, rechts). Durch die Verschiebung des Ionengleichgewichts bei 60 °C sinkt der pH-Wert der Porenlösung ab. Damit sollte sich die Löslichkeit des SiO₂ und somit die Löslichkeit der reaktiven Gesteinskörnung nach bisheriger Interpretation verringern [Ber04, Eik90, Ile79]. Dem gegenüber steigt aber die SiO₂-Löslichkeit mit steigender Temperatur an [Ile79].

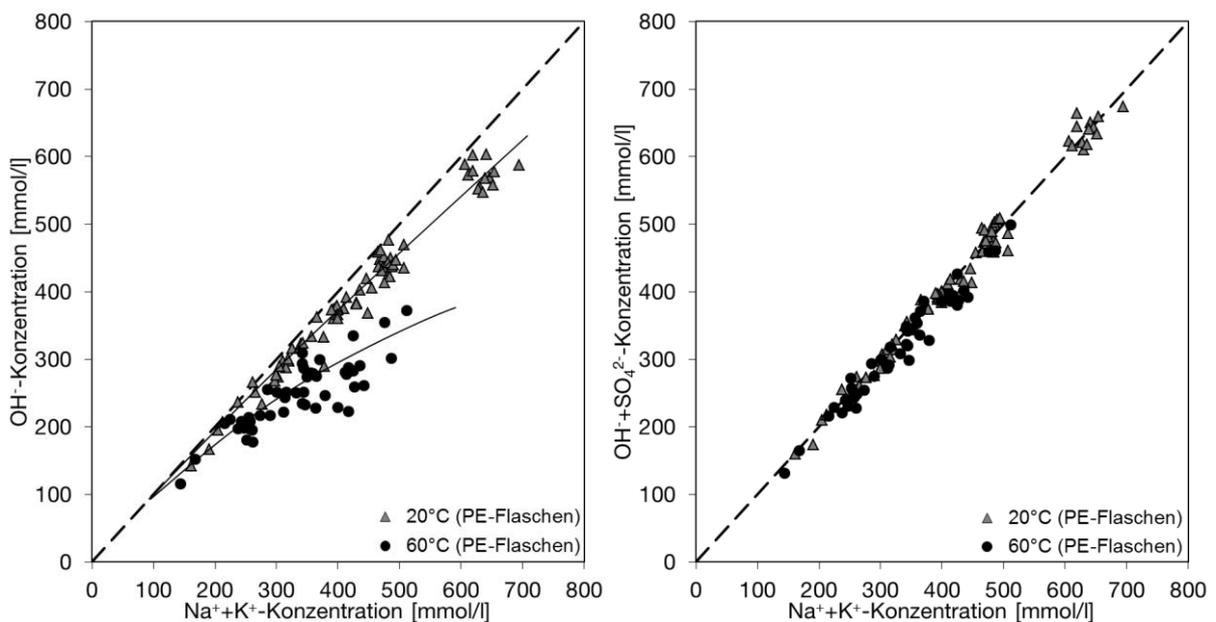


Abbildung 39: Verschiebung des Ionengleichgewichts in der Porenlösung verschiedener Betone mit Grauwacke gelagert bei unterschiedlichen Temperaturen ohne Austausch mit der Umgebungsluft (in dichten PE-Flaschen) im Alter von 91 - 500 d: Verhältnis von OH-Konzentration zu Na⁺+K⁺-Konzentration (links); Verhältnis von OH+SO₄²⁻-Konzentration zu Na⁺+K⁺-Konzentration (rechts)

6.3.1.2 NaCl-Beaufschlagung

Einen weitaus höheren Einfluss auf die Zusammensetzung der Porenlösung hat der NaCl-Eintrag in die Betone und die daraus resultierende Anreicherung von Natrium- und Chloridionen im Porenwasser. Wie Abbildung 40 zeigt, kommt es bei Betonen, die zyklisch in NaCl-Lösung gelagert wurden, zu einer starken Verschiebung des Ionengleichgewichts in Richtung der Chloridionen. In diesem Fall muss nun für die Konzentrationen die Näherung $[Na^+] + [K^+] \approx [OH^-] + [SO_4^{2-}] + [Cl^-]$ gelten.

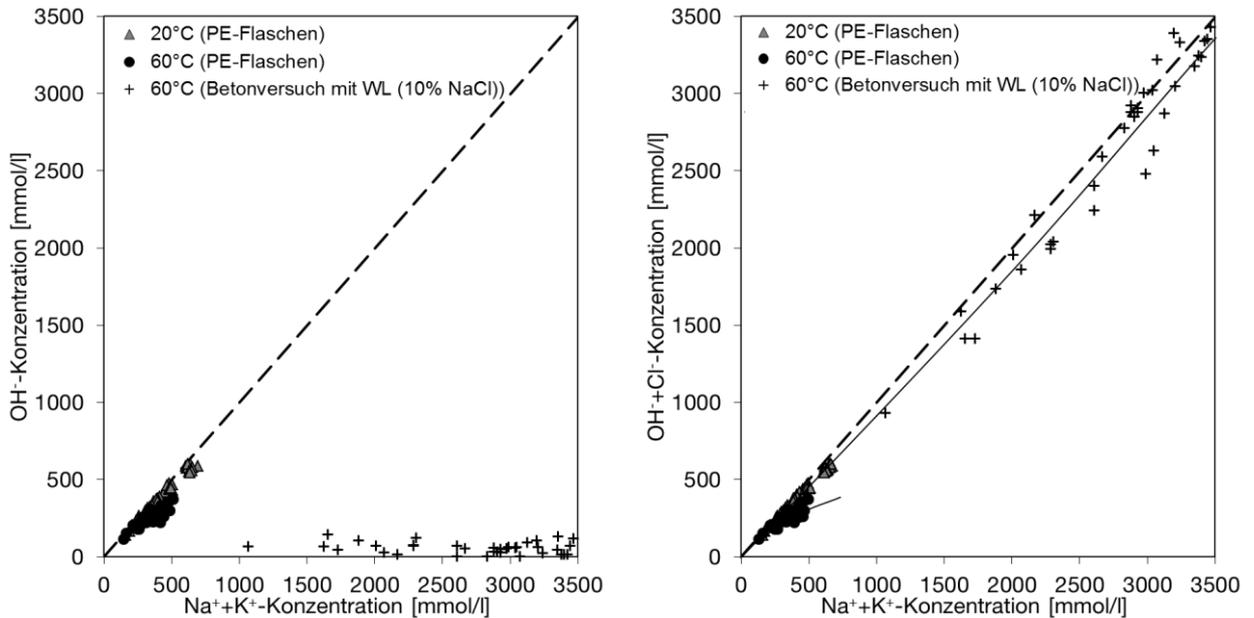


Abbildung 40: Verschiebung des Ionengleichgewichts in der Porenlösung verschiedener Betone mit Grauwacke durch NaCl-Eintrag gelagert bei unterschiedlichen Temperaturen ohne Austausch mit der Umgebungfeuchte (in dichten PE-Flaschen) und im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) im Alter von 91 - 500 d: Verhältnis von OH-Konzentration zu Na⁺+K⁺-Konzentration (links); Verhältnis von OH+Cl-Konzentration zu Na⁺+K⁺-Konzentration (rechts)

6.3.2 Betone mit Grauwacke

Zur Beurteilung des NaCl-Einflusses auf die Zusammensetzung der Porenlösung mussten vor der Exposition mit NaCl in einem ersten Schritt Vergleichsporenlösungen nach 91 d Vorlagerung gewonnen werden. In Tabelle 17 wird beispielhaft die Zusammensetzung der Porenlösung aus Betonprismen (75x75x280 mm³) mit der Porenlösung aus PE-Flaschen (ø ≈ 70 mm, h ≈ 140 mm) verglichen. Beide Probekörper stammen jeweils aus denselben Betonchargen und wurden derselben Vorlagerung unterzogen. Die PE-Flaschen wurden hierzu nach 70 d geöffnet und die darin enthaltenen Probekörper entsprechend den Betonprismen gelagert (14 d: 20 °C / 60 % r.F.; 6 d: 60 °C über Wasser; 1 d: 20 °C über Wasser; vgl. Tabelle 14). Unmittelbar nach der Vorlagerung weisen die Zusammensetzungen der Porenlösung der Betonprismen sowie der Betone aus PE-Flaschen vergleichbare Konzentrationen auf. Aus herstellungstechnischen Gründen wurde daher im Weiteren die Porenlösung der Betone aus PE-Flaschen für die Beurteilung der Porenlösung nach 91 d Vorlagerung herangezogen.

Tabelle 17: Vergleichbarkeit der Porenlösung von Betonen aus PE-Flaschen und Betonprismen zweier verschiedener Betone mit Grauwacke ($b = 400 \text{ kg/m}^3$; $w/b = 0,45$) nach 91 d Vorlagerung des 60 °C Betonversuchs mit Wechsellagerung

	Probekörper	pH	OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ +K ⁺
		[--]				
B1	PE-Flasche	13,58	380	115	376	492
	Prisma	13,56	360	105	379	485
B1 20% F2	PE-Flasche	13,37	232	89	214	303
	Prisma	13,37	236	79	225	304

In einem zweiten Schritt wurden die Betonprismen dem 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 %ige NaCl-Lösung) unterzogen. Das Auspressen und die Analyse der Porenlösung erfolgten jeweils nach 0 (\triangleq 91 d Vorlagerung) und 10 Zyklen Wechsellagerung. An ausgewählten Betonen wurde neben diesen Messzeitpunkten zusätzliche Messungen nach 5, 15, 20 und 25 Zyklen durchgeführt. In Abbildung 41 sind beispielhaft die Verläufe der Natrium- und Chloridkonzentration in den Porenlösungen dreier Proben über mehrere Zyklen dargestellt. Die Lagerung der Betone in NaCl-Lösung verursacht erwartungsgemäß einen starken Anstieg an Natrium- und Chloridionen in der Porenlösung, wie auch schon von anderen Autoren beobachtet wurde [Bér03]. Die Porenlösungen reichern sich nach ca. 15 - 20 Zyklen nicht mehr weiter mit NaCl an. Im Vergleich zur Lagerungslösung (10 % NaCl-Konzentration \approx 1800 mmol/l) haben sich die Natrium- und Chloridkonzentrationen in der Betonporenlösung des Betons B1 nahezu verdoppelt.

Anhand des Verlaufes der Porenlösungszusammensetzungen über mehrere Zyklen wird auch der Einfluss der Porosität der Betone deutlich (vgl. Kapitel 6.2.2). NaCl dringt dabei in Betonen mit Flugasche langsamer ein, als in Betone mit reinem Zement im Bindemittel (vgl. Tabelle 16). Mit steigendem Austauschgrad des Zements und damit sinkender Kapillarporosität nimmt nach gleicher Zyklenanzahl auch die Konzentration an Natrium und Chlorid ab.

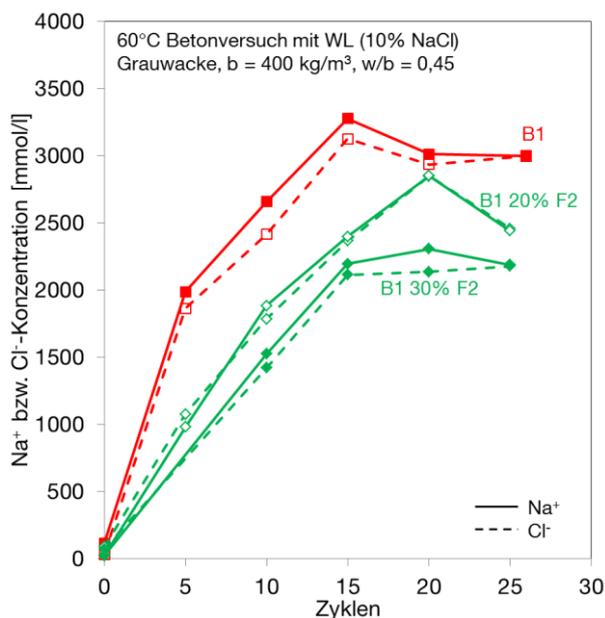


Abbildung 41: Einfluss der Lagerungsdauer auf die Natrium- bzw. Chloridkonzentration der Porenlösung in Betonprismen mit Grauwacke während des 60 °C Betonversuchs mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

Am Beton B1 30% F2 (Abbildung 41) fällt bei einem Vergleich mit den von NaCl durchdrungenen Bereichen (Tabelle 16) auf, dass sich die Eindringtiefen noch ändern kann. Das ist allerdings nicht in der Natrium- und Chloridkonzentration der Porenlösung ablesbar. Dies deutet darauf hin, dass sich die Verteilung der Ionen innerhalb des Probekörpers durch Diffusion ändert, aber nur wenig neue Ionen ins Porensystem eindringen, oder aber, dass Natrium- und Chloridionen verstärkt gebunden werden.

6.3.2.1 Einfluss der Betonzusatzstoffe

Der Einsatz von puzzolanischen Betonzusatzstoffen zur Vermeidung einer schädigender AKR stellt einen zentralen Aspekt dieser Arbeit dar. Neben einer veränderten Porengrößenverteilung (vgl. Kapitel 6.2.1) wirken sich puzzolanische, aluminiumreiche Betonzusatzstoffe, wie Flugasche oder Metakaolin, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, auch direkt auf die Zusammensetzung der Porenlösung aus.

Um die folgenden Ergebnisse bewerten zu können, ist ein Verständnis der zeitabhängigen Veränderung der Porenlösungszusammensetzung notwendig. Durch die verminderte Kapillarporosität der Betone mit Flugasche oder Metakaolin gegenüber Betonen mit reinem Portlandzement oder Kalksteinmehl als Zusatzstoff erfolgt ein Eindringen von NaCl verlangsamt. Zu festgesetzten Bewertungszeitpunkten ist die Eindringtiefe des NaCl dadurch je nach Betonzusammensetzung unterschiedlich weit vorangeschritten. Über den Betonquerschnitt stellt sich zum einen ein Konzentrationsgradient von Natrium- und Chloridionen ein, zum anderen können Bereiche innerhalb der Betone vorliegen, die noch kein NaCl enthalten. Als Bewertungszeitpunkt wurde aufgrund der Grenzwertsetzung des 60 °C Betonversuchs mit Wechsellagerung ein Lagerungsalter von 10 Zyklen gewählt.

Wie bereits erwähnt, beziehen sich die Auswertungen der Porenlösungszusammensetzung auf eine gemittelte Zusammensetzung über das gesamte Probekörpervolumen. Die Porenlösungszusammensetzung des CEM I - Betons B1 oder die der kalksteinmehlhaltigen Betone ist aufgrund der höheren Kapillarporosität bereits nach 10 Zyklen über den Querschnitt ausgeglichen. Im Fall der flugasche- oder metakaolinhaltigen Betone ist dagegen ein Konzentrationsgradient der Ionen innerhalb des Probekörpers anzunehmen. Hier steht ein ausgelaugter, von NaCl durchdrungener Bereich einem unbeeinflussten Betoninneren gegenüber.

Um Unterschiede aus den verschiedenen Eindringtiefen der NaCl-Lösung zu berücksichtigen, wird vorerst die zeitliche Veränderung der Porenlösungszusammensetzung an den Betonen B1 sowie B1 mit 20 und 30 % F2 dargestellt. Anschließend wird der Einfluss der verschiedenen Betonzusatzstoffe (F1, F2, MK und KSM) auf die einzelnen Ionenkonzentrationen bewertet.

OH⁻-Konzentration

Die Lagerung in NaCl-Lösung führt zu einer starken Abnahme der OH⁻-Konzentration in der Porenlösung (Abbildung 42; Abbildung 43). Die Abnahme der OH⁻-Konzentration ist dabei hauptsächlich auf eine Auslaugung der Kaliumionen in die umgebende Lagerungslösung und ein Eindringen der ebenfalls negativ geladener Chloridionen zurückzuführen (Abbildung 44, links).

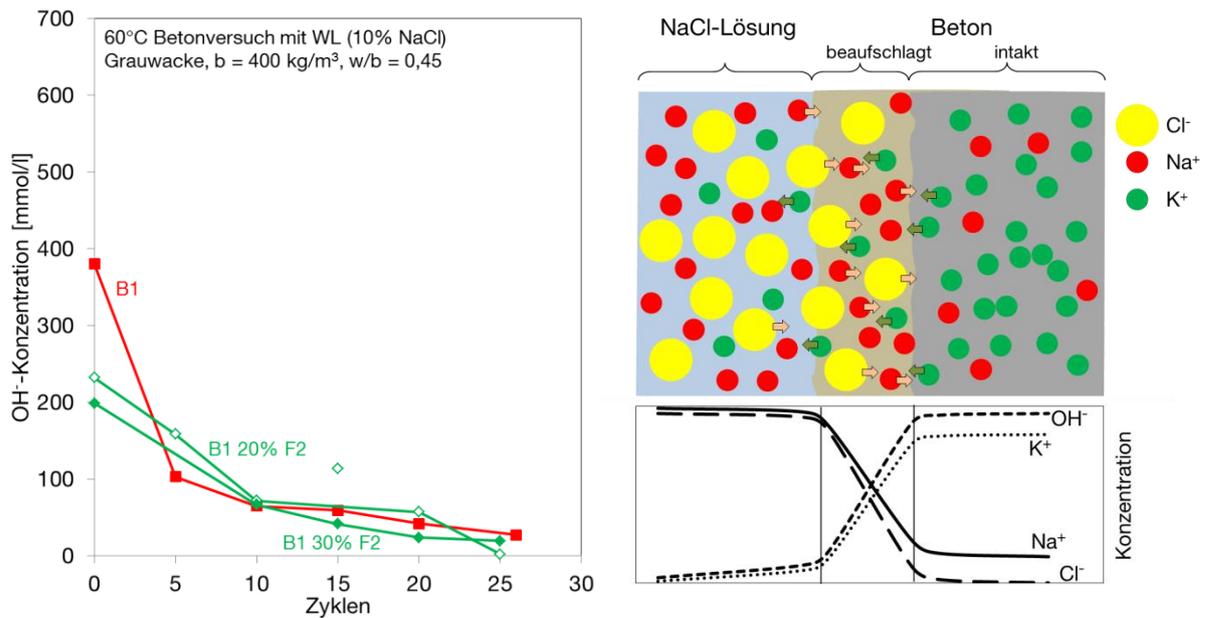


Abbildung 42: Einfluss der Lagerungsdauer auf die OH-Konzentration in Betonprismen mit Grauwacke (links), schematische Darstellung des Verlaufs der Ionenkonzentrationen über den Querschnitt während des NaCl-Eintrags (rechts)

Nach der Vorlagerung (Alter 91 d \triangleq 0 Zyklen) weist der Beton B1 die höchste OH-Konzentration auf. Diese wird durch den Zementaustausch durch Flugasche, aufgrund von dadurch reduzierten Zementgehalten und der Bindung der Alkaliionen durch die puzzolanische Reaktion, verringert [SchE04, SchK09-2]. Werden die Betone mittels 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung geprüft, d.h. auch zyklisch in NaCl-Lösung eingelagert, nimmt die OH-Konzentration kontinuierlich ab. Die OH-Konzentration im Beton B1 fällt dabei innerhalb der ersten fünf Zyklen stärker ab als die der flugaschehaltigen Mischungen. Wie bereits in Kapitel 6.2.2, Tabelle 16 gezeigt wurde, ist der Beton B1 bereits nach 10 Zyklen vollständig mit NaCl durchdrungen. Es ist anzunehmen, dass hier auch die Auslaugung der Kaliumionen am schnellsten voranschreitet.

Nach 5 - 10 Zyklen sollte ein Angriff auf die reaktive Gesteinskörnung in Betonen mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen im Vergleich zum Beton B1 aufgrund der höheren OH-Konzentration stärker ausfallen, da das Innere der flugaschehaltigen Proben nicht von NaCl bzw. Auslaugung beeinflusst ist. Das lässt sich an den Dehnungsmessungen so nicht nachvollziehen, da die flugasche- und metakaolinhaltigen Betone weniger stark dehnen als die Betone mit reinem Portlandzement oder Kalksteinmehl als Zusatzstoff. Die veränderten Reaktionsmechanismen infolge des NaCl-Eintrags, die den Angriff weiter verschärfen, werden in Kapitel 6.3.4 weiter diskutiert. Nach 10 Zyklen weisen die Porenlösungen der betrachteten Betone in etwa dieselbe niedrige OH-Konzentration auf.

Abbildung 43 (links) zeigt den Einfluss der verwendeten Betonzusatzstoffe auf die Porenlösung im Alter von 91 d, d.h. bevor die Betone zyklisch mit NaCl beaufschlagt wurden. Dabei weist die Porenlösung der Betone mit Flugasche F1 die höchsten OH-Konzentrationen auf. Da die OH-Konzentration der Betone mit F1 über der Verdünnungskonzentration des Betons B1 liegen,

scheint F1 Anteile an Alkalien in die Porenlösung freizusetzen (vgl. [SchE04]). Dennoch übersteigt die OH⁻-Konzentration der Betone mit F1 nicht die Konzentration des Betons B1.

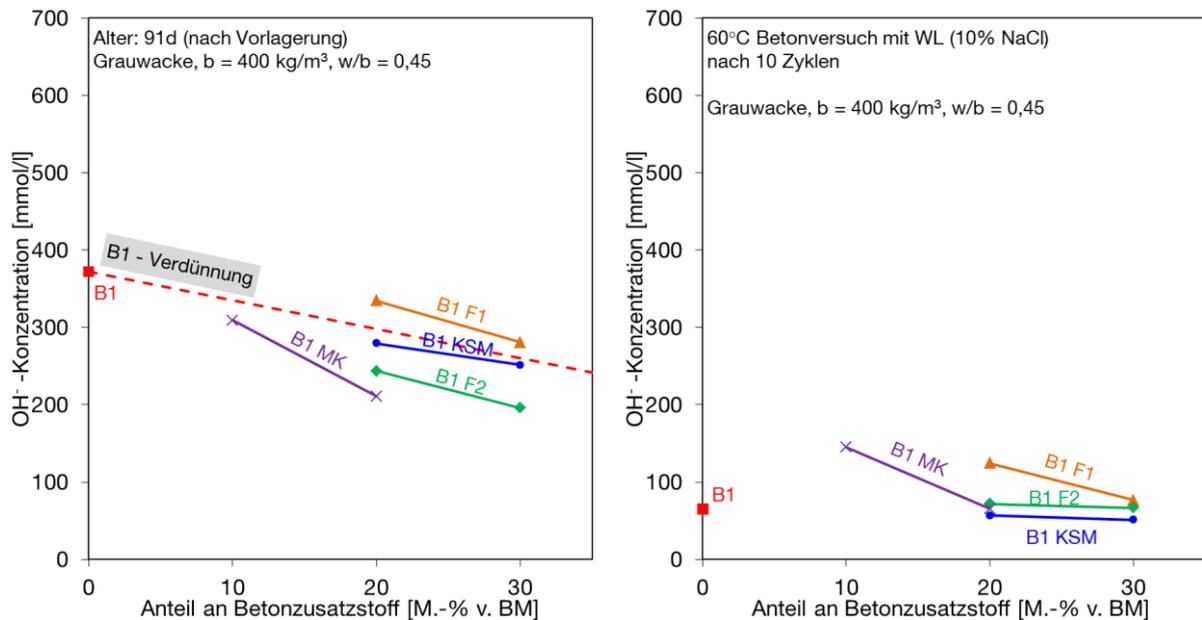


Abbildung 43: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die OH⁻-Konzentration der Porenlösung in Betonen mit Grauwacke: nach der Vorlagerung von 91 d (links) und nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts)

Ein geringerer Alkaligehalt der Flugasche (F2), bzw. der Einsatz von Metakaolin verringern die OH⁻-Konzentration der Betonporenlösung deutlich. Das bestätigen auch die Untersuchungen weiterer Autoren [Col97, Dia81, RamT00, SchE04, SchK09-2]. Wird Kalksteinmehl als inerter Zusatzstoff eingesetzt, reduziert sich die OH⁻-Konzentration entsprechend der Verdünnung des Zementes, d.h. es werden weder Alkalien in die Porenlösung eingetragen noch aktiv durch Bindungsvorgänge aus der Porenlösung verringert.

Der Einfluss des NaCl-Eintrages auf die Porenlösung der Betone ist in Abbildung 43 (rechts) dargestellt. Wie bereits erwähnt, bedingt vor allem die Diffusion der Kaliumionen in die umgebende Lösung (Auslaugung) und das Eindringen der Chloridionen den starken Abfall der OH⁻-Konzentration (Abbildung 44, links). Dabei wird die OH⁻-Konzentration in Betonen mit hoher Kapillarporosität besonders stark abgesenkt.

Aus Abbildung 43 (rechts) wird deutlich, dass bei den Betonen mit Flugasche F1 und Metakaolin auch andere Mechanismen als die Auslaugung die Absenkung der OH⁻-Konzentration beeinflussen müssen. Aufgrund der geringen Kapillarporosität und damit einem verringerten Transport an Ionen weisen die Proben mit niedrigeren Anteilen an Zusatzstoff (10 M.-% MK bzw. 20 M.-% F1) höhere OH⁻-Konzentrationen als B1 auf. Allerdings liegen die OH⁻-Konzentrationen bei höheren Anteilen des Zusatzstoffes (20 M.-% MK bzw. 30 M.-% F1) und dadurch geringerer Kapillarporosität deutlich niedriger. Dies kann nicht auf eine höhere Auslaugung der Betonproben zurückgeführt werden. Offenbar wirken hier Bindungsvorgänge, wie die Alkalibindung in die gebildeten Reaktionsprodukte, aufgrund derer sich die OH⁻-Konzentration verringert (vgl. Kapitel

2.1.5.3). Diese Vorgänge sind auch bei den Porenlösungen der Betone mit F2 anzunehmen. Bei den Betonen mit Kalksteinmehl dagegen steigt mit zunehmendem Zementaustausch die Kapillarporosität an. Die geringe OH⁻-Konzentration wird hier durch das nahezu vollständig ausgelaugte Betongefüge bedingt.

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist die Verstärkung einer schädigenden AKR durch Tausalz (NaCl). Bisher wurde angenommen, dass durch die Bindung der Chloridionen an die Phasen des Zementsteins ein Anstieg der OH⁻-Konzentration stattfindet und dadurch die AKR verschärft wird [Bro04, Loc75, StaJ01]. Die OH⁻-Konzentration aller hier untersuchten Betonporenlösungen liegt nach 10 Zyklen Wechsellagerung unter 200 mmol/l. Bei derart niedrigen OH⁻-Konzentrationen sollte keine schädigende AKR mehr stattfinden [Tha92, WieW89]. Dennoch steigen die Dehnungen der Probekörper (vgl. Abbildung 26) weiter an. Da im Gegensatz die Natriumkonzentration stark ansteigt, muss bei einem Alkaliangriff von außen die Konzentration an Natrium eine vorrangige Rolle spielen.

Alkalikonzentration

Anhand der Kaliumkonzentration kann in diesen Untersuchungen die Auslaugung und damit der Abfall der OH⁻-Konzentration interpretiert werden. Die Porenlösungszusammensetzung des Betons B1 zeigt mit zunehmender Zyklenzahl einen kontinuierlichen Abfall der Kaliumkonzentration (Abbildung 44, links). In flugaschehaltigen Mischungen nimmt diese erst nach einer andauernden, zyklischen Lagerung in NaCl-Lösung (~ 20. Zyklus) ab (Abbildung 44, links). Aufgrund der höheren Dichtigkeit der flugaschehaltigen Betone wird weniger Kalium ausgelaugt.

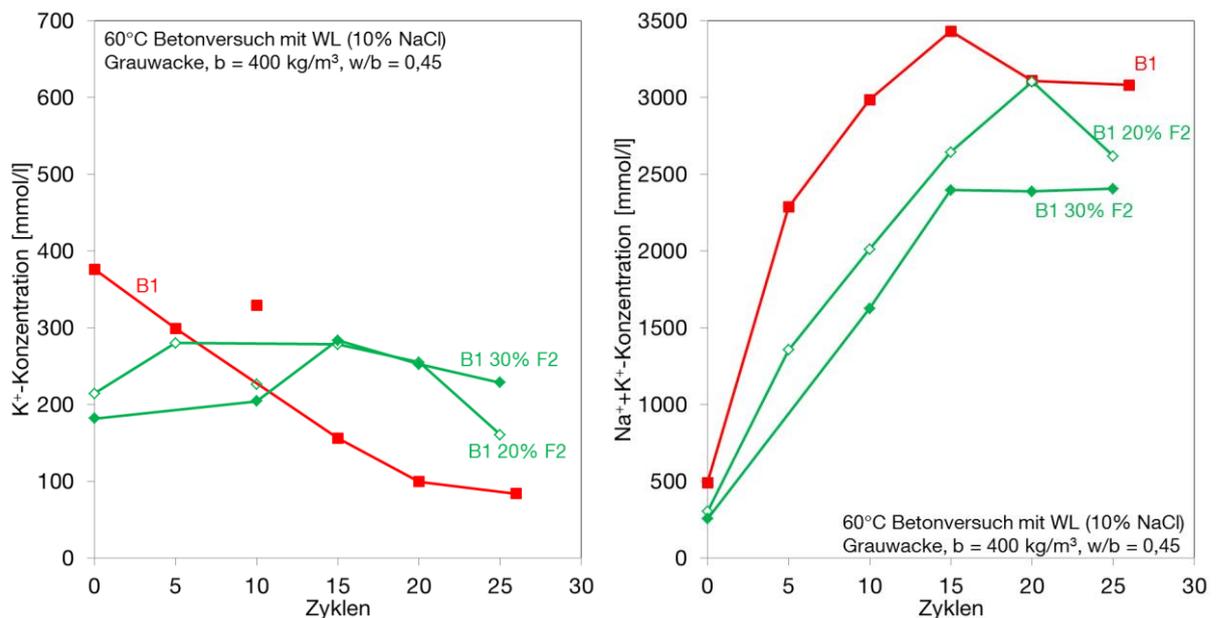


Abbildung 44: Einfluss der Lagerungsdauer auf die Porenlösung in Betonprismen mit Grauwacke: Kaliumkonzentration (links) und Alkalikonzentration (rechts) im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

Während des Alkalieintrages in flugaschehaltige Betone treten zwei gegenläufige Effekte auf, die anhand der Porenlösungszusammensetzung abgebildet werden. Zu Beginn des NaCl-Eintrages

steigt die Kaliumkonzentration vorerst an. Dies deutet auf eine verstärkte Löslichkeit von unhydratisierten Flugaschepartikeln infolge der NaCl-Beaufschlagung hin. Das in der Glasphase der Flugasche gebundene Kalium geht in die Porenlösung. Erst bei weiterer Wechsellagerung sinkt auch bei den flugaschehaltigen Betonen die Kaliumkonzentration ab. Das deutet auf eine nun dominierende Auslaugung des Kaliums aus der Betonporenlösung hin.

Bei gemeinsamer Betrachtung der Alkalikonzentration ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) dominieren in allen behandelten Fällen die eingedrungenen Natriumionen. In der Porenlösung des Betons B1 reichern sich nach etwa 20 - 25 Zyklen keine Natriumionen mehr in der Porenlösung an (Abbildung 44, rechts). Aus dem Vergleich der Alkalikonzentrationen der verschiedenen Betone wird erneut deutlich, dass ein Einsatz von puzzolanischen Betonzusatzstoffen das Eindringen von NaCl und damit auch das Ansteigen der Alkalikonzentration in der Lösung verlangsamt.

Wie bereits erwähnt (Kapitel 6.3.1.1), kann für die Ionenkonzentration der Porenlösung nach 91 d Vorlagerung die Näherung $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] \approx [\text{OH}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ angenommen werden. Aufgrund dieser Gleichgewichtsbeziehung liegt die Alkalikonzentration deutlich höher, als die OH-Konzentration. Dennoch decken sich die folgenden Aussagen, die zur Konzentrationsentwicklung der Alkalien ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) bei verschiedenen Anteilen an Betonzusatzstoffen im Bindemittel getroffen werden können, mit den Ergebnissen der OH-Konzentration (Abbildung 45, links).

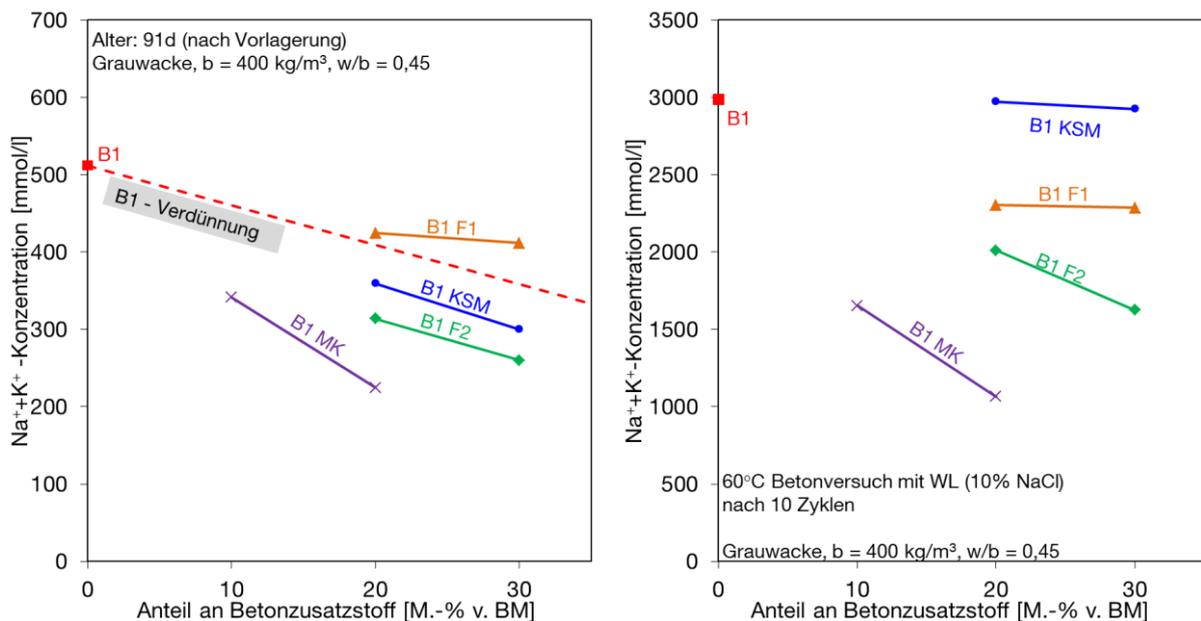


Abbildung 45: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ -Konzentration der Porenlösung in Betonen mit Grauwacke: nach der Vorlagerung von 91 d (links) und nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts)

Von Schmidt [SchK09-2] wurde nachgewiesen, dass mit sinkendem Alkaligehalt des Zements die Alkalibindekapazität von Flugasche nachlässt. Das kann auf eine geringere Anregung der puzzolanische Reaktion und damit eine geringere Menge an alkalibindenden Reaktionsprodukten zurückgeführt werden. Aufgrund dessen liegt die Alkalikonzentration der Betone mit der alkalireichen Flugasche F1 nach 91 d über der einfachen Verdünnung des Betons B1 (vgl. OH-

Konzentration). Die Alkalikonzentration einer Porenlösung mit reinem Portlandzement wird jedoch durch den Alkalieintrag nicht überschritten. Der Einsatz von alkaliärmerer Flugasche und Metakaolin verringert dagegen die Alkalikonzentration in der Porenlösung. Bei diesen Betonen werden vermehrt Alkalien aus der Porenlösung in die Reaktionsprodukte eingebaut. Die Verringerung der Alkalikonzentration geht dabei deutlich über eine einfache Verdünnung des Zementes hinaus.

Durch den Eintrag von NaCl wird in Abhängigkeit von der Porosität des Betons die Natriumkonzentration in der Porenlösung nach 10 Zyklen deutlich erhöht (Abbildung 45, rechts). Um die Porenlösungen direkt vergleichen zu können müssten die jeweiligen Analyseergebnisse zu den Zeitpunkten vorliegen, an denen von einer vollständigen Durchdringung der Probe mit NaCl ausgegangen werden kann. Anhand der hier vorliegenden Betonporenlösungen kann diese Betrachtung nicht realisiert werden. Deshalb wurde der Einfluss der Betonzusatzstoffe auf die Veränderung der Porenlösung unter NaCl-Einfluss zusätzlich an Zementsteinproben untersucht (vgl. Kapitel 6.3.3).

Aus Abbildung 45 (rechts) ist aus den oben genannten Gründen vor allem die Durchlässigkeit der Betone abzulesen. Bindungsreaktionen können aus den Ergebnissen nach 10 Zyklen nicht eindeutig abgeschätzt werden. Dennoch zeigt sich, dass trotz ähnlicher Porosität die Betone mit der alkaliarmen Flugasche F2 geringere Alkalikonzentrationen in der Porenlösung aufweisen, als Betone mit Flugasche F1. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Flugasche F2 mehr Alkalien in ihre Reaktionsprodukte aufnimmt, als F1. Auch kann davon ausgegangen werden, dass die Alkalibindungsraten der Betone mit zunehmendem Alkaliangebot in der Lösung noch steigen werden [SchE04].

Sulfatkonzentration

Eine weitere Besonderheit bei dem hier eingesetzten Prüfregime bildet die Sulfatkonzentration. Wie bereits in Kapitel 6.3.1.1 (Einfluss der Temperatur) erwähnt, gehen die Sulfationen aufgrund von Löslichkeitsverschiebungen bei erhöhten Temperaturen verstärkt in Lösung. Sie übernehmen entsprechend der Gleichgewichtsbeziehung $[Na^+] + [K^+] \approx [OH^-] + [SO_4^{2-}]$ einen Teil des Ladungsausgleiches, dadurch liegt eine geringere OH^- -Konzentration in der Porenlösung vor. Exemplarisch ist in Abbildung 46 (links) der Anstieg der mittleren Sulfatkonzentration von Betonen mit unterschiedlichen Zementen bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 60 °C dargestellt. Durch die Lagerung im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung, d.h. den Eintrag von NaCl, erhöht sich die Sulfatkonzentration zusätzlich, verglichen mit den Porenlösungen aus Lagerungen in dichten PE-Flaschen bei 20 bzw. 60 °C ohne Austausch mit der Umgebungsfeuchte. Dieselben Tendenzen lassen sich an allen untersuchten Betonporenlösungen ablesen.

In Abbildung 46 (rechts) ist der zeitliche Verlauf der Sulfatzu- und -abnahme in der Porenlösung dargestellt. Grundsätzlich wird die höchste Sulfatkonzentration zu Beginn der Lagerung beim Beton B1 gemessen, da dieser Beton die höchsten Sulfatgehalte im Bindemittel enthält (reiner Portlandzement). Zu Beginn der Lagerung fällt ein deutlicher Anstieg der Sulfatkonzentration auf.

Neben dem Einfluss der Temperatur bildet sich hier die Umwandlung von Ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) oder Monosulfat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) in Friedel'sches Salz ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und die dadurch erfolgende Freisetzung von Sulfat ab (vgl. Kapitel 6.4.2). Solange Ettringit oder Monosulfat zur Reaktion mit NaCl zur Verfügung stehen, steigt die Konzentration weiter an. Anschließend überwiegt die Auslaugung der Sulfationen. Anhand der Sulfatkonzentration kann neben der Betrachtung der Dehnungsgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 6.2.2) ebenfalls das Eindringen des NaCl nachvollzogen werden.

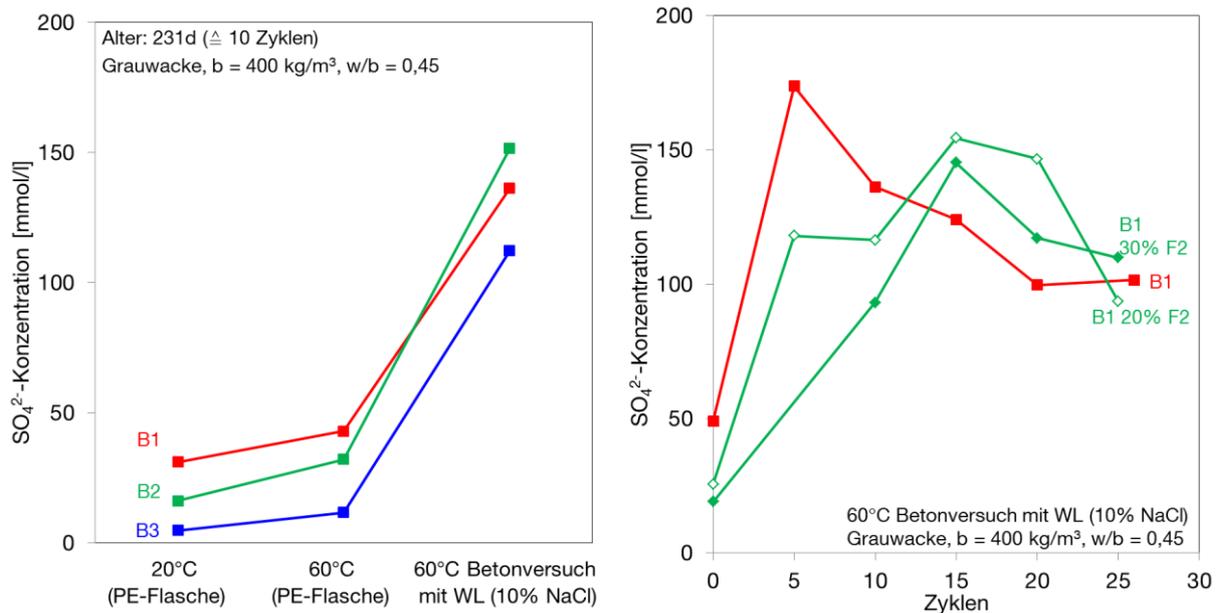


Abbildung 46: Einfluss von Temperatur und 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) nach 231 d (± 10 Zyklen) (links) sowie der Lagerungsdauer (rechts) auf die SO_4^{2-} -Konzentration der Porenlösung in Betonen mit Grauwacke

Eine Interpretation der Sulfatkonzentrationen in den Porenlösungen der verschiedenen Betone mit Betonzusatzstoffen ist aufgrund der oben genannten Einflüsse aus verschiedenen Stadien der Infiltration mit NaCl im Probekörper nur schwer möglich. Ergebnisse zu den einzelnen Bindemittelzusammensetzungen liefern hier die Untersuchungen am Zementstein (Kapitel 6.3.3).

Aluminiumkonzentration

Die Aluminiumkonzentration der Porenlösung spielt bei einer AKR ebenfalls eine wichtige Rolle. Sie wirkt sich auf die Bindung von Silicium in alumosilicatischen, nicht quellfähigen Verbindungen und der Bildung von C-A-S-H-Phasen aus. Der Einsatz von Flugaschen und Metakaolin, als aluminiumhaltige, puzzolanische Betonzusatzstoffe, beeinflusst die Aluminiumkonzentration in der Betonporenlösung dabei besonders.

Abbildung 47 (links) zeigt, dass zu Beginn der Wechsellagerung die vergleichsweise höchste Aluminiumkonzentration am Beton mit 30% Flugasche F2 gemessen wird. Grundsätzlich fällt die Konzentration im Laufe der Lagerung bei allen Betonen stark ab. Dies liegt an der schnellen Reaktion von Aluminat- mit den Chloridionen. Dabei bilden sich aluminiumhaltige Phasen. Über

die Zeit kann aber bei höheren Flugaschegehalten weiteres Aluminium aus dem Flugascheglas an die Porenlösung abgegeben werden.

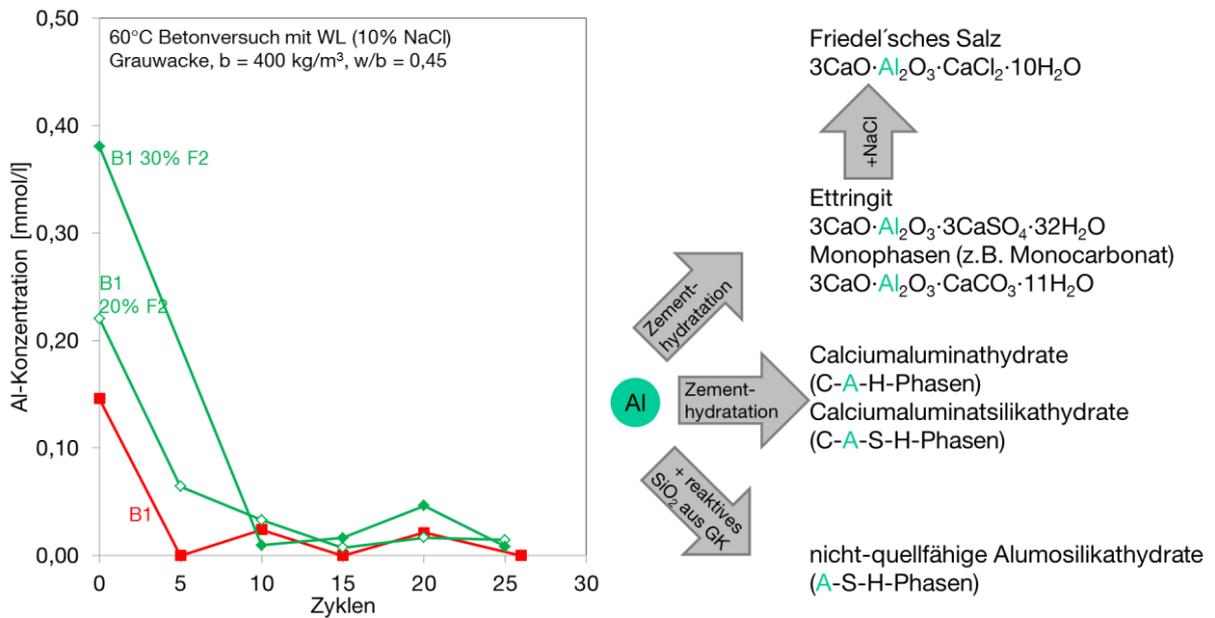


Abbildung 47: Einfluss der Lagerungsdauer auf die Porenlösung in Betonprismen mit Grauwacke: Aluminiumkonzentration im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (links), Möglichkeiten der Aluminiumbindung in Beton (rechts)

Wird der Einfluss verschiedener Betonzusatzstoffe betrachtet, besitzt die Porenlösung des Betons mit 20 % Metakaolin im Alter von 91 d die höchste Aluminiumkonzentration (Abbildung 48, links). Der Vergleich der Aluminiumkonzentrationen nach 91 d spiegelt in etwa den Aluminiumgehalt der Ausgangsstoffe wider ($\text{MK} > \text{F1} > \text{F2} > \text{Z} > \text{KSM}$, vgl. Tabelle 6). Gelöstes Aluminium sollte jedoch in Gegenwart von Calcium sofort als C-A-H-Phase ausfallen. Dies liegt an der niedrigen Löslichkeit von C-A-H-Phasen [Fra90]. Daher sollten in der Porenlösung nur in sehr niedrige Aluminiumkonzentrationen zu messen sein. Faucon et al. [Fau99] und Pardal et al. [ParX09] führten Untersuchungen an synthetischen C-A-S-H-Phasen durch, die im Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung standen. Dabei zeigte sich, dass C-A-S-H-Phasen mit höheren Al/Si-Verhältnissen mit höheren Aluminiumkonzentrationen in der Lösung im Gleichgewicht standen. Dies liefert einen Hinweis, warum dennoch Abstufungen in der Aluminiumkonzentration der verschiedenen Porenlösungen angetroffen werden.

Während der Lagerung in NaCl-Lösung wird das Aluminium, wie oben beschrieben, nahezu vollständig gebunden (Abbildung 48, rechts). Berechnungen mit dem hydrogeochemischen Modellierungsprogramm PHREEQC bestätigen, dass die Aluminiumkonzentration in der Porenlösung in Gegenwart von NaCl, bei der Umbildung von AFm-Phasen in Friedel'sches Salz, abnimmt.

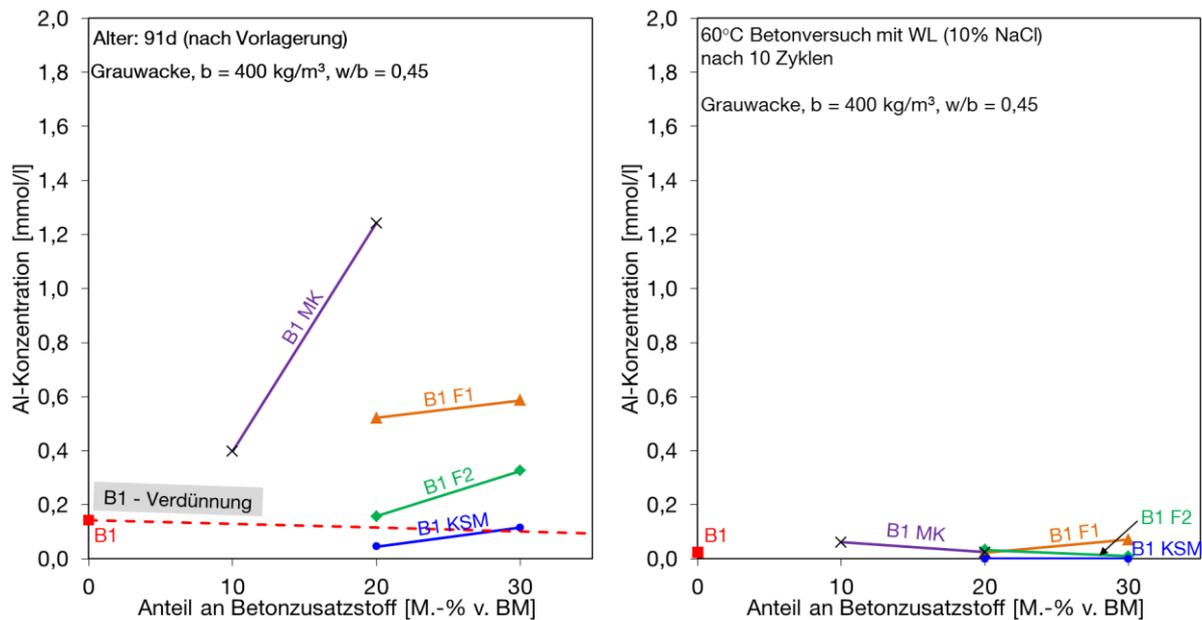


Abbildung 48: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die Aluminiumkonzentration der Porenlösung in Betonen mit Grauwacke: nach der Vorlagerung von 91 d (rechts) und nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellaagerung (10%ige NaCl-Lösung) (links)

Neben Friedel'schem Salz können sich auch C-A-H-, C-A-S-H-Phasen und alumosilicatische Komplexe bilden (Abbildung 47, rechts). Ein Entstehen dieser Alumosilicate sollte die Siliciumkonzentration in der Porenlösung beeinflussen. Dies wirkt sich auf die Gelbildung aus. Adsorbieren die Komplexe auf der Oberfläche der reaktiven Gesteinskörnung [HilS04, Hün07, WeiH03] wird eine SiO_2 -Freisetzung in die Porenlösung gehemmt [Lab91]. Bilden sich alumosilicatische Komplexe in der Porenlösung wird zusätzlich SiO_2 aus der Porenlösung gebunden und steht nicht mehr für eine weitere Gelbildung zur Verfügung [Hün07, WeiH03]. Weitere Ergebnisse zur Phasenum- und Neubildung werden in Kapitel 6.4 ausführlich behandelt.

Siliciumkonzentration

Die Messung von Silicium in der Betonporenlösung stellte sich als äußerst schwierig heraus. Kolloidal vorliegendes Silicium kann neben dem gelösten Silicium mittels ICP-OES teilweise mitgemessen werden. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Siliciumkonzentrationen der einzelnen Betone, und damit der Einfluss der Aluminiumkonzentration auf die Siliciumkonzentration bei verschiedenen Bindemittelzusammensetzungen, ist daher nicht möglich. Es können lediglich Tendenzen des Einflusses der Lagerungsart aufgezeigt werden (Abbildung 49).

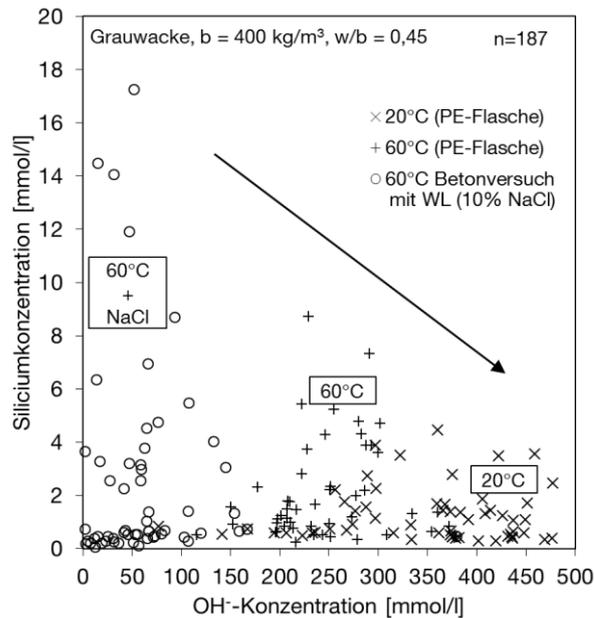


Abbildung 49: Verhalten der Siliciumkonzentration der Porenlösung in Betonen mit Grauwacke: Einfluss der Lagerungsart bzw. OH-Konzentration

In Abbildung 49 kann dieser Trend zur Abhängigkeit zwischen Silicium- und OH-Konzentration durch die Lagerungsart herausgestellt werden. Die Siliciumkonzentration steigt tendenziell in der Reihung $20\text{ °C} < 60\text{ °C} < 60\text{ °C}$ Betonversuch mit Wechsellagerung an. Mit steigenden Temperaturen [Got55] und in Anwesenheit von NaCl [Dov92] nimmt auch die Lösungsgeschwindigkeit von SiO_2 zu, was dieses Ergebnis bestätigen würde. Dem gegenüber nimmt die OH-Konzentration in der Reihung $20\text{ °C} > 60\text{ °C} > 60\text{ °C}$ Betonversuch mit Wechsellagerung ab. Mit sinkender OH-Konzentration sollte sich die Löslichkeit des SiO_2 und damit die Siliciumkonzentration in der Porenlösung reduzieren. Dadurch sollten sich weniger AK-Gele bilden und die AKR-Schädigung abnehmen. Die Ergebnisse in Abbildung 49 lassen diesen Schluss nicht widerspruchlos zu. Porenlösungen, die an NaCl-beaufschlagten Proben gewonnen wurden, weisen teilweise hohe Siliciumkonzentrationen auf. Das deutet eher auf begünstigende Verhältnisse für eine AKR hin. Die erhöhten Dehnungen an Probekörpern mit NaCl-Beaufschlagung könnten damit erklärt werden.

6.3.2.2 Einfluss der Porenlösungszusammensetzung auf die Dehnung am Probekörper

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Zusammensetzungen der Porenlösung verschiedener Bindemittelzusammensetzungen im Beton und der Einfluss eines NaCl-Eintrages auf die Veränderungen einzelner Ionenkonzentrationen untersucht. Es stellt sich nun die Frage, in wieweit sich die Porenlösungszusammensetzungen auf die gemessenen Dehnungen am Probekörper und damit auf eine schädigende AKR auswirken.

Der Alkaligehalt der eingesetzten Zemente sollte sich in der Porenlösung widerspiegeln ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$ - und OH-Konzentrationen). Ein Vergleich der Porenlösungszusammensetzung der Betone ohne Betonzusatzstoffe mit den dazugehörigen Dehnungen ist in Abbildung 50 für die Zeitpunkte zu Beginn der Tausalzbeanspruchung (nach 91 d Vorlagerung) sowie nach 10 Zyklen Wechsellagerung dargestellt. Eine klare Abhängigkeit der Alkalität der Porenlösung mit den erzeugten Dehnreaktionen (nach 10 Zyklen) ist nur direkt nach der Vorlagerung (Abbildung 50,

links und rechts) erkennbar. Wie auch von anderen Autoren [SchK09-2, She10, WieW89] berichtet, verringert sich mit sinkendem Alkaliäquivalent des Portlandzements auch die beobachtete Dehnreaktion am Probekörper. Je geringer die Alkalität der Porenlösung nach 91 d, desto geringere Dehnungen nach 10 Zyklen treten auf.

Maßgebend für die Dehnung nach 10 Zyklen ist jedoch nicht der Alkaligehalt der Porenlösung nach 91 d, sondern die Veränderung der Porenlösung während der 10 Zyklen Wechsellagerung im 60 °C Betonversuch. Eine Abhängigkeit der Dehnung von der Alkalität der Porenlösung nach 10 Zyklen Wechsellagerung kann nicht festgestellt werden (Abbildung 50, mittig und rechts). Über die Zeit der Lagerung in NaCl-Lösung nehmen die verschiedenen Betone unterschiedliche Mengen an NaCl auf. Die Porositätsmessungen bestätigen diese Beobachtung (Tabelle A.6-1). Der Beton B3 (NA-Zement) nimmt dabei die höchsten Mengen an NaCl auf. Dennoch weist dieser Beton die geringste Dehnung der drei Betone mit verschiedenen Portlandzementen auf. Wie bereits in Kapitel 6.1.1.1 erläutert, spielt vermutlich nicht nur der Ausgangsalkaligehalt des verwendeten Zementes auf eine AKR-bedingte Dehnreaktion infolge des Eintrags von NaCl eine Rolle, sondern auch die unterschiedliche Festigkeit der Betone. Dabei weist der Beton B3 die höchste Festigkeit (65,7 N/mm²) gegenüber B1 (58,0 N/mm²) und B2 (56,8 N/mm²) auf. Vermieden werden kann eine AKR infolge eines Alkaliangriffes von außen jedoch auch beim Einsatz des NA-Zementes Z3 nicht.

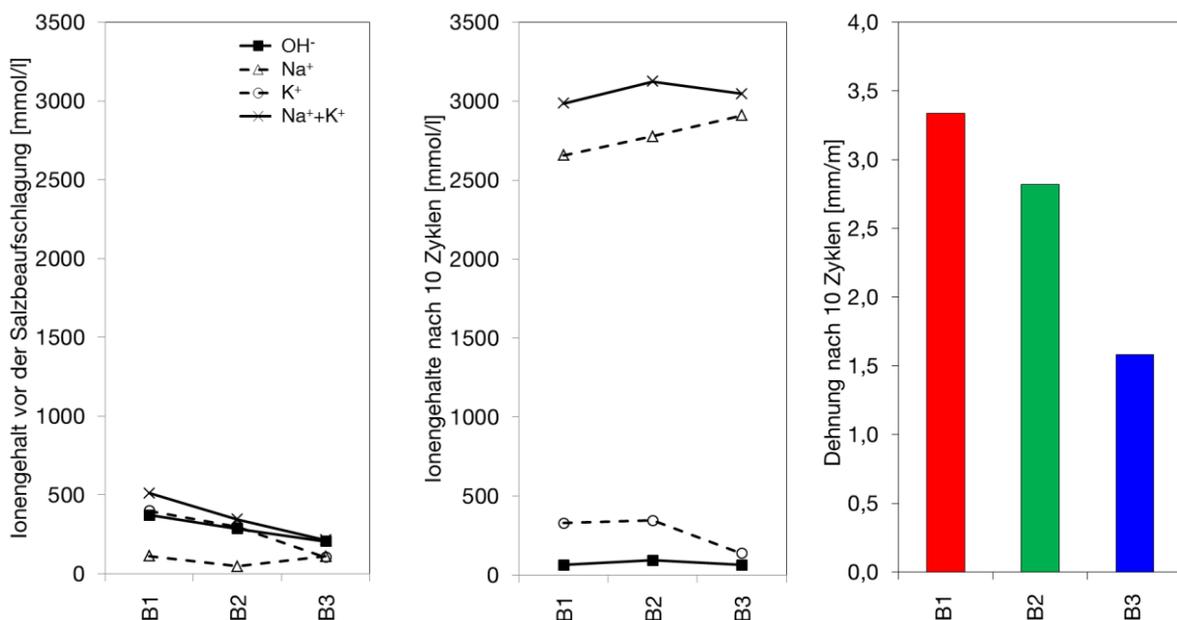


Abbildung 50: Vergleich der Porenlösungszusammensetzung der Betone mit Grauwacke und verschiedenen Portlandzementen Z1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$), Z2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,81 \text{ M.-%}$) und Z3 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,56 \text{ M.-%}$): vor der Salzbeaufschlagung im Alter von 91 d (links), nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (mittig) mit den gemessenen Dehnungen nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts)

Ein ähnlicher Trend zeigt sich bei den B1-Betonen mit Z1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$) und verschiedenen Betonzusatzstoffen. Auch hier sinkt die Dehnung (nach 10 Zyklen) parallel mit der Alkalität der Porenlösung zu Beginn der Tausalzbeanspruchung im Alter von 91 d (Abbildung 51, links). Eine Ausnahme bildet der kalksteinmehlhaltige Beton, der verglichen mit B1 30% F1, eine

niedrigere Alkalität in der Porenlösung aufweist und dennoch hohe Dehnungen nach 10 Zyklen zeigt. Dies hängt vermutlich mit den niedrigeren Festigkeiten der kalksteinmehlhaltigen Betone zusammen (Tabelle A.2-1). Einer AKR-bedingten Dehnung kann von diesen Betonen nur ein geringer, interner Widerstand entgegengesetzt werden.

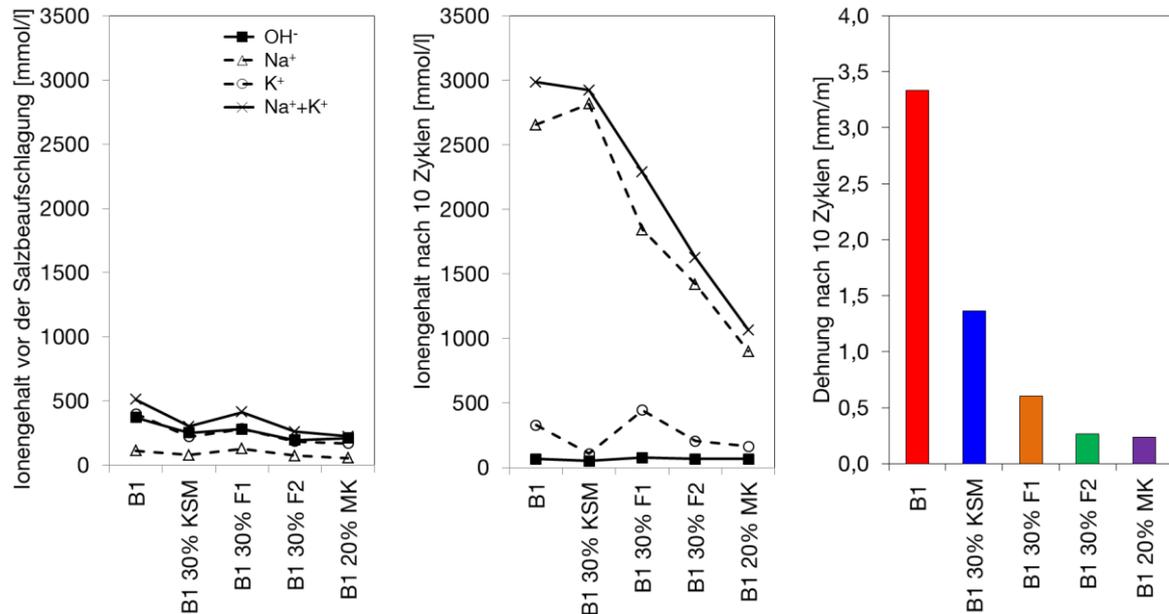


Abbildung 51: Vergleich der Porenlösungszusammensetzung der Betone mit Grauwacke mit Portlandzement Z1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,02 \text{ M.-%}$) und verschiedenen Betonzusatzstoffen F1 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,61 \text{ M.-%}$), F2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,09 \text{ M.-%}$), MK ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,28 \text{ M.-%}$) und KSM ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,21 \text{ M.-%}$) vor der Salzbeaufschlagung im Alter von 91 d (links) und nach 10 Zyklen im 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (mittig) mit den gemessenen Dehnungen nach 10 Zyklen im 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (rechts)

In Abbildung 51 (mittig) sind die Ionenkonzentrationen der Porenlösung von Betonen mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen nach 10 Zyklen im 60°C Betonversuch mit Wechsellagerung dargestellt. Hier zeigt sich eine Korrelation der Dehnungen von den gemessenen Alkalien der Porenlösung. Als bestimmender Faktor wirkt aber die Porosität der Betone (Tabelle 18), die den Alkaligehalt der Porenlösung nach 10 Zyklen bestimmt. Je geringer der Anteil an transportrelevanten Poren, desto weniger NaCl wird vom jeweiligen Beton nach 10 Zyklen aufgenommen.

Tabelle 18: Anteil der transportrelevanten Poren $> 10 \text{ nm}$ der Grauwackebetone im Alter von 91 d

Bezeichnung	B1	B1 30% KSM	B1 30% F1	B1 30% F2	B1 20% MK
Anteil an transportrelevanten Poren [%]	69,0	68,6	32,0	30,2	22,6

Die Porenlösung des Betons B1 30% F1 weist infolge der Lagerung in NaCl-Lösung eine erhöhte Kaliumkonzentration in der Porenlösung auf (vgl. Kapitel 6.3.2.1). Dies kann auf eine Anregung des Flugascheglasses durch die NaCl-Lösung zurückgeführt werden [Fra90, Hüt00]. Da die Flugasche F1 einen relativ hohen Kaliumanteil aufweist, können auch größere Mengen an Kalium in die Porenlösung freigesetzt werden (vgl. [Nix86, SchE04])

Das Ergebnis des Betons mit Flugasche F2 deutet noch auf einen weiteren Einflussfaktor hin. Dieser Beton enthält trotz ähnlicher Porosität verglichen mit dem Beton mit Flugasche F1 eine deutlich geringere Alkalikonzentration in der Porenlösung. Da der Beton mit Flugasche F2 auch geringere Dehnungen aufweist, scheint bei einem Alkalieintrag auch der Alkaligehalt der verwendeten Flugasche eine Rolle zu spielen.

Grundsätzlich wird aus dem Vergleich der Dehnungen der Betonprobekörper mit den Ionenkonzentrationen der entsprechenden Porenlösungen nach 10 Zyklen klar, dass bei einem Alkalieintrag in Beton verschiedene Einflussfaktoren berücksichtigt werden müssen. Bestimmend ist jedoch vor allem die Porosität der Betone, die den Gesamtalkaligehalt ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) der Porenlösung maßgeblich beeinflusst. Festigkeitsunterschiede der einzelnen Betone sind ebenfalls für die Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

6.3.3 Hydratisierte Zementleime verschiedener Zusammensetzung

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die Mechanismen eines Alkalieintrages auf die AKR zu verstehen. Wie oben gezeigt wurde (Kapitel 6.3.2.2), ist bei Untersuchungen von Betonporenlösungen die Differenzierung zwischen den sich gegenseitig beeinflussenden Parametern Bindemittel, Gesteinskörnung und Porosität schwierig. Um Einflüsse aus Transportvorgängen und reaktiver Gesteinskörnung auf die Porenlösungszusammensetzung auszuschließen, wurden ergänzende Untersuchungen mit künstlichen Porenlösungen durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen kann der Beitrag von Zement und Betonzusatzstoffen bei einem Alkaliangriff von außen detailliert betrachtet werden.

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben wurden für diese Untersuchungen Zementleime verschiedener Bindemittelzusammensetzung bei 20 °C 91 d hydratisiert und deren Porenlösung gewonnen. Die Ausgangsporenlösungen wurde analysiert und auf Basis von deren Zusammensetzung (Tabelle A.3-1) künstliche Porenlösungen hergestellt (Tabelle A.3-2). Die hydratisierten Zementleime (Zementstein) wurden pulverisiert ($< 63 \mu\text{m}$) und in die der Bindemittelzusammensetzung entsprechenden künstlichen Porenlösungen eingelagert. Nach 14 d Nachhydratation bei 20 °C wurden den Suspensionen 0, 3, 10 und 20 % NaCl zugegeben. Nach einer weiteren Lagerungszeit von 28 d wurden die Suspensionen zentrifugiert und die filtrierten Lösungszusammensetzungen analysiert.

Bei der Auswertung wird im Speziellen auf die Ergebnisse nach 28 d Lagerungszeit bei 20 °C in künstlichen Porenlösungen mit verschiedenen Konzentrationen an NaCl eingegangen, da nach diesem Zeitraum feste und flüssige Phase im Gleichgewicht stehen sollten. Aufgrund der Lagerung in verschlossenen Kunststoffbehältern findet bei diesen Probenreihen keine Auslaugung in eine umgebende Lagerungslösung statt. Einflüsse aus Kapillarporosität bzw. Diffusion können ebenfalls ausgeschlossen werden, da der Zementstein zu Pulver verarbeitet wurde und die Suspensionen während der Versuchslaufzeit ständig in Bewegung gehalten wurden.

Untersucht wurde hydratisierter Zementleim mit den Flugaschen F1 und F2 sowie mit Metakaolin. Kalksteinmehlhaltige Bindemittel wurden nicht betrachtet.

OH⁻-Konzentration

Verglichen mit den Porenlösungsuntersuchungen der Grauwackebetone wiederholen sich die Aussagen zur OH⁻-Konzentration. Die Wirksamkeit der Betonzusatzstoffe bezüglich einer Absenkung der OH⁻-Konzentration nimmt in der Reihenfolge F1 < F2 < MK zu (Abbildung 52, links). Im hydratisierten Zementleim werden höhere Konzentrationen erreicht, als in den Betonporenlösungen. Das lässt sich u.a. auf die unterschiedliche Probenlagerung zurückführen. Die Zementsteine wurden bis zur Gewinnung der Porenlösung bei 20 °C konservierend gelagert, während die Porenlösungen an Grauwackebetonen nach den wechselnden Klimabedingungen der Vorlagerung des 60 °C Betonversuches (vgl. Tabelle 14) gewonnen wurden. Auslaugung und erste Reaktionen der reaktiven Gesteinskörnung können bei der Porenlösung der Betone bereits zu einer verringerten OH⁻-Konzentration führen, während die Zementsteine davon unbeeinflusst bleiben.

Um einen direkten Vergleich mit der Porenlösung der Betone mit Grauwacke ($w/b = 0,45$) zu ermöglichen, wurden die Probe Z1 und Z1 mit 30% F1 zusätzlich mit einem w/b -Wert von 0,45 hergestellt (Abbildung 52, rechts). Erhöht sich der Wassergehalt im Zementstein, sinkt die OH⁻-Konzentration ab (vgl. auch [SchK09-2]). Das beeinflusst tendenziell die Wirksamkeit der Flugasche (vgl. Kapitel 6.3.2.1, Alkalikonzentration)

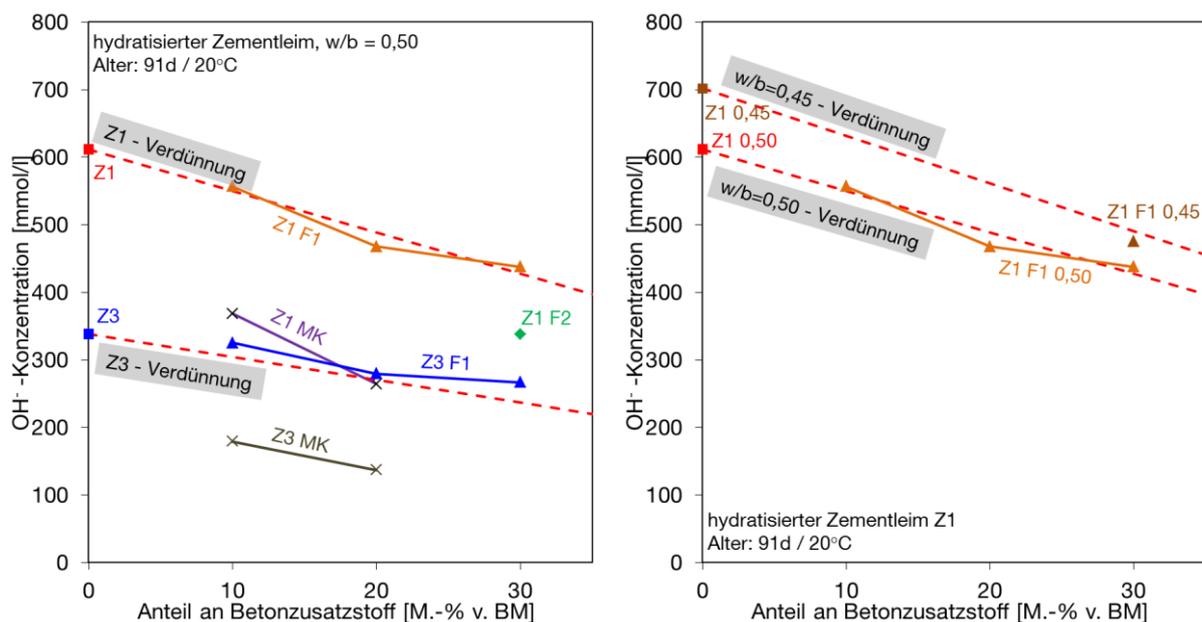


Abbildung 52: OH-Konzentration: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die Zusammensetzung der Porenlösung im 91 d hydratisierten Zementleim mit $w/b = 0,50$ (links) und Einfluss des w/b -Wertes (rechts); Lagerung bei 20 °C ohne Austausch mit der Umgebungfeuchte

Der Alkaligehalt des verwendeten Zements beeinflusst ebenfalls die Wirksamkeit der puzzolanischen Betonzusatzstoffe. In Kombination mit dem Zement Z3 (niedriger Alkaligehalt) trägt die Flugasche F1 zu einer geringfügigen Erhöhung der OH⁻-Konzentration über eine reine Verdünnung durch den Zementaustausch bei. Zusammen mit dem Zement Z1 (hoher Alkaligehalt) wirkt die Flugasche F1 im Bereich der reinen Verdünnung (vgl. auch [SchK09-2]). Flugasche F2

oder Metakaolin im Bindemittel wirken sich deutlich reduzierend auf die OH^- -Konzentration aus. Sie nimmt in der Reihenfolge $\text{Z1} > \text{Z1 F1} > \text{Z1 F2} \approx \text{Z3} > \text{Z1 MK}$ ab. Die Porenlösung des Zementsteins Z1 30% F2 und die eines NA-Zementes (Z3) weisen dabei eine vergleichbare OH^- -Konzentration auf.

In Abbildung 53 ist der Einfluss der NaCl-Konzentration auf die 91 d hydratisierten und anschließend pulverisierten Zementsteine dargestellt. Betrachtet wird ein Zeitraum von 28 d nach der 14-tägigen Nachhydratation (vgl. Kapitel 4.4), in dem die künstlichen Porenlösungen mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen aufdotiert waren. Mit steigender Konzentration an NaCl sinkt die OH^- -Konzentration der jeweiligen Mischung deutlich ab. Auch Gunkel [Gun89] stellte das in seinen Untersuchungen fest. Er begründet diesen Effekt mit einer gegenläufigen Diffusion zwischen Chlorid- und OH^- -Ionen. Bei einem Eindringen der Chloridionen diffundieren die OH^- -Ionen nach außen, d.h. der pH-Wert nimmt ab. In dem hier betrachteten System kann diese Erklärung jedoch nicht herangezogen werden, da Transportvorgänge durch das vorherige Pulverisieren der Probe weitestgehend ausgeschlossen wurden.

Wie bereits in Kapitel 6.3.1.1 erläutert wurde, beeinflusst neben den Alkalien auch die Sulfatkonzentration die OH^- -Konzentration. Der Zusammenhang zwischen OH^- - und SO_4^{2-} -Ionen ist in Abbildung 53 dargestellt. Eine steigende NaCl-Konzentration in der künstlichen Porenlösung bedingt auch bei einer gleichbleibenden Temperatur von 20 °C einen steigenden Anteil an Sulfat. Das Ionengleichgewicht der künstlichen Porenlösung, die im Austausch mit dem pulverisierten Zementstein steht, verschiebt sich mit steigender Chloridkonzentration in Richtung der Sulfationen. Dadurch nimmt die OH^- -Konzentration ab.

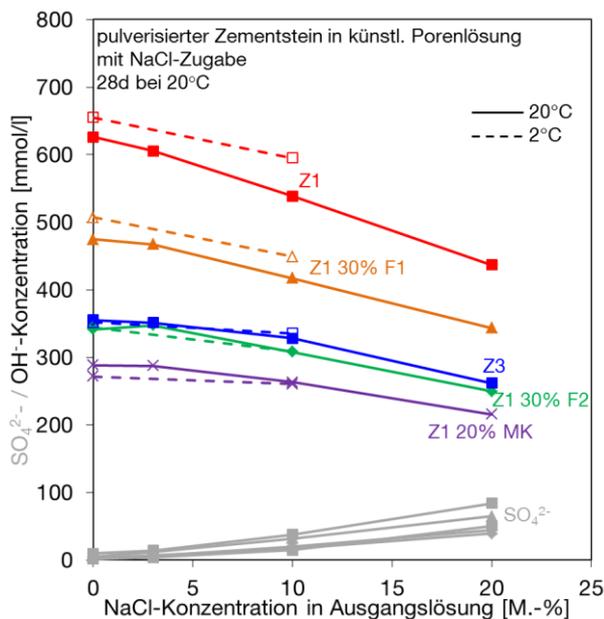


Abbildung 53: Einfluss von NaCl auf die OH^- -Konzentration: Zusammensetzung der künstlichen Porenlösung nach 28 d Lagerung von pulverisiertem Zementstein in künstlichen, mit NaCl aufdotierten Porenlösungen bei 20 °C

Neben der Probenlagerung in 20 °C, wurde auch eine Lagerung in 2 °C vorgenommen, um winterliche Bedingungen nachzustellen (Abbildung 53; Abbildung 55, rechts). Je niedriger die OH^- -Konzentration in der künstlichen Porenlösung ist, desto geringer wird der Temperatureinfluss auf die OH^- -Konzentration. Das bedeutet, dass bei winterlichen Temperaturen in Betonporenlösungen

mit höheren OH^- -Konzentrationen eine weitere Verschärfung der Angriffs auf die reaktive Gesteinskörnung erfolgen kann. Dem entgegen wirken die verlangsamteten Reaktionsprozesse bei niedrigen Temperaturen. Welcher dieser beiden gegenläufigen Faktoren bezüglich einer schädigenden AKR überwiegt wurde im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht weiter behandelt.

Alkalikonzentration

Verglichen mit der OH^- -Konzentration kann auch für die Alkalikonzentration des hydratisierten Zementleims dieselbe Aussage getroffen werden, wie für die Alkalikonzentration in den Betonporenlösungen. Die Konzentrationen im Zementstein liegen nach 91 d Lagerung bei identischen Bedingungen ($20\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Austausch mit der Umgebungsfeuchte und $w/b = 0,45$) ebenfalls deutlich höher als im Beton mit Grauwacke.

Abbildung 54 (links) zeigt den Einfluss der verschiedenen Betonzusatzstoffe auf die Porenlösungszusammensetzung im hydratisierten Zementleim ($w/b = 0,50$) im Alter von 91 d. Parallel zur OH^- -Konzentration erhöht sich die Wirksamkeit der Zusatzstoffe bezüglich Alkalieinbindung ebenfalls in der Reihenfolge $\text{F1} < \text{F2} < \text{MK}$.

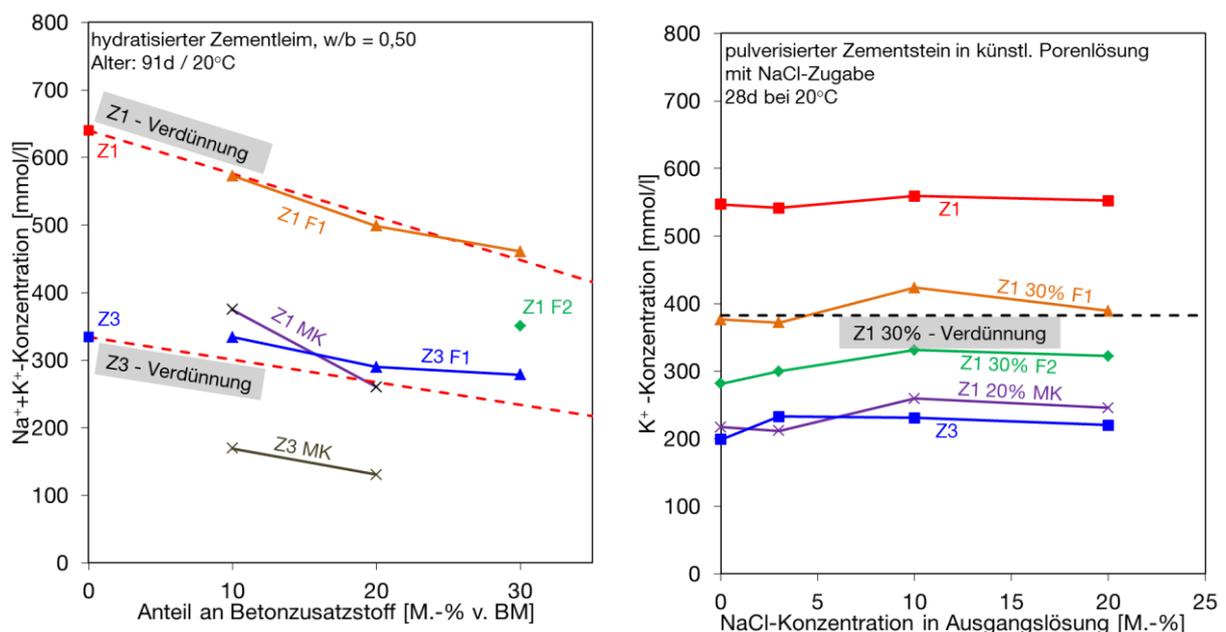


Abbildung 54: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ -Konzentration der Porenlösung im 91 d hydratisierten Zementleim mit $w/b = 0,50$; Lagerung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Austausch mit der Umgebungsfeuchte (links); Einfluss der NaCl -Zugabe auf die K^+ -Konzentration der künstlichen Porenlösung nach 28 d Lagerung von pulverisiertem Zementstein in künstlichen, mit NaCl aufdotierten Porenlösungen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts)

Wird die Kaliumkonzentration bei der anschließenden Lagerung in verschiedenen Salzkonzentrationen getrennt von der Natriumkonzentration betrachtet (Abbildung 54, rechts), ergibt sich eine Abnahme der Kaliumkonzentration von $\text{Z1} > \text{Z1 F1} > \text{Z1 F2} > \text{Z1 MK} \approx \text{Z3}$. Anhand der 30 %-Verdünnung (gestrichelte Linie) wird die Einbindung der Alkalien durch die puzzolanischen Stoffe wiederum deutlich. Die Flugasche F2 sowie der Metakaolin können die Alkalikonzentration über eine einfache Verdünnung hinaus absenken. Die Proben mit Flugasche F1

liegen in etwa im Bereich der einfachen Verdünnung, d.h. es findet weder eine Alkalibindung noch ein Alkalieintrag in die künstliche Porenlösung statt.

Mit steigender NaCl-Konzentration bis 10 % nimmt insbesondere bei den flugaschehaltigen Mischungen die Kaliumkonzentration in der Lösung zu. Vermutlich liegt das an der Freisetzung von Kalium aus dem Flugascheglas während der puzzolanischen Reaktion. Die Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den Porenlösungen der Betone mit Grauwacke ließen ähnliche Schlüsse zu (Kapitel 6.3.2.1).

Die Zugabe von NaCl in die künstliche Porenlösung erhöht zwangsläufig die Alkalikonzentration in der Lösung um ein Vielfaches. Chatterji et al. [ChaS87] gehen davon aus, dass die Natriumionen direkt auf die Reaktion einwirken können. Auch die Ergebnisse dieser Arbeit lassen nur diese Schlussfolgerung zu. Alle in der Porenlösung vorliegenden Natriumionen können sich, unabhängig von der Kopplung an Cl^- , OH^- oder ggf. auch an SO_4^{2-} , an einer schädigenden AKR beteiligen. Es wird angenommen, dass sich die Gesamtkonzentration der Alkalien, speziell die des Natriums, in der Porenlösung bei einem Alkaliangriff von außen auf die Löslichkeit von SiO_2 auswirkt [Dov92]. Eine Bindung der Chloridionen und eine dadurch steigende OH^- -Konzentration ist für das Fortschreiten einer schädigenden AKR nicht relevant.

In seinen Untersuchungen findet Hüttl [Hüt00] ebenfalls, abhängig von der Art der Alkaliionen, Unterschiede auf die Löslichkeit von Flugasche. Da auch hier SiO_2 in Lösung geht, können diese Ergebnisse auf reaktives SiO_2 in der Gesteinskörnung übertragen werden. Neben dem pH-Wert und der Temperatur erhöht sich die Löslichkeit von SiO_2 im Beisein von Natriumionen stärker als bei Kaliumionen (Abbildung 10). Auch Fraay [Fra90] erzielte vergleichbare Ergebnisse aus der Lagerung von Flugasche in NaOH- und KOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen. Da sich die Kaliumkonzentration (Abbildung 54, rechts) mit steigender NaCl-Konzentration der Lösung ebenfalls kaum ändert, müssen die steigenden Schädigungen am Probekörper von der steigenden Natriumkonzentration in der Porenlösung stammen.

Sulfatkonzentration

Eng verknüpft mit der Alkali- und der OH^- -Konzentration der Porenlösung ist die Konzentration an Sulfationen. In Abbildung 55 (links) ist der Einfluss der Lagerungsdauer in künstlicher Porenlösung mit 10 % NaCl Dotierung dargestellt. Während sich bei den OH^- -, Na^+ - und K^+ - Ionen schon nach sehr kurzer Zeit (1 - 2 d) ein Konzentrationsgleichgewicht einstellt, steigt die Sulfatkonzentration über die Lagerungszeit kontinuierlich an. Dies hängt von der Kinetik des Lösungs- bzw. Umwandlungsprozesses des Ettringit zu Friedel'schem Salz ab (vgl. Kapitel 6.4.2).

Wie bereits in Abbildung 53 (grau) angedeutet nimmt mit steigender NaCl-Zugabe der Anteil an Sulfat in der künstlichen Porenlösung zu. Der Einfluss der Temperatur wird aus dem Vergleich der Ergebnisse bei 2 °C und 20 °C deutlich (Abbildung 55, rechts). Bei 2 °C gehen wesentlich weniger Sulfationen in Lösung, als bei 20 °C. Dies ist auf die erhöhte Stabilität von Ettringit bei niedrigeren Temperaturen [Buh71] und die bei niedrigen Temperaturen langsamer ablaufenden Reaktionen

zurückzuführen. Somit werden bei winterlichen Temperaturen weniger Sulfationen in die Porenlösung abgegeben und dadurch höhere OH^- -Konzentrationen ermittelt. Mit steigender NaCl-Konzentration in der künstlichen Porenlösung steigt auch die Konzentration an Sulfationen (Abbildung 55, rechts). Das verringert umgekehrt die OH^- -Konzentration.

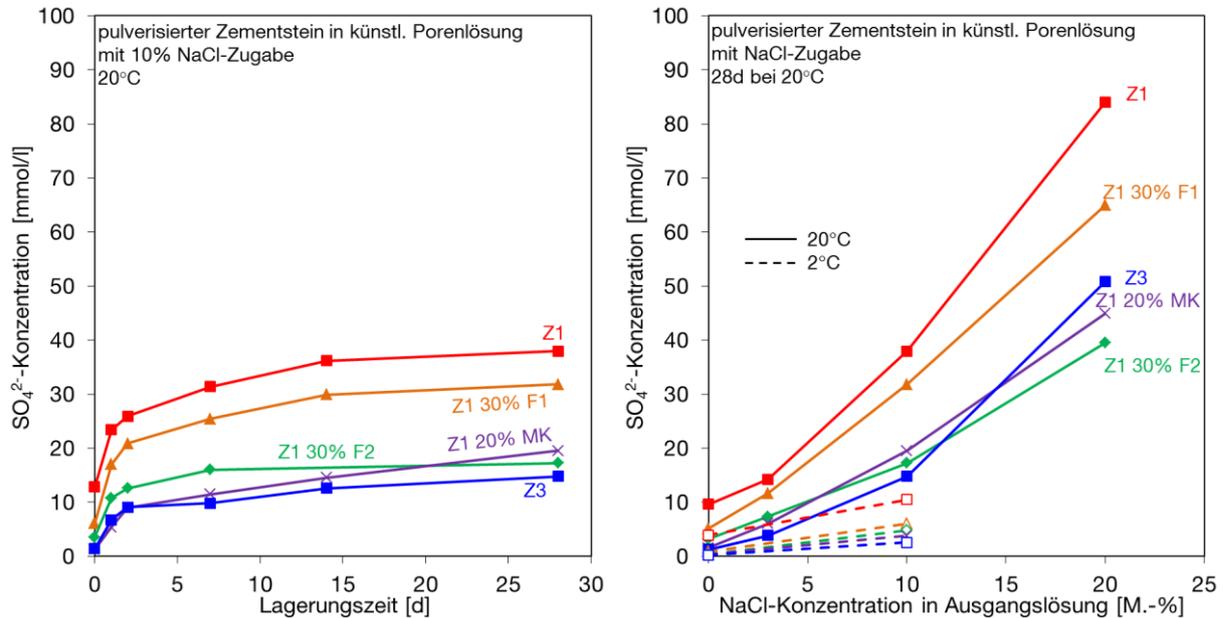


Abbildung 55: SO_4^{2-} -Konzentration: Einfluss der Lagerungszeit bei 10% NaCl-Zugabe in die künstliche Porenlösung (links) und Einfluss der NaCl-Zugabe nach 28 d (rechts); Lagerung von pulverisiertem Zementstein in künstlichen, mit NaCl aufdotierten Porenlösungen bei 20 °C

Aluminiumkonzentration

Auch die Untersuchungen an den Zementsteinporenlösungen zeigen den bereits in den Porenlösungen der Betone mit Grauwacke betrachteten Einfluss von Betonzusatzstoffen und NaCl auf die Aluminiumkonzentration. Die eingesetzten puzzolanischen Betonzusatzstoffe enthalten hohe Anteile an Al_2O_3 : F1 (26,6 M.-%), F2 (24,9 M.-%) und MK (44,5 M.-%). Je höher der Aluminiumgehalt des Ausgangsstoffes ($\text{MK} > \text{F1} > \text{F2}$), desto höhere Konzentrationen an Aluminium können in der Ausgangsporenlösung der Zementsteine nach 91 d Hydratationszeit nachgewiesen werden (Abbildung 56, links). Es ist allerdings auffällig, dass trotz des relativ hohen Aluminiumgehaltes der Flugasche F2 nur sehr geringe Mengen an gelöstem Aluminium in der Porenlösung gemessen werden.

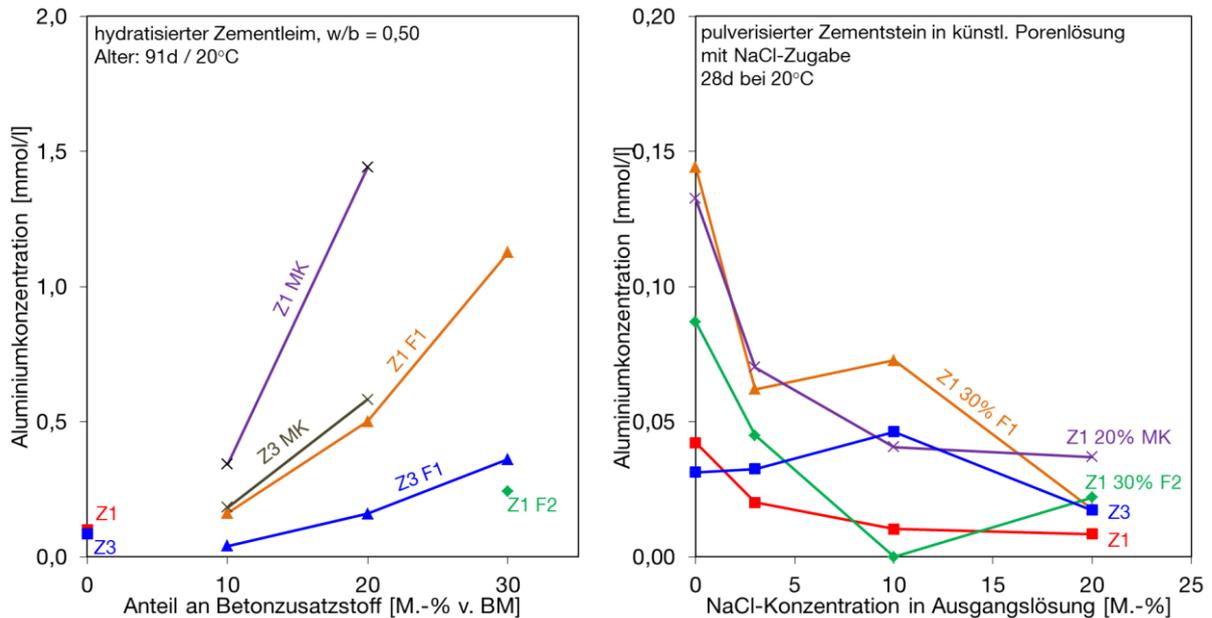


Abbildung 56: Aluminiumkonzentration: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die Porenlösung im 91 d hydratisierten Zementleim mit $w/b = 0,50$; (links) und Einfluss der NaCl-Zugabe nach 28 d Lagerung von pulverisiertem Zementstein in künstlichen, mit NaCl aufdotierten Porenlösungen bei 20 °C (rechts)

Während der puzzolanischen Reaktion löst sich die Glasphase der Flugasche auf und gibt die darin eingebundenen Ionen zur Bildung neuer Phasen oder in die Porenlösung ab. Obwohl Flugasche auch kristalline, aluminiumhaltige Bestandteile (Mullit) enthält, ist vor allem die Zusammensetzung der Glasphase von Bedeutung. Nur die in der Glasphase gebundenen Ionen werden während der puzzolanischen Reaktion freigesetzt. Wie in Kapitel 2.1.5.1 beschrieben, kann Aluminium in der Glasphase, als sogenanntes Zwischenoxid, als Netzwerkbildner oder als Netzwerkwandler fungieren [Hin70]. Dabei ist es als Netzwerkbildner deutlich stabiler in die Glasphase eingebaut, als in der Funktion des Netzwerkwandlers. In welcher Form Aluminium im Flugascheglas hauptsächlich vorliegt, wird durch die Menge der Alkali- und Erdalkalitionen innerhalb der Flugasche beeinflusst und kann über den sogenannten Aluminiumsättigungsindex (ASI) bestimmt werden (vgl. Gleichung (6.1)). Anhand des ASI wird die Funktion des Aluminiums innerhalb der Glasphase definiert. Gilt $ASI > 1$, kann Aluminium sowohl Netzwerkwandler, als auch Netzwerkbildner sein. Im Falle $ASI < 1$ wirkt Aluminium hauptsächlich als stabil eingebundener Netzwerkbildner [Bum07, Göb13]. Die berechnete Zusammensetzungen der Glasphase der untersuchten Flugaschen und deren Aluminiumsättigungsindex sind im Anhang 1 in Tabelle A.1-1 aufgeführt.

$$ASI = \frac{Al}{2Ca + Na + K} \quad (6.1)$$

Der ASI der Flugasche F2 liegt mit 0,98 deutlich niedriger, als der von F1 mit 1,51. Infolge dessen sind die Aluminiumionen der Flugasche F2 stabiler in das Glasnetzwerk eingebunden, als die der Flugasche F1. Darüber hinaus besitzt die Flugasche F2 einen geringeren Glasgehalt (67,5 M.-%), der auch einen geringeren Aluminiumanteil (~ 17 M.-%) aufweist. Das Glas (79,7 M.-%) der Flugasche F1 enthält einen höheren Anteil an Al_2O_3 (~ 22 M.-%), welches weniger stabil eingebaut

ist. Aus diesem Grund kann die Flugasche F1 in kürzerer Zeit deutlich höhere Mengen an Aluminium freisetzen, als die Flugasche F2.

Zusammenfassend nimmt mit steigendem Anteil an Zusatzstoff im Bindemittel der Anteil an Aluminium in der Porenlösung zu (Abbildung 56, links; vgl. auch [SchK09-2]). Durch eine ansteigende NaCl-Konzentration in der Lösung sinkt die Aluminiumkonzentration jedoch auf Werte $< 0,05$ mmol/l ab (Abbildung 56, rechts).

6.3.4 Einflüsse auf die Porenlösungszusammensetzung

Der Eintrag schädigender Ionen, z.B. aus NaCl, und Veränderungen der Bindemittelzusammensetzung spiegeln sich stets in der Zusammensetzung der Porenlösung wider. Anhand von Veränderungen der Porenlösung von Beton oder Zementstein können Bindungs- und Lösungsvorgänge gezielt beobachtet und bewertet werden.

Einfluss von NaCl auf die Zusammensetzung der Porenlösung

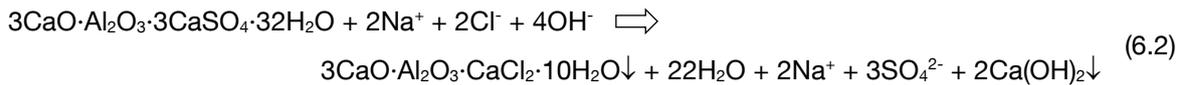
Ausschlaggebend für eine schädigende AKR bei einem Alkalieintrag ist nicht eine hohe OH⁻-Konzentration, sondern die Gesamtkonzentration der Alkalien. Durch einen NaCl-Eintrag in die Porenlösung geht die OH⁻-Konzentration stark zurück. Der maßgebende Angriff auf die reaktive Gesteinskörnung erfolgt durch die sich in der Porenlösung befindlichen Alkalien. Diese setzen sich zusammen aus den Natrium- und Kaliumionen, die sich aus dem Bindemittel lösen, sowie den nachträglich eingetragenen Alkalien von außen. Eine Bindung des Chlorids an die Phasen des Zementsteins und damit ein Anstieg der OH⁻-Konzentration, infolge des Ladungsausgleichs (OH⁻ ↔ Cl⁻), ist für einen Alkaliangriff von außen nicht nötig.

Der Rückgang der OH⁻-Konzentration in den Betonuntersuchungen mit Wechsellagerung kann auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. Die bedeutendste Rolle spielt erstens die Auslaugung der Kaliumionen [Bér03]. Durch eindringendes NaCl setzt eine Gegendiffusion der Kaliumionen ein. Diese werden in die umgebende Lagerungslösung ausgelaugt und die OH⁻-Konzentration in der Porenlösung sinkt stark ab (vgl. Kapitel 6.3.2.1). Prinzipiell kann die OH⁻-Konzentration auch mit den Natriumionen im Gleichgewicht stehen. Allerdings steigt in diesen Untersuchungen die Natriumkonzentration mit zunehmender Beaufschlagungsdauer parallel zur Chloridkonzentration an (Abbildung 41). Ein Ladungsausgleich in der Porenlösung ist dadurch gegeben. Die Konzentration der OH⁻-Ionen ist daher an die Kaliumionen, nicht aber an die Natriumionen, gekoppelt.

Zweitens reduziert eine ablaufende AKR selbst die OH⁻-Konzentration. Durch die Einbindung von Alkaliionen in die Alkali-Kieselsäure-Gele (AK-Gele) sinkt die Alkalikonzentration ab und damit aufgrund des Ladungsausgleichs auch die OH⁻-Konzentration in der Porenlösung.

Drittens steigern hohe Temperaturen von 60 °C, wie sie im hier angewendeten Prüfverfahren auftreten, die Konzentration an Sulfationen (vgl. Kapitel 6.3.1.1). Als Ursache ist hier die höhere Löslichkeit von Ettringit bei erhöhten Temperaturen zu nennen. Steigt die Sulfatkonzentration in der Porenlösung an, sinkt gleichermaßen die OH⁻-Konzentration [WieW89].

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss von NaCl auf das Bindemittel untersucht. Hierbei wurden Einflüsse, wie Auslaugung, eine ablaufende AKR und erhöhte Temperaturen, die sich auf die OH⁻-Konzentration auswirken, durch Untersuchungen an hydratisiertem und anschließend pulverisierten Zementstein unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung ausgeschlossen. Wirkt NaCl in der Porenlösung direkt auf die Phasen des Bindemittels ein, wandelt sich Ettringit zu Friedel'schem Salz um (vgl. Gleichung (6.2)). Dadurch werden Sulfationen in die Porenlösung abgegeben.



Durch diese Effekte wird die OH⁻-Konzentration in den Porenlösungen weiter abgesenkt. Nach 10 Zyklen Wechsellagerung im 60 °C Betonversuch werden daher durch diese kombinierten Effekte in der Betonporenlösung OH⁻-Konzentrationen unter 200 mmol/l (pH-Wert 13,3) gemessen (Abbildung 43, rechts). Eine schädigende AKR sollte daher ohne den Angriff von externen Alkalien weitestgehend zum Stillstand kommen [Tha92, WieW89], da die erforderliche OH⁻-Konzentration für eine erhöhte Löslichkeit des SiO₂ nicht mehr erreicht wird. Diese Folgerung steht im Widerspruch zu den beobachteten Dehnungen am Probekörper infolge eines NaCl-Eintrags.

Aufgrund stark angestiegener Natriumkonzentrationen werden andere Lösungseffekte für das SiO₂ maßgebend, als in einer Porenlösung, die nicht mit Alkalien angereichert ist. Im Milieu der ausgelaugten Betonporenlösung liegen bei pH > 12 immer noch negative Oberflächenladungen der SiO₂-Oberfläche vor [Ile79]. Wie bereits Kapitel 2.2.3 erwähnt, steigt nach Dove [Dov94] die Reaktivität der SiO⁻-Oberfläche an, wenn Elektrolyte, wie NaCl, in die umgebende Lösung hinzugegeben werden. NaCl löst sich in wässrigen Systemen zu Na⁺ und Cl⁻ auf. Ionen bilden in wässriger Umgebung eine Hydrathülle aus. Wird aus der Hydrathülle des Natriums ein Proton (H⁺) an die Si-O⁻-Bindung abgegeben (Abbildung 57, links), greift an dieser Stelle das entstandene OH⁻-Ion die SiO₂-Oberfläche an (Abbildung 57, mittig). Die SiO₂-Löslichkeit in diesem System wird dadurch erhöht (Abbildung 57). Somit ist es möglich, dass trotz sehr niedriger, gemessener OH⁻-Konzentration (< 200 mmol/l) eine für die AKR relevante SiO₂-Löslichkeit bestehen bleibt. Daneben bilden sich bei pH-Werten > 8 vermehrt Oberflächenspezies der Form SiO⁻-Na⁺. Nach Dove [Dov94] ist nicht auszuschließen, dass die veränderten Oberflächenspezies einen weiteren Beitrag zur höheren Löslichkeit von SiO₂ in NaCl-Lösungen liefern. Diese Theorie der SiO₂-Löslichkeit unterstützen weiterführende Untersuchungen von Icenhower und Dove [Ice00]. Hierbei steigt die Löslichkeit von amorphem SiO₂ in einer 0,05 molalen NaCl-Lösung im Vergleich zu entionisiertem Wasser um das 21fache.

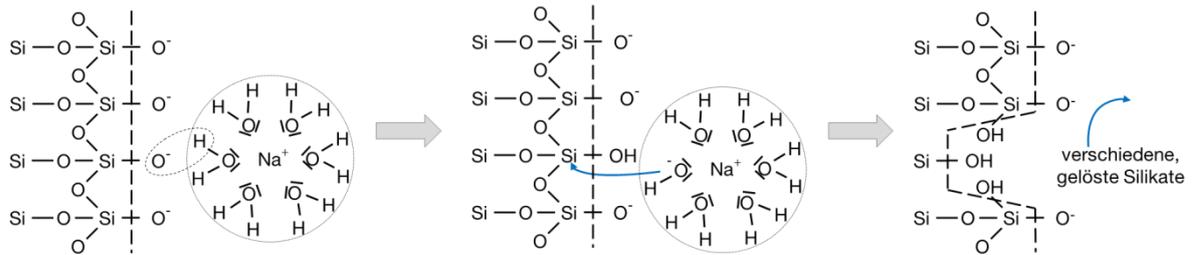


Abbildung 57: Mechanismus der SiO_2 -Auflösung in NaCl -angereicherter Zementsteinporenlösung (in Anlehnung an [Dov92, Ile79])

Eigene Berechnungen mit dem hydrogeochemischen Programm PHREEQC [ParD99] bestätigen die Aussagen zur erhöhten SiO_2 -Löslichkeit in Gegenwart von NaCl . Anhand dieser Modellierung kann die Siliciumkonzentration in den Modelllösungen abgeschätzt werden. Unter der vereinfachenden Annahme einer KOH -Lösung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Puffer und NaCl -Konzentrationen von 3 oder 10 %, werden bei vergleichbaren pH-Werten höhere Siliciumkonzentrationen ermittelt, als in Lösungen ohne NaCl (Abbildung 58, links). Bei einer Auslaugung des Betons und eindringendem NaCl überwiegt somit die Löslichkeitssteigerung des Siliciums durch NaCl die Effekte eines sinkenden pH-Werts.

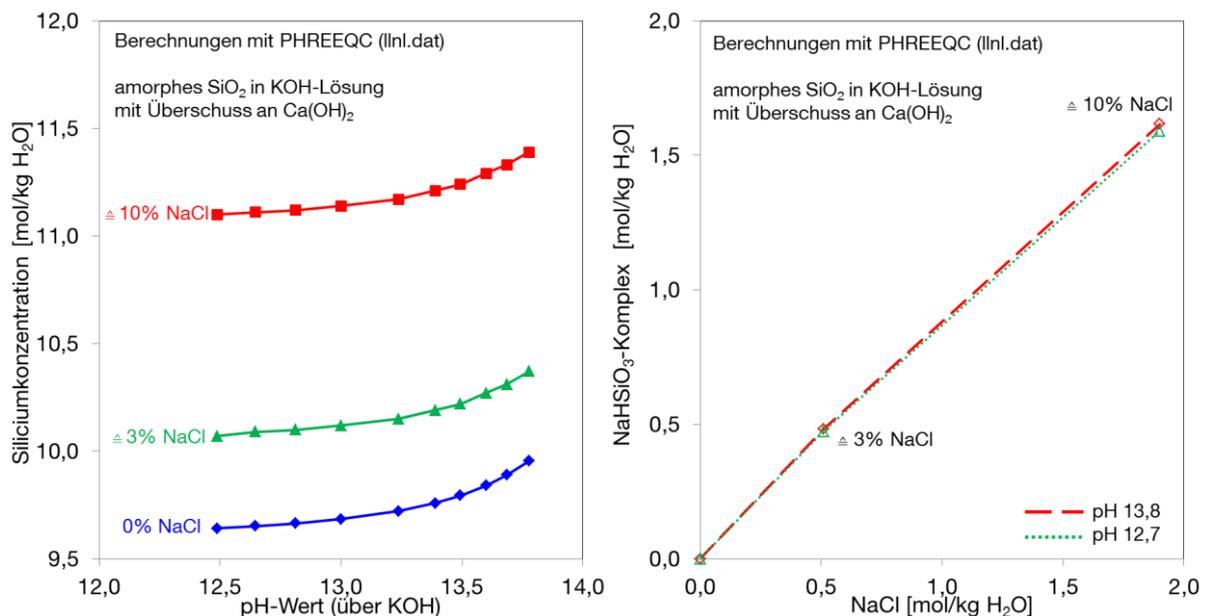


Abbildung 58: Einfluss der NaCl -Konzentration auf die Siliciumkonzentration (links) und die Bildung eines NaHSiO_3 -Komplexes im Modellsystem (rechts); Berechnung der Löslichkeit von amorphem SiO_2 in KOH -Lösung mit einem Überschuss an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mittels PHREEQC (Datenbank: *lnl.dat*)

Im hier gewählten Modellsystem werden hohe Konzentrationen an gelöstem Silicium berechnet. Grundsätzlich werden in Betonporenlösungen deutlich niedrigere Gehalte gemessen (Abbildung 49). Dies liegt an den vereinfachenden Annahmen für die Modellierung. Die Bildung von Reaktionsprodukten (C-S-H-Phasen, AK-Gele), die die Siliciumkonzentration stark beeinflusst, wird hier nicht berücksichtigt. Daneben werden bei solch hohen Ionenstärken der Lösungen die Aktivitäten der Spezies ungenau berechnet, was sich auch auf die Endergebnisse auswirken kann.

Um die Ergebnisse zu überprüfen wurden Berechnungen mit niedrigeren Zielsättigungsindizes durchgeführt (Abbildung 59), die die in Abbildung 58 dargestellten Tendenzen bei deutlich realistischeren Werten der Siliciumkonzentration bestätigen.

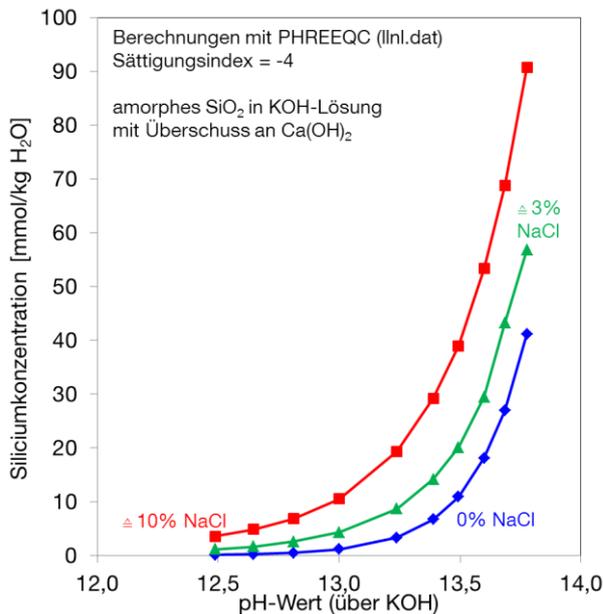


Abbildung 59: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Siliciumkonzentration; Berechnung der Löslichkeit von amorphem SiO₂ in KOH-Lösung mit einem Überschuss an Ca(OH)₂ mit einem Zielsättigungsindex von -4 mittels PHREEQC (Datenbank: lnl.dat)

Daneben weisen die Berechnungen die Wirkung eines wässrigen NaHSiO₃-Komplexes nach, der mit steigender NaCl-Konzentration die SiO₂-Löslichkeit erhöht (Abbildung 58, rechts). Dieser Komplex bildet sich bei den in Betonporenlösungen relevanten pH-Werten (Abbildung 58, links).

Wie bereits in Kapitel 6.1.1.1 (Abbildung 25) gezeigt wurde, dehnen Betone mit Kalkstein deutlich weniger, als vergleichbare Betone mit Grauwacke oder Diabas. Durch den Beitrag des NaCl in der Porenlösung scheint sich eine Abhängigkeit des Dehnungsverhaltens vom löslichen Siliciumgehalt (amorphes, kryptokristallines SiO₂ und Quarz) des Gesteins ableiten zu lassen. Dabei zeigt eine als unkritisch geltende Gesteinskörnung, wie Diabas, infolge der erhöhten Siliciumlöslichkeit auch eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber AKR. Es wird angenommen, dass nicht nur der amorphe SiO₂-Gehalt im Gestein zur Gelbildung beiträgt, sondern auch Anteile des weniger feinkristallinen Quarzes.

Einfluss von Flugasche und Metakaolin auf die Zusammensetzung der Porenlösung

Neben dem Einfluss der NaCl-Konzentration wurden auch Veränderungen der Porenlösung durch Betonzusatzstoffe untersucht. Als puzzolanisch-aktive Stoffe wurden zwei Flugaschen und ein Metakaolin eingesetzt. Da diese Zusatzstoffe erhöhte Mengen an Aluminium enthalten, konnte der Beitrag der Puzzolane auf den Aluminiumhaushalt differenziert betrachtet werden. Der Einsatz dieser Betonzusatzstoffe reduziert bereits vor einem externen NaCl-Angriff die Alkalikonzentration in der Porenlösung. Dabei verringern alkaliarme Flugaschen die Alkalikonzentration stärker als Alkalireiche (vgl. auch [SchK09-2]). Diese Aussage trifft auch auf einen späteren Alkalieintrag zu. Auch hier werden, trotz ähnlicher Porosität, niedrigere Konzentrationen an Alkalien in der Porenlösung gemessen, als bei einer alkalireichen Flugasche im Bindemittel. Metakaolin weist

ebenfalls eine hohe Wirksamkeit auf, die Alkalikonzentration der Porenlösung zu verringern (Abbildung 60).

Die Abschätzung der Alkalibindung in den C-S-H-Phasen (Abbildung 60) musste unter Zuhilfenahme bestimmter Annahmen erfolgen. Die im jeweiligen Bindemittel vorliegende Menge an C-S-H-Phasen wurde über den Siliciumgehalt der Bindemittelmischung und die Ergebnisse der ^{29}Si -NMR-Messungen (Anhang 8) berechnet. Bei der Berechnung der Zusammensetzung der jeweiligen C-S-H-Phasen wurde zwischen Bindemittel aus reinem Portlandzement (C/S: 1,75 [Ric199]), flugaschehaltigen (C/S: 1,38 [Ric108]) und metakaolinhaltigen Bindemitteln (C/S: 1,56 [Lov07]) unterschieden. Die Zementaustauschgrade der herangezogenen Literaturdaten decken sich mit den in dieser Arbeit untersuchten Austauschgraden (Flugasche: 30 M.-%, Metakaolin: 20 M.-%). Der Wassergehalt wurde entsprechend der Verteilung der Modellminerale für C-S-H-Phasen (Jennit und Tobermorit) bei bestimmten C/S-Verhältnissen bestimmt [Kul01]. Dabei wurde für Jennit ein H/S-Verhältnis von 1,0 und für Tobermorit ein H/S-Verhältnis von 0,83 angenommen. Die Alkalieinbindung wurde aus der Verringerung der Alkalien in der künstlichen Porenlösung während der Lagerung von 14 + 28 d unter Berücksichtigung der Verdünnung infolge Zementaustauschs berechnet.

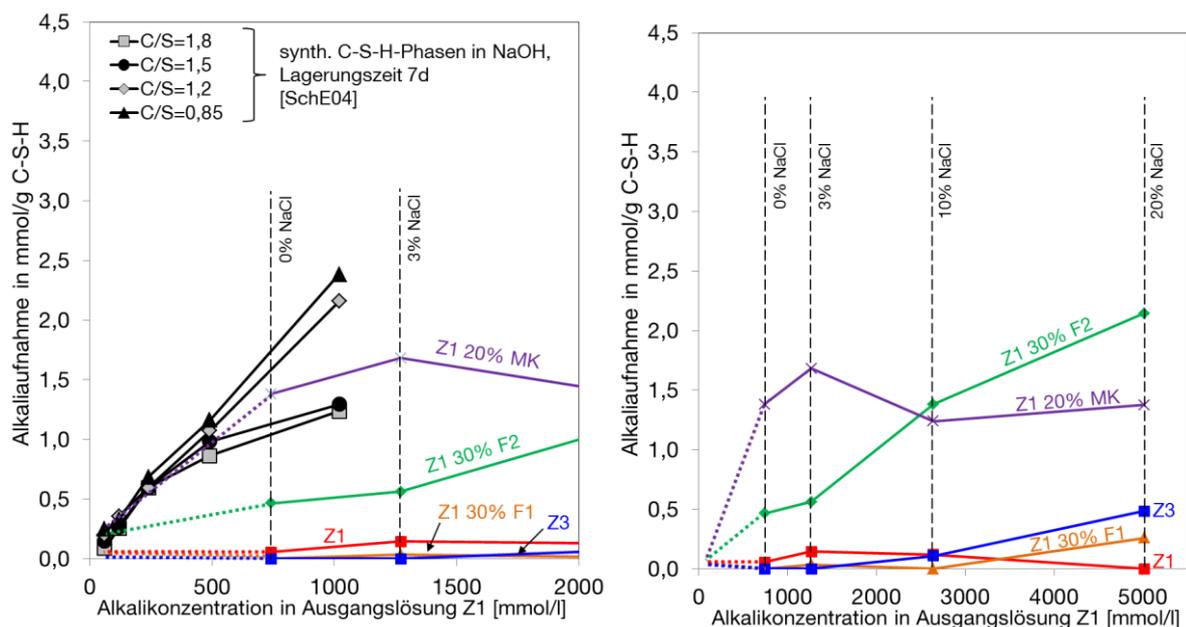


Abbildung 60: Abschätzung der Alkalieinbindung in die C-S-H-Phasen der 91 d hydratisierten und anschließend pulverisierten Zementsteine unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung nach 14 + 28 d Lagerung in künstlicher Porenlösung bezogen auf die Alkalikonzentration in der Ausgangslösung der Probe Z1; Dauer des NaCl-Kontaktes 28 d; Detailausschnitt der berechneten Alkalieinbindung bis 2000 mmol/l im Vergleich mit den gemessenen Daten von Schäfer [SchE04] (links) und berechnete Alkalieinbindung bis 5000 mmol/l (rechts)

Bei dem Vergleich der Alkalieinbindung in C-S-H-Phasen ist zu beachten, dass bei den Versuchen von Schäfer [SchE04] synthetische, reine C-S-H-Phasen 7 d in NaOH bzw. KOH-Lösungen gelagert wurden und anschließend der Verbrauch an Alkalien aus der Porenlösung bestimmt wurde. In den hier vorliegenden Auswertungen wurden Zementleime mit unterschiedlicher

Bindemittelzusammensetzung zuerst 91 d hydratisiert. Während der Hydratation konnten bereits durch die sich bildenden C-S-H-Phasen Alkalien gebunden werden. Es stehen somit zu Beginn der NaCl-Beaufschlagung weniger freie Reaktionsplätze innerhalb der C-S-H-Phasen zur Verfügung, um zusätzliche Alkalien einzubinden. Die in Abbildung 60 dargestellten Verläufe zeigen die Alkaliaufnahme infolge nachträglicher NaCl-Beaufschlagung. Im Gegensatz dazu stellten die Untersuchungen von Schäfer [SchE04] den Idealfall einer reinen C-S-H-Phase dar (Abbildung 60, links), die zu Beginn der Untersuchungen frei von Alkalien ist. Es wird deutlich, dass die C-S-H-Phasen der pulverisierten Zementsteine weniger Alkalien aufnehmen, als die synthetischen C-S-H-Phasen von Schäfer. Gerade der Zementstein mit 30 % Flugasche F1 weist eine sehr geringe Alkalieinbindung auf. Dies kann auf eine Sättigung der in dieser Probe vorliegenden C-S-H-Phasen mit Alkalien zurückgeführt werden. Die Flugaschen sowie der Metakaolin setzten während der puzzolanischen Reaktion Alkalien in die Porenlösung frei. Die Flugasche F2 und der Metakaolin enthalten jedoch nur geringe Mengen an Alkalien, während die Flugasche F1 höhere Mengen an Alkalien beisteuern kann. Es ist anzunehmen, dass die bei der puzzolanischen Reaktion entstehenden Hydratationsprodukte der Flugasche F1 bereits nahezu vollständig mit Alkalien belegt sind. Die Reaktionsprodukte der Flugasche F2 oder des Metakaolins weisen dagegen noch freie Adsorptionsstellen auf.

In den durchgeführten Untersuchungen werden tendenziell höhere Aluminiumkonzentrationen in den Porenlösungen mit Betonzusatzstoffen im Bindemittel gemessen, als in Proben ohne Zusatzstoffe. Das deutet, neben anderer Phasenum- und Neubildungen, auf die Bildung von C-A-S-H-Phasen hin (Kapitel 6.4.3). Von Hong und Glasser [Hon02, Hon99], sowie Chappex und Scrivener [ChaT12] wurde die Bindefähigkeit von C-S-H- und C-A-S-H-Phasen untersucht. Dabei wurden Alkalikonzentrationen von maximal 300 mmol/l betrachtet. Die Autoren stellten insbesondere bei C-S-H-Phasen mit C/S-Verhältnissen von 1,2 - 1,5, wie sie an flugasche- und metakaolinhaltigen Bindemitteln vorliegen, nur geringe Einbindungsraten fest. Schäfer [SchE04] untersuchte C-S-H-Phasen mit verschiedenen C/S-Verhältnissen in höher konzentrierten Lösungen. Während von Schäfer in Lösungen mit Natriumkonzentrationen bis zu 300 mmol/l nur geringe Unterschiede in den Einbindungsraten gemessen werden konnten, stieg die Bindefähigkeit der C-S-H-Phasen in höher konzentrierten Lösungen deutlich an (Abbildung 60). Da für C-A-S-H-Phasen gleicher C/S-Verhältnisse eine höhere Bindefähigkeit als bei den C-S-H-Phasen ermittelt wurde [Hon02], sollte sich auch bei höheren Alkalikonzentrationen der Lagerungslösung die Einbindung von Alkalien gegenüber C-S-H-Phasen erhöhen. Die Bindemittelprobe Z1 30% F1 setzt während der Hydratation mehr Aluminium, aber auch mehr Alkalien in die Porenlösung frei, als Z1 30% F2 (Abbildung 54, links; Abbildung 56, links). Dies zeigt sich in einem höheren Gehalt an C-A-S-H-Phasen der Bindemittelprobe Z1 30% F1 (Abbildung 67). Im Widerspruch dazu werden jedoch weniger Alkalien aus der Porenlösung gebunden (Abbildung 60). Somit muss der Alkaligehalt der verwendeten Flugasche die vorrangige Rolle bei der zusätzlichen Alkalibindung aus der Porenlösung spielen.

Durch erhöhte Konzentrationen an Natrium (Abbildung 60, rechts) werden in der Regel nicht nur größere Mengen an Alkalien in C-S-H gebunden, sondern auch die puzzolanische Reaktion der Zusatzstoffe angeregt. Nach Hüttl [Hüt00] scheinen Natriumionen die Löslichkeit von Flugascheglas gegenüber von Kaliumionen zu verstärken (Abbildung 10). Nach Dove [Dov94] und den eigenen Berechnungen (Abbildung 59) trägt NaCl in der Lagerungslösung grundsätzlich zu einer erhöhten SiO₂-Löslichkeit bei. Dies wirkt sich nicht nur auf die reaktive Gesteinskörnung, sondern auch auf Flugascheglas und Metakaolin aus. Infolge dessen wird der deutlich feinkörnige Metakaolin nahezu vollständig umgesetzt. Die Bildung von C-S-H-Phasen und eine weitere Alkalibindung laufen nach und nach aus. Die Flugaschen reagieren langsamer und können auch bei steigender NaCl-Konzentration zusätzliche C-S-H-Phasen bilden. Auch die alkalireiche Flugasche F1 kann dadurch offensichtlich weitere Alkalien binden. Nach Gégout et al. [Gég92] bewirken schon NaCl-Konzentrationen von etwa 3 % (~530mmol/l) eine Auslaugung von Calcium aus den C-S-H-Phasen. Die hier eingesetzten NaCl-Konzentrationen von 10 und 20 M.-% sind sehr hoch angesetzt. Es muss davon ausgegangen werden, in den C-S-H-Phasen Calciumionen gegen Natriumionen ausgetauscht werden.

Wie die Porenlösungsuntersuchungen zeigen, kann durch eine von NaCl beschleunigte puzzolanische Reaktion auch die Freisetzung von Alkalien aus den Puzzolanen begünstigt werden. Das bestätigen auch Untersuchungen weiterer Autoren [SchE04, She06]. Vor allem aus alkalireichen Flugaschen können Kalium- oder Natriumionen in die Porenlösung abgegeben werden. Dennoch lag in jedem Fall die Alkalikonzentration der flugaschehaltigen Mischung unterhalb der Alkalikonzentration eines Betons mit reinem Portlandzement (Abbildung 45). Somit ist die Anregung der puzzolanischen Reaktion durch NaCl hauptsächlich positiv gegenüber schädigender AKR zu werten, da eine etwas größere Menge an C-S-H-Phasen gebildet werden, als in Betonen die unbeeinflusst von Alkalien von außen sind (vgl. Tabelle A.8-1 - Tabelle A.8-5).

Neben der Bindung von Alkalien in die Reaktionsprodukte der puzzolanischen Reaktion verringern Flugasche und Metakaolin im Bindemittel die Kapillarporosität eines Betons (vgl. Kapitel 6.2). Durch die somit geringere Auslaugung von Kalium sinkt die OH⁻-Konzentration über die gesamte Probe weniger stark ab, als in Betonen mit reinem Portlandzement. Gleichzeitig wird dadurch auch weniger NaCl eingetragen. Die flugaschehaltigen Betone und der Referenzbeton weisen Festigkeiten derselben Größenordnung auf (Tabelle A.2-1). Es treten jedoch deutlich niedrigere Dehnungen am Probekörper auf. Die verringerte Natriumkonzentration in der Porenlösung flugasche- oder metakaolinhaltiger Betone besitzt damit einen größeren Einfluss auf eine AKR und damit die Dehnungen am Probekörper, als die erhöhte OH⁻-Konzentration. Im Hinblick auf die nachträgliche Alkalibindung der C-S-H-Phasen, die bei der Probe mit Flugasche F1 zwischen der Alkalibindung der Proben Z1 und Z3 liegt (Abbildung 60), sind die geringeren Dehnungen hauptsächlich auf die Gefügeverdichtung zurückzuführen. Bei der Probe mit Flugasche F2 und mit Metakaolin wirken sich neben der Gefügeverdichtung auch die Einbindung der von außen eingetragenen Alkalien in die Reaktionsprodukte verringern auf eine AKR aus.

6.4 Phasenbestand im hydratisierten Bindemittel

Veränderungen der Betonporenlösung wirken sich stets auf den Phasenbestand im Bindemittel aus. Nachfolgende Untersuchungen wurden durchgeführt, um den Einfluss von NaCl auf den Phasenbestand im hydratisierten Zementleim abzuschätzen. Anhand dieser Untersuchungen soll auch ein Vergleich der verschiedenen Bindemittelzusammensetzungen ermöglicht werden.

Die 91 d hydratisierten und anschließend pulverisierten Zementsteine wurden nach der Lagerung in künstlicher Porenlösung mit verschiedenen Konzentrationen an NaCl (vgl. Kapitel 4.4) mittels XRD und ^{29}Si -NMR analysiert. Ausgewählte XRD-Spektren und Ergebnisse der ^{29}Si -NMR-Messung sind in Anhang 7 und 8 dargestellt. Die Auswertung der röntgendiffraktometrisch (XRD) bestimmten Daten erfolgte ohne die Berücksichtigung von Halit (NaCl) und Sylvit (KCl), da diese beiden Phasen während der Probenpräparation entstanden. In Handversuchen wurde die Löslichkeit von 3, 10 und 20% NaCl in der künstlicher Porenlösung überprüft. Dabei wurde NaCl in allen Fällen vollständig gelöst. Durch die Trocknung der Probe fällt NaCl und KCl aus. Diese beiden Phasen wurden aus dem ermittelten Gesamtphasengehalt herausgerechnet und die Daten anschließend auf 100 normiert. Dabei ist zu beachten, dass durch den unterschiedlichen Hydratationsgrad, der bei den Proben mit und ohne puzzolanische Zusatzstoffe vorliegt, die Normierung auf 100 eine gewisse Ungenauigkeit verursacht. Dieser Fehler entsteht durch den unterschiedlichen Wassergehalt der Proben, der bei der Trocknung verdunstet wird. Infolge dessen beziehen sich die XRD-Ergebnisse auf unterschiedliche Massen, d.h. reiner Zementstein weist eine etwas höhere Masse auf, als puzzolanhaltige Zementsteine mit geringerem Hydratationsgrad. Bei XRD-Messungen ist weiter zu berücksichtigen, dass kryptokristalline und amorphe Phasenbestandteile nicht erfasst werden können. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der amorphen Phase wurden deshalb an ausgewählten Proben zusätzliche ^{29}Si -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Auch der Hydratationsgrad der jeweiligen Komponenten des Zementsteins kann anhand der NMR-Ergebnisse abgeschätzt werden.

6.4.1 Einfluss von Bindemittelzusammensetzung und NaCl auf die puzzolanische Reaktion

Anhand des Portlanditgehaltes lassen sich Rückschlüsse auf die puzzolanische Reaktion ziehen. Als Kriterium für die puzzolanische Reaktivität von Stoffen wird oftmals der Verbrauch von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aus dem Bindemittel herangezogen (vgl. [Kos93]). In den vorliegenden Untersuchungen wurde der Portlanditgehalt mittels XRD bestimmt. Die ermittelten Gehalte beziehen sich jeweils auf 100 % der Gesamtmasse der jeweiligen Probe. Diese Gesamtmassen können wie bereits angesprochen aufgrund der Trocknung zwischen den verschiedenen Zementsteinen variieren. Da die Ergebnisse lediglich Tendenzen aufzeigen sollen, kann diese Massenungenauigkeit toleriert werden.

In Abbildung 61 (links) ist der Verbrauch an Portlandit im Zementstein verschiedener Bindemittelzusammensetzung nach 91 d Hydratationsdauer dargestellt. Es wird deutlich, dass mit steigendem Austauschgrad des Zementes durch Flugasche oder Metakaolin der Portlanditgehalt durch die puzzolanische Reaktion abgesenkt wurde. Ein Unterschied zwischen den beiden

Flugaschen nach 91 d ist nicht erkennbar, da beide Messwerte innerhalb der Fehlerschwankung liegen. Besonders auffällig ist der geringe Portlanditgehalt bei der metakaolinhaltigen Probe, der auch von anderen Autoren [Fri00, Kon09, Ori95] festgestellt wurde. Das deutet auf eine deutlich höhere puzzolanische Reaktivität (vgl. [Kos93]) und die Bildung von einem größeren Anteil an kalkärmeren (niedriges C/S-Verhältnis) [Ram04, Ray82, SchE04, She99] und aluminiumreicheren [Lov07] C-S-H-Phasen hin.

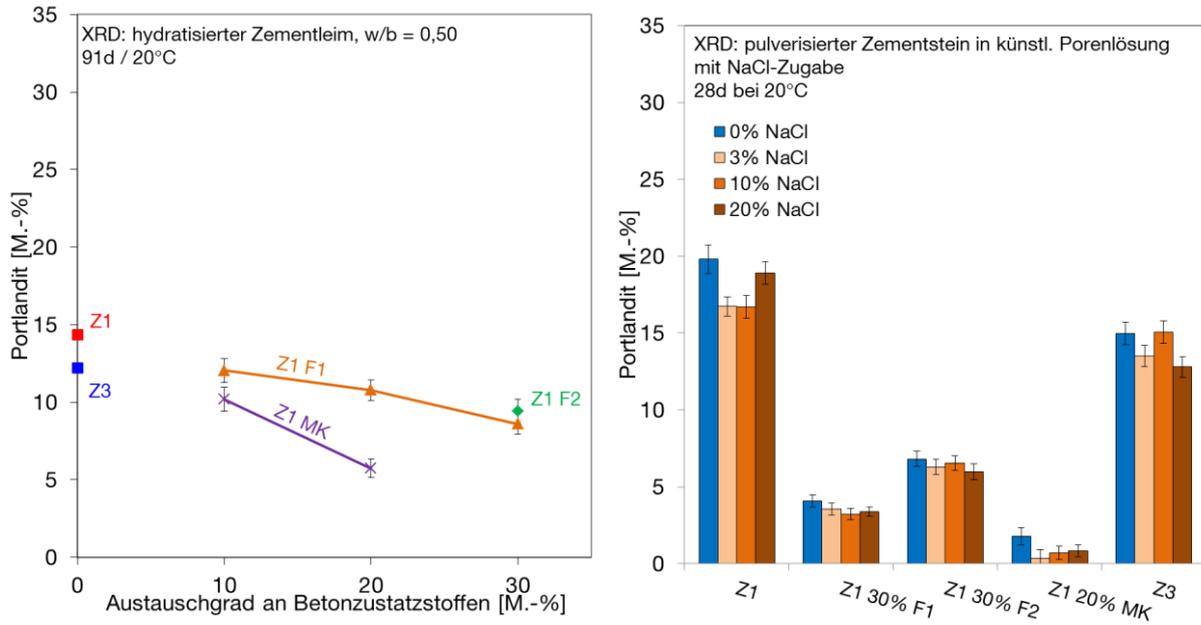


Abbildung 61: Portlanditgehalt mittels XRD: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf den 91 d hydratisierten Zementleim (links); Einfluss der NaCl-Zugabe auf die pulverisierten Zementsteine unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung in künstlichen mit NaCl aufdotierten Porenlösungen (rechts); Lagerung bei 20 °C

Für die Untersuchungen des NaCl-Einflusses wurden die hydratisierten Zementleime pulverisiert und 14 d in künstlicher Porenlösung nachhydratisiert. Anschließend wurden den künstlichen Porenlösungen verschiedene Mengen an NaCl (0, 3, 10, 20 %) zugegeben. Während der folgenden Lagerung von 28 d wird die puzzolanische Reaktion besonders bei der metakaolinhaltigen Probe weiter angeregt (Abbildung 61, rechts). Die Anregung ist dabei unabhängig von der Menge an NaCl in der künstlichen Porenlösung. Die Proben mit Flugasche erfahren eine Anregung durch das Pulverisieren, was aus dem Vergleich der Abnahme des Portlandits zwischen Abbildung 61, links und Abbildung 61, rechts deutlich wird. Im Vergleich mit der Flugasche F1 reagiert die Flugasche F2 dabei verzögert. Ein Einfluss von NaCl kann hier nur bedingt ausgemacht werden. Bei den reinen Zementproben steigt der Portlanditgehalt infolge des Pulverisierens durch die Nachhydratation unreaktierter Klinkeranteile (vgl. Abbildung 61, links mit Abbildung 61, rechts). Eine Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration der Lösung lässt sich auch in diesem Fall nicht ableiten.

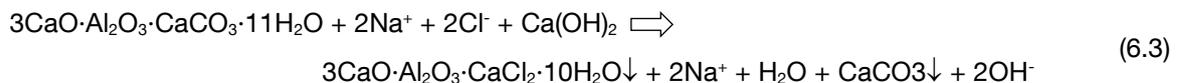
Der zeitliche Verlauf der puzzolanischen Reaktion kann ebenfalls ermittelt werden (ohne Abbildung), was die Ergebnisse weiter bestätigt. Dabei sinkt der Portlanditgehalt der Proben mit

Betonzusatzstoffen über 1, 2, 7, 14 und 28 d weiter ab, während die Proben mit reinem Zementstein über diesen Zeitraum nahezu konstant verlaufen bzw. nur leicht ansteigen.

6.4.2 Verbindung zwischen den AFm- und AFt-Phasen und dem Friedel'schen Salz

Bei einem NaCl-Eintrag in Beton kann sich aus C₃A oder den AFm-Phasen des Bindemittels eine chloridhaltige AFm-Phase bilden, das Friedel'sche Salz (3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O). Da mittels XRD-Messungen an den hydratisierten Zementleimen nach 91 d kein C₃A mehr nachgewiesen werden kann, wird angenommen, dass sich das Friedel'sche Salz aus den AFm- und AFt-Phasen bildet.

In Kapitel 6.3.3 konnte festgestellt werden, dass durch den NaCl-Eintrag Sulfationen in die Porenlösung freigesetzt werden (vgl. Gleichung (6.2)). Da in dem hier gewählten Versuchsaufbau Sulfat vor allem aus der Umwandlung von Ettringit in Friedel'sches Salz stammt, ist anzunehmen, dass mit steigendem Ettringitgehalt des Bindemittels die OH⁻-Konzentration bei einem NaCl-Angriff stärker abnimmt, als in Bindemitteln mit niedrigen Ettringitgehalten. Die Verringerung der OH⁻-Konzentration durch die steigende Sulfatkonzentration hängt dabei stark von der mineralogischen Zusammensetzung des Zementes ab. Die Reaktion von Monocarbonat zu Friedel'schem Salz trägt beispielsweise zu einer Erhöhung der OH⁻-Konzentration bei (vgl. Gleichung (6.3)).



In Abbildung 62 (links) ist der Gehalt an kristallinen, aluminiumhaltigen Phasen (Ettringit und Monocarbonat) nach 91 d Hydratationszeit bei 20 °C dargestellt. Monosulfat konnte in keiner der Probe nachgewiesen werden. Im Bindemittelpulver Z3 (NA-Zement) bilden sich grundsätzlich mehr Ettringit und Monocarbonat, da der C₃A-Gehalt des Zements Z3 (8,7 M.-%) etwas höher liegt als beim Zement Z1 (6,6 M.-%). Durch den Einsatz von Flugasche und Metakaolin, die einen wesentlich höheren Anteil an Al₂O₃ besitzen als die Zemente, steigt der Gehalt an Ettringit und Monocarbonat etwas an. Es lassen sich aber kaum Unterschiede zwischen den Betonzusatzstoffen feststellen. Unreagiertes C₃A konnte nach 91 d in keiner der Proben mehr festgestellt werden.

Vor der Diskussion der Ergebnisse aus den Lagerungslösungen muss kurz auf einige Besonderheiten eingegangen werden, die im Folgenden zu beachten sind. Bei der quantitativen Bestimmung des Friedel'schen Salzes mit der Rietveld-Methode muss der hier vorhandene Fehler (bis zu ± 5,9 mmol/100g) berücksichtigt werden. Daneben steigt der Gehalt an Monocarbonat im pulverisierten Zementstein durch die Lagerung in der künstlichen Porenlösung an. Dies ist mit einer Carbonatisierung der hochalkalischen, künstlichen Porenlösung zu erklären. Nach Glasser et al. [Gla99] reagieren AFm-Phasen sehr sensibel auf Änderungen der Anionenkonzentration in der Betonporenlösung. Ein Anionenaustausch (OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) kann schon innerhalb von wenigen Tagen abgeschlossen sein. Schon bei niedrigen Konzentrationen von CO₃²⁻ oder Cl⁻

Ionen in der Porenlösung und Temperaturen von 20 °C wandelt sich Monosulfat in Monocarbonat bzw. Friedel'sches Salz um. Da Monocarbonat gegenüber Monosulfat wesentlich stabiler ist, wird davon ausgegangen, dass die Phasenumwandlung zu Friedel'schem Salz in den vorliegenden Untersuchungen verlangsamt abläuft. Aufgrund der Lagerungszeit von 28 d ist die Phasenumwandlung zu Friedel'schem Salz dennoch abgeschlossen. Die Veränderung im Phasenbestand aufgrund der Probenpräparation wird auch im Hinblick auf andere Bestandteile (z.B. Aluminium) der AFm- bzw. AFt-Phasen vernachlässigt, da sich bei höheren NaCl-Konzentrationen AFm- und AFt-Phasen vollständig zu Friedel'schem Salz umwandeln.

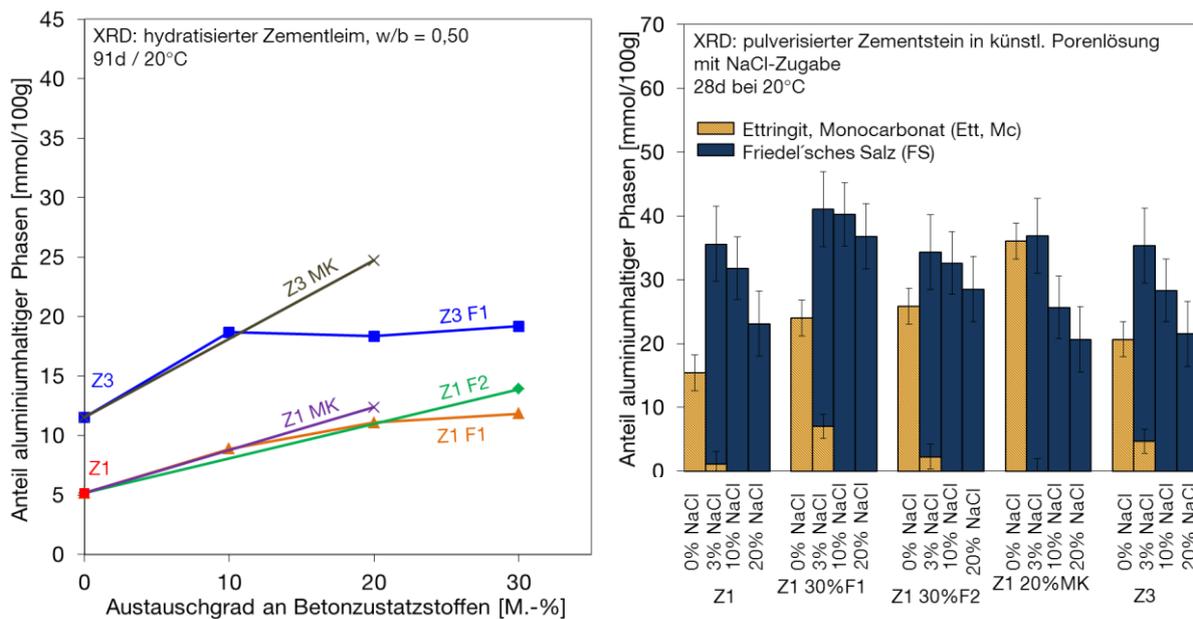


Abbildung 62: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf den detektierbaren Gehalt aluminiumhaltiger Phasen (Ettringit, Monocarbonat) im 91 d hydratisierten Zementleim (links) und Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Anteile von Ettringit, Monocarbonat und Friedel'schem Salz im pulverisierten Zementstein nach einer Lagerung in künstlicher Porenlösung (rechts); Lagerung bei 20 °C mittels XRD

Unter Berücksichtigung der Fehlerschwankung nehmen die Gehalte an Friedel'schem Salz in allen Bindemittelpulvern mit steigender NaCl-Konzentration der Lagerungslösung ab (Abbildung 62, rechts). Nach Untersuchungen von Ma et al. [MaJ10] nimmt mit steigender NaOH- und NaCl-Konzentration der Lagerungslösung die Löslichkeit des Friedel'schem Salz ab, d.h. es sollte daher mehr Feststoff zu detektieren sein. Weitere Autoren [Bal10, Pag83] bestätigen in ihren Untersuchungen die geringere Löslichkeit von Friedel'schem Salz mit steigendem pH-Wert der Lagerungslösung. Auch selbst durchgeführte PHREEQC-Berechnungen bekräftigen dies. In den vorliegenden Versuchsreihen bestimmt daher die OH⁻-Konzentration der Porenlösung und nicht die NaCl-Konzentration die Menge an detektierbarem Friedel'schem Salz. Höhere OH⁻-Konzentrationen in der Lagerungslösung mit 3 % NaCl verursachen daher auch etwas höhere detektierbaren Mengen an Friedel'schem Salz. In Zementstein gleicher Zusammensetzung und Lösungskonzentrationen von 20 % NaCl sinkt die OH⁻-Konzentrationen (vgl. Abbildung 53). Es werden dadurch geringere Gehalte an Friedel'schem Salz ermittelt.

Wie bereits angesprochen ist in den hydratisierten Zementleimen kein C_3A mehr vorhanden. Auch bei Konzentrationen von ≤ 10 M.-% NaCl in der künstlichen Porenlösung kann kein Ettringit und Monocarbonat im Bindemittel mehr nachgewiesen werden. Somit reagieren bei den untersuchten pulverisierten Zementsteinen Ettringit und Monocarbonat vollständig zu Friedel'schem Salz. Auffällig ist, dass sich bei allen Proben in künstlicher Porenlösung mit 10 % NaCl ähnliche Gehalte an Friedel'schem Salz bilden, obwohl anfänglich unterschiedliche Gehalte an Ettringit und Monocarbonat vorhanden waren. Diese zusätzlichen Gehalte an Friedel'schem Salz müssen sich demnach aus Bestandteilen von kryptokristallin oder amorph vorliegenden Phasen bilden.

Nach Talero et al. [Tal11] ist die puzzolanische Aktivität, vor allem beim Metakaolin, vom Aluminiumgehalt der Ausgangsstoffe abhängig. Friedel'sches Salz bildet sich in ihren Untersuchungen anfänglich aus unreaktiertem C_3A , später auch C_4AF , der jeweiligen Zemente, aber auch aus dem Aluminium der Puzzolane. Dabei bildet sich das Friedel'sche Salz aus dem Aluminium der Puzzolane schneller (sog. „rapid forming FS“) als aus dem der Zemente (sog. „slow forming FS“). Talero et al. nehmen hier eine topochemische Bildung von Friedel'schem Salz an. Diese Annahme bestätigt auch Ergebnisse, die an den grauackehaltigen Betonen mittels REM/EDX gemessen wurden. Hierbei konnten nach 10 Zyklen Wechsellagerung Phasemischungen zwischen Ettringit und Friedel'schem Salz im Beton festgestellt werden (ohne Abbildung).

Der Aluminatgehalt der Bindemittelmischung ist somit ein wichtiger Bestandteil in der Bildung von Friedel'schem Salz. In Abbildung 63 wurde deshalb der Gehalt an Aluminium abgeschätzt, der allein aus der Phasenumwandlung von Ettringit und Monocarbonat der vorliegenden Bindemittel für die Bildung des Friedel'schen Salzes notwendig ist. Dabei wurden die Phasengehalte nach 28 d Lagerungszeit in künstlicher, mit NaCl aufdotierter Porenlösung betrachtet. Die vorliegenden Gehalte an Aluminium aus Ettringit und Monocarbonat in der künstlichen Porenlösung ohne NaCl-Zugabe wurden mit dem Aluminiumgehalt des Friedel'schen Salzes in der künstlichen Porenlösung mit 10 % NaCl verglichen und die überschüssigen bzw. fehlenden Aluminiumgehalte berechnet.

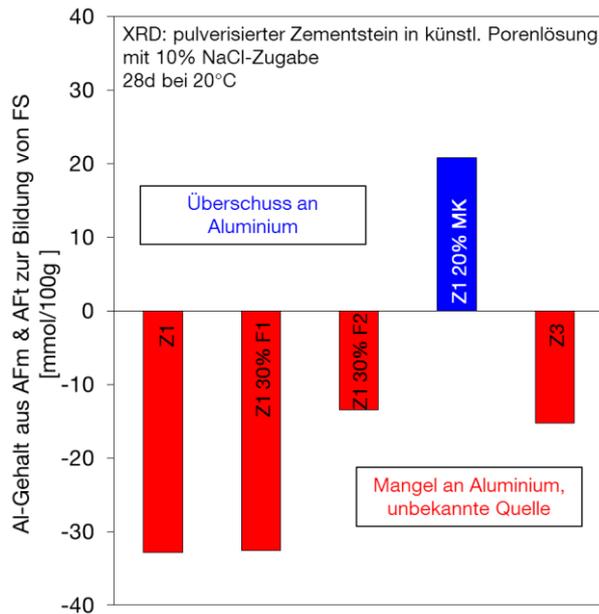


Abbildung 63: zur Verfügung stehender Aluminiumgehalt aus Ettringit und Monocarbonat zur Bildung der mittels XRD detektierten Menge an Friedel'schem Salz nach 28 d Lagerung bei 20 °C in künstlicher Porenlösung mit 10% NaCl

Die Probe Z1 20% MK weist als einziger pulverisierter Zementstein einen Überschuss an Aluminium auf. Es ist in diesem Fall mehr Aluminium aus der Umwandlung von Ettringit und Monocarbonat vorhanden, als zur Bildung von Friedel'schem Salz nötig ist (Abbildung 63). In allen weiteren untersuchten Bindemittelkombinationen werden diese Phasen vollständig zu Friedel'schem Salz umgewandelt und darüber hinaus noch weiteres Friedel'sches Salz gebildet. Insbesondere die Zementsteine Z1 und Z3 mit reinem Portlandzement enthalten keine weiteren Zusatzstoffe, die zusätzliches Aluminium nachliefern können. Es müssen daher weitere Quellen für eine Aluminiumfreisetzung zur Verfügung stehen, um zusätzliches Friedel'sches Salz bilden zu können. Dieser Fragestellung wurde mittels NMR-Messungen nachgegangen.

6.4.3 NMR-Untersuchungen

Die Untersuchungen mittels ^{29}Si -NMR wurden durchgeführt, um amorphe Phasen, die in den XRD-Messungen nicht zu unterscheiden sind, zu analysieren. Zusammen mit den Methoden ICP-OES (Porenlösungszusammensetzung) und XRD (kristalline Bindemittelphasen) kann damit die Zusammensetzung eines Zementsteins vollständig erfasst werden. Die gesammelten Ergebnisse sind Anhang 8 zu entnehmen. Der Anteil an C-S-H wurde aus der Summe der Q^1 , Q^2 und $Q^2(1Al)$ -Peaks aus den NMR-Messungen berechnet (Abbildung 64, rechts; Tabelle A.8-1 - Tabelle A.8-5).

Vergleich der Bindemittel zu Beginn der Lagerung in künstlicher Porenlösung mit NaCl

In Abbildung 64 (links) sind die Spektren der ^{29}Si -NMR-Messung an den verschiedenen pulverisierten Zementsteinen dargestellt, die nach einer Hydratationszeit von 91 d aufgemahlen und für 14 d in künstlicher Porenlösung nachhydratisiert wurden. Die genaue Vorgehensweise ist in Kapitel 4.4 beschrieben. Diese Ergebnisse dienen als Ausgangswerte für die nachfolgenden Auswertungen.

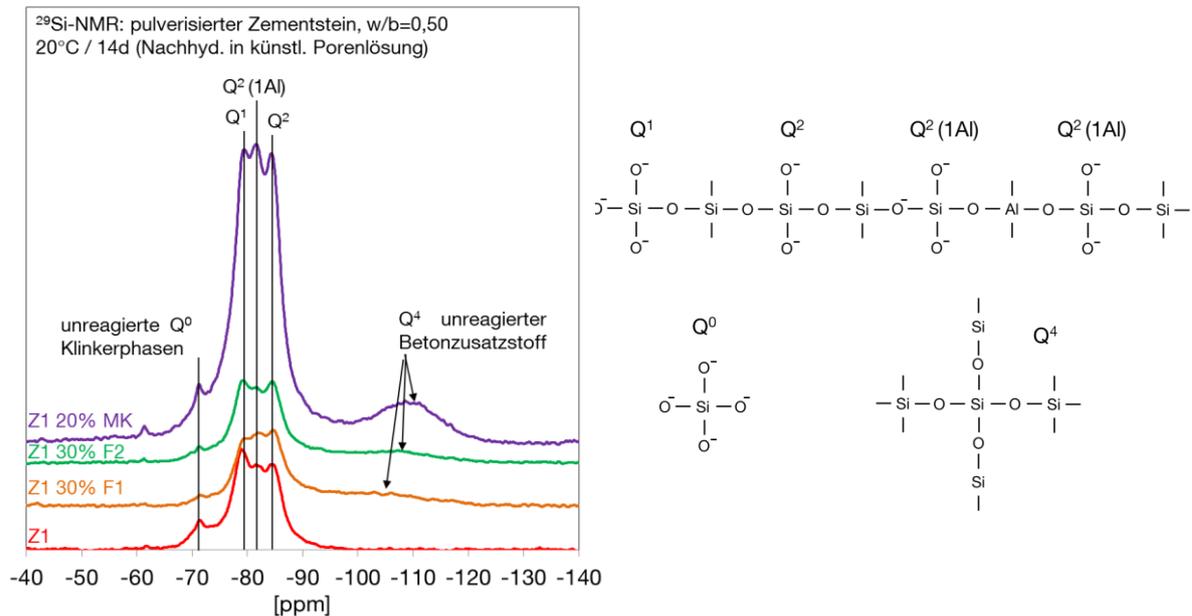


Abbildung 64: Vergleich der Struktur der verschiedenen Bindemittelsysteme in pulverisiertem Zementstein nach der Nachhydratation von 14 d in künstlicher Porenlösung bei 20 °C (links); Strukturelle Zusammenhänge der Qⁿ-Nomenklatur (rechts); ²⁹Si-NMR

Aus den Spektren lassen sich allerdings nur Tendenzen ablesen. Eine klare Aussage liefern die Berechnungen aus den verschiedenen Anteilen der Strukturdaten Qⁿ (Abbildung 64, rechts). Anhand der Strukturdaten können Unterschiede des Hydratationsgrades der verschiedenen Betonzusatzstoffe berechnet werden. Beispielsweise haben nach dem Pulverisieren des jeweiligen Zementsteins und der Nachhydratation von 14 d in künstlicher Porenlösung ~ 67 % des Metakaolin reagiert, während die Flugaschen erst zu 45 % (F1) bzw. 60 % (F2) reagiert haben.

Aus den NMR-Ergebnissen (Anhang 8) wurden zum einen der Anteil an C-S-H-Phasen im jeweiligen Zementstein sowie das Al/Si-Verhältnis (vgl. Gleichung (6.4)) in den C-S-H-Phasen berechnet [Ric199]. Daneben kann aus den NMR-Daten in Kombination mit den XRD-Messungen näherungsweise das C/S-Verhältnis abgeschätzt werden. Exakte C/S-Verhältnisse können aber nur mittels direkter, sehr aufwändiger Methoden bestimmt werden [Loc00].

Tabelle 19: Vergleich des Anteils an C-S-H-Phasen, der Kettenlänge und des Al/Si-Verhältnisse der verschiedenen pulverisierten Bindemittelsteine nach der Nachhydratation von 14 d in künstlicher Porenlösung

Probe	Anteil an C-S-H	Kettenlänge	Al/Si
	[mol-% Si]	[--]	[--]
Z1	92,3	5,1	0,11
Z1 30% F1	69,2	7,0	0,14
Z1 30% F2	74,6	4,9	0,08
Z1 20% MK	82,8	5,8	0,14
Z3	83,6	4,7	0,08

Erwartungsgemäß weisen die Bindemittelproben mit reinem Portlandzement (Z1 und Z3) nach der Nachhydratation (14 d) den größten Anteil an C-S-H-Phasen auf (Tabelle 19). Auch der pulverisierte Zementstein mit Metakaolin hat bereits einen mit Z3 vergleichbaren Anteil an C-S-H-Phasen gebildet, was sich auf die höhere Feinheit sowie den höheren amorphen Anteil und damit

auf einen höheren Umsatz des Metakaolins zurückführen lässt. Die flugaschehaltigen Bindemittel weisen einen vergleichbaren Anteil von um die 70 % an C-S-H-Phasen auf.

Von Bedeutung ist darüber hinaus auch das Al/Si-Verhältnis (vgl. Gleichung (6.4)), da es den Anteil an Aluminium in den C-S-H-Phasen beschreibt und die mittlere Kettenlänge (KL) der Siliciumeinheiten (vgl. Gleichung (6.5)). Diese werden nach Richardson [Ric199] folgendermaßen berechnet.

$$Al/Si = \frac{\frac{1}{2}Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2 + Q^2(1Al)} \quad (6.4)$$

$$KL = \frac{2}{\left(\frac{Q^1}{Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2}Q^2(1Al)} \right)} \quad (6.5)$$

Je höher das Al/Si-Verhältnis ist, desto höher ist der Anteil an Aluminium in den C-S-H-Phasen und nach Aussage einiger Autoren [Hon02] auch die Bindefähigkeit bezüglich Alkalien. Vor allem die C-S-H-Phasen in den Bindemitteln Z3 und Z1 30% F2 weisen relativ niedrige Al/Si-Verhältnisse auf. Die C-S-H-Phasen der Bindemittel Z1 30% F1 und Z1 20% MK enthalten in etwa dieselben Al/Si-Verhältnisse, aber deutlich höhere Anteile an Aluminium als die C-S-H-Phasen der Bindemittel Z3 und Z1 30% F2. Da Metakaolin wesentlich mehr Al_2O_3 enthält als die Flugasche F1, wären höhere Aluminiumgehalte der C-S-H-Phasen der metakaolinhaltigen Bindemittelprobe zu erwarten. Eine abschließende Aussage lässt sich hierzu nicht treffen. Zur Klärung müssen weitere Untersuchungen angeschlossen werden.

Eine Erklärung für das niedrige Al/Si-Verhältnis der Probe mit F2 lässt sich aus den Porenlösungsuntersuchungen ableiten. Dabei setzt die Flugasche F2 wesentlich geringere Mengen an Aluminium frei als die Flugasche F1. Dies kann auf den verringerten Glasgehalt und die stabilere Aluminiumbindung im Glas der Flugasche F2 zurückgeführt werden (vgl. 6.3.3). Umgerechnet enthält das Glas der Flugasche F1 etwa 22 M.-% Al_2O_3 , während das Glas der Flugasche F2 aus nur etwa 17 M.-% Al_2O_3 besteht. Aufgrund dessen kann die Flugasche F2 in geringerem Maß Aluminium zur C-A-S-H-Phasenbildung beisteuern.

Anhand der NMR-Ergebnisse zeigt sich ein höherer Hydratationsgrad der Flugasche F2 gegenüber F1, der durch eine längere Lagerung und den Einfluss von NaCl noch erhöht wird (F1: 52 %; F2: 65 %). Dies deutet auf ein niedrigeres C/S-Verhältnis in den C-S-H-Phasen hin. Überschlagsmäßige Berechnungen des C/S-Verhältnisses bestätigen diesen Trend und bestärken dadurch auch das Ergebnis der höheren Alkalibindung der Probe mit Flugasche F2 (Abbildung 60).

Einfluss von NaCl-haltigen Lösungen

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob und welchen Einfluss NaCl-haltige Lösungen auf die C-S-H- bzw. C-A-S-H-Phasen besitzen. Deshalb wurden anschließend an die 14 tägige Nachhydratation die künstlichen Porenlösungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen aufdotiert. Nach weiteren 28 d Lagerung wurde an den pulverisierten Zementsteinen zusätzliche NMR-Untersuchungen durchgeführt.

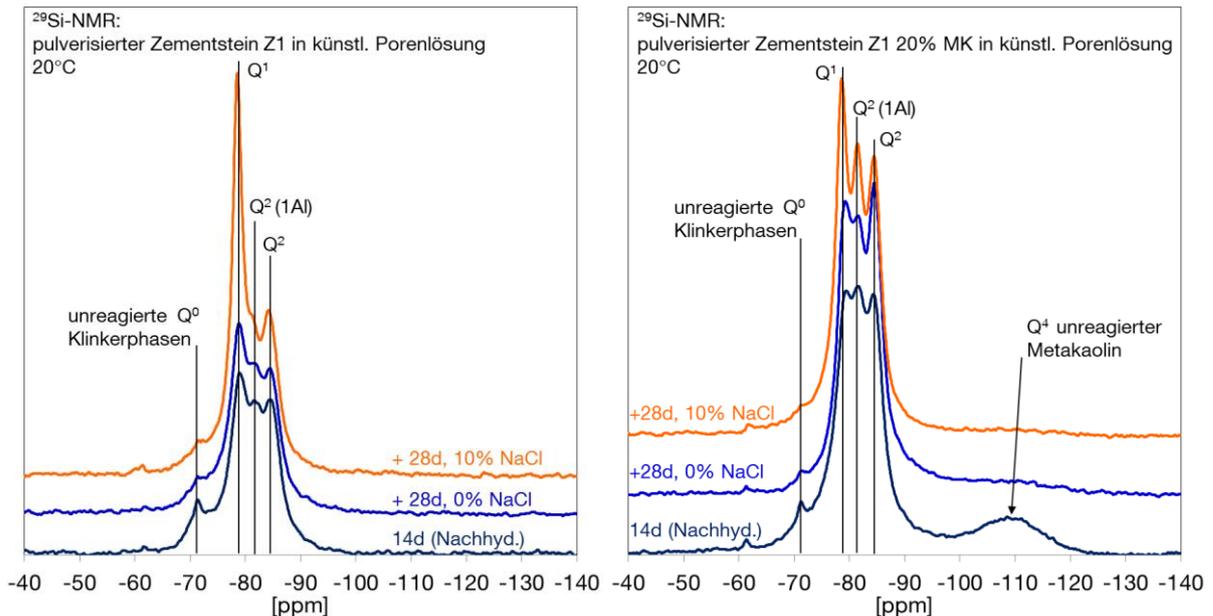


Abbildung 65: Einfluss der NaCl-haltigen, künstlichen Porenlösung auf die pulverisierten Zementsteine Z1 (links) und Z1 20% MK (rechts); nach 14 d Nachhydratation in künstlicher Porenlösung sowie anschließender NaCl-Zugabe und weiteren 28 d Lagerung bei 20°C; ^{29}Si -NMR

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden an zwei Beispielen erläutert. In Abbildung 65 sind Messergebnisse des pulverisierten Zementsteins Z1 (links) verglichen mit dem pulverisierten Zementstein Z1 20% MK (rechts) dargestellt. Aus den Messergebnissen (vgl. Tabellen Anhang 8) ist zu erkennen, dass bei Z1 durch NaCl-Beaufschlagung der Anteil an $\text{Q}^2(1\text{Al})$ zurückgeht (6,7 mol-% Si), während der Anteil an Q^1 ansteigt (4,3 mol-% Si). Das bedeutet, dass Aluminium aus den C-S-H-Phasen gelöst wird (Abbildung 66). Dadurch sinken auch die mittleren Kettenlängen der jeweiligen Probe. Befinden sich 20 M.-% Metakaolin in der Probe wird der Anteil an unreaktiertem Metakaolin (Q^4) über die Lagerungszeit von 28 d (6,0 mol-% Si) verringert. NaCl in der Lagerungslösung verstärkt diesen Effekt zusätzlich (9,9 mol-% Si). Parallel steigt der Anteil an $\text{Q}^2(1\text{Al})$ weiter an (5,8 mol-% Si), d.h. weiteres Aluminium wird in die C-S-H-Phasen eingebaut.

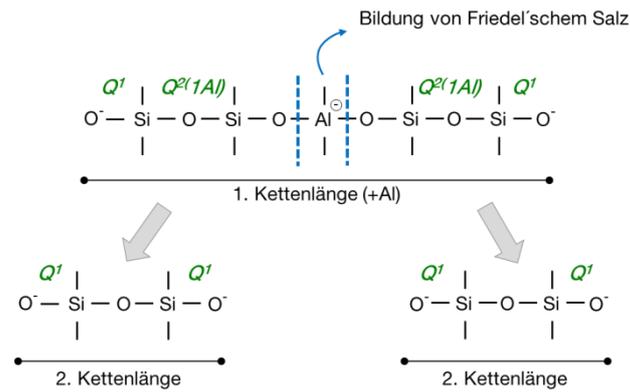


Abbildung 66: Veränderungen des $Q^1/Q^2(1Al)$ -Verhältnisses und der Kettenlänge infolge der Bildung von Friedel'schem Salz

Besser zu erkennen ist dies an den berechneten Al/Si-Verhältnissen (Abbildung 67). Dabei stellt sich bei den pulverisierten Zementsteinen ein Mindestgehalt an Aluminium in C-S-H ein. Dieser liegt bei einem Al/Si-Verhältnis von etwa 0,07.

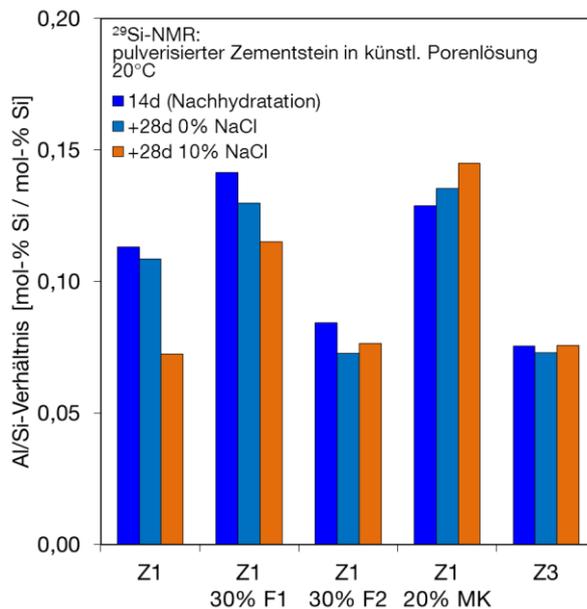


Abbildung 67: Vergleich der Al/Si-Verhältnisse der C-A-S-H-Phasen verschiedener pulverisierter Zementsteine nach 14 d Nachhydratation in künstlicher Porenlösung sowie anschließender NaCl-Zugabe und weiteren 28 d Lagerung bei 20°C; ^{29}Si -NMR

Für die folgenden Erklärungen müssen die Annahmen getroffen werden, dass sich Friedel'sches Salz ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) zum einen direkt aus AFm [Jon03] (hier: Monocarbonat) aber auch aus AFt (Ettringit) bilden kann. In diesen Fällen wird SO_4^{2-} beim Ettringit sowie CO_3^{2-} beim AFm (Monocarbonat) in die Porenlösung freigesetzt und jeweils 2·Cl⁻ in Friedel'schem Salz gebunden. Zum anderen kann sich Friedel'sches Salz auch direkt aus der Porenlösung bilden. Dabei wird angenommen, dass Ca²⁺, Cl⁻ sowie H₂O ausreichend in der Lösung zu Verfügung stehen, bzw. Ca²⁺ aus dem Zementstein nachgeliefert werden kann. Regulierender Faktor ist hierbei das Aluminium.

Der pulverisierte Zementstein Z3 besitzt zu Beginn der Untersuchungen in künstlichen Lagerungslösungen (14 d Nachhydratation) und nach weiteren 28 d Lagerung mit NaCl-Zugabe ein Al/Si-Verhältnis von etwa 0,07. Weder die Lagerungszeit noch NaCl üben einen Einfluss auf

das Al/Si-Verhältnis aus. Ähnlich verhält sich das Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen im Zementstein Z1 30% F2. Auch diese Probe besitzt zu Beginn der Exposition mit NaCl nur einen geringen Anteil an Aluminium in C-A-S-H (Al/Si = 0,08). Im weiteren Verlauf der Lagerung in 10 % NaCl bleibt das Al/Si-Verhältnis in etwa konstant (Abbildung 67). Diese Beobachtungen decken sich mit Aussagen aus der Porenlösungs- und Phasenanalytik (vgl. Abbildung 56 und Abbildung 63). Beide pulverisierten Zementsteine beinhalten nur wenig Aluminium und können nur geringe Mengen an Aluminium zur Bildung von C-A-S-H-Phasen beisteuern. Auch NaCl beeinflusst in diesem Fall den Aluminiumgehalt der C-A-S-H-Phasen nicht. Allerdings bildet sich hier eine ähnliche Mengen an Friedel'schem Salz aus den AFm- und AFt-Phasen.

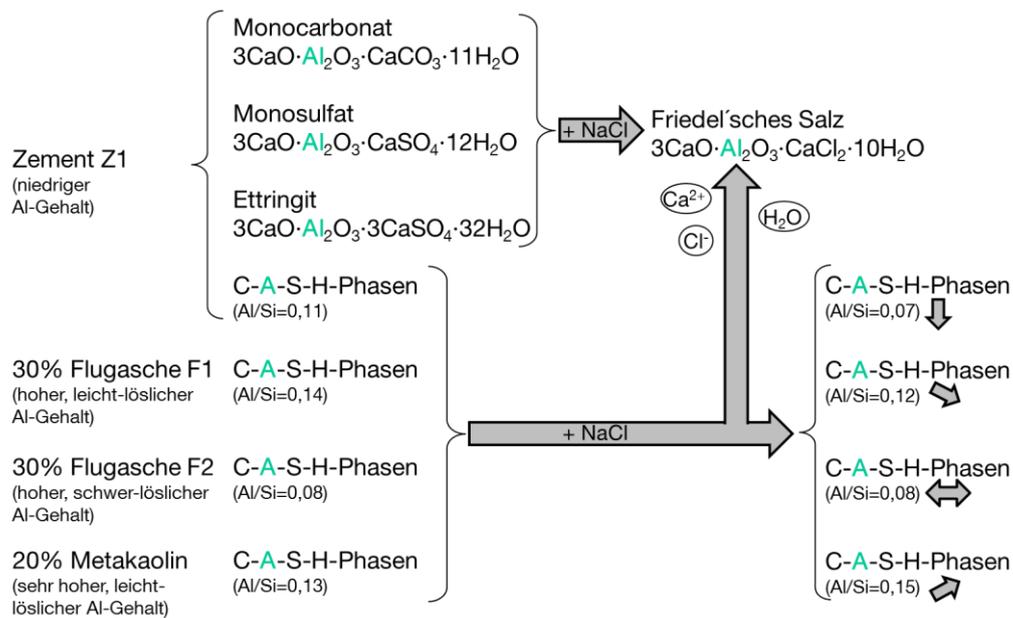


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen Aluminiumgehalt der einzelnen Bindemittelkomponenten und dem Einfluss von NaCl auf Phasenum- und -neubildungen

Der pulverisierte Zementstein Z1 verliert besonders infolge des NaCl-Einflusses große Mengen an Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen (Abbildung 67). Auch hier ergibt sich das Bild nur durch eine gesamtheitliche Betrachtung aller Parameter (Abbildung 68). In Z1 bildet sich wesentlich mehr Friedel'sches Salz, als aus der Umwandlung der AFm- und AFt-Phasen stammen kann. Auch aus dem Bindemittel selbst können nur geringe Mengen Aluminium bereitgestellt werden. Die Bildung des Friedel'schen Salzes stellt eine treibende Kraft für die Veränderung der aluminiumhaltigen Phasen im Bindemittel dar. Neben nicht erfassten kryptokristallinen Anteilen an Calciumaluminathydraten, ist die C-A-S-H-Phase die einzige Phase im System, die im weiteren Aluminium beisteuern kann.

Auch die C-A-S-H-Phasen des pulverisierten Zementsteins Z1 30% F1 verlieren Aluminium während der Lagerungszeit von 28 d durch den Einfluss von NaCl. Allerdings in deutlich geringerem Maße als die Probe mit reinem Zement. Die Flugasche F1 kann eine gewissen Menge an Aluminium beisteuern, das für eine weitere Bildung von Friedel'schem Salz zur Verfügung steht.

Lediglich der pulverisierte Zementstein mit 20 M.-% Metakaolin bleibt über die Lagerungszeit von 28 d mit und ohne NaCl nicht nur stabil, sondern baut weiteres Aluminium in die C-A-S-H-Phasen ein. Das Al/Si-Verhältnis steigt während der gesamten Lagerung an. Zum einen stehen hier große Mengen an AFm- und AFt-Phasen zur Verfügung, die zur gebildeten Menge an Friedel'schem Salz umgesetzt werden können. Darüber hinaus können aber auch noch große Mengen an Aluminium aus dem Metakaolin selbst abgegeben werden. Innerhalb der Lagerungszeit von 14 d Nachhydratation und weiteren 28 d in künstlicher Porenlösung reagiert der Metakaolin zu ~ 80 M.-% (Abbildung 65, rechts) und erfährt durch die Zugabe von NaCl eine weitere Anregung. Nach 28 d sind bei einer weiteren Lagerung in mit 10 % NaCl aufdotierter, künstlicher Porenlösung ~ 91 M.-% des Metakaolin reagiert.

Wie sich der Aluminiumgehalt in den C-A-S-H-Phasen über eine längere Lagerungszeit verändert, kann anhand dieser Analysen nicht abgeschätzt werden und muss in weiteren Untersuchungen behandelt werden.

In Tabelle 20 ist ein Vergleich zwischen den in dieser Arbeit berechneten Al/Si-Verhältnisse und weiteren Literaturangaben dargestellt. Dabei stimmen die für die untersuchten Zemente berechneten Verhältnisse gut mit den Literaturdaten überein. Die Ergebnisse der flugaschehaltigen Proben liegen dagegen etwas niedriger, als die in der Literatur gefundenen Verhältnisse. Vor allem der Zementstein mit 20 M.-% Metakaolin weist verglichen mit den Literaturdaten deutlich geringere Al/Si-Verhältnisse auf. Auch überschlagsmäßige Berechnungen deuten darauf hin, dass Metakaolin wesentlich höhere Mengen an Aluminium freisetzen kann, als beispielsweise die Flugaschen. Das geringe Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen der Probe Z1 20% MK kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht abschließend geklärt werden.

Tabelle 20: Vergleich der Al/Si-Verhältnisse aus eigenen Messungen und Literaturdaten

Probenbezeichnung	Probenzusammensetzung	Al/Si (berechnet)	Al/Si (Literaturdaten)	
Z1	100% Zement	0,07 - 0,11	0,08 - 0,13	[Gir07]
Z3		0,07 - 0,08		
Z1 30% F1	70% Zement + 30% Flugasche	0,12 - 0,14	0,16 - 0,21*	[Gir10]
Z1 30% F2		0,07 - 0,08		
Z1 20% MK	80% Zement + 20% Metakaolin	0,13 - 0,15	0,24 - 0,42*	[Lov07]

* alkalische Aktivierung

Die Verfügbarkeit von Aluminium scheint bei einem NaCl-Eintrag in Beton eine bedeutende Rolle zu spielen. Dabei ist die Bildung von Friedel'schem Salz der maßgebende Faktor. Steht genügend Aluminium aus den Ausgangsstoffen zur Verfügung, wirkt sich ein NaCl-Angriff weniger stark auf strukturelle Veränderungen der C-A-S-H-Phasen aus. Im Gegensatz dazu wird bei geringeren Aluminiumanteilen in Ausgangsstoffen der Aluminiumgehalt in den C-A-S-H-Phasen verringert und kann zum Teil während eines NaCl-Angriffs deutlich abfallen (Abbildung 66).

Bei überschlagsmäßigen Berechnungen des C/S-Verhältnisses fällt auf, dass neben dem Al/Si-Verhältnis durch einen NaCl-Angriff auch das C/S-Verhältnis abfällt. Wie bereits in Kapitel 6.3.4

angesprochen, deutet dies darauf hin, dass Calcium- durch Natriumionen ersetzt werden können (vgl. auch [Gég92]).

Strukturelle Veränderungen der C-A-S-H-Phasen wirken sich direkt auf die Bindefähigkeit von Alkalien und damit auf die Schädigung von Beton aus. Maßgebend für eine schädigende AKR ist die Alkalibindefähigkeit der C-A-S-H-Phasen. Der Austausch von vierwertigem Silicium durch dreiwertiges Aluminium ist aus strukturellen Gründen nur bis zu einem bestimmten Grad möglich. Für den Ladungsausgleich benötigen C-A-S-H-Phasen monovalente Kationen (Na, K) [Ric193]. Dadurch werden diese Ionen aus der Porenlösung entfernt und die AKR verringert. Nimmt beispielsweise der Aluminiumgehalt in C-A-S-H infolge eines NaCl-Angriffs ab, können bereits eingebundene Alkalien wieder freigesetzt werden und die AKR verstärken. Dies ist vermutlich bei reinen Zementbindemitteln der Fall. Liegt im Bindemittel eine Aluminiumquelle, wie Flugasche oder Metakaolin vor, kann der Alkaliangriff auf die C-A-S-H-Phasen verringert oder sogar ausgeschlossen werden.

6.5 Zusammensetzung der Alkali-Kieselsäure-Gele

AKR-bedingte Dehnungen und Schädigungen am Beton entstehen durch das Quellen der Alkali-Kieselsäure-Gele (AK-Gele) unter Wasseraufnahme. Unterschiede in den Dehnungsmessungen der verschiedenen Betone hängen zwar in erster Linie von der entstandenen Gelmenge ab, dennoch wirkt sich die Zusammensetzung der Gele, wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde, auf die Quellfähigkeit des jeweiligen Gels aus. Bei vergleichbaren Gelmengen im Beton sollte sich eine veränderte Quellfähigkeit der AK-Gele auch auf den Schädigungsgrad am Beton auswirken.

Ebenso wie die Phasen im Zementstein werden die AK-Gele direkt von der Zusammensetzung der Porenlösung beeinflusst. Es stellt sich daher insbesondere die Frage, welchen Einfluss NaCl und puzzolanische Betonzusatzstoffe durch die Veränderung der Porenlösung auf die Quellfähigkeit der AK-Gele besitzen.

6.5.1 Vorgehensweise

Exemplarisch ist in Abbildung 69 die Vorgehensweise bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen dargestellt. Zu Beginn wurden im Lichtmikroskop charakteristische Bereiche (siehe Detail, Abbildung 69, links) bestimmt und für weitere Untersuchungen ausgewählt. Diese wurden anschließend im REM betrachtet. An ausgewählten Stellen wurde mittels EDX eine Elementanalyse durchgeführt (Messstellen 1, 2 und 3, Abbildung 69, rechts) und ausgewertet (Abbildung 70). Besondere Beachtung fand hierbei die Zusammensetzung der AK-Gele. Daneben konnten auch Bereiche innerhalb der Probe, in die bereits NaCl eingedrungen war, von Bereichen ohne NaCl abgegrenzt werden.

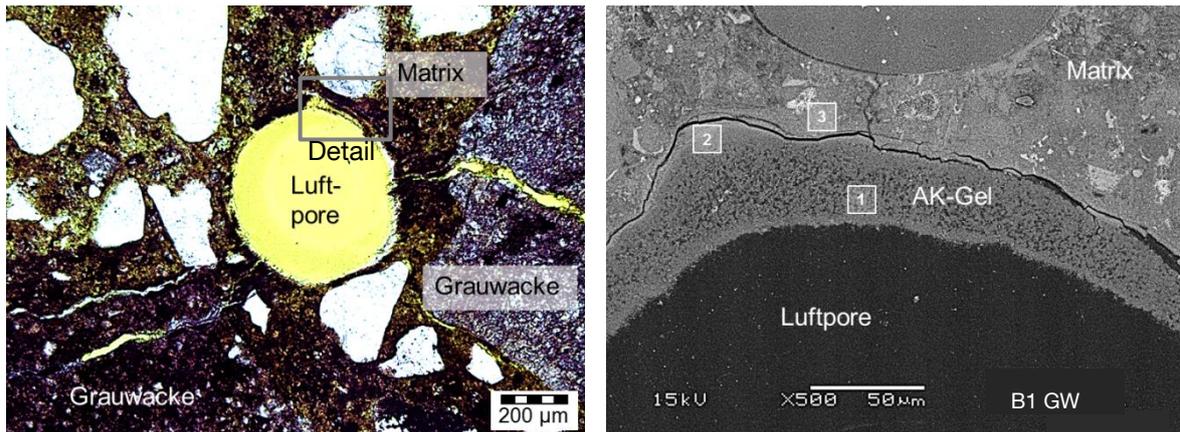


Abbildung 69: Luftpore und Riss innerhalb der Bindemittelmatrix: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Referenzbetons B1 mit Grauwacke (links) und Detailaufnahme (Kasten, links) mittels REM derselben Probe (rechts) nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

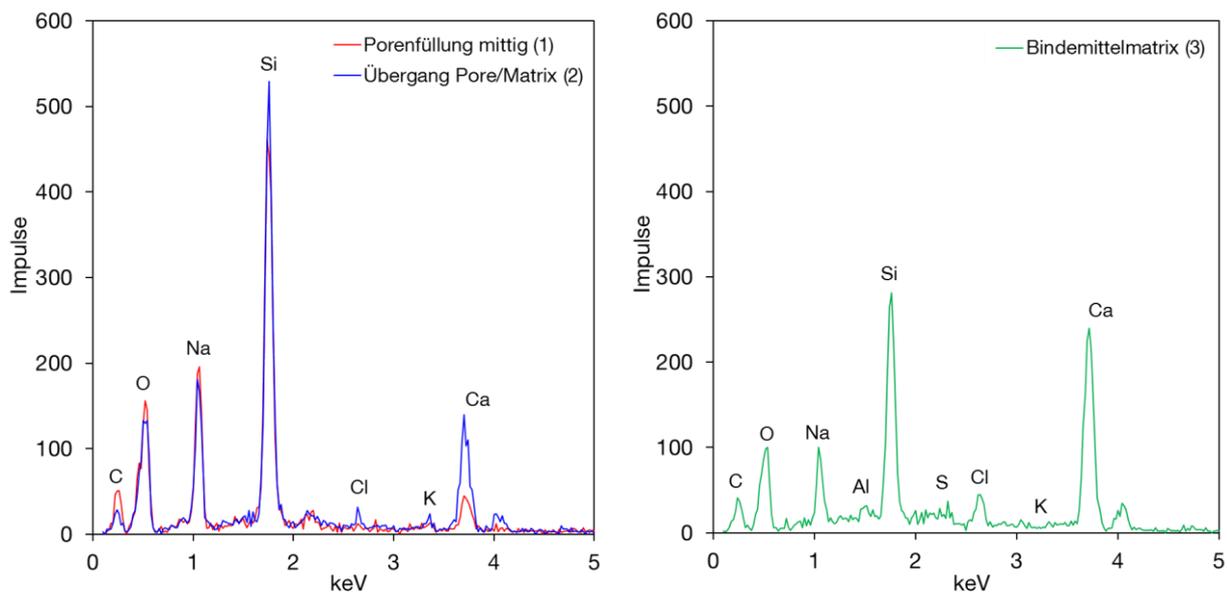


Abbildung 70: Luftpore und Riss innerhalb der Bindemittelmatrix: Ergebnisse der EDX-Messung an den gekennzeichneten Stellen des Referenzbetons B1 mit Grauwacke nach 10 Zyklen im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung)

Die semi-quantitativen EDX-Messungen der Gelzusammensetzungen wurden an mehr als 100 Stellen in Probekörpern verschiedener Rezepturen und Lagerungsbedingungen durchgeführt. In früheren Untersuchungen konnte nachgewiesen werden [Hei11], dass innerhalb der AK-Gele NaCl-Kristalle auftreten können, die vermutlich aus der Trocknung zur Probenpräparation stammen. Aus den gewonnenen Rohdaten der AK-Gele wurde der Chloridgehalt herausgerechnet. Der Gehalt an Natrium wurde um den äquivalenten Anteil reduziert, um den Einfluss von im Gel eingebetteten NaCl-Kristallen zu korrigieren. Für den Vergleich mit Literaturdaten wurde die Auswertung der Gelzusammensetzung auf die Hauptkomponenten SiO_2 , Na_2O , K_2O und CaO beschränkt und auf 100 % normiert. In der späteren Auswertung zum Einfluss der

Betonzusatzstoffe auf die Gelzusammensetzung (vgl. 6.5.3) wurde zusätzlich der Aluminiumgehalt der Gele berücksichtigt.

Abbildung 71 zeigt den Vergleich der gemessenen Gelzusammensetzungen mit Literaturdaten [Hel92, Kaw04-1, Man08]. Für diesen Vergleich wurde wegen ihrer abweichenden Lagerungsarten und Zusammensetzungen zwischen den Betonen mit Grauwacke (Abbildung 71, links) und den Feinbetonen mit Borosilicatglas (Abbildung 71, rechts) unterschieden. Helmuth et al. [Hel92] stellten aus Literaturdaten die Zusammensetzungen von AK-Gele (SiO_2 -, Na_2O -, K_2O - und CaO -Gehalte) aus Bauwerks- und Laborbetonen zusammen (vgl. Kapitel 2.1.3, Tabelle 2). Mit diesen Werten wurden die einzelnen Ionengehalte der Gele in den Betonen mit Grauwacke und den Feinbetonen mit Borosilicatglas verglichen (schwarze Linien). Es wird deutlich, dass die in der Literatur angegebenen Bereiche in den meisten Fällen gut mit den in Abbildung 71 dargestellten Zusammensetzungen übereinstimmen. Auch das in der Literatur [Hel92] angegebene, durchschnittliche molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von $\sim 0,19$ passt mit dem hier gemessenen durchschnittlichen Verhältnis von 0,18 zusammen.

Daneben wurden Bereiche des Calcium- und Alkaligehalts im Diagramm eingetragen, die für die Quellfähigkeit der Gele relevant sind. Dabei wurde der von Mansfeld [Man08] ermittelte Calciumgehalt an synthetischen Gelen (blaue Balken) und der von Kawamura et al. [Kaw04-1] gemessene Alkaligehalt ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) an Gelen aus Bauwerksbetonen (rote Balken) als Vergleich herangezogen. Abbildung 71 (links) macht deutlich, dass ein Teil der gemessenen Gelzusammensetzungen außerhalb der nach der Literatur als quellfähig eingestuft Bereiche liegen.

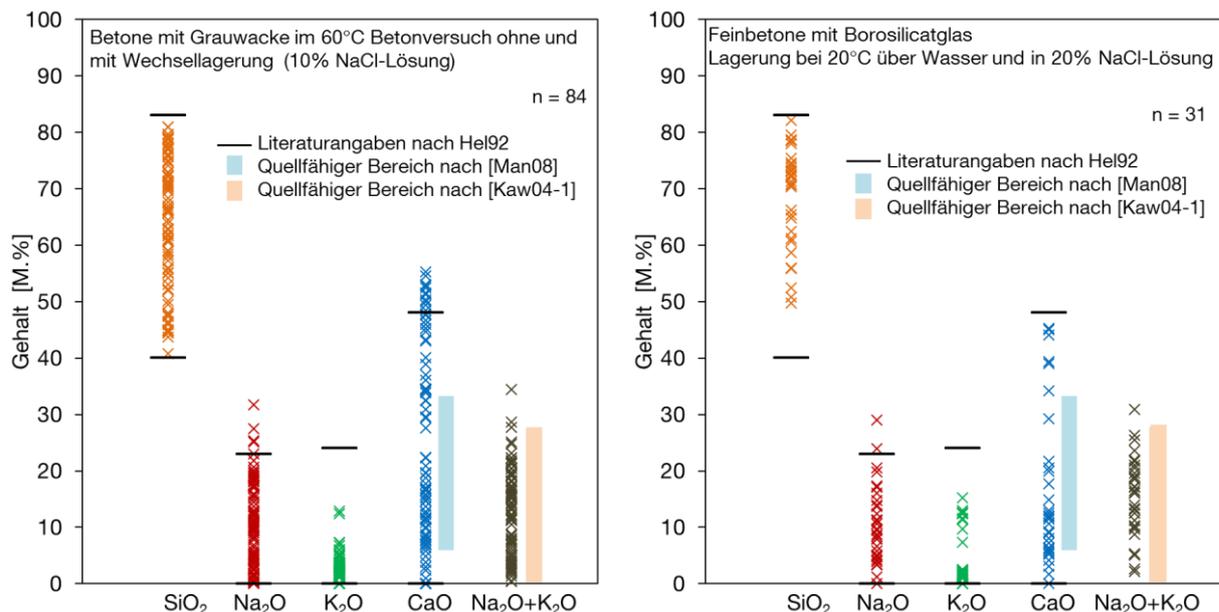


Abbildung 71: Vergleich der mittels semi-quantitativer EDX-Analyse gemessenen Zusammensetzung der AK-Gele mit Literaturdaten: Gele aus Betonen mit Grauwacke verschiedener Bindemittelzusammensetzungen nach der Lagerung im 60 °C Betonversuch ohne und mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (links); Gele aus Feinbetonen mit Borosilicatglas verschiedener Bindemittelzusammensetzungen nach der Lagerung bei 20 °C über Wasser sowie in 20%iger NaCl-Lösung (rechts)

Aus Abbildung 71 wird deutlich, dass sich die Gelzusammensetzungen der Betone mit Grauwacke nicht maßgeblich von denen der Feinbetone mit Borosilicatglas unterscheiden. Abweichungen von den Literaturdaten sind vor allem beim Natrium- und Kaliumgehalt zu erkennen. Die Tendenz zu höheren Natriumgehalten gegenüber verringerten Kaliumgehalten ist sowohl bei den Gelen der Grauwacke- als auch bei denen der Feinbetone gegeben. Dies ist ungewöhnlich, da aufgrund der höheren Kaliumgehalte in europäischen Zementen [Loc00] auch höhere Kaliumgehalte in den Gelen vorliegen sollten. Da der größere Teil des Datensatzes von Gelen aus Betonen mit NaCl-Lagerung stammt, kann diese Verschiebung zu höheren Natriumgehalten auf den Einfluss des NaCl zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 6.5.4).

Im Folgenden wird bevorzugt auf die Messdaten der Betone mit Grauwacke, die dem 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) unterzogen wurden, eingegangen. Erste Untersuchungen mit größeren Datensätzen, d.h. eine gesammelte Betrachtung aller gemessenen Gelzusammensetzungen aus verschiedenen Betonen und Lagerungsarten, zeigen vergleichbare Ergebnisse. Zur Bestätigung der Theorie werden in einigen Fällen daher auch die Messdaten der Feinbetone mit Borosilicatglas aus der Lagerung bei 20 °C in 20%iger NaCl-Lösung ergänzend zur Bewertung herangezogen.

Der Einfluss des Lagerungszeitraums kann bei den hier vorliegenden Ergebnissen vernachlässigt werden. Vor allem bei Betonen mit puzzolanischen Zusatzstoffen bilden sich die AK-Gele zu späteren Lagerungszeiträumen als bei Betonen mit reinem Portlandzement. Grundsätzlich finden sich in derselben Probe stets „jüngere“ und „ältere“ Gele. Die Zusammensetzung der Gele ist vorrangig vom Entstehungszeitpunkt und der Lage der Gele innerhalb der Betonmatrix und nicht vom Lagerungsalter der Betonprobe abhängig. Im Umkehrschluss kann daher auch anhand der Zusammensetzung auf das relative Alter der AK-Gele geschlossen werden.

6.5.2 Einfluss der Lage des Gels im Probekörper

Für das weitere Verständnis verschiedener Einflussfaktoren auf die Gelzusammensetzung muss zu Beginn auf den Einfluss der Lage des Gels in der Betonmatrix eingegangen werden. Vor allem die Lage des Gels ist für den Aufbau eines Quelldruckes von Bedeutung. Die AK-Gele entstehen an der Kontaktzone zwischen Bindemittelmatrix und reaktiver Gesteinskörnung. Hier reagieren die Alkali- und die OH⁻-Ionen der Betonporenlösung mit dem SiO₂ des reaktiven Gesteinskorns. Die hierbei neu entstehenden Gele weisen ein hohes Na₂O/SiO₂-Verhältnis (> 0,2) auf. Ein hoher Alkalianteil im Gel lässt nach Hüniger [Hün08] auf einen niedrigen Vernetzungsgrad der Silicate im Gel schließen. Bei solchen Gelen handelt es sich vermutlich um „junge“, niedrig-viskose Gele (vgl. Kapitel 2.1.4). Diese Feststellung bestätigt auch frühere Untersuchungsergebnisse von Krough [Kro75]. Mit sinkendem Na₂O/SiO₂-Verhältnis, d.h. zunehmendem Alter, nimmt die Viskosität und damit die Quellfähigkeit der Gele zu [Kro75]. Weitere Autoren [Den81, Kat12] beschreiben einen maximalen Geldruck bei Na₂O/SiO₂-Verhältnissen zwischen 0,2 - 0,25. Hou et al. [Hou04] betrachteten in ihren Recherchen das (Na₂O+K₂O)/SiO₂-Verhältnis von Gelen freigelagerter Betone. Dieses lag zwischen 0,05 - 0,60.

Im Weiteren wird das $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnis betrachtet. In den Gelen der Betone mit Grauwacke und der Feinbetone mit Borosilicatglas wurden $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse zwischen 0,01 - 0,65 ermittelt. Diese stimmen gut mit den von Hou et al. [Hou04] vorgestellten Werten für das $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnis überein. Der Einfluss des $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnis auf die Quelfähigkeit und die Viskosität des Gels wird vorläufig gleichwertig zum Einfluss des $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis behandelt. Hohe Alkaligehalte im Gel bedeuten demnach, dass junge Gele vorliegen und die Silicatketten einen niedrigen Vernetzungsgrad aufweisen [Hün08]. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen steigendem Vernetzungsgrad und steigender Viskosität bedeutet dies, dass die Quelfähigkeit der Gele ebenfalls mit sinkendem $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnis zunimmt. Die Viskosität der Gele hat auch einen Einfluss auf deren Beweglichkeit in der Matrix. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine niedrige Viskosität eine hohe Mobilität und damit einen schnellen Transport der Gele bedeutet.

In Abbildung 72 (links) ist als Beispiel eine REM-Aufnahme dargestellt, mittels derer die Vorgehensweise der Messung nachvollzogen werden kann. Die Auswertungen der EDX-Daten in Abbildung 72 (rechts) und Abbildung 73 beziehen sich auf 35 Messpunkte an mit AK-Gel gefüllten Rissen, die von der Gesteinskörnung aus in die Betonmatrix verlaufen. Die Daten wurden aus Grauwackebetonen verschiedener Zusammensetzungen und unterschiedlichen Abständen vom Übergangsbereich Gesteinskorn/Matrix gewonnen. Zur Verdeutlichung der Tendenzen der Messergebnisse in Abhängigkeit vom Abstand des jeweiligen Messpunktes zum Übergangsbereich wurden die zusammengehörigen Werte zweier verschiedener Betonproben als Verlauf in den Abbildungen dargestellt (z.B. Abbildung 72, Punkte 1, 2, 3).

Anhand der oben beschriebenen Verknüpfung von Vernetzungsgrad, Viskosität und Quelfähigkeit kann angenommen werden, dass an der Oberfläche und an Schwachstellen im Inneren eines reaktiven Gesteinskorns die Gelbildung startet und an diesen Stellen „junge“, niedrig-viskose Gele gefunden werden können (Abbildung 72, rechts). Innerhalb des Gesteinskorns liegt ein $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,49 - 0,15 vor, das mit Übergang in die Bindemittelmatrix stark abnimmt (0,24 - 0,01). Somit kann angenommen werden, dass auch die Viskosität des Gels innerhalb der Matrix mit steigendem Abstand vom Gesteinskorn weiter zunimmt. Die Mobilität des Gels nimmt dadurch ab.

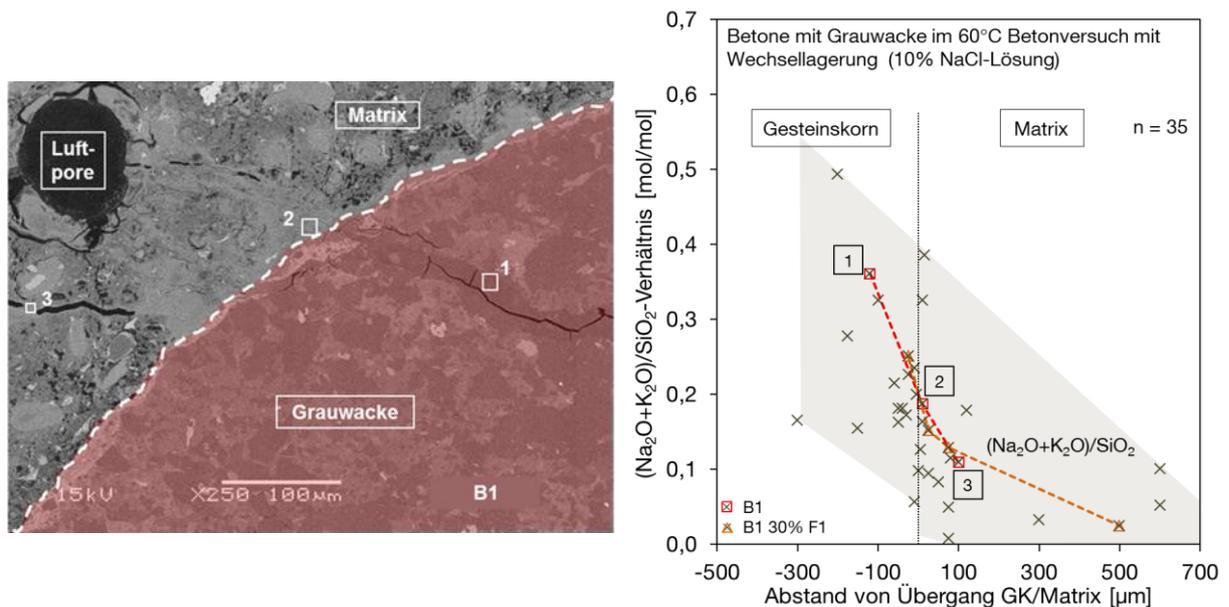


Abbildung 72: Einfluss des Abstands vom Übergang Gesteinskorn/Matrix: Detailaufnahme mittels REM eines Risses ausgehend vom Gesteinskorn in die Matrix, gefüllt mit AK-Gel im Beton mit Grauwacke B1 (links); semi-quantitative EDX-Analyse von $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen in Rissen der Betone mit Grauwacke verschiedener Bindemittelzusammensetzungen (rechts); Lagerung: 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung); gestrichelte Linien: Einzelbetrachtung der Gelzusammensetzung im Beton mit Grauwacke B1 (Quadrat) und B1 30% F1 (Dreieck)

Die oben beschriebenen „jungen“ Gele bestehen hauptsächlich aus Alkali-Silicat-Hydraten (N-S-H oder K-S-H) und enthalten nur einen geringen Anteil an Calcium. Wie Abbildung 73 zeigt, verändern sich die Gelzusammensetzungen mit ihrer Lage relativ zum Übergangsbereich Gesteinskorn/Matrix. Der SiO_2 - und Alkali-Gehalt im Gel fällt dabei vom Inneren des Gesteinskorns zur Kontaktzone mit der Bindemittelmatrix und weiter vom Übergangsbereich aus in die Matrix kontinuierlich ab (Abbildung 73, links). Parallel dazu steigt der Calciumgehalt an (Abbildung 73, rechts), da die Bindemittelmatrix als Calciumquelle fungiert [Knu75, Tha96]. Es bildet sich C-N-S-H oder C-K-S-H. Gleichzeitig werden immer mehr Alkalien im Gel gegen Calciumionen ausgetauscht und wieder freigesetzt [Wan91]. Das erklärt den sinkenden Anteil an Alkalien im Gel je weiter entfernt sich der Messpunkt vom Gesteinskorn befindet. Diese freigesetzten Alkalien stehen nun erneut für die AKR zur Verfügung. Diese Tendenzen in der Zusammensetzung der AK-Gele zeigen sich unabhängig von der Bindemittelzusammensetzung der Grauwackebetone sowie auch bei vergleichbaren Untersuchungen an AK-Gele der Feinbetone mit Borosilicatglas (ohne Abbildung).

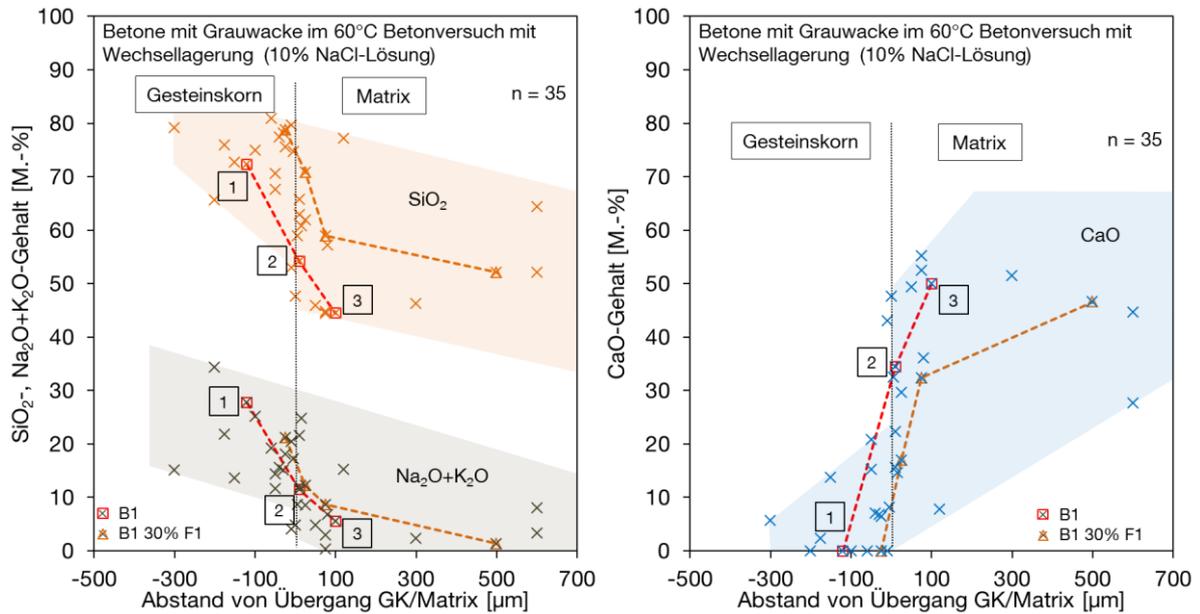


Abbildung 73: Einfluss des Abstands vom Übergang Gesteinskorn/Matrix: semi-quantitative EDX-Analyse von SiO₂- und Na₂O+K₂O-Gehalt (links) und CaO-Gehalt (rechts) in Rissen der Betone mit Grauwacke verschiedener Bindemittelzusammensetzungen; Lagerung: 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung); gestrichelte Linien: Einzelbetrachtung der Gelzusammensetzung im Beton mit Grauwacke B1 (Quadrat) und B1 30% F1 (Dreieck)

Die Gele weisen an der Kontaktzone Gesteinskorn/Bindemittelmatrix eine mittlere Zusammensetzung (CaO:~ 10 M.-%; Na₂O+K₂O:~ 15 M.-%, (Na₂O+K₂O)/SiO₂:~0,2) auf, die nach Literaturangaben [Den81, Kaw04-1, Man08] hohe Quelldrücke erzeugen kann. Anhand Abbildung 72 und Abbildung 73 wird deutlich, dass bereits „junge“ Gele, die innerhalb des reaktiven Gesteinskorns liegen, quellfähig sein können. Nach Berechnungen von Kawamura und Iwahori [Kaw04-1] können Gele dieser Zusammensetzung Expansionsdrücke von 2,7 - 4,5 N/mm² erzeugen. Dem gegenüber stehen Gesteinszugfestigkeiten von 2 - 22 N/mm² (~ 13 N/mm² bei Grauwacke) [Man08]. Dennoch ist anhand der Dünnschliffmikroskopie klar zu erkennen, dass Schwachstellen im Gesteinskorn durch die auftretenden Geldrücke aufbrechen können und dabei auch die umgebende Matrix geschädigt wird. Die tatsächlichen Geldrücke müssen demnach die rechnerisch ermittelten Drücke übersteigen.

Vergleichbar mit den Ergebnissen der Gelzusammensetzungen in Rissen zeigen die Untersuchungen an Gelsäumen in Luftporen ebenfalls eine Abhängigkeit von der Lage des Messpunkts zur Bindemittelmatrix. Auch hier zeigen sich wiederholt dieselben Tendenzen der Gelzusammensetzung, sowohl bei der Betrachtung verschiedener Bindemittelzusammensetzung der Grauwackebetone, als auch bei den AK-Gelen der Feinbetone mit Borosilicatglas. Mit sinkendem Abstand zur Bindemittelmatrix fallen die SiO₂- und Alkali-Gehalte im Gel ab (Abbildung 74, rechts). Gegenläufig dazu nimmt der CaO-Gehalt deutlich zu (Abbildung 75, links).

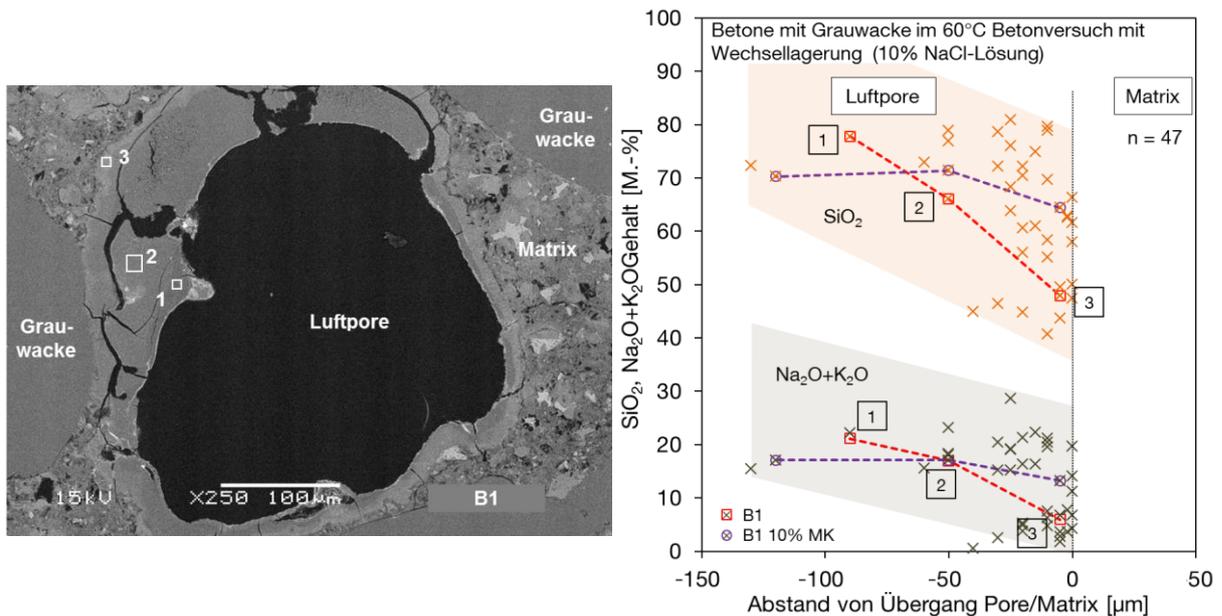


Abbildung 74: Einfluss des Abstands vom Porenrand/Matrix: Detailaufnahme mittels REM einer Luftpore mit AK-Gel im Beton mit Grauwacke B1 (links); semi-quantitative EDX-Analyse SiO₂- und Na₂O+K₂O-Gehalt gelgefüllter Luftporen der Betone mit Grauwacke verschiedener Bindemittelzusammensetzungen (rechts); Lagerung: 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung); gestrichelte Linien: Einzelbetrachtung der Gelzusammensetzung im Beton mit Grauwacke B1 (Quadrat) und B1 10% MK (Kreis)

AK-Gel, das im direkten Kontakt mit der Zementsteinmatrix steht, kann hohe Calciumgehalte aufnehmen. Mit zunehmendem Abstand zur Matrix ins Innere einer Luftpore nimmt der CaO-Gehalt ab. Sich weiter innen anlagernde Gelschichten können lediglich Calcium aus der Porenlösung aufnehmen. Eine Diffusion von Calcium aus den matrixnahen Gelschichten ins Innere der Luftpore ist dagegen unwahrscheinlich. Die Schichtung der Gele und der abnehmende CaO-Gehalt zur Porenmitte deuten auf ein unterschiedliches Alter der einzelnen Gelschichten hin. Ältere Gele (vgl. [Aqu01]) weisen hohe CaO-Gehalte auf, da über längere Zeit Calcium aufgenommen werden konnte. Diese AK-Gele befinden sich an der Porenwandung. Im weiteren Verlauf der Lagerung und mit fortschreitender AKR wird weiteres AK-Gel in die Luftporen transportiert. Dieses lagert sich auf der bereits belegten Porenwandung an. Es handelt sich hierbei um ein „jüngeres“ Gel mit geringeren Calciumgehalten. Eine Unterscheidung von AK-Gele, die sich möglicherweise bereits während der Vorlagerung des 60 °C Betonversuchs mit Wechsellagerung (d.h. ohne NaCl-Beaufschlagung) gebildet haben, kann nicht getroffen werden.

Das (Na₂O+K₂O)/SiO₂-Verhältnis nimmt mit sinkendem Abstand vom Inneren der Luftpore zur Matrix (Porenrand) hin ab (Abbildung 75, rechts). Parallel dazu sollte die Viskosität zunehmen. Das bestätigt die Vermutung, dass im Inneren der Luftpore „junge“ Gele gefunden werden. Diese CaO-armen, hochmobilen Gele können durch Risse oder Fehlstellen in der Matrix transportiert werden. Trifft ein Riss auf eine Luftpore lagern sich die Gele schichtweise an der Porenwandung an und nehmen dort aus der Bindemittelmatrix Calcium auf. Ein Quellen der Gele innerhalb einer Luftpore wird durch den vorhandenen Expansionsraum der Luftpore abgepuffert und erzeugt keine weitere Schädigung der Zementsteinmatrix.

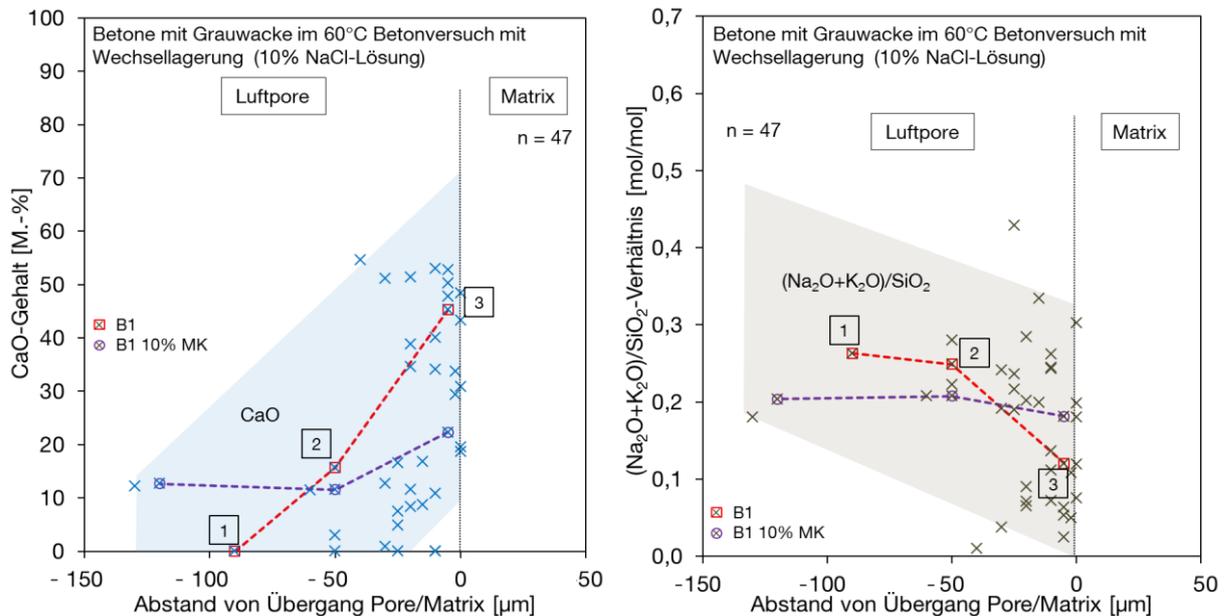


Abbildung 75: Einfluss des Abstands vom Porenrand/Matrix: semi-quantitative EDX-Analyse von CaO-Gehalt (links) und $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen (rechts) in Luftporen der Betone mit Grauwacke verschiedener Bindemittelzusammensetzungen; Lagerung: 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung); gestrichelte Linien: Einzelbetrachtung der Gelzusammensetzung im Beton mit Grauwacke B1 (Quadrat) und B1 10% MK (Kreis)

6.5.3 Einfluss von Betonzusatzstoffen

Eines der Hauptergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Lage des Messpunkts auf die Zusammensetzung der AK-Gele ist die Abhängigkeit des CaO-Gehalts vom Abstand zur Bindemittelmatrix (vgl. [Knu75, Tha96]). Da der CaO-Gehalt die Quellfähigkeit der Gele entscheidend bestimmt, ist der Einfluss puzzolanische Betonzusatzstoffe auf die Gelzusammensetzung, aufgrund ihrer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -verringernenden Wirkung, von zentraler Bedeutung für den Schädigungsmechanismus einer AKR (Abbildung 76, rechts).

Neben dem CaO-Gehalt wurde im Folgenden auch der Aluminiumgehalt betrachtet, da die Flugaschen und der Metakaolin Aluminium in die Porenlösung eintragen können. Ein signifikanter Einfluss der Betonzusatzstoffe auf den SiO_2 - und den $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt ließ sich nicht feststellen, daher wurden diese Gehalte nicht weiter betrachtet. NaCl wurde wie in Kapitel 6.5.1 beschrieben aus den Rohdaten der Messungen herausgerechnet und die Ionengehalte auf 100 normiert.

Eine qualitative Beurteilung der Menge an gebildetem Gel bezogen auf die jeweilige Betonzusammensetzung erfolgte mittels Auswertung der Dünnschliffmikroskopien aus Kapitel 6.1.2.2. Eine quantitative Auswertung der während der Lagerung in NaCl entstandenen Gelmengen war anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Es konnte jedoch klar herausgestellt werden, dass sich in den Betonen mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen nach gleicher Lagerungsdauer wesentlich weniger Gel gebildet hatte, als in Betonen mit reinem Portlandzement.

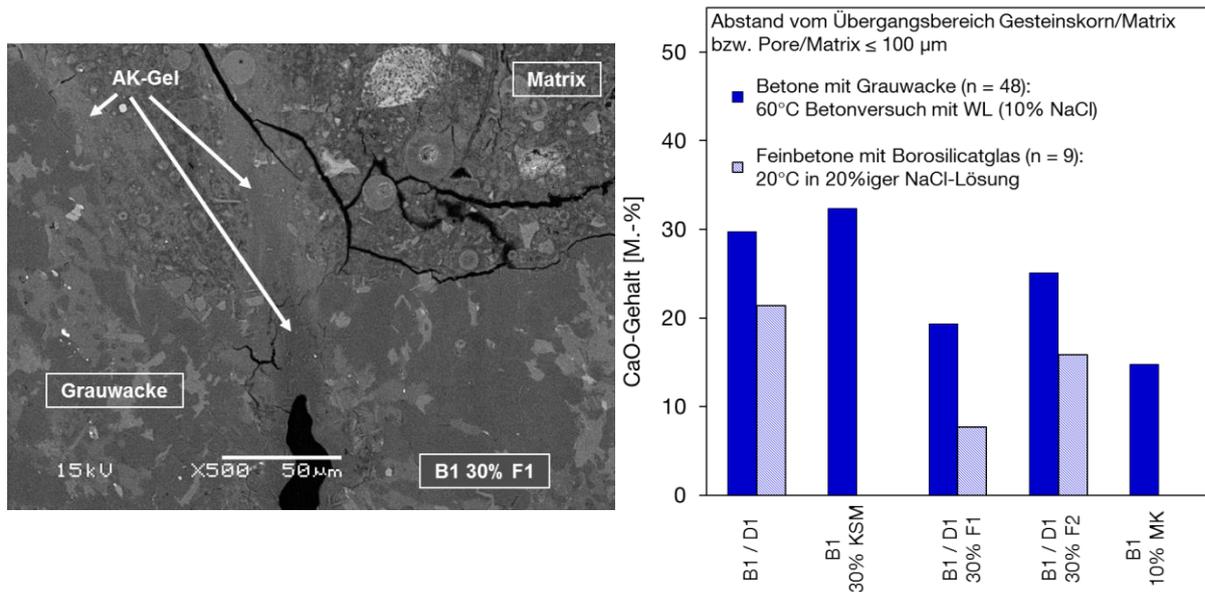


Abbildung 76: Detailaufnahme mittels REM des Betons mit Grauwacke B1 30% F1: aus dem Gesteinskorn in die Matrix „auslaufendes“ AK-Gel (links); semi-quantitative EDX-Analyse: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf den mittleren CaO-Gehalt im AK-Gel des jeweiligen Betons mit Grauwacke; Lagerung im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) bzw. Feinbetons mit Borosilicatglas; Lagerung bei 20 °C in 20%iger NaCl-Lösung (rechts)

In Abbildung 76 (rechts) ist der CaO-Gehalt der AK-Gele getrennt nach Betonen mit Grauwacke und Feinbetonen mit Borosilicatglas dargestellt. Aufgrund der Lageabhängigkeit des CaO-Gehalts im AK-Gel wurden hier ausschließlich Gele betrachtet, die nicht mehr als 100 µm vom jeweiligen Übergangsbereich Gesteinskörnung/Matrix oder Porenrand/Matrix entfernt waren. Da dieses Auswahlkriterium der Messpunkte erst im Zuge der Auswertung erfolgte, ergibt sich hierdurch eine starke Einschränkung der Datenbasis, wodurch die weiteren Ergebnisse lediglich als Stichprobenauswertung gedeutet werden können.

Die Gele der Betone mit Grauwacke weisen im Vergleich zu den Feinbetonen mit Borosilicatglas die höheren, mittleren CaO-Gehalte auf (vgl. Abbildung 71). Die geringsten Werte der Grauwackebetone weisen die Gele in Betonen mit Metakaolin und Flugasche auf. Auch die AK-Gele der Feinbetone mit Flugasche zeigen einen deutlich niedrigeren, mittleren CaO-Gehalt, als die Gele der Betone mit reinem Portlandzement. Wie bereits vermutet, kann dies durch die puzzolanische Reaktion erklärt werden. Hierbei wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbraucht und liegt deshalb in geringerem Maße in der Bindemittelmatrix vor, als in Betonen ohne puzzolanische Zusatzstoffe. Somit steht auch weniger Calcium für den Einbau in die AK-Gele zur Verfügung. Infolge dessen bleiben mehr Alkalien in den Gelen gebunden und stehen nicht mehr für eine AKR zur Verfügung [Wan91].

Bleszynski und Thomas [Ble98] sprechen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine hohe Bedeutung bei der Ausbildung einer schädigenden AKR zu. Ihre rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen in Betonen ohne Flugasche eine Schichtung der AK-Gele. Dabei befindet sich im Übergangsbereich Matrix/Gesteinskörnung eine calciumreiche Schicht, an die direkt eine natriumreiche Schicht

anschließt. Im Inneren befindet sich kaliumreiches Gel. Die calciumreiche Schicht soll in diesem System wie eine semipermeable Membran wirken, die von Alkalihydroxiden durchdrungen werden kann. Das niedrig-viskose Alkali-Silica-Gel kann diese Membran nicht passieren. Aufgrund dessen baut sich ihres Erachtens ein Expansionsdruck auf, der zu Schäden im Betongefüge führt. In flugaschehaltigen Betonen fehlt diese calciumreiche Schicht. Das AK-Gel kann in die Matrix ausfließen, ohne Schäden zu verursachen. Ein Auslaufen des Gels aus dem Gesteinskorn in die Matrix konnte auch in den Untersuchungen dieser Arbeit beobachtet werden (Abbildung 76, links). Dennoch wird hier nicht die von Bleszynski und Thomas [Ble98] dargelegte Theorie weiterverfolgt, sondern eine eigene Hypothese entwickelt. (vgl. Kapitel 6.5.5). Dieser liegt unter anderem der von Mansfeld [Man08] postulierte, maßgebende Gehalt an CaO von 5 - 30 M.-% zur Entwicklung quellfähiger AK-Gele zugrunde. Die AK-Gele der Betone mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen weisen grundsätzlich einen ausreichenden CaO-Gehalt auf, um schädigende Quelldrücke erzeugen zu können. Es ist aber anzunehmen, dass bei einem Einsatz von puzzolanischen Betonzusatzstoffen die Quelldrücke wesentlich langsamer aufgebaut werden, als in Betonen ohne puzzolanische Zusatzstoffe, deren Matrix höhere Anteile an Ca(OH)_2 enthält.

Der CaO-Gehalt in den Gelen der kalksteinmehlhaltigen Betone mit Grauwacke liegt tendenziell höher als der CaO-Gehalt der Gele der übrigen untersuchten Betone. Vergleichsweise hohe CaO-Gehalte in AK-Gelen kalksteinmehlhaltiger Betone konnten bereits Schmidt et al. [SchK07] nachweisen. Infolge der höheren Auslaugung (vgl. Kapitel 6.3.2.1) des Betons aufgrund der hohen Porosität (vgl. Kapitel 6.2.1) sinkt der pH-Wert in der Porenlösung. Es kommt zu einem Anstieg der Calciumkonzentration, da die Löslichkeit von Portlandit mit sinkendem pH-Wert zunimmt [Duc95]. Dadurch kann vermehrt Calcium in die Gelstruktur eingebaut und weitere Alkalien verdrängt werden. In diesem Fall können sich sehr schnell AK-Gele mit erhöhten CaO-Gehalten bilden (5 - 30 M.-%). Zu Beginn der Gelbildung bedeutet das eine schnelle und hohe Dehnung am Probekörper. Im weiteren Verlauf nehmen die Gele große Mengen an Calcium auf ($\text{CaO} > 30 \text{ M.-%}$) und werden hoch-viskos. Das Quellvermögen dieser Gele ist erschöpft. Das eingebaute Calcium verbindet die Silicatschichten im Gel so stark, dass ein Quellen durch Wassereinlagerung nicht mehr möglich ist (Abbildung 80). Die weitere Dehnung und Schädigung am Betonprobekörper verlangsamt sich. Dies liefert neben den geringeren Zementgehalten (vgl. Kapitel 6.1.1.2) und den erhöhten Gelmengen eine weitere Erklärung für die Dehnungsentwicklung der Probe B1 30% KSM in Abbildung 26.

Bezüglich des Aluminiumgehaltes im Gel können ebenfalls Tendenzen aufgezeigt werden, die sich auch in den Ergebnissen der Untersuchungen an Gelen der Feinbetone mit Borosilicatglas wiederholen (Abbildung 77, links). Grundsätzlich konnte in allen Betonen Aluminium in den Gelen nachgewiesen werden. In den Betonen mit Flugasche F1 und Metakaolin wurden durchschnittlich die höchsten Al_2O_3 -Gehalte gemessen. Der Anteil an Aluminium im AK-Gel unterscheidet sich nach Art und Zusammensetzung der puzzolanischen Zusatzstoffe. Die Gehalte an Aluminium nehmen dabei in der Reihenfolge 10% MK \approx 30% F1 > 30% F2 ab. Der verfügbare Aluminiumgehalt des Metakaolin liegt deutlich höher als der der Flugaschen (vgl. Tabelle A.1-1),

wodurch die ähnlichen Werte bei geringerem Austauschgrad (10% gegenüber 30%) erklärt werden können. Es ist davon auszugehen, dass im Falle einer Gelbildung, bei höheren Gehalten an Metakaolin im Beton auch höhere Aluminiumgehalte im Gel ermittelt werden können.

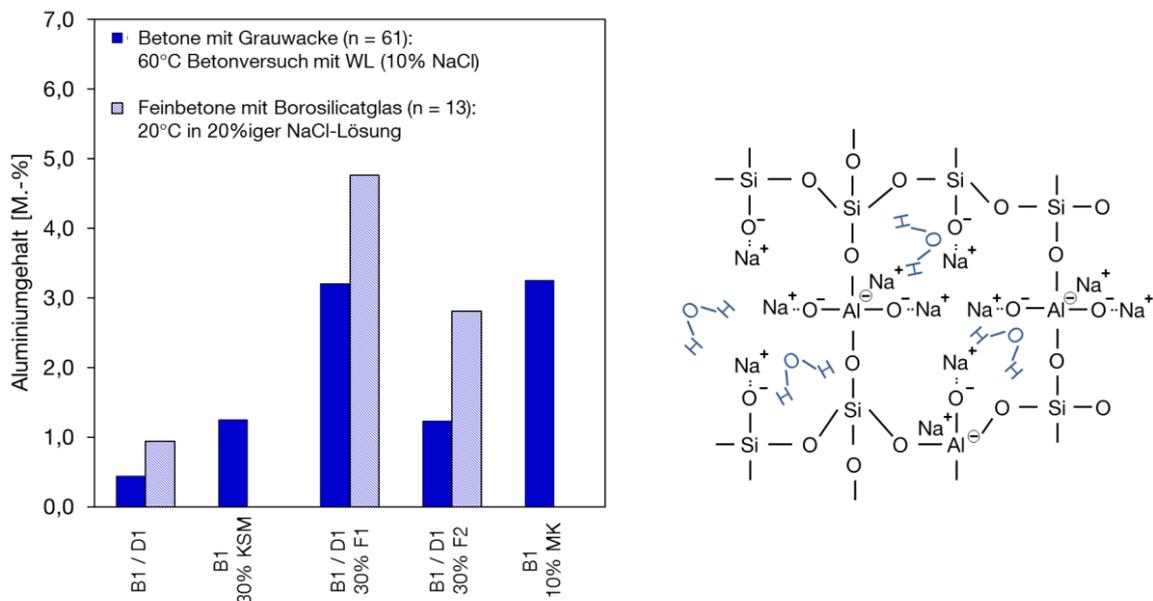


Abbildung 77: semi-quantitative EDX-Analyse: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf den mittleren Aluminiumgehalt im AK-Gel des jeweiligen Betons mit Grauwacke; Lagerung im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) bzw. Feinbeton mit Borosilicatglas; Lagerung bei 20 °C in 20%iger NaCl-Lösung (links); Schematische Darstellung eines möglichen Aluminiumeinbaus in die AK-Gelschichten (rechts)

Die Messungen zeigen, dass innerhalb der AK-Gele alumosilicatische Zusammensetzungen auftreten können, die gemäß [HILS04] nicht quellfähig sind. Aluminium wird stabil in die Gelstruktur eingebaut und kann die einzelnen silicatischen Gelschichten dreidimensional vernetzen (Abbildung 77, rechts). Ein Quellen dieser Struktur durch Wassereinlagerung ist dadurch nicht mehr möglich. Somit sollte ein AK-Gel, das alumosilicatische Bestandteile enthält, weniger schädigend wirken. Schmidt et al. [SchK07] vermuteten ebenfalls die Existenz von Alumosilicaten in AK-Gelen flugaschehaltiger Betone nach Untersuchungen von AK-Gelen mittels ²⁹Si- und ²⁷Al-NMR-Messungen.

6.5.4 Einfluss von NaCl

Wie bereits in Kapitel 6.5.1 angesprochen, deuten die Messergebnisse aus Abbildung 71 auf einen Einfluss des NaCl auf den Natrium- und Kaliumgehalt der gebildeten AK-Gele hin. Nach [Bok08, LeeA08, WieW00] besitzen AK-Gele mit hohem Na₂O-Gehalt (vgl. Kapitel 2.1.3) ein erhöhtes Schädigungspotential gegenüber Gelen mit hohem K₂O-Gehalt, wie sie in von NaCl-unbeeinflussten Betonen vorliegen. Der K₂O-Gehalt, in den von NaCl-unbeeinflussten Gelen, hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung des eingesetzten Zementes (höhere K₂O-Gehalte) ab. Dies spiegelt sich in der Gelzusammensetzung der Proben ohne NaCl-Einfluss wieder (Abbildung 78). Da der CaO-Gehalt im AK-Gel insbesondere von der Lage des Gels in der Matrix und der Art

der Betonzusammensetzung abhängt, wird dieser, wie der SiO_2 -Gehalt, in der folgenden Auswertung nicht weiter betrachtet.

Bei der Lagerung von Betonen in NaCl-Lösung wird, bedingt durch das Überangebot an Natriumionen, der bereits vorhandene Anteil an Kalium im Gel gegen Natrium ausgetauscht bzw. vermehrt Natrium in neu gebildete Gele eingebaut. Die Gelzusammensetzung wird hin zu natriumreicheren Gelen verschoben. Somit ist unter NaCl-Einfluss allein aus der Gelzusammensetzung ein höherer Schaden am Beton zu erwarten. Der Alkaligehalt im Gel wird durch den Austausch von Kalium gegen Natrium kaum beeinflusst. Das Verhältnis $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ wird hingegen deutlich verändert (vgl. [Kaw00]).

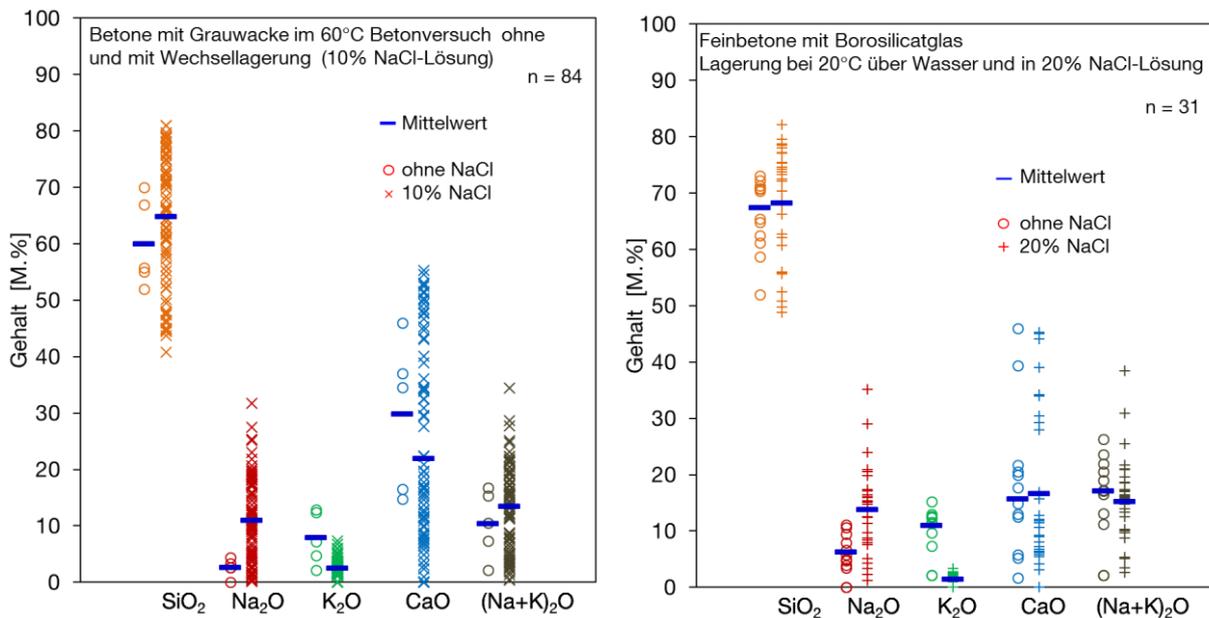


Abbildung 78: semi-quantitative EDX-Analyse: Einfluss von NaCl-Beaufschlagung auf die Gelzusammensetzung: Betone mit Grauwacke; Lagerung im 60 °C Betonversuch ohne und mit Wechsellagerung (10%ige NaCl-Lösung) (links); Feinbetone mit Borosilicatglas; Lagerung bei 20 C über Wasser und in 20%iger NaCl-Lösung

Ein Übertrag der hier ermittelten Gelzusammensetzungen auf entstehende Quelldrücke, wie sie in der Literatur zu finden sind, ist nur relativ möglich. Nach Mansfeld [Man08] erzeugen hohe Alkaligehalte im Gel hohe Quelldrücke. Natriumreiche Gele sollen nach Wieker et al. [WieW00] auch höhere Dehnungen am Probekörper als kaliumreiche Gele verursachen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die durch das Eindringen von NaCl in den Beton gebildeten Gele höhere Schädigungen am Beton verursachen. Dies gilt für die Annahme einer vergleichbaren Menge an AK-Gel im Beton. Bei den hier untersuchten Betonen verursacht jedoch hauptsächlich die erhöhte Gelmenge in den salzbeaufschlagten Betonen die höheren Dehnungswerte gegenüber Betonen ohne den Eintrag von NaCl.

6.5.5 Mechanismus der Gelbildung

Basierend auf den oben dargestellten Ergebnissen liegen der AK-Gelbildung bei einem Eintrag von NaCl folgender Mechanismus zugrunde (Abbildung 79).

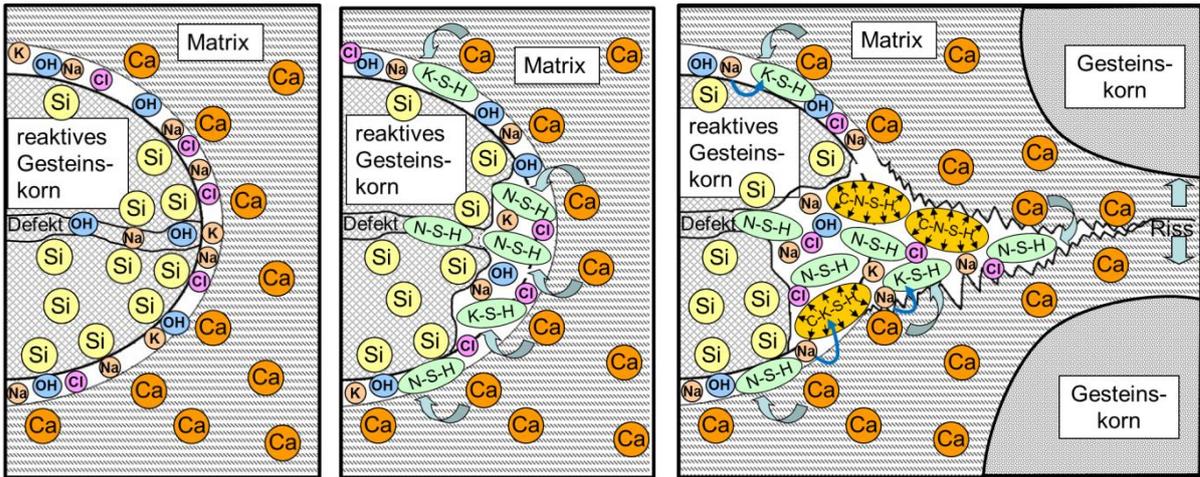


Abbildung 79: Schematischer Ablauf der AK-Gelbildung bei NaCl-Eintrag: Ausgangszustand zu Beginn der Reaktion, verstärkte Gelbildung im Beisein von NaCl (links); bevorzugte Bildung des niedrig-viskosen Zwischenproduktes N-S-H gegenüber K-S-H (mittig); Rissbildung durch Bildung des viskosen, quellfähigen C-N-S-H und Austausch von Kalium gegen Natrium im Gel (rechts)

Reaktionspartner sind das SiO₂ aus dem reaktiven Gesteinskorn, die Alkali- und Hydroxidionen sowie die Calciumionen der Betonporenlösung. Infolge des basischen, NaCl-haltigen Milieus findet an der Oberfläche des reaktiven Gesteinskorns verstärkt eine Lösung des SiO₂ statt (vgl. Kapitel 6.3.4). An Schwachstellen im Gestein, z.B. Rissen, kann alkalische, NaCl-reiche Porenlösung eindringen und auch im Inneren des Gesteinskorns SiO₂ lösen. In Abhängigkeit vom verwendeten Zement und dem Eintrag von NaCl (Eindringtiefe) entstehen je nach Angebot an Natrium oder Kalium in der Porenlösung niedrig-viskose, nahezu wasserlösliche Alkalisilicathydrate (N-S-H oder K-S-H). Da die Zwischenschichten der Alkalisilicathydrate kaum vernetzt sind (vgl. Abbildung 80, links) sind diese Phasen nicht-quellfähig und sehr mobil (Abbildung 79, mittig). Wie bereits angesprochen enthalten europäische Zemente höhere K₂O-Gehalte. Dadurch bilden sich in Betonen, die unbeeinflusst von externen Alkalien sind, bevorzugt AK-Gele mit höheren K₂O-Gehalten.

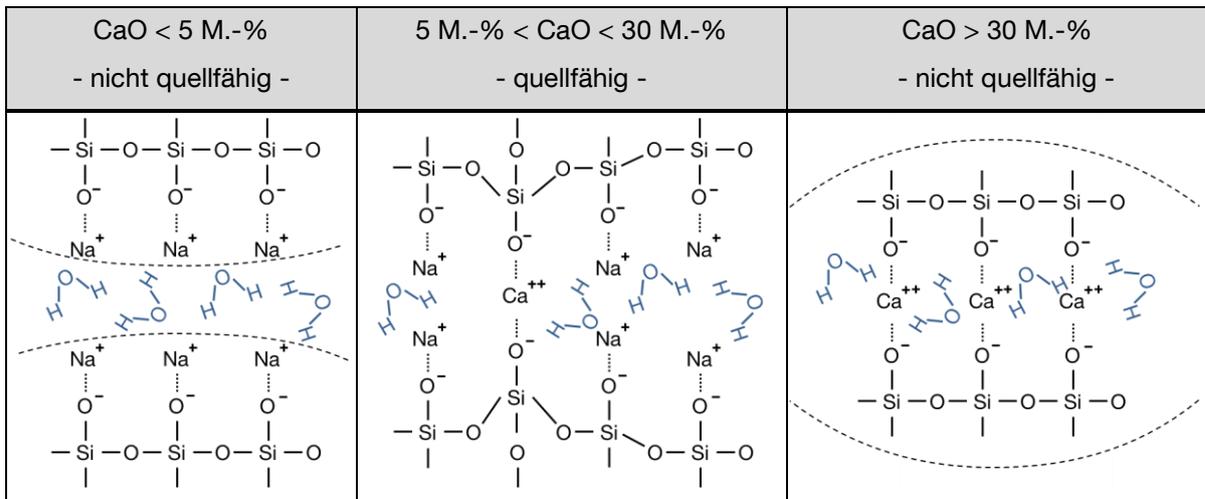


Abbildung 80: schematische Darstellung des Einflusses des CaO-Gehaltes auf die Quellfähigkeit von AK-Gelen; Grenzen des CaO-Gehaltes nach Mansfeld [Man08]

Im folgenden Verlauf werden Calciumionen von den Alkalisilicathydraten aufgenommen. Vor allem im Kontakt mit der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -reichen Bindemittelmatrix eines Betons ohne puzzolische Betonzusatzstoffe werden große Mengen an Calcium ins Gel eingebaut. Durch den Einbau von Calcium in das AK-Gel bildet sich eine höher viskose, mäßig stabile Schichtstruktur auf (vgl. Abbildung 80, mittig), die unter Wasseraufnahme quillt. In diesen Gelen liegen die CaO-Gehalte zwischen 5 - 30 M.-% [Man08]. Überschreitet der Quelldruck dieser Calcium-Alkalisilicathydrate (C-N-S-H, C-K-S-H) die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix oder auch der Gesteinskörnung, entstehen Risse. Die Risse in der Bindemittelmatrix sind zu Beginn frei von Gel und füllen sich erst nach und nach mit AK-Gel. Dies wird auch durch Untersuchungen mittels 3D-Computertomographie an Betonen mit AKR-Potential bestätigt. Die Autoren [WeiF12] gehen bei einer AKR-induzierten Rissbildung von zwei Phasen aus. Als erste Phase öffnen sich Risse, die auf eine AKR zurückzuführen sind. Anschließend in einer zweiten Phase füllen sich die offenen Risse mit AK-Gelen und/oder Ettringit. In diesen offenen Rissen kann das unter dem Einfluss von NaCl bevorzugt gebildete, niedrig-viskose N-S-H schnell bis zu den Rissspitzen vordringen. Innerhalb der Matrix wird vom N-S-H weiteres Calcium an Rissspitze und Rissflanken eingebunden. Die Viskosität und damit die Quellfähigkeit des (C-)N-S-H steigt und die Rissbreiten nehmen zu. Dieser Prozess läuft kontinuierlich weiter und setzt somit das Risswachstum fort. Die Reaktion kann sehr schnell ablaufen, da die anfänglichen Produkte (N-S-H, K-S-H) sehr mobil sind und die Reaktionspartner (Calciumionen) in großem Maß zur Verfügung stehen. Nach Helmuth und Stark [Hel92] entspricht die Einlagerung der Alkalien im AK-Gel eher einer Adsorption als einer chemischen Bindung, was einen Ionenaustausch mit Calcium oder auch den Austausch von Kalium durch Natrium je nach Verfügbarkeit zusätzlich vereinfacht und beschleunigt. Überschreitet der Gehalt an CaO etwa 30 M.-% sind die einzelnen Schichten des AK-Gels durch die Anzahl an Verknüpfungsstellen so stabil, dass ein Quellen durch Wasseraufnahme nicht mehr möglich ist (vgl. Abbildung 80, rechts).

Trifft ein Riss während des Risswachstums auf eine Luftpore, kann das Gel auch in die Luftpore hinein transportiert werden. Dort lagert es sich an der Grenzfläche Matrix/Luftpore an. Weiteres Calcium, das sich direkt aus der Bindemittelmatrix lösen kann, wird ins AK-Gel eingebunden (Abbildung 81). Durch den Gelsaum an der Porenwandung wird ein weiteres Lösen von Calcium aus der Matrix in die Porenlösung verhindert. Gel, das sich innerhalb der Luftpore befindet, kann beim Transport weniger Calcium aufnehmen. Die Bildung von quellfähigem AK-Gel wird gebremst. Somit kann die Luftpore zum einen als Volumenpuffer, für die Expansion des C-N-S-H, als auch als Geschwindigkeitspuffer für die Bildung von quellfähigem AK-Gel wirken (Abbildung 81).

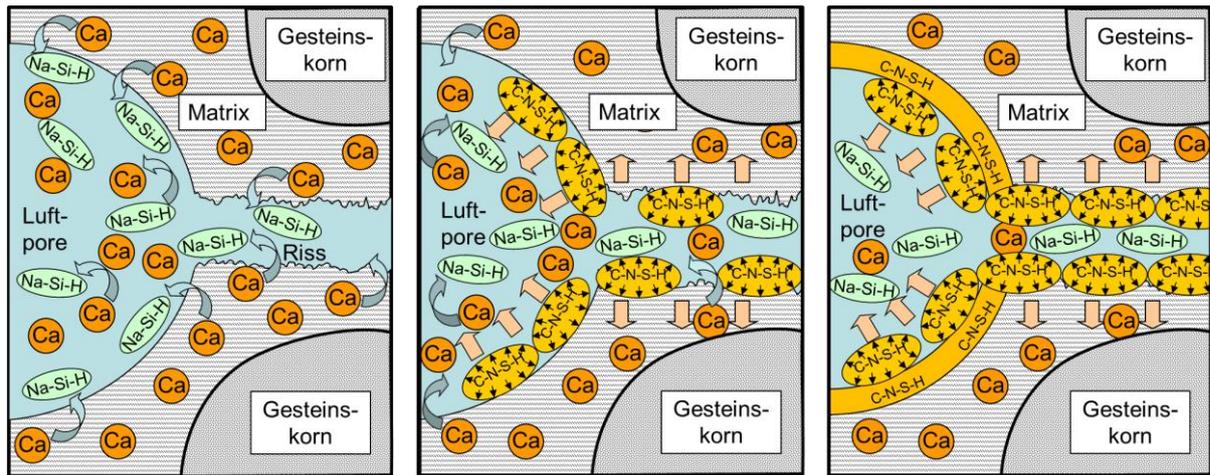


Abbildung 81: Schematischer Ablauf Verteilung von AK-Gel in der Luftpore: niedrig-viskoses N-S-H wird durch Riss in Luftpore transportiert (links); Bildung des viskosen, quellfähigen C-N-S-H (mittig); schichtartige Ablagerung des C-N-S-H und Abnahme der Calciumkonzentration in der Porenlösung (rechts)

Der Einsatz von Flugasche oder Metakaolin kann die Bildung quellfähiger AK-Gele ebenfalls bremsen. Zum einen werden durch das verlangsamte Eindringen von NaCl geringere Gelmengen gebildet. Zum anderen wird durch die puzzolanische Reaktion am Reaktionsort Matrix/Gesteinskörnung der Ca(OH)_2 -Gehalt reduziert [Scr88]. Dadurch steht weniger Calcium zum Einbau in die AK-Gele zur Verfügung und weniger Alkalien werden wieder in die Porenlösung freigesetzt. Es ist zu erwarten, dass in den gebildeten AK-Gelen der kritische CaO-Gehalt von 5 M.-% später erreicht wird als in Betonen ohne puzzolanische Betonzusatzstoffe. Der Quelldruck wird dadurch langsamer aufgebaut und ein Teil der schädigenden Alkaliionen bleibt im Gel gebunden.

Die Quellfähigkeit der AK-Gele kann auch durch den Aluminiumgehalt der Flugaschen oder des Metakaolins beeinflusst werden. Das aus den Zusatzstoffen gelöste Aluminium kann mit den gelösten Silicaten der Gesteinskörnung eine alumosilicatische Verbindung eingehen. Nach [HilS04, Hün07] können diese Verbindungen den Siliciumgehalt in der Porenlösung verringern. Zudem wird die Quellfähigkeit der Gele zusätzlich durch eine drei-dimensionale Verknüpfung der Schichtstruktur durch Aluminiumionen reduziert (vgl. Abbildung 77, rechts).

Im Falle eines externen Alkalieintrages (NaCl) sinkt der pH-Wert der Porenlösung stark ab (Kapitel 6.3). Trotz des niedrigeren pH-Wertes der Porenlösung kann aufgrund der erhöhten SiO_2 -Löslichkeit infolge des NaCl-Einflusses (Kapitel 6.3.4) die Bildung von Alkalisilicathydraten aufrechterhalten werden. Die hohe Natriumkonzentration der Porenlösung erhöht zudem die Menge des gebildeten AK-Gels. Aufgrund eines Überangebotes an Natrium wird, wie bereits angesprochen bevorzugt N-S-H gebildet bzw. in AK-Gel Kalium durch Natrium ausgetauscht (Kapitel 6.5.2). Es ist anzunehmen, dass dadurch, aufgrund des höheren hydraulischen Radius von Natrium, der Quelldruck zunimmt (Abbildung 82).

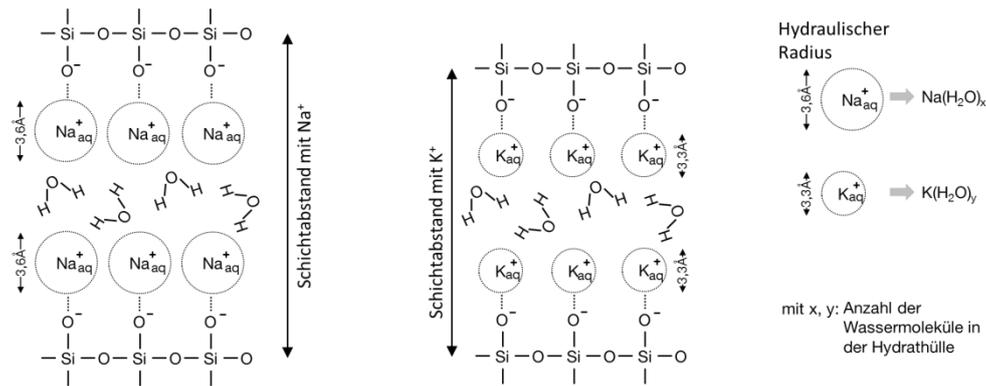


Abbildung 82: Einfluss von Natrium und Kalium auf das Quellverhalten von AK-Gelen

Der hydraulische Radius ist abhängig von der Hydratationsenergie des jeweiligen Ions, dabei liegt die Hydratationsenergie des Natrium deutlich höher (-406 kJ/mol), als die des Kaliums (-322 kJ/mol) [Hol07]. Infolge dessen baut Natrium seine Hydrathülle aus einer größeren Anzahl an Wassermolekülen auf, welche einen höheren hydraulischen Radius erzeugen (Tabelle 3). Nach Eagland [Eag75] befinden sich in der Hydrathülle des Natriumions in der Regel fünf Wassermoleküle, während sich das Kaliumion mit vier Wassermolekülen umgibt. Bei hohen Ionenstärken der Lösung, wie sie in den alkalischen, NaCl-haltigen Porenlösungen vorliegen, nimmt die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle noch zu [Mer02].

Grundsätzlich verläuft der Schädigungsmechanismus des Betons bei einem Alkalintrag von außen entsprechend dem einer durch Alkalien aus dem Bindemittel gesteuerten AKR. Infolge der zusätzlichen Alkalien aus NaCl bilden sich größere Mengen an Gel im Betongefüge als in Betonen ohne NaCl-Eintrag. Es kann davon ausgegangen werden, dass die von NaCl beeinflusste Zusammensetzung von AK-Gel zu einer höheren Quellfähigkeit führt. Durch den Einsatz puzzolanischer, aluminiumhaltiger Betonzusatzstoffe wird die Bildung von AK-Gel verringert. Schädigende Quelldrücke entwickeln sich langsamer, da infolge der puzzolanischen Reaktion geringere Mengen an Calcium zur Verfügung stehen. Zudem wird die Schichtstruktur dieser Gele durch den Einbau von Aluminium vernetzt, ein Quellen dieser Gele wird dadurch ebenfalls reduziert.

7 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Sowohl die Praxiserfahrung, als auch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass ein externer Alkalieintrag in Betone Schädigungen infolge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion deutlich verstärkt. Ziel dieser Forschungsarbeit war es die Mechanismen eines Tausalzangriffes (NaCl) auf Betone mit reaktiver Gesteinskörnung zu klären und die dabei schadensmindernde Wirkung von puzzolanischen, aluminiumhaltigen Betonzusatzstoffen zu untersuchen.

Ausgehend von einem Beton mit reinem Portlandzement (Referenz) sollen nun die bisher einzeln betrachteten Effekte eines NaCl-Angriffes auf AKR-gefährdete Betone zusammenfassend beurteilt werden. Eine eindeutige Abgrenzung des jeweiligen Beitrages der verschiedenen Komponenten ist dabei aufgrund der komplexen Zusammenhänge der Einflussnahme zwischen den einzelnen Parametern des Betons (Bindemittel, Gesteinskörnung, Porenlösung, Porenraum) schwierig.

7.1 Transportprozesse und ihre Auswirkungen

Maßgebend für einen Alkaliangriff von außen ist der Transport der Alkalien ins Betoninnere. Auch die AKR selbst ist von Transportprozessen beeinflusst. Eine Verringerung des Ionentransports zum Reaktionsort reduziert daher auch immer eine schädigende AKR.

In Abbildung 83 sind die Einflüsse von NaCl und Betonzusatzstoffen auf die Porosität der hier untersuchten Betone dargestellt. In einem Beton (ohne NaCl-Beaufschlagung) kann die Kapillarporosität durch den Einsatz von puzzolanischen Betonzusatzstoffen deutlich verringert werden. Transportprozesse treten dann verlangsamt auf, da die Dichtigkeit des Baustoffes erhöht wird.

Kapillarporosität in Beton	
ohne NaCl	mit NaCl
Zement (Z1) - Referenz	Zement (Z1) ↔
Z1 + Kalksteinmehl (KSM) ↔	Z1 + Kalksteinmehl (KSM) ↗
Z1 + Flugasche F1 ↓	Z1 + Flugasche F1 ↘
Z1 + Flugasche F2 ↓	Z1 + Flugasche F2 ↘
Z1 + Metakaolin (MK) ↓	Z1 + Metakaolin (MK) ↓
↓ geringere Kapillarporosität / Ionentransport	
↑ höhere Kapillarporosität / Ionentransport	

Abbildung 83: Einfluss von NaCl und Betonzusatzstoffen auf die Kapillarporosität im Beton bezogen auf die Referenzprobe (Z1) mit reinem Portlandzement

Dringt NaCl ins Porensystem ein, schreitet die Eindringfront bei Betonen mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen gegenüber Betonen ohne diese Zusatzstoffe langsamer ins Betoninnere fort. Die Einwirkung auf den Phasenbestand des Zementsteins sowie die reaktive Gesteinskörnung erfolgt dadurch verzögert. Zu einem gegebenen Zeitpunkt nach Beginn der NaCl-Beaufschlagung

ist durch die vergleichsweise verringerte Eindringtiefe ein geringerer Anteil an reaktivem Gestein durch einen Tausalzangriff betroffen. Dies spiegelt sich in geringeren Dehnungen und Schädigungen am Probekörper wider. Eine AKR wird dadurch in Gegenwart puzzolanischer Zusatzstoffe schon aus rein physikalischen Effekten vermindert.

Durch den Tausalzangriff selbst kommt es zu einer Veränderung des Porenraums. Als Grund kann die Auslaugung von Portlandit [Efe80, Hof84] genannt werden. Der Einfluss der Portlandit-Auslaugung infolge NaCl-Eintrags wird in Kapitel 7.2 ausführlich behandelt. Ein Anstieg der Kapillarporosität während des NaCl-Eintrags tritt vor allem bei den Betonen mit kalksteinmehlhaltigen Bindemittelgemischen auf. Die Kapillarporosität der Referenzprobe mit reinem Portlandzement ändert sich infolge des NaCl-Eintrags kaum. Bei den Bindemittelgemischen mit puzzolanischen Betonzusatzstoffen verringert sich die Kapillarporosität dagegen. Dies wird auf die weiter ablaufende puzzolanischen Reaktion zurückgeführt. Diese kann durch den Einfluss von NaCl sogar angeregt werden. Zusammen mit Portlandit werden zusätzliche C-S-H- und C-A-S-H-Phasen gebildet. Dies reduziert die Kapillarporosität, da zum einen weniger Portlandit ausgelaugt werden kann, zum anderen unterbrechen die gebildeten Phasen neu entstandene Kapillarporen.

Eine verringerte Kapillarporosität führt zu einer Verlangsamung des Ionentransports. Dies wirkt sich direkt auf die Porenlösung aus, die wiederum die Zementsteinphasen und die AK-Gele beeinflusst (Abbildung 84). Entstehen durch eine ablaufende AKR außerdem Risse im Gefüge, so kann entlang dieser Risse ein schnellerer Transport von Ionen stattfinden. Dies gilt für das Eindringen von NaCl in das Gefüge, als auch für Transportprozesse innerhalb der Bindemittelmatrix und insbesondere die Auslaugung von Stoffen, beispielsweise Calcium oder Kalium.

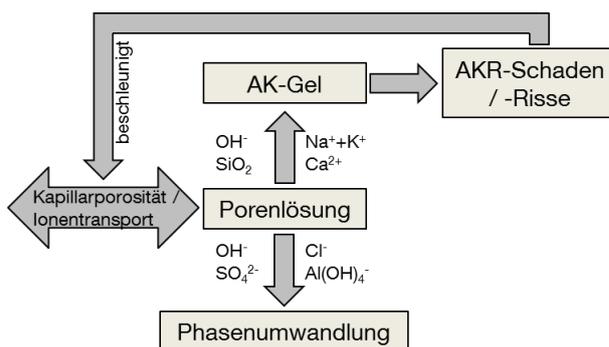


Abbildung 84: Einfluss der Kapillarporosität bzw. eines beschleunigten/verlangsamten Ionentransports auf die AKR

7.2 Das System: Bindemittelphasen, Betonporenlösung und AK-Gel

Die Betonporenlösung steht mit den Bindemittelphasen des Zementsteins und den Reaktionsprodukten der AKR in Wechselwirkung. Änderungen der Porenlösung wirken sich direkt auf die Zusammensetzung der Phasen und der AK-Gele aus. Aus diesem Grund können Veränderungen der Zusammensetzung der einzelnen Parameter nur im Zusammenhang mit den anderen bewertet werden.

Die Bindemittelmatrix (Abbildung 85, links) von Betonen setzt sich aus Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), AFm (z.B. Monosulfat, Monocarbonat), AFt (Ettringit), den C-A-H-Phasen und den C-S-H- und C-A-S-H-Phasen zusammen. Dringt NaCl durch den Porenraum in den Beton ein, kommt es zu chemischen Veränderungen des Phasenbestands (Abbildung 85, rechts).

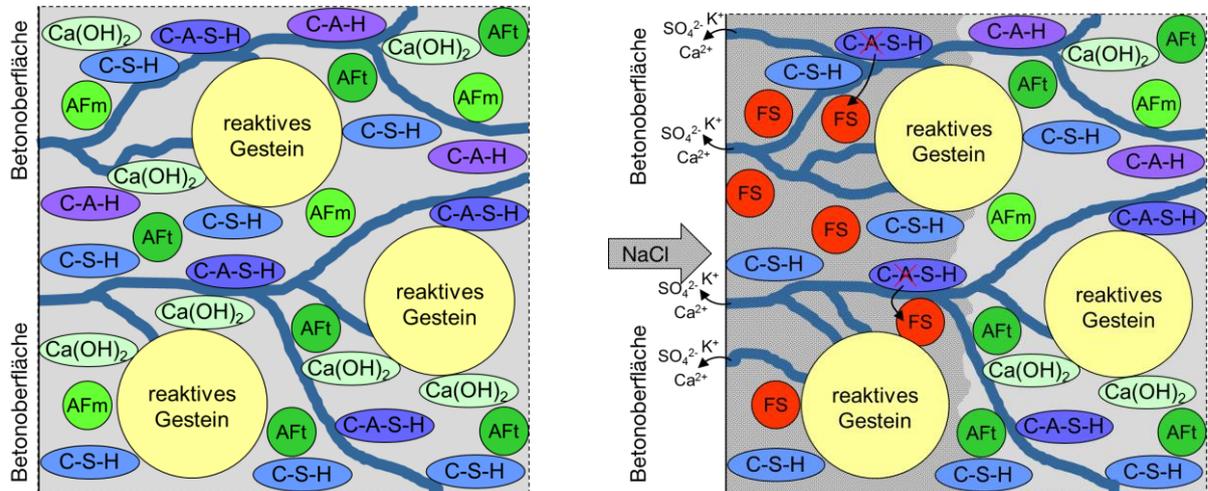


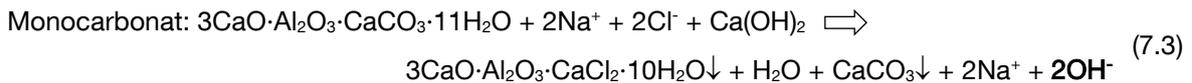
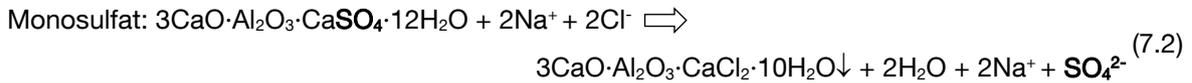
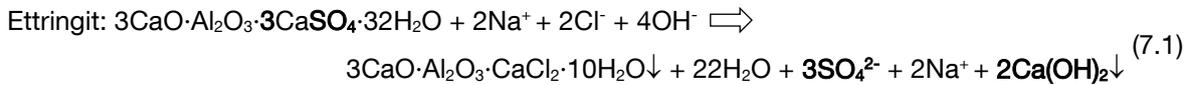
Abbildung 85: Schematische Darstellung eines ungestörten Betongefüges (links) und während eines NaCl-Eintrags (rechts); AFm: Monophasen (z.B. Monosulfat, Monocarbonat), AFt: Ettringit, FS: Friedel'sches Salz

Durch das Einwirken von NaCl auf Portlandit könnten sich theoretisch Calciumoxychloride (vgl. Kapitel 2.2.4, Gleichung (2.6), (2.7)) bilden. Dies würde mit einer Erhöhung der OH^- -Konzentration einhergehen. Calciumoxychloride konnten jedoch mittels XRD-Messung in diesen Untersuchungen nicht detektiert werden. Nach eigenen Berechnungen mittels des hydrogeochemischen Modellierungsprogrammes PHREEQC [ParD99] besitzen diese Phasen eine hohe Löslichkeit in dem vorliegenden Milieu der Betonporenlösung und können daher nicht als Feststoff ausfallen. Es ist eher wahrscheinlich, dass beim Vorhandensein von NaCl Portlandit in Lösung geht. Ein großer Teil der Calciumionen wird infolge eines Konzentrationsausgleiches mit der umgebenden Lösung zur Betonoberfläche transportiert und letztendlich ausgelaugt.

Diese Auslaugung von Portlandit geht mit einer Erhöhung der Porosität des Betons einher (Abbildung 85, rechts), die den weiteren Transport von NaCl ins Gefüge deutlich erleichtert. AKR relevante Transportprozesse, wie der Transport von Alkalien zum reaktiven Gesteinskorn, werden dadurch beschleunigt. Portlandit lagert sich bevorzugt in der Übergangszone zwischen Gesteinskörnungen und Bindemittelmatrix an [Ben92, Lar90, Scr04, WieU05]. Durch die Auslaugung von Portlandit nimmt die Porosität dieser Zone, die verglichen mit der ungestörten Bindemittelmatrix von Haus aus erhöht ist [Bou95, Oll95, Scr04], weiter zu.

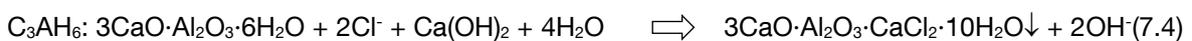
Betonzusatzstoffe, wie Flugasche oder Metakaolin, reduzieren den Portlanditgehalt im Bindemittel durch die ablaufende puzzolanische Reaktion. Zum einen wird dadurch die Übergangszone zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix verdichtet, zum anderen die Kapillarporosität infolge eines NaCl-Eintrags verringert (Kapitel 6.2). Dies hat in allen Fällen verlangsamte Transportprozesse zur Folge. Das Eindringen von NaCl und auch die AKR werden reduziert.

Wirkt NaCl auf die AFm- und AFt-Phasen ein, entsteht, infolge der erhöhten Chloridkonzentration in der Porenlösung, Friedel'sches Salz. Die Gleichungen der Reaktion von AFm- und AFt-Phasen mit NaCl können folgendermaßen dargestellt werden:



Diese Reaktionen beeinflussen nicht nur den Phasenbestand, sondern auch die Zusammensetzung der Porenlösung. Während bei der Reaktion von Ettringit (vgl. Gleichung (7.1)) Ca(OH)_2 gebildet wird und dadurch die OH^- -Konzentration in der Porenlösung abnimmt, beeinflusst die Reaktion von Monosulfat (vgl. Gleichung (7.2)) die OH^- -Konzentration nicht direkt. Nach Gleichung (7.1) und (7.2) wird bei der Reaktion von Ettringit bzw. Monosulfat zu Friedel'schem Salz auch SO_4^{2-} freigesetzt (Verhältnis 3:1). Dies wirkt sich aufgrund des Ladungsausgleichs ebenfalls abmindernd auf die OH^- -Konzentration aus. Eine Temperaturerhöhung (60 °C) verursacht gleichermaßen eine Freisetzung von SO_4^{2-} . Reagiert Monocarbonat mit Chlorid wird dagegen OH^- frei (vgl. Gleichung (7.3)).

Die C-A-H-Phasen können ebenfalls unter der Freisetzung von OH^- mit NaCl zu Friedel'schem Salz reagieren (vgl. Gleichung (7.4), (7.5)). Es wird angenommen, dass beispielsweise C_4AH_{13} , sobald es in Kontakt mit NaCl steht, sehr schnell zu Friedel'schem Salz umgewandelt wird, während C_3AH_6 langsamer reagiert [Röc82]. Allerdings sind die C-A-H-Phasen im Milieu der hier untersuchten Betonporenlösungen leicht löslich und konnten mittels XRD nicht detektiert werden. Ein Beitrag dieser Phasenumwandlung zur OH^- -Konzentration ist demnach zu vernachlässigen.



Bei der Umwandlung der für diese Untersuchungen relevanten Phasen (vgl. Gleichung (7.1), (7.2), (7.3)) sind in jedem Fall Chloridionen beteiligt. Natriumionen sind in diesen Reaktionen nicht miteinbezogen.

Freie Alkaliionen können von den C-S-H-Phasen gebunden werden. Je niedriger das C/S-Verhältnis ist, desto höher ist die Menge an Alkalien, die eingebunden werden kann [Hon99]. Durch den Einsatz puzzolanischer Betonzusatzstoffe werden unter Verbrauch von Portlandit (Ca(OH)_2) C-S-H-Phasen mit niedrigen C/S-Verhältnissen gebildet. Wirkt NaCl auf C-S-H ein, kann es mit steigender NaCl-Konzentration und sinkendem C/S-Verhältnis neben der Alkalibindung zu einem Austausch von Calcium durch Natrium kommen [Sug08]. Die Bindung von Alkalien aus der

Porenlösung wird somit mit steigender NaCl-Konzentrationen und dem Einsatz puzzolanischer Betonzusatzstoffe, wie Flugasche oder Metakaolin, erhöht. Die Menge an Alkaliionen, die für eine AKR zur Verfügung stehen, werden dadurch gegenüber Betonen mit ausschließlich Portlandzement als Bindemittel, z.T. deutlich verringert.

Auch die sogenannten C-A-S-H-Phasen, die sich bevorzugt in Gegenwart von aluminiumhaltigen Betonzusatzstoffen bilden, können in Abhängigkeit von ihrem C/S-Verhältnis einen höheren Anteil an Alkaliionen aus der Porenlösung binden, als C-S-H-Phasen mit vergleichbarem C/S-Verhältnis [Hon02]. Der Anteil an aluminiumhaltigen C-S-H-Phasen (C-A-S-H) hängt dabei von der Verfügbarkeit des Aluminiums aus der Glasphase der puzzolanischen Betonzusatzstoffe ab. Ein Eintrag von NaCl wirkt sich nicht nur auf das C/S-Verhältnis der C-A-S-H-Phase aus, sondern auch auf das Al/Si-Verhältnis (Kapitel 6.4.3). Dabei brechen die silicatischen Ketten auf, Aluminium wird frei und die Kettenlängen verkürzen sich (Kapitel 6.4.3, Abbildung 66). Die Bildung von Friedel'schem Salz scheint bei einem Eintrag von NaCl in die Bindemittelmatrix die primär ablaufende Reaktion zu sein. Stehen nicht ausreichend aluminiumhaltige Phasen (AFm, AFt) im Bindemittel für die Bildung des Friedel'schen Salzes zur Verfügung, wird auch Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen gelöst. Das Al/Si-Verhältnis dieser C-A-S-H-Phasen sinkt. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei Sulfatangriff beobachtet. In diesem Fall wird Ettringit mit dem Aluminium der C-A-S-H-Phasen gebildet [MülW09, MülW12].

Wie bereits beschrieben, wirkt sich ein NaCl-Eintrag auf alle aluminiumhaltigen Phasen des Zementsteins aus. Kontrollierender Faktor ist hierbei die Verfügbarkeit an Aluminium. Betonzusatzstoffe mit sehr hohen Aluminiumgehalten (z.B. Metakaolin) können das Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen stabilisieren bzw. während des NaCl-Eintrags sogar erhöhen. Es ist zu erwarten, dass bei vollständiger Reaktion des Betonzusatzstoffes dieser Effekt abbricht. Bei zeitlich andauerndem NaCl-Eintrag werden dann auch diese C-A-S-H-Phasen angegriffen, d.h. die silicatischen Ketten brechen auf, Aluminium geht in Lösung und das Al/Si-Verhältnis sinkt. Alkalien, die zum Ladungsausgleich mit den Aluminiumionen in den C-A-S-H-Phasen gebunden waren (Kapitel 2.1.5.3), werden beim Lösen des Aluminiums auch wieder in die Porenlösung freigesetzt. Dies ist ein Aspekt der zu einer verstärkten AKR infolge Tausalzangriff beiträgt.

Die Alkalibindung durch die C-S-H- und C-A-S-H-Phasen wird auch durch den Alkaligehalt des verwendeten Zusatzstoffes beeinflusst. Es ist wahrscheinlich, dass bei der puzzolanischen Reaktion alkalireicher Zusatzstoffe die C-S-H- und C-A-S-H-Phasen bereits Alkalien einbinden. Diese Phasen können bei einem nachträglichen Alkalieintrag dann keine oder nur noch begrenzte Mengen an weiteren Alkalien aufnehmen. Anhand der in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen (Kapitel 6.3.4 und 6.4.3) wird deutlich, dass bei einem nachträglichen Eindringen von Alkalien ein geringerer Ausgangsalkaligehalt des Zusatzstoffes die Binfähigkeit der C-S-H- und C-A-S-H-Phasen stärker beeinflusst, als das Al/Si-Verhältnis dieser Phasen. Die C-A-S-H-Phasen im Bindemittel mit der alkalireichen Flugasche F1 haben zwar ein wesentlich höheres Al/Si-Verhältnis, binden aber nachträglich insgesamt weniger Alkalien, als die C-A-S-H-Phasen im Bindemittel mit

der Flugasche F2 (Kapitel 6.3.4, Abbildung 60). Dies kann damit begründet werden, dass die C-S-H- und C-A-S-H-Phasen im Beton mit Flugasche F1 bereits zum Zeitpunkt des Alkalieintrags nahezu vollständig mit Alkalien belegt sind. Die C-S-H- und C-A-S-H-Phasen im Beton mit Flugasche F2 besitzen zu diesem Zeitpunkt noch freie Adsorptionsstellen und können noch zusätzliche Alkalien aufnehmen.

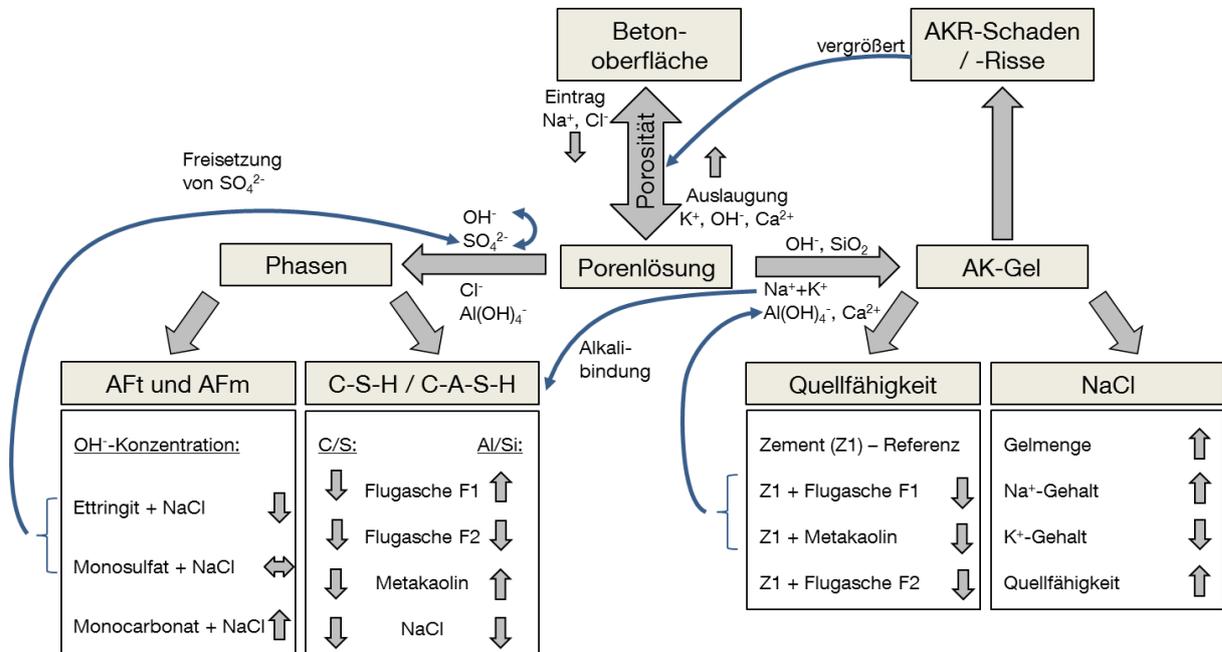


Abbildung 86: Zusammenhänge zwischen Porenlösung, Phasen im Bindemittel und AK-Gel bei einem Alkalieintrag in Beton

Die Phasen der Bindemittelmatrix streben mit der Betonporenlösung ein Lösungsgleichgewicht an. Durch einen NaCl-Eintrag reichern sich zum einen Natrium- und Chloridionen in der Porenlösung an. Zum anderen verändert NaCl den Phasenbestand des Bindemittels. Parallel zur Veränderung der Phasenzusammensetzung wird auch die Zusammensetzung der Porenlösung beeinflusst (Abbildung 86). Je nach mineralogischer Zusammensetzung des Zementsteins liegen nach den Reaktionen mit NaCl höhere oder niedrigere OH^- - oder auch SO_4^{2-} -Konzentrationen in der Porenlösung vor (vgl. (7.1), (7.2), (7.3)). Die pauschale Aussage, dass die Bindung von Cl^- -Ionen die OH^- -Konzentration (pH-Wert) erhöht, kann daher nicht getroffen werden.

Maßgebende Faktoren für den Ablauf einer AKR sind die OH^- - und die Alkalikonzentration der Porenlösung. Der Einsatz von Flugasche und Metakaolin reduziert die Alkalität der Porenlösung durch Verdünnung und Bindung der Alkaliionen (C-S-H- und C-A-S-H-Phasen). Daneben wird die OH^- -Konzentration durch die Umwandlung einiger Bindemittelphasen (vgl. Gleichung (7.1), (7.3)) beeinflusst. Vor allem aber verringert die Auslaugung der Kaliumionen aus dem Beton den pH-Wert der Porenlösung. Die OH^- -Konzentration der Porenlösung fällt so stark ab, dass nach bisheriger Auffassung nicht genügend SiO_2 aus der Gesteinskörnung gelöst wird, um eine schädigende AKR zu verursachen [Tha92, WieW89]. Durch einen Eintrag von NaCl kann sich allerdings ein wässriger NaHSiO_3 -Komplex bilden, der die Gesamtlöslichkeit von SiO_2 erhöht.

Daneben wird in Gegenwart von Natriumionen aufgrund von Protonen-Oberflächen-Interaktionen örtlich die OH⁻-Konzentration und damit die Löslichkeit von SiO₂ erhöht (Kapitel 2.2.3, [Dov94]). Die SiO₂-Löslichkeit ist daher von der NaCl-Konzentration abhängig. Somit steigen in Lagerungslösungen mit gleichen pH-Werten die Siliciumkonzentrationen in Gegenwart von NaCl im Vergleich mit einer Lagerungslösung ohne NaCl an (Kapitel 6.3.4, Abbildung 59). Eine AKR infolge externer Alkalien kann daher auch bei einem niedrigen pH-Wert der Porenlösung den Beton schädigen. Auch Gesteine, die bisher als unkritisch galten, zeigen unter dem Einfluss von externen Alkalien eine Empfindlichkeit gegenüber AKR. Es wird angenommen, dass neben dem amorphen SiO₂ der Gesteinskörnung auch Anteile des gröber-kristallinen Quarzes gelöst werden.

Auch der Gehalt an SO₄²⁻-Ionen wirkt sich auf die OH⁻-Konzentration aus. Mit steigender SO₄²⁻-Konzentration sinkt die OH⁻-Konzentration. Wird der Einfluss von niedrigen Temperaturen (2 °C) betrachtet, wie sie zum Zeitpunkt der Tausalzaufrages durch den Winterdienst vorliegen, treten, aufgrund der höheren Stabilität von Ettringit, etwas höhere OH⁻-Konzentration in der Porenlösung auf. Somit liegen gerade im Winterhalbjahr Bedingungen in der Porenlösung vor, die eine AKR begünstigen. Dem gegenüber laufen chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen generell langsamer ab, was die AKR wiederum bremst.

Die Alkalikonzentration der Porenlösung im Beton bei einem Alkalieintrag von außen wird aber vor allem auch durch die Dichtigkeit der Matrix beeinflusst. Bei dichten Systemen, wie sie bei den flugasche- und metakaolinhaltigen Betonen in der Regel vorliegen, wird zum einen Kalium weniger stark ausgelaugt, zum anderen dringt Natrium weniger tief ein. Die Alkalikonzentration ist, in flugasche- und metakaolinhaltigen Betonen deshalb niedriger, als in Betonen mit reinem Portlandzement oder Zementaustausch durch Kalksteinmehl.

Durch den Einsatz von Flugasche und Metakaolin wird, wie bereits angesprochen der Alkaligehalt der Porenlösung verringert, aber auch der Aluminiumgehalt im Bindemittel angehoben. Dies hat neben der Bildung aluminiumhaltiger Phasen zur Folge, dass auch die Aluminiumkonzentration der Porenlösung gegenüber einem Bindemittel aus reinem Portlandzement erhöht ist. Es können sich alumosilicatische Phasen bilden, die das Siliciumangebot der Porenlösung verringern [Hils04, Hün07]. Dies wirkt sich direkt auf die AK-Gelbildung aus. Zum einen wird die Entstehung des Gels gehemmt, zum anderen können sich auch alumosilicatische, nicht quellfähige Verbindungen innerhalb des AK-Gels bilden. Es ist anzunehmen, dass, aufgrund der Möglichkeit einer dreidimensionalen Verknüpfung der Gelschichten durch Aluminium (vgl. Kapitel 6.5.3, Abbildung 77, rechts) mit zunehmendem Aluminiumgehalt im AK-Gel die Quelldrücke sinken.

Die Zusammensetzung der Porenlösung spiegelt sich direkt in der Zusammensetzung der AK-Gele wieder. Liegen hohe Kaliumkonzentrationen in der Porenlösung vor, wie in von NaCl-unbeeinflussten Betonen oder im Inneren eines beaufschlagten Betons, so bilden sich auch kaliumreiche AK-Gele. Demgegenüber bilden sich bei NaCl-Beaufschlagung hohe Gelmengen im Beton. In diesen Gelen wird Kalium durch Natrium ausgetauscht. Dies verursacht aufgrund des größeren hydraulischen Radius des Natriums bei gleichen Gelmengen eine etwas erhöhte

Quellfähigkeit der Gele und damit einen höheren Schaden am Probekörper (Kapitel 6.5.5, Abbildung 82). Puzzolanische Betonzusatzstoffe verringern einen AKR-Schaden infolge einer durch sie hervorgerufenen, erhöhten Dichtigkeit der jeweiligen Bindemittelmatrix. Es bilden sich weniger AK-Gele, die dazu hauptsächlich kaliumhaltig sind, da nur die Randbereiche der Betone von NaCl-Lösung beeinflusst werden.

Der Calciumgehalt im AK-Gel hängt in erster Linie von der Lage des Gels in den Rissen oder Poren ab. Im direkten Kontakt mit der Bindemittelmatrix werden erhöhte Mengen an Calcium ins AK-Gel eingebaut, da hier ausreichend Calciumionen aus Portlandit gelöst werden können. Innenliegende Gelschichten weisen dagegen geringere Gehalte an Calcium auf. Puzzolanische Betonzusatzstoffe beeinflussen die Gelzusammensetzung dahingehend, dass neben einem höheren Al_2O_3 -Gehalt geringere CaO-Gehalte gemessen werden. Dies ist auf den Verbrauch des Portlandits durch die puzzolanische Reaktion zurückzuführen.

Der Siliciumgehalt des Gels ist von dem Abstand vom Reaktionsort (i.d.R. Gesteinskörnung) abhängig. Je weiter sich ein AK-Gel vom Gesteinskorn entfernt befindet, desto geringer werden die Siliciumgehalte und desto höher die Calciumgehalte [Knu75, Tha96]. Mit steigendem CaO-Gehalt (> 5 M.-%, Kapitel 6.5.5, Abbildung 80, mittig) nimmt die Quellfähigkeit und damit die Schädigungswirkung des AK-Gels zu [Man08]. Ab CaO-Gehalten von > 30 M.-% sind AK-Gele allerdings nicht mehr quellfähig. In diesem Fall sind die Zwischenschichten durch Calciumionen, so stark verknüpft, dass ein Quellen unter Wasseraufnahme nicht mehr möglich ist (Kapitel 6.5.5, Abbildung 80, rechts). Für den Calciumgehalt im AK-Gel gibt es somit eine pessimale Zusammensetzung, die zwischen CaO-Gehalten von 5 - 30 M.-% liegt, bei der die Quellfähigkeit des Gels maximal ist [Man08].

Daneben wird die Quellfähigkeit des AK-Gels auch über das Verhältnis $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ gesteuert. Wie in Kapitel 6.5.2 festgelegt, wird der Einfluss des $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ -Verhältnis auf die Quellfähigkeit und die Viskosität des Gels gleichwertig zum Einfluss des $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis behandelt. Bei hohen Alkaligehalten im Gel ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis $> 0,2$) ist der Vernetzungsgrad der Silicatketten niedrig [Hün08] und die Gele nur wenig viskos. Ein maximaler Geldruck wird nach Dent Glasser und Kataoka [Den81] bzw. Katayama [Kat12] bei $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen zwischen 0,2 - 0,25 beschrieben. Sinken die Alkaligehalte durch die Alterung des Gels, d.h. das $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis nimmt ab, steigt der Vernetzungsgrad der Silicatketten und die Viskosität/Quellfähigkeit wird verringert.

Das Quellen von AK-Gelen ist für eine Rissbildung maßgeblich und beeinflusst dadurch auch die Dichtigkeit der Betone gegenüber eindringenden Ionen mit. Das Quellverhalten ist abhängig von der jeweiligen Viskosität der Gele. Liegt eine geringe Viskosität vor, können keine Quelldrücke aufgebaut werden, da nur wenig Verknüpfungsstellen zwischen den Gelschichten bestehen und die Gele nahezu wasserlöslich sind (Kapitel 6.5.5, Abbildung 80, links). Gele mit hoher Viskosität besitzen stark verknüpfte Silicatschichten (Kapitel 6.5.5, Abbildung 80, rechts). Diese sind so

stabil, dass sie durch Wasseraufnahme nicht mehr quellen können. Die Viskosität/Quellfähigkeit hängt somit von der Zusammensetzung des jeweiligen AK-Gels ab.

7.3 Vergleich des Einflusses von Flugasche und Metakaolin

In der Zusammenfassung wurde bisher der Einfluss von puzzolanischen, aluminiumhaltigen Betonzusatzstoffen im Allgemeinen betrachtet. Zwischen der Wirkungsweise der beiden hier betrachteten Flugaschen sowie dem Metakaolin wurde nur wenig differenziert.

Die Wirkung von Metakaolin entspricht bezüglich der grundlegenden Mechanismen der der Flugasche. Die Dehnungen der Betone liegen bei gleichem Zementaustausch deutlich niedriger, als die der flugaschehaltigen Betone. Auch anhand von Dünnschliffuntersuchungen wird deutlich, dass eine AKR durch den Einsatz von Metakaolin wesentlich verringert werden kann. Dies ist auf die hohe Dichtigkeit im Alter von bis zu 91 d, ein niedrigeres C/S-Verhältnis und höheres Al/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen sowie den höheren Beitrag an Aluminium zurückzuführen. Vor allem aber wirkt sich der niedrige Alkaligehalt des Metakaolin auf die Bindefähigkeit der C-A-S-H-Phasen bei nachträglich eingetragenen Alkalien aus. Die puzzolanische Reaktion des Metakaolin verläuft aufgrund seiner höheren Kornfeinheit deutlich schneller als die der Flugasche. Dadurch können große Mengen an Aluminium beige-steuert und der vergleichsweise hohe Aluminiumgehalt der C-S-H-Phasen stabil gehalten werden. Da genügend Aluminium aus dem Metakaolin zu Verfügung steht, muss für die Bildung von Friedel'schem Salz daher kein Aluminium aus C-S-H gelöst werden.

Bei Flugasche als Betonzusatzstoff wirkt sich vor allem ein niedriger Alkaligehalt verringern auf eine AKR aus. Dies gilt sowohl für den Fall einer durch Alkalien aus dem Bindemittel gesteuerten AKR [SchK09-2], als auch bei einer AKR infolge des Eindringens externer Alkalien. Trotz ähnlicher Porosität liegt in der Porenlösung der Betone mit der alkaliärmeren Flugasche (F2) eine deutlich niedrigere Gesamtalkalikonzentration sowohl vor, als auch nach der NaCl-Beaufschlagung vor. Die Dehnungen liegen jeweils ebenfalls deutlich unter denen der Betone mit alkalireicher Flugasche (F1). Die berechnete Alkalieinbindung in die C-S-H-Phasen zeigt (Kapitel 6.3.4, Abbildung 60), dass die Bindemittelprobe mit F1 bei einer nachträglichen Alkalibeaufschlagung kaum Alkalien aus der Porenlösung bindet. Dies liegt offenbar daran, dass bereits während der puzzolanischen Reaktion Alkalien in die C-S-H-Phasen eingebunden werden und das Bindevermögen dieser C-S-H-Phasen dadurch erschöpft ist. Beim Einsatz der Flugasche F1 wirken sich vor allem die Verdichtung des Gefüges und die daraus resultierende Verzögerung des NaCl-Eintrages sowie der geringere $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt in der Matrix, der den CaO-Gehalt im Gel und eine erneute Freisetzung von Alkalien verringert, AKR-vermindernd aus. Die Bindemittelprobe mit der alkaliarmen Flugasche F2 kann bedeutend höhere Mengen an zusätzlichen Alkalien von außen einbinden (Kapitel 6.3.4). Da nicht schon bei der Vorlagerung Alkalien aus der Flugasche selbst freie Adsorptionsstellen innerhalb der C-S-H-Phasen belegen, binden bei einem nachträglichen Alkalieintrag die hier gebildeten C-S-H-Phasen mehr Alkalien. Das geringe Al/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen (Kapitel 6.4.3) lässt sich auf einen geringeren Aluminiumgehalt des

Flugaschegläses F2 und eine stabilere Einbindung der Aluminiumionen im Glas zurückführen (Kapitel 6.3.3). Der Einfluss des Al/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen spielt daher gegenüber dem Alkaligehalt der Flugaschen im Hinblick auf eine schädigende AKR eine untergeordnete Rolle.

7.4 Auswirkungen auf die Schädigung des Betons

Um den Einfluss von Betonzusatzstoffen auf NaCl-beeinflusste Betone mit potentiell alkaliempfindlicher Gesteinskörnung zu beobachten, wurden Dehnungsmessungen an Betonprismen durchgeführt. Betone, die einer Salzbeaufschlagung mit NaCl ausgesetzt sind, zeigen signifikant erhöhte Dehnungen und Schädigungserscheinungen gegenüber gleichartigen Betonen ohne NaCl-Beaufschlagung. Trotz hoher Auslaugung von Kaliumionen und einem daraus resultierenden starken Rückgang der OH⁻-Konzentration überwiegt die erhöhte Gesamtalkalikonzentration in der Porenlösung infolge eines NaCl-Eintrags. Die Salzbeaufschlagung wirkt sich auf die Kapillarporosität und die Zusammensetzung der Porenlösung aus, die direkt die Mengenanteile der Bindemittelphasen und die Zusammensetzung der AK-Gele beeinflusst. Darüber hinaus ist die Siliciumlöslichkeit in Gegenwart von NaCl erhöht. Aus diesem Grund können Zemente mit niedrigen Alkaligehalten bei einem Angriff von externen Alkalien Schädigungen infolge AKR nicht dauerhaft verhindern. Der ursprüngliche, geringere wirksame Alkaligehalt des Betons wird durch eindringendes NaCl zeitabhängig stark erhöht.

Der Einsatz von puzzolanischen, aluminiumhaltigen Betonzusatzstoffen trägt gegenüber Betonen mit reinem Portlandzement zu einem verbesserten Widerstand gegen eine AKR infolge einer Tausalzbeaufschlagung bei, wenn sie in ausreichender Menge im Beton verarbeitet wurden. Diese Aussage trifft sowohl bei einer vollständigen ($k = 1$), als auch bei einer teilweisen Anrechnung ($k = 0,4$) der Flugasche auf das Bindemittel zu. Dieser Widerstand gründet sich nicht nur in einer verringerten Kapillarporosität und der damit einhergehenden geringeren Eindringtiefe von NaCl, sondern auch auf grundsätzlich veränderte Mechanismen in der Bildung der Bindemittelphasen und deren Auswirkungen auf die Bildung und Zusammensetzung der AK-Gele. Ein geringer Alkaligehalt der Betonzusatzstoffe begünstigt dabei den Widerstand gegen schädigende AKR.

8 Ausblick

Bei der Laborprüfung mit dem 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung reichern sich, durch die zyklische Lagerung der zu prüfenden Betone in 10%iger NaCl-Lösung, Natrium- und Chloridionen in der Porenlösung an. Nach den standardmäßigen 10 Zyklen Wechsellagerung treten hohe NaCl-Konzentrationen in der Porenlösung auf. Durch die dadurch erhöhte Siliciumlöslichkeit zeigen auch Betone mit Gesteinskörnungen, die bisher als unbedenklich galten, Dehnungen infolge AKR. Es ist anzunehmen, dass im Falle hoher NaCl-Konzentrationen auch kristallines SiO₂ (Quarz) angelöst wird. Bei einer durch Alkalien aus dem Bindemittel gesteuerten AKR (ohne Alkalien von außen) gilt nur amorphes, mikro- oder kryptokristallines SiO₂ sowie gestresster Quarz als schadensauslösend. Enthalten Gesteinskörnungen weitere Quarz-Modifikationen, kann vermutlich auch bei bisher als unbedenklich geltenden Gesteinskörnungen eine ausreichende Menge an SiO₂ für eine Gelbildung gelöst werden. Gerade bei Laborprüfverfahren, die mit hohen NaCl-Konzentrationen arbeiten, wirkt sich die erhöhte SiO₂-Löslichkeit auf die Ergebnisse aus. Auch erhöhte Temperaturen, wie sie in beschleunigenden Verfahren angewandt werden, tragen zu einer erhöhten Mobilisierbarkeit des SiO₂ bei. Es muss darauf geachtet werden, dass durch die Interpretation der Ergebnisse dieser Prüfverfahren keine unverhältnismäßigen Anforderungen an die Bauausführung gestellt werden. Praktikable Prüfzeiträume müssen dennoch erhalten bleiben, was einen beschleunigenden Prüfablauf mit erhöhten Temperaturen und Tausalzkonzentrationen erfordert. Um dieses Problem zu lösen müssen die Mechanismen der Siliciumlöslichkeit in Gegenwart von Tausalzen auf unterschiedliche Gesteinsarten und bei verschiedenen Temperaturen verstanden werden. Die Überprüfung der hier aufgestellten Hypothesen sollte durch weitere Versuche an Betonen, Bindemitteln und reinen Gesteinskörnungen unter Berücksichtigung unterschiedlich zusammengesetzter Prüflösungen und -konzentrationen (z.B. KCl, NaOH, KOH, usw.) sowie Lagerungstemperaturen abgesichert werden.

Fraglich ist auch, aus welchem Grund NaCl als Lagerungslösung so viel schädlicher wirkt, als beispielsweise NaOH (vgl [ChaS87]), da sich in beiden Fällen ein NaHSiO₃-Komplex bilden kann. Ein Ansatzpunkt wäre hierbei den Unterschied des Einflusses von NaCl und NaOH auf die Porenlösung herauszuarbeiten. Da NaCl Portlandit (Ca(OH)₂) aus dem Beton auslaugt, sollten sich erstens in Beton mit NaOH-Lagerung schneller calciumreiche Gele bilden und somit der Beton zu einem früheren Zeitpunkt höhere Dehnungen aufweisen (vgl [ChaS87]). Andererseits könnten die Calciumgehalte im Gel rasch ansteigen, so dass diese keine Quellfähigkeit mehr besitzen. Welcher Effekt dabei ausschlaggebend ist, müsste weiter untersucht werden. Zweitens setzt bei einem NaCl-Eintrag eine Gegendiffusion von Kalium- und OH⁻-Ionen ein, d.h. in der Betonporenlösung liegen höhere Natrium- und geringere Kaliumgehalte vor. Ob es bei NaOH als Lagerungslösung ebenfalls zu einer solch ausgeprägten Gegendiffusion kommt, ist fraglich. Es verbleibt möglicherweise mehr Kalium in der Porenlösung des Betons und weniger Natriumionen stehen zur

Bildung des NaHSiO_3 -Komplexes zur Verfügung. Die SiO_2 -Löslichkeit und die gebildete Gelmenge sollten demnach bei NaCl als Lagerungslösung höher ausfallen. Allerdings muss auch diese Vermutung durch weitere Untersuchungen belegt werden. Drittens steigt durch einen Eintrag von NaCl die Sulfatkonzentration in der Porenlösung an. Die Freisetzung von Sulfat resultiert aus der Umbildung von Ettringit zu Friedel'schem Salz. Auch weitere aluminiumhaltige Phasen und das in den C-A-S-H-Phasen gebundene Aluminium werden nach und nach zur Bildung von Friedel'schem Salz umgesetzt. Die positiven Effekte des Aluminiums, wie Alkalibindung (C-A-S-H) oder die Bindung von SiO_2 in alumosilicatischen Komplexen werden dadurch aufgehoben. Auch dies könnte ein Hinweis sein, warum NaCl einen höheren Schaden am Beton verursacht als NaOH. Genauere Untersuchungen hierzu müssen ebenfalls noch erfolgen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht ebenfalls in der gezielten Untersuchung des Verhaltens der C-A-S-H-Phasen bei NaCl-Beanspruchung. Durch puzzolanische Zusatzstoffe mit hohem Aluminiumgehalt (z.B. Metakaolin) kann eine Freisetzung von Aluminium aus C-A-S-H-Phasen verringert oder sogar verhindert werden. Fraglich ist, ob nach vollständiger Hydratation des Zusatzstoffes der Aluminiumgehalt der C-A-S-H-Phasen stabil bleibt, oder bei zeitlich andauernder NaCl-Beaufschlagung abfällt. Die Auswirkungen auf die Alkalibindung sollten dabei einen zentralen Aspekt nachfolgender Forschungsarbeiten darstellen.

Anhand der Untersuchungen wird ersichtlich, dass eine Schädigung von Betonen trotz alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen bei einem Alkaliangriff von außen durch die Wahl einer geeigneten Rezeptur (Bindemittelzusammensetzung, Zementgehalt, w/b-Wert) nahezu sicher ausgeschlossen werden kann. Die vollständige Vermeidung einer schädigenden AKR ist mit den in dieser Arbeit untersuchten Betonzusammensetzungen und den gewählten Prüfbedingungen allerdings nur bei wenigen Kombinationen gelungen (z.B. B1 30 M.-% F2). Durch den Einsatz von Flugasche und besonders Metakaolin können Schäden aus nachträglich eingetragenen Alkalien deutlich verzögert, wenn nicht sogar ausgeschlossen werden. Ein vielversprechender Ansatz sind dabei Betonzusammensetzungen mit geringeren w/b-Werten und einem Zementaustausch > 30 M.-% durch Flugasche, wie es beispielsweise als Vermeidungsstrategie in der kanadischen Norm [CSA09] vorgesehen ist. Ein Zementaustausch durch Metakaolin könnte dabei mit geringeren Austauschraten erfolgen. Um die genauen Grenzgehalte für einen Zementaustausch durch Metakaolin festzulegen, sollte aber noch eine größere Datenbasis gewonnen werden. Auch unter Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnung kann bei Betonen, die einem nachträglichen Alkalieintrag ausgesetzt sind, anhand solcher Maßnahmen eine hohe Lebensdauer erzielt werden.

Literaturverzeichnis

- [Akr06] Al-Akhras, N. M.: *Durability of metakaolin concrete to sulfate attack*. Cement and Concrete Research, 2006, 36, S. 1727-1734
- [And03] Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J.: *Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation*. Inorganic Chemistry, 2003, 42, S. 2280-2287
- [Aqu01] Aquino, W.; Lange, D. A.; Olek, J.: *The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products*. Cement and Concrete Composites, 2001, 23, S. 485-493
- [Ary90] Arya, C.; Buenfeld, N. R.; Newman, J. B.: *Factors influencing chloride-binding in concrete*. Cement and Concrete Research, 1990, 20, S. 291-300
- [Asb01] Asbridge, A. H.; Chadbourn, G. A.; Page, C. L.: *Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars*. Cement and Concrete Research, 2001, 31, S. 1567-1572
- [Asb02] Asbridge, A. H.; Page, C. L.; Page, M. M.: *Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars*. Cement and Concrete Research, 2002, 32, S. 1365-1369
- [ASTM441] ASTM C441 - 05: *Standard test method for effectiveness of pozzolans or ground blast-furnace slag in preventing excessive expansion of concrete due to the alkali-silica reaction*. ASTM International, West Conshohocken, 2005
- [Ayl81] Aylward, G. H.; Findlay, T. J. V.: *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1981
- [Bae07] Baetzner, S.; Böhm, M.: *Einfluss der Porenlösungszusammensetzung auf die Schädigung von Beton mit verschiedenen alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen infolge einer AKR*. AiF-Vorhaben-Nr.: 14242 N, Abschlussbericht Verein Deutscher Zementwerke e.V., 2007
- [Bal10] Balonis, M.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Glasser, F. P.: *Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems*. Cement and Concrete Research, 2010, 40, S. 1009-1022
- [Bam99] Bamforth, P. B.: *The derivation of input data for modelling chloride ingress from eight-year UK coastal exposure trials*. Magazine of Concrete Research, 1999, 51, S. 87-96
- [Bar05] Barberon, F.; Baroghel-Bouny, V.; Zanni, H.; Bresson, B.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Malosse, L.; Gan, Z.: *Interactions between chloride and cement-paste materials*. Magnetic Resonance Imaging, 2005, 23, S. 267-272
- [Bea90] Beaudoin, J. J.; Ramachandran, V. S.; Feldman, R. F.: *Interaction of chloride and C-S-H*. Cement and Concrete Research, 1990, 20, S. 875-883
- [Ben92] Bentz, D. P.; Stutzman, P. E.; Garboczi, E. J.: *Experimental and simulation studies of the interfacial zone in concrete*. Cement and Concrete Research, 1992, 22, S. 891-902
- [Ber04] Berninger, A. M.: *Mikrostrukturelle Eigenschaften von Quarz als Bestandteil spät reagierender, alkaliempfindlicher Zuschläge*. Dissertation, Fakultät Bauingenieurwesen, Bauhaus Universität Weimar, 2004
- [Bér94] Bérubé, M. A.; Frenette, J.: *Testing concrete for AAR in NaOH and NaCl solutions at 38°C and 80°C*. Cement and Concrete Composites, 1994, 16, S. 189-198
- [Bér03] Bérubé, M. A.; Dorion, J. F.; Duchesne, J.; Fournier, B.; Vézina, D.: *Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity*. Cement and Concrete Research, 2003, 33, S. 77-84
- [Bir98] Birnin-Yauri, U. A.; Glasser, F. P.: *Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding*. Cement and Concrete Research, 1998, 28, S. 1713-1723
- [Ble98] Bleszynski, R. F.; Thomas, M. D. A.: *Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions*. Advanced Cement Based Materials, 1998, 7, S. 66-78
- [Böh08] Böhm, M.; Baetzner, S.: *The Effect of the Alkalinity of the pore solution on ASR*. 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Trondheim, Norwegen, 2008, S. 522-531
- [Bok08] Bokern, J.: *Betonprüfungen zur Beurteilung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion: Auswirkungen der klimatischen Bedingungen auf die Übertragbarkeit von*

- Prüfergebnissen*. Dissertation, Fakultät für Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften, Technische Universität Braunschweig, 2008
- [Bou95] Bourdette, B.; Ringot, E.; Ollivier, J. P.: *Modelling of the transition zone porosity*. Cement and Concrete Research, 1995, 25, S. 741-751
- [Bre08] Breitenbücher, R.; Sievering, C.; Schießl, P.; Wenzl, P.; Stark, J.; Seyfarth, K.; Siebel, E.; Müller, C.; Eickschen, E.; Böhm, M.: *Rissbildung an Fahrbahndecken aus Beton - Auswirkungen von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen (AKR), Phase I: In-situ Untersuchungen an Fahrbahndecken aus Beton mit/ohne Rissbildung*. BAST-Vorhaben Nr.: FE 08.182/LRB - 01/07, Schlussbericht der Forschergruppe Ruhr-Universität Bochum, Technische Universität München, Bauhaus-Universität Weimar, Verein Deutscher Zementwerke e.V. Düsseldorf, 2008
- [Bre12] Breitenbücher, R.; Sievering, C.: *Externe Alkalizufuhr in zyklisch beanspruchten Betonen und deren Folgen für eine AKR*. 18. Internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2012, S. 1-1223 - 1-1234
- [Bro04] Brown, P.; Bothe, J.: *The system CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O at 23±2°C and the mechanisms of chloride binding in concrete*. Cement and Concrete Research, 2004, 34, S. 1549-1553
- [Buh71] Buhler, R.; Kuzel, H.-J.: *Über den Einbau von Cr³⁺ und Fe³⁺ in Ettringit*. Zement, Kalk, Gips, 1971, 2, S. 83-85
- [Bum07] Bumrongjaroen, W. I.; Muller, S.; Livingston, R. A.; Schweitzer, J.: *Fly ash reactivity as a glass corrosion topic*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Kanada, 2007
- [Byf86] Byfors, K.; Hansson, C. M.; Tritthart, J.: *Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding*. Cement and Concrete Research, 1986, 16, S. 760-770
- [ChaS86] Chatterji, S.; Jensen, A. D.; Thaulow, N.; Christensen, P.: *Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction*. Cement and Concrete Research, 1986, 16, S. 246-254
- [ChaS87] Chatterji, S.; Thaulow, N.; Jensen, A. D.: *Studies of alkali-silica reaction. Part 4. Effect of different alkali salt solutions on expansion*. Cement and Concrete Research, 1987, 17, S. 777-783
- [ChaT12] Chappex, T.; Scrivener, K.: *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
- [Col97] Coleman, N. J.; Page, C. L.: *Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin*. Cement and Concrete Research, 1997, 27, S. 147-154
- [Cor88] McCormick, A. V.; Bell, A. T.; Radke, C. J.: *Effect of alkali-metal cations on silicate structures in aqueous solution*, Perspectives in molecular sieve science, American Chemical Society, 1988, S. 222-235
- [Cor89] McCormick, A. V.; Bell, A. T.; Radke, C. J.: *Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93, S. 1733-1737
- [CSA09] *CAN/CSA A23.2-27A: Standard practice to indentify degree of alkali-reactivity of aggregates and to identify measures to avoid deleterious expansion in concrete*. National Standards of Canada, 2009
- [Cun08] da Cunha Munhoz, F. A.; Kihara, Y.; Cincotto, M. A.: *Effect of mineral admixtures on to the mitigation of alkali-silica reaction in concrete*. 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Trondheim, Norwegen, 2008, S. 612-620
- [D450-1] *DIN EN 450-1: Fly ash for concrete - Part 1: definitions, requirements and conformity criteria*. Beuth Verlag, Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2005
- [D12350] *DIN EN 12350: Prüfung von Frischbeton*. Beuth Verlag, Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2009
- [D12390] *DIN EN 12390: Prüfung von Festbeton*. Beuth Verlag, Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2009
- [D66126-2] *DIN 66126-2: Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren - Verfahren und Gerät nach Blaine*. Beuth Verlag, Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 1989

- [D66131] *DIN 66131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)*. Beuth Verlag, Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 1993
- [DAf07] *DAfStb-Richtlinie - Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkali-reaktion im Beton (Alkali-Richtlinie)*. Beuth Verlag, Berlin, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, 2007
- [Dar74] Darr, G.-M.; Ludwig, U.: *The incorporation of chloride in calcium aluminate hydrates*. Industrie Chimique Belge, 1974, 39, S. 687-692
- [Den79] Dent Glasser, L. S.: *Osmotic pressure and the swelling of gels*. Cement and Concrete Research, 1979, 9, S. 515-517
- [Den81] Dent Glasser, L. S.; Kataoka, N.: *The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction*. Cement and Concrete Research, 1981, 11, S. 1-9
- [Dia81] Diamond, S.: *Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes*. Cement and Concrete Research, 1981, 11, S. 383-394
- [Dia89] Diamond, S.: *ASR - Another look at mechanisms*. 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, S. 83-94
- [Dor75] Doremus, R. H.: *Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1975, 19, S. 137-144
- [Dou67] Douglas, R. W.; El-Shamy, T. M. M.: *Reactions of glasses with aqueous solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 1967, 50, S. 1-8
- [Dov92] Dove, P. M.; Elston, S. F.: *Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56, S. 4147-4156
- [Dov94] Dove, P. M.: *The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25° to 300°C*. American Journal of Science, 1994, 294, S. 665-712
- [Dre09] Dressler, A.; Schmidt, K.; Heinz, D.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktion – Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihre Bewertung*. 50. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton DAfStb, München, 2009, S. 87 – 94
- [dtBT09] *Deutscher Bundestag: Drucksache 16/12210: Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Peter Hettlich, Winfried Hermann, Dr. Anton Hofreiter, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90 / DIE GRÜNEN*, 2009, Berlin, S. 1-4
- [Duc94-1] Duchesne, J.; Bérubé, M. A.: *Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars*. Cement and Concrete Research, 1994, 24, S. 456-462
- [Duc94-2] Duchesne, J.; Bérubé, M. A.: *The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms Part 2: Pore solution chemistry*. Cement and Concrete Research, 1994, 24, S. 221-230
- [Duc95] Duchesne, J.; Reardon, E. J.: *Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions*. Cement and Concrete Research, 1995, 25, S. 1043-1053
- [Eag75] Eagland, D.: *The influence of hydration on the solubility of hydrophobic colloidal systems*, Water a comprehensive treatise - Vol 5 - Water in disperse systems, Plenum Press, London, 1975, S. 6
- [Efe80] Efes, Y.: *Porengrößenverteilung von Mörteln nach Lagerung im Wasser und in einer Chloridlösung*. Cement and Concrete Research, 1980, 10, S. 231-242
- [Eik90] Eikenberg, J.: *On the problems of silica solubility at high pH*. Technical Report 90-36, Paul Scherrer Institut, Villigen, 1990
- [Eng87] Engelhardt, G.; Michel, D.: *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. John Wiley & Sons, London, 1987
- [Fau98] Faucon, P.; Charpentier, T.; Nonat, A.; Petit, J. C.: *Triple-quantum two-dimensional ²⁷Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates*. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120, S. 12075-12082
- [Fau99] Faucon, P.; Petit, J. C.; Charpentier, T.; Jacquinet, J. F.; Adenot, F.: *Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates*. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82, S. 1307-1312
- [Fra90] Fraay, A. L. A.: *Fly ash a pozzolan in concrete*. Dissertation, TU Delft, 1990
- [Fre00] Freyburg, E.; Berninger, A. M.: *Bewertung alkalireaktiver Zuschläge außerhalb des Geltungsbereichs der Alkali-richtlinie des DAfStb: Kenntnisstand und neue*

- Erkenntnisse*. 14. Internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2000, S. 1-0931 - 1-0947
- [Fri00] Frías, M.; Cabrera, J.: *Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2000, 30, S. 561-569
- [Gég92] Gégout, P.; Revertégat, E.; Moine, G.: *Action of chloride ions on hydrated cement pastes: influence of the cement type and long time effect of the concentration of chlorides*. Cement and Concrete Research, 1992, 22, S. 451-457
- [Geh00] Gehlen, C.: *Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken - Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion*. Dissertation, RWTH Aachen, 2000
- [Gie10] Giebson, C.; Seyfarth, K.; Stark, J.: *Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements*. Cement and Concrete Research, 2010, 40, S. 537-545
- [Gir07] Girão, A. V.; Richardson, I. G.; Porteneuve, C. B.; Brydson, R. M. D.: *Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement pastes hydrated at 55°C*. Cement and Concrete Research, 2007, 37, S. 1571-1582
- [Gir10] Girão, A. V.; Richardson, I. G.; Taylor, R.; Brydson, R. M. D.: *Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55°C*. Cement and Concrete Research, 2010, 40, S. 1350-1359
- [Gla85] Glasser, F. P.; Marr, J.: *The alkali binding potential of OPC and blended cements*. II Cemento, 1985, 2, S. 85-94
- [Gla99] Glasser, F. P.; Kindness, A.; Stronach, S. A.: *Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide*. Cement and Concrete Research, 1999, 29, S. 861-866
- [Göb13] Göbel, M.; Urbonas, L.; Hilbig, H.; Heinz, D.: *Corrosion of fly ash glass*. Journal of the American Ceramic Society, 2013, eingereicht Februar 2013
- [Got55] Goto, K.: *States of silica in aqueous solution. II. Solubility of amorphous silica*. Journals of the Chemical Society of Japan. Pure Chemistry Section, 1955, 76, S. 1364 ff
- [Got81] Goto, S.; Roy, D. M.: *Diffusion of ions through hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1981, 11, S. 751-757
- [Gre57] Greenberg, S. A.; Price, E. W.: *The solubility of silica in solutions of electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry, 1957, 61, S. 1539-1541
- [Gru01] Gruber, K. A.; Ramlochan, T.; Boddy, A.; Hooton, R. D.; Thomas, M. D. A.: *Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin*. Cement and Concrete Composites, 2001, 23, S. 479-484
- [Gun83] Gunkel, P.: *Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente*. Beton-Informationen, 1983, 1, S. 3-8
- [Gun89] Gunkel, P.: *Die Bindung von Chlorid im Zementstein und die Zusammensetzung chloridhaltiger Porenlösungen*. Beton-Informationen, 1989, 1, S. 3-11
- [Gun90] Gunkel, P.; Geiseler, J.: *Chloridhaltige Hydratphasen im Zementstein*. Beton-Informationen, 1990, 2, S. 20-23
- [Här95] Härdtl, R.: *Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften*. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Vol. 448, Beuth Verlag, Berlin, 1995
- [Hei07] Heinz, D.; Urbonas, L.; Schmidt, K.: *Vermeidung von schädigender AKR durch Steinkohlenflugasche*. Beton- und Stahlbetonbau, 2007, 8, S. 511-520
- [Hei10] Heinz, D.; Urbonas, L.; Dressler, A.: *AKR - Vermeidung durch Flugasche - Langzeitlagerung*. VGB-Vorhaben Nr. 300, Forschungsbericht TU München, 2010
- [Hei11] Heinz, D.; Urbonas, L.; Dressler, A.: *Einfluss von Flugasche auf die Dauerhaftigkeit von Straßenbetonen mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung*. VGB-Vorhaben Nr. 275, Forschungsbericht TU München, 2011
- [Hei12] Heinz, D.; Müllauer, W.; Beddoe, R. E.: *Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton - Aspekte des chemischen und physikalischen Widerstands*. 18. Internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2012, S. 1-1204 - 1-1222
- [Hel92] Helmuth, R.; Stark, D.: *Alkali-Silika Reactivity mechanisms*. Materials Science of Concrete, Vol. 3, American Ceramic Society, Westerville, 1992

- [Her92] Herr, R.; Wieker, W.: *The hydroxide-sulfate ion equilibrium in cement paste pore solutions and its significance to the theory of AAR in concrete*. 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, UK, 1992, S. 440-450
- [Hew98] Hewlett, P. C.: *Lea's chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998
- [HilH12] Hilbig, H.; Beddoe, R. E.; Urbonas, L.; Heinz, D.: *Eindringen von NaCl in Beton und Auslaugung von umweltrelevanten Stoffen*. Wissenschaftlicher Kurzbericht des Centrum Baustoffe und Materialprüfung, TU München, 2012, 34
- [HilS04] Hill, S.: *Zur direkten Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz anhand deren Kieselsäure- und Aluminiumlöseverhalten*. Dissertation, Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Stadtplanung, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2004
- [Hin70] Hinz, W.: *Silikate: Grundlage der Silikatwissenschaft und Silikattechnik*. VEG Verlag für das Bauwesen, Berlin, 1970
- [Hof84] Hoffmann, D. W.: *Changes in structure and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solution*. Cement and Concrete Research, 1984, 14, S. 49-56
- [Hol07] Holleman, A. F.; Wieberg, E.; Wieberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie - 102. Auflage*. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007
- [Hon99] Hong, S.-Y.; Glasser, F. P.: *Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research, 1999, 29, S. 1893-1903
- [Hon02] Hong, S.-Y.; Glasser, F. P.: *Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina*. Cement and Concrete Research, 2002, 32, S. 1101-1111
- [Hou04] Hou, X.; Struble, L. J.; Kirkpatrick, R. J.: *Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite*. Cement and Concrete Research, 2004, 34, S. 1683-1696
- [Hou05] Hou, X.; Kirkpatrick, R. J.; Struble, L. J.; Monteiro, P. J. M.: *Structural investigations of alkali silicate gels*. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88, S. 943-949
- [Hum02] Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, J.; Thoenen, T.: *Nagra / PSI chemical thermodynamic data base 01/01*. Universal Publishers, 2002
- [Hün07] Hüniger, K.-J.: *The contribution of quartz and the role of aluminum for understanding the AAR with greywacke*. Cement and Concrete Research, 2007, 37, S. 1193-1205
- [Hün08] Hüniger, K.-J.; Hübner, C.; Heidemann, D.: *Formation of kanemite from precursors as a model for ASR gel hydration*. 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norwegen, 2008, S. 130-139
- [Hüt00] Hüttl, R.: *Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff*. Dissertation, Fachbereich 9 - Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, Technischen Universität Berlin, 2000
- [Ice00] Icenhower, J. P.; Dove, P. M.: *The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: effects of temperature and ionic strength*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64, S. 4193-4203
- [Ile79] Iler, R. K.: *The chemistry of silica*. John Wiley & Sons, London, 1979
- [Isr11] Israelachvili, J. N.: *4 - Interactions involving polar molecules*, Intermolecular and Surface Forces (Third Edition), Academic Press, San Diego, 2011, S. 71-90
- [Joh31] Johnston, J.; Grove, C.: *The solubility of calcium hydroxide in aqueous salt solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1931, 53, S. 3976-3991
- [Jon03] Jones, M. R.; Macphee, D. E.; Chudek, J. A.; Hunter, G.; Lannegrand, R.; Talero, R.; Scrimgeour, S. N.: *Studies using ²⁷Al MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt*. Cement and Concrete Research, 2003, 33, S. 177-182
- [Kat04] Katayama, T.; Tagami, M.; Sarai, Y.; Izumi, S.; Hira, T.: *Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan*. Materials Characterization, 2004, 53, S. 105-122
- [Kat12] Katayama, T.: *ASR gels and their crystalline phases in concrete - universal products in alkali-silica, alkali-silicate and alkali-carbonate reactions*. 14th International Conference on Alkali Aggregate Reaction, Austin, USA, 2012
- [Kaw88] Kawamura, M.; Kayyali, O. A.; Haque, M. N.: *Effects of a flyash on pore solution composition in calcium and sodium chloride-bearing mortars*. Cement and Concrete Research, 1988, 18, S. 763-773
- [Kaw90] Kawamura, M.; Ichise, M.: *Characteristics of alkali-silica reaction in the presence of sodium and calcium chloride*. Cement and Concrete Research, 1990, 20, S. 757-766

- [Kaw00] Kawamura, M.; Arano, N.; Katafuta, K.: *ASR gel composition, secondary ettringite formation and expansion of mortars immersed in NaCl solution*. 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, Kanada, 2000, S. 199-208
- [Kaw04-1] Kawamura, M.; Iwahori, K.: *ASR gel composition and expansive pressure in mortars under restraint*. Cement and Concrete Composites, 2004, 26, S. 47-56
- [Kaw04-2] Kawamura, M.; Iwahori, K.: *Some theoretical considerations on expansive pressure of ASR gel*. 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, S. 135-142
- [Kha96] Khatib, J. M.; Wild, S.: *Pore size distribution of metakaolin paste*. Cement and Concrete Research, 1996, 26, S. 1545-1553
- [Kir02] Kiriukhin, M. Y.; Collins, K. D.: *Dynamic hydration numbers for biologically important ions*. Biophysical Chemistry, 2002, 99, S. 155-168
- [Knu75] Knudsen, T.; Thaulow, N.: *Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete*. Cement and Concrete Research, 1975, 5, S. 443-454
- [Kon09] Konan, K. L.; Peyratout, C.; Smith, A.; Bonnet, J.-P.; Rossignol, S.; Oyetola, S.: *Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 339, S. 103-109
- [Kön01] König, G.; Nguyen, V. T.; Zink, M.: *Hochleistungsbeton: Bemessung, Herstellung und Anwendungen*. Ernst & Sohn, Berlin, 2001
- [Kos93] Kostuch, J. A.; Walters, V.; Jones, T. R.: *High performance concretes incorporating metakaolin: A review*. Concrete 2000, E&FN Spon, London, 1993
- [Kro75] Krough, H.: *Examination of synthetic alkali-silica gels*. Symposium on Alkali-aggregate reaction, Reykjavik, Island, 1975, S. 131-163
- [Kul01] Kulik, D. A.; Kersten, M.: *Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84, S. 3017-3026
- [Lab91] Labrid, J.: *Modeling of high pH sandstone dissolution*. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1991, 30, S. 67-74
- [Lan99] Lane, D.; Ozyildirim, H.: *Evaluation of the effect of Portland cement alkali content, fly ash, ground slag, and silica fume on alkali-silica reactivity*. Cement, Concrete and Aggregates, 1999, 21, S. 126-140
- [Lar90] Larbi, J. A.; Bijen, J. M.: *Effects of water-cement ratio, quantity and fineness of sand on the evolution of lime in set portland cement systems*. Cement and Concrete Research, 1990, 20, S. 783-794
- [Law61] Lawrence, M.; Vivian, H. H.: *The reaction of various alkalis with silica*. Australian Journal of Applied Science, 1961, 12, S. 96-103
- [LeeA08] Leemann, A.; Lothenbach, B.: *The influence of potassium-sodium ratio in cement on concrete expansion due to alkali-aggregate reaction*. Cement and Concrete Research, 2008, 38, S. 1162-1168
- [Loc73] Locher, F. W.; Sprung, S.: *Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion*. Beton, 1973, 8, S. 349-353
- [Loc75] Locher, F. W.; Sprung, S.: *Einflüsse auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton*. Zement, Kalk, Gips, 1975, 4, S. 162-169
- [Loc76] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.: *Erstarren von Zement; Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung*. Zement, Kalk, Gips, 1976, 29, S. 435-442
- [Loc00] Locher, F. W.: *Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2000
- [Log98] Lognot, I.; Klur, I.; Nonat, A.: *NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions*. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement based materials, Springer Verlag, Berlin, 1998
- [Lov07] Love, C. A.; Richardson, I. G.; Brough, A. R.: *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
- [Lud96] Ludwig, H.-M.: *Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton*. Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1996
- [Lut08] Lutze, D.: *Handbuch Flugasche im Beton - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2008

- [MaJ10] Ma, J.; Li, Z.: *Chemical equilibrium modeling and experimental measurement of solubility for Friedel's salt in the Na-OH-Cl-NO₃-H₂O systems up to 200°C*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49, S. 8949-8958
- [Man08] Mansfeld, T.: *Das Quellverhalten von Alkalisilikatgelen unter Beachtung ihrer Zusammensetzung*. Dissertation, Fakultät Bauingenieurwesen, Bauhaus-Universität Weimar, 2008
- [MarB85] Marsh, B. K.; Day, R. L.; Bonner, D. G.: *Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash*. Cement and Concrete Research, 1985, 15, S. 1027-1038
- [Mau84] Maultzsch, M.: *Vorgänge beim Angriff von Chloridlösungen auf Zementstein und Beton*. Material und Technik, 1984, 3, S. 83-90
- [Mer02] Merkel, B. J.; Planer-Friedrich, B.: *Grundwasserchemie - Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. Springer Verlag, Berlin, 2002
- [Mon97] Monteiro, P. J. M.; Wang, K.; Sposito, G.; dos Santos, M. C.; de Andrade, W. P.: *Influence of mineral admixtures on the alkali-aggregate reaction*. Cement and Concrete Research, 1997, 27, S. 1899-1909
- [Moo86] Moorehead, D. R.: *Cementation by the carbonation of hydrated lime*. Cement and Concrete Research, 1986, 16, S. 700-708
- [Mos10] Moser, R. D.; Jayapalan, A. R.; Garas, V. Y.; Kurtis, K. E.: *Assessment of binary and ternary blends of metakaolin and Class C fly ash for alkali-silica reaction mitigation in concrete*. Cement and Concrete Research, 2010, 40, S. 1664-1672
- [MülC07] Müller, C.; Borchers, I.; Eickschen, E.: *AKR-Prüfverfahren: Auf dem Weg zur Performance-Prüfung*. Beton- und Stahlbetonbau, 2007, 102, S. 528-538
- [MülW09] Müllauer, W.; Beddoe, R. E.; Heinz, D.: *Sulfate attack on concrete - solution concentration and phase stability*. Concrete in Aggressive Aqueous Environments - Performance, Testing and Modeling, RILEM Publications S.A.R.L., Toulouse, Frankreich, 2009, S. 18-27
- [MülW12] Müllauer, W.; Beddoe, R. E.; Hilbig, H.; Heinz, D.: *Mechanisms of sulfate attack for plain and fly ash cements at different storage temperatures and sulfate concentrations*. International Congress on Durability of Concrete, Trondheim, Norwegen, 2012
- [Mur83] Murat, M.: *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite*. Cement and Concrete Research, 1983, 13, S. 259-266
- [NieE05] Nielsen, E. P.; Herfort, D.; Geiker, M. R.: *Binding of chloride and alkalis in Portland cement systems*. Cement and Concrete Research, 2005, 35, S. 117-123
- [NieP97] Nieto, P.; Zanni, H.: *Polymerization of alkaline - calcium - silicate hydrates obtained by interaction between alkali - silica solutions and calcium compounds. A ²⁹Si nuclear magnetic resonance study*. Journal of Materials Science, 1997, 32, S. 3419-3425
- [Nix86] Nixon, P. J.; Page, C. L.; Bollinghaus, R.; Canham, I.: *The effect of Pfa with a high total alkali content on pore solution composition and alkali silica reaction*. Magazine of Concrete Research, 1986, 38, S. 30-35
- [Oll95] Ollivier, J. P.; Maso, J. C.; Bourdette, B.: *Interfacial transition zone in concrete*. Advanced Cement Based Materials, 1995, 2, S. 30-38
- [Ori95] Oriol, M.; Pera, J.: *Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment*. Cement and Concrete Research, 1995, 25, S. 265-270
- [Ott08] Ott, C.: *Entwicklung einer Referenzkörnung für die Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. Dissertation, Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften, Technischen Universität Clausthal, 2008
- [Ött04] Öttl, C.: *Die schädigende Alkalireaktion von gebrochener Oberrhein-Gesteinskörnung im Beton*. Dissertation, Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaften, Universität Stuttgart 2004
- [Pag81] Page, C. L.; Short, N. R.; El Tarras, A.: *Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1981, 11, S. 395-406
- [Pag83] Page, C. L.; Vennesland, Ø.: *Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes*. Materials and Structures, 1983, 16, S. 19-25
- [ParD99] Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J.: *User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical*

- calculations*. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999
- [ParX09] Pardal, X.; Pochard, I.; Nonat, A.: *Experimental study of Si–Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C–S–H) prepared under equilibrium conditions*. Cement and Concrete Research, 2009, 39, S. 637-643
- [Pow55] Powers, T. C.; Steinour, H. H.: *An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction: Part 1. The chemical reactions and mechanisms of expansion*. Journal of the American Concrete Institute, 1955, 51, S. 497-516; 785
- [Pre97] Prezzi, M.; Monteiro, P. J. M.; Sposito, G.: *Alkali-silica reaction, Part I: Use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels*. ACI Materials Journal, 1997, 94, S. 10-17
- [Pre98] Prezzi, M.; Monteiro, P. J. M.; Sposito, G.: *Alkali-silica reaction; Part 2: The effect of chemical additives*. ACI Materials Journal, 1998, 95, S. 3-10
- [RamT00] Ramlochan, T.; Thomas, M.; Gruber, K. A.: *The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research, 2000, 30, S. 339-344
- [RamT04] Ramlochan, T.; Thomas, M. D. A.; Hooton, R. D.: *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
- [RamV84] Ramachandran, V.; Seeley, R.; Polomark, G.: *Free and combined chloride in hydrating cement and cement components*. Materials and Structures, 1984, 17, S. 285-289
- [Ray82] Rayment, P. L.: *The effect of pulverised-fuel ash on the C/S molar ratio and alkali content of calcium silicate hydrates in cement*. Cement and Concrete Research, 1982, 12, S. 133-140
- [RicI93-1] Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Brydson, R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M.: *Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C–S–H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS*. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76, S. 2285-2288
- [RicI93-2] Richardson, I. G.; Groves, G. W.: *The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C–S–H) gel in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1993, 23, S. 131-138
- [RicI99] Richardson, I. G.: *The nature of C–S–H in hardened cements*. Cement and Concrete Research, 1999, 29, S. 1131-1147
- [RicI08] Richardson, I. G.: *The calcium silicate hydrates*. Cement and Concrete Research, 2008, 38, S. 137,158
- [RicW69] Richartz, W.: *Die Bindung von Chloriden bei der Zementhärtung*. Zement, Kalk, Gips, 1969, 10, S. 447-456
- [Röc82] Röck, R.; Lukas, W.: *Phasenänderungen durch die nachträgliche Einwirkung von Chlorid auf Hydrate des Systems C₃A–CaSO₄–Ca(OH)₂*. Zement, Kalk, Gips, 1982, 35, S. 328-332
- [Roy01] Roy, D. M.; Arjunan, P.; Silsbee, M. R.: *Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete*. Cement and Concrete Research, 2001, 31, S. 1809-1813
- [Sab01] Sabir, B. B.; Wild, S.; Bai, J.: *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and Concrete Composites, 2001, 23, S. 441-454
- [SanA06] Santos Silva, A.; Bettencourt Ribeiro, A.; Jalali, S.; Divet, L.: *The use of fly ash and metakaolin for the prevention of alkali-silica reaction and delayed ettringite formation in concrete*. International RILEM Workshop, Madrid, Spanien, 2006
- [SanC08] Sannoh, C.; Torii, K.: *Suppressing effect of various mineral admixtures on combined deterioration caused by ASR and chlorid attack*. 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Trondheim, Norwegen, 2008, S. 1166-1174
- [SchE04] Schäfer, E.: *Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins*. Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technische Universität Clausthal, 2004
- [SchH67] Schwiete, H.-E.; Ludwig, U.; Lühr, H.-P.: *Teil 1. Resonanzfrequenzmessungen an in Wasser und aggressiven Lösungen gelagerten Mörtelprismen*. Forschungsbericht des Landes Nordrhein Westfalen, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, S. 30, 1967

- [SchH69] Schwiete, H.-E.; Ludwig, U.; Albeck, J.: *Bindung von Calciumchlorid und Calciumsulfat bei der Hydratation der aluminatisch-ferritischen Klinkerbestandteile*. Zement, Kalk, Gips, 1969, 5, S. 225-234
- [SchK07] Schmidt, K.; Hilbig, H.; Heinz, D.: *ASR in concrete with supplementary cementitious materials - effect of pore solution composition on damage*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Kanada, 2007
- [SchK09-1] Schmidt, K.; Urbonas, L.; Dressler, A.; Heinz, D.: *AKR Performance-Prüfung von flugaschehaltigen Betonen - Einfluss der Temperatur auf die Porenlösung und Möglichkeiten zur zielsicheren Bewertung*. 17. internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2009, S. 267-276
- [SchK09-2] Schmidt, K.: *Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure Reaktion im Beton*. Dissertation, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Technische Universität München, 2009
- [Scr88] Scrivener, K. L.; Bentur, E. M.; Pratt, P. L.: *Quantitative characterization of the transition zone in high-strength concretes*. Advances in Cement Research, 1988, 1, S. 230-237
- [Scr04] Scrivener, K. L.; Crumbie, A. K.; Laugesen, P.: *The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete*. Interface Science, 2004, 12, S. 411-421
- [Set87] Setzer, M. J.: *Einwirkung von Kohlenstoffdioxid, Schwefeldioxid und Wasser auf Beton*. Fachtagung des Bayrischen Bauindustrieverbands e.V. München, Baustoffinstitut der Technischen Universität München, 1987, S. 1-4
- [She99] Shehata, M. H.; Thomas, M. D. A.; Bleszynski, R. F.: *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
- [She06] Shehata, M. H.; Thomas, M. D. A.: *Alkali release characteristics of blended cements*. Cement and Concrete Research, 2006, 36, S. 1166-1175
- [She10] Shehata, M. H.; Thomas, M. D. A.: *The role of alkali content of Portland cement on the expansion of concrete prisms containing reactive aggregates and supplementary cementing materials*. Cement and Concrete Research, 2010, 40, S. 569-574
- [SieC12] Sievering, C.: *Dauerhaftigkeit von Betonfahrbahndecken unter besonderer Berücksichtigung des externen Alkalieintrags*. Dissertation, Lehrstuhl für Baustofftechnik, Ruhr-Universität Bochum 2012
- [SieE06] Siebel, E.; Böhm, M.; Borchers, I.; Bokern, J.; Müller, C.; Schäfer, E.: *AKR-Prüfverfahren - Vergleichbarkeit und Praxisrelevanz*. 16. Internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2006, S. 2-373 - 2-388
- [Spr98] Sprung, S.; Sylla, H.-M.: *Ablauf der Alkali/Kieselsäure-Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlagsgesteinen*. Zement, Kalk, Gips, 1998, 51, S. 334-348
- [StaH89] Stade, H.: *On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides*. Cement and Concrete Research, 1989, 19, S. 802-810
- [StaJ01] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton - Der Baustoff als Werkstoff*. Birkenhäuser Verlag, Basel, 2001
- [StaJ06-1] Stark, J.; Bellmann, F.; Gathemann, B.; Seyfarth, K.; Giebson, C.: *Einfluss alkalihaltiger Taumittel auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Betonen für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen*. Zement, Kalk, Gips, 2006, 59, S. 74-82
- [StaJ06-2] Stark, J.; Freyburg, E.; Seyfarth, K.; Giebson, C.: *AKR-Prüfverfahren zur Beurteilung von Gesteinskörnungen und projektspezifischen Betonen*. Beton, 2006, S. 574-581
- [StaJ10] Stark, J.; Freyburg, E.; Seyfarth, K.; Giebson, C.; Erfurt, D.: *70 years of ASR with no end in sight (Part 1)*. Zement, Kalk, Gips, 2010, S. 86-94
- [StaT40-1] Stanton, T. E.: *Influence of cement and aggregate on concrete expansion*. Engineering News Record, 1940, S. 59-61
- [StaT40-2] Stanton, T. E.: *Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate*. Proceedings American Society of Civil Engineers, 1940, 66, S. 1781-1811
- [Str81] Struble, L.; Diamond, S.: *Swelling properties of synthetic alkali-silica gels*. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64, S. 652-655
- [Str89] Struble, L.; Brockmann, M.: *Standard aggregate materials for alkali-silica reaction studies*. 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, S. 433-437

- [Sug08] Sugiyama, D.: *Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution*. Cement and Concrete Research, 2008, 38, S. 1270-1275
- [Sur95] Suryavanshi, A. K.; Scantlebury, J. D.; Lyon, S. B.: *The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement*. Cement and Concrete Research, 1995, 25, S. 581-592
- [Sur96] Suryavanshi, A. K.; Scantlebury, J. D.; Lyon, S. B.: *Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate*. Cement and Concrete Research, 1996, 26, S. 717-727
- [Syb93] Sybertz, F.: *Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Vol. 434, Beuth Verlag, Berlin, 1993
- [Tal11] Talero, R.; Trusilewicz, L.; Delgado, A.; Pedrajas, C.; Lannegrand, R.; Rahhal, V.; Mejía, R.; Delvasto, S.; Ramírez, F. A.: *Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement*. Construction and Building Materials, 2011, 25, S. 2370-2380
- [Tan12] Tansel, B.: *Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects*. Separation and Purification Technology, 2012, 86, S. 119-126
- [Tay97] Taylor, H. F. W.; Gollup, R. S.: *Some chemical and microstructural aspects of concrete durability*. Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems, E&FN Spon, London, 1997
- [Tha92] Thaulow, N.; Geiker, M. R.: *Determination of the residual reactivity of alkali silica reaction in concrete*. 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, UK, 1992, S. 1050-1058
- [Tha96] Thaulow, N.; Jakobsen, U. H.; Clark, B.: *Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-ray diffraction analyses*. Cement and Concrete Research, 1996, 26, S. 309-318
- [Tho11] Thomas, M.: *The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review*. Cement and Concrete Research, 2011, 41, S. 1224-1231
- [Tri89] Tritthart, J.: *Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding*. Cement and Concrete Research, 1989, 19, S. 683-691
- [Vol91] Volkwein, A.: *Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton*. Dissertation, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Technische Universität München, 1991
- [Wan91] Wang, H.; Gillott, J. E.: *Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide*. Cement and Concrete Research, 1991, 21, S. 647-654
- [WeiF12] Weise, F.; Volland, K.; Pirskawetz, S.; Meinel, D.: *Innovative measurement techniques for characterising internal damage processes in concrete due to ASR*. 14th International Conference on Alkali Aggregate Reaction, Austin, USA, 2012
- [WeiH03] Weidmüller, H.: *Löse- und Stabilitätsuntersuchungen von Mineralbestandteilen präkambrischer Grauwacken im alkalischen Milieu*. Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig, 2003
- [Wel69] Weldes, H. H.; Lange, K. R.: *Properties of soluble silicates*. Industrial & Engineering Chemistry, 1969, 61, S. 29-44
- [Wes91] Wesche, K.: *Fly ash in concrete - Properties and performance*. E&FN Spon, 1991
- [WieH95] Wierig, H.-J.; Langkamp, L.: *Über die Chloridpenetration in nichtcarbonatisierte und carbonatisierte Betone*. Zement, Kalk, Gips, 1995, 48, S. 184-192
- [WieU05] Wiens, U.: *Zur Wirkung von Steinkohlenflugasche auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Vol. 551, Beuth Verlag, Berlin, 2005
- [WieW89] Wieker, W.; Herr, R.: *Zu einigen Problemen der Chemie des Portlandzements*. Zeitschrift für Chemie, 1989, 29, S. 321-327
- [WieW00] Wieker, W.; Hübert, C.; Heidemann, D.; Ebert, R.: *Zur Reaktion von Alkaliverbindungen mit Kieselsäure und Silicaten im Hinblick auf betonschädigende Dehnungsreaktionen*. 14. Internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2000, S. 1-0911 - 1-0929
- [Wij88] Wijnen, P. W. J. G.; Beelen, T. P. M.; de Haan, J. W.; Rummens, C. P. J.; van de Ven, L. J. M.; van Santen, R. A.: *Silica gel dissolution in aqueous alkali metal hydroxides studied by ²⁹Si-NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 109, S. 85-94

- [Wil96] Wild, S.; Khatib, J. M.; Jones, A.: *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete*. Cement and Concrete Research, 1996, 26, S. 1537-1544
- [Wow98] Wowra, O.: *Experimentelle Untersuchungen der Chloridsorption an flaschenhydratisiertem Zementstein und ausgewählten Klinkerphasen in wässriger Lösung*. Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Duisburg-Essen, 1998
- [XuA93] Xu, A.; Sarkar, S. L.; Nilson, L. O.: *Effect of fly ash on the microstructure of cement mortar*. Materials and Structures, 1993, 26, S. 414-424

A Anhang

A.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Tabelle A.1-1: Berechnete Zusammensetzung der Glasphase (normiert) sowie des Aluminiumsättigungsindex (ASI) der Steinkohlenflugaschen und der amorphen Phase (normiert) des Metakaolin

Oxide im Flugascheglas [M.-%]	F1	F2	MK
SiO ₂	54,96	61,61	53,09
Al ₂ O ₃	21,93	17,35	45,80
Fe ₂ O ₃	8,21	5,54	0,62
CaO	4,09	7,47	0,04
MgO	2,98	2,80	0,04
TiO ₂	1,44	2,40	0,00
K ₂ O	4,56	2,11	0,16
Na ₂ O	1,82	0,71	0,17
ASI	1,51	0,98	--

Tabelle A.1-2: Physikalische Eigenschaften der Zemente und Betonzusatzstoffe

Bezeichnung	Zement CEM I 32,5 R			Steinkohlenflugasche		Meta-kaolin	Kalksteinmehl
	Z1	Z2	Z3	F1	F2	MK	KSM
Dichte [g/cm ³]	3,12	3,16	3,15	2,32	2,40	2,67	2,72
Druckfestigkeit [N/mm ²]	2d	20,9	19,8	22,5	--	--	--
	7d	37,2	38,2	42,0	--	--	--
	28d	49,9	46,9	55,7	--	--	--
	90d	54,0	55,1	65,4	--	--	--
Aktivitätsindex ¹⁾ [%]	7d	--	--	--	67	65	108
	28d	--	--	--	79	76	118
	90d	--	--	--	98	100	120
spez. Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	3350	2850	3250	3000	3700	(30213) ²⁾ 91800 ³⁾	4600
d ₅₀ ⁴⁾ [µm]	18,1	18,3	16,3	18,7	20,0	4,2	22,9

1) in Anlehnung an DIN EN 450-1 [D450-1]; Z1 anstelle eines CEM I 42,5 R als Referenzzement verwendet

2) Wert nur als Vergleichswert; nach DIN 66126-2 [D66126-2] Bestimmung der spez. Oberfläche nach Blaine an Stoffen mit einer spez. Oberfläche zwischen 1000 - 4000 cm²/g

3) N-BET-Messung nach DIN 66131 [D66131] in cm²/g

4) Medianwert der Korngrößenverteilung mittels Laserbeugung (Dispergierung in Propan-2-ol)

Tabelle A.1-3: Chemische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen in M.-%, bezogen auf die bei 105°C getrocknete Probe¹⁾

	Quarzsand	Grauwacke	Splitt Oberrhein	Diabas	Kalkstein	Borosilicat- glas
Glühverlust	0,32	2,11	7,83	4,64	43,28	0,15
HCl-unlöslich ²⁾	93,63	84,56	81,38	58,15	2,12	94,02
Cl ⁻ ²⁾	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01
SO ₃ ²⁾	< 0,01	0,25	0,14	< 0,01	0,15	< 0,01
CaO	0,34	1,22	9,00	6,38	51,99	0,13
MgO	0,06	1,73	0,31	5,44	2,36	0,06
Fe ₂ O ₃	0,63	5,30	1,23	12,85	0,11	0,32
Al ₂ O ₃	2,17	14,85	2,59	13,91	0,04	2,58
SiO ₂	95,31	68,74	74,43	46,62	0,09	82,04
P ₂ O ₅	0,15	< 0,01	0,04	0,34	--	0,16
TiO ₂	0,05	0,56	0,07	3,78	--	0,04
B ₂ O ₃ ³⁾	--	--	--	--	--	12,52
K ₂ O	0,53	1,76	0,74	2,34	0,06	0,65
Na ₂ O	0,29	3,70	0,52	2,64	0,07	3,41
Na ₂ O _{eq} ⁴⁾	0,64	4,86	1,01	4,19	0,10	3,84

1) Lithiummetaborataufschluß und ICP-OES

2) nach DIN EN 196-2

3) NaOH-Schmelzaufschluß mit ICP-OES

4) Alkaliäquivalent Na₂O_{eq} = Na₂O + 0,658 K₂O

Tabelle A.1-4: Dichte ρ , Kornrohddichte ρ_{Korn} und Porenvolumen V_P der Gesteinskörnungen aus der Quecksilberdruckporosimetrie

Gesteinskörnung	Quecksilberdruckporosimetrie		
	ρ [g/cm ³]	ρ_{Korn} [g/cm ³]	V_P [Vol.-%]
Grauwacke	2,73	2,66	2,43
Splitt Oberrhein	2,66	2,61	3,55
Diabas	2,86	2,80	2,30
Kalkstein	2,75	2,57	6,77
Borosilicatglas	2,23	2,19	1,63

Petrographie der reaktiven Gesteinskörnung

Grauwacke

Es handelt sich um einen Schluffstein (Grauwacke) der durch ein metamorphes Gefüge gekennzeichnet ist. Die schwache Schieferung lässt auf ein kontaktmetamorphes Gestein schließen. Die Gesteinskörnung ist von Rissen (Dicke $\leq 0,1$ mm) durchzogen, die mit Erzen, Quarz und seltener auch mit Chlorit verfüllt sind. Das Gefüge weist Flecken ($\leq 0,5$ mm) aus Andalusit auf, die regellos gesprosst sind. Die Gesteinskörnung setzt sich aus Andalusit (40 - 60 Vol.-%), Plagioklas und Quarz (15 - 40 Vol.-%) Biotit (ca. 10 Vol.-%) und Opake (5 - 10 Vol.-%) zusammen. Zusätzlich treten noch Hellglimmer (≤ 5 Vol.-%) und Carbonat (< 1 Vol.-%) auf. Die Komponenten sind sehr feinkörnig, wodurch nicht eindeutig zwischen Quarz und Plagioklas unterschieden werden kann.

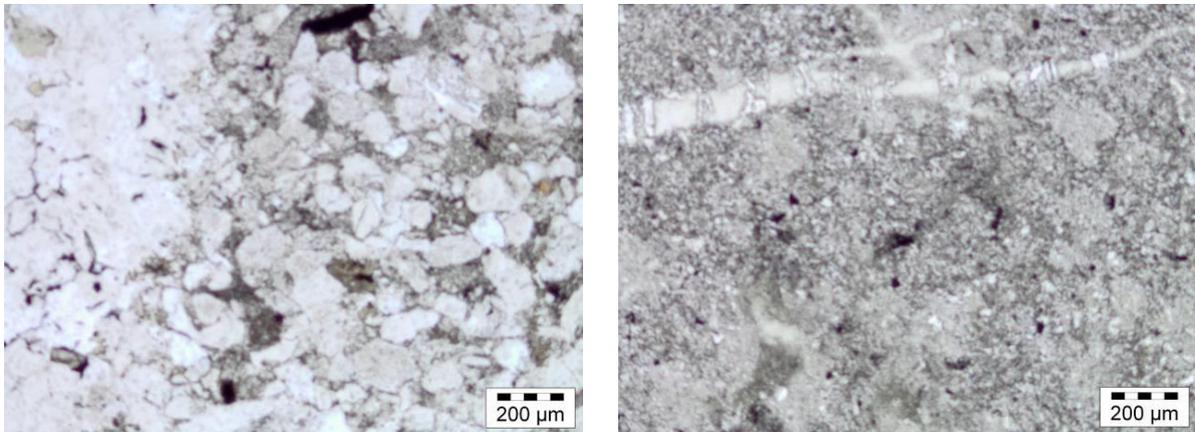


Abbildung A.1-1: Petrographische Aufnahme der Grauwacke, 50-fache Vergrößerung; grobkörniges Gefüge (links); feinkörniges Gefüge mit verfülltem Riss (rechts); lineare Polarisatoren

Splitt Oberrhein

Anhand einer Geröllanalyse wurde die Zusammensetzung des Splittes analysiert (Tabelle A.1-5). Es wurden charakteristische Gesteinsstücke der jeweiligen Kategorie aussortiert und daran exemplarisch Dünnschliffuntersuchungen durchgeführt.

Tabelle A.1-5: Petrographische Zusammensetzung (Geröllanalyse) des Splitt Oberrhein (SOR) nach DIN EN 932-3

	Komponenten	Bemerkung	Anteil [M.-%]
a	Quarz/Quarzit	weiß, dicht	8
b	Sandstein, verkieselt	klar, weiß bzw. gelblich, körnig	27
	Sandstein, kieselig	verschiedene Ausbildungen, beige, grau, braun, grünlich (glaukonithaltig), teilweise körnig, teilweise dicht	34
c, d	hornsteinähnliche Komponenten	muscheliger Bruch, schwarz, teilweise rötlich (radiolaritähnlich)	5
e	Sandstein, carbonathaltig, bzw. Kalkstein	grau, beige, selten braun, meist dicht, teilweise körnig	24
f, g	Granitoide/Gneis	--	2
--	Porphy	rötlich	< 5

Die Gesteinskörnung setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Als Hauptkomponenten treten Quarzite, feinkörnige und grobkörnige Sandsteine, Radiolarit, kryptokristalliner Quarz, Schwammnadelcarbonat und Glimmerquarz auf. Die unterschiedlichen Komponenten werden im Folgenden einzeln beschrieben.

a) Quarzit

Bei der ersten Komponente handelt es sich um Quarzit (Abbildung A.1-2). Die Quarzkörner sind zum Teil stark gestresst und löschen daher stark undulös aus. Die Körner sind schwach bis stark verzahnt und weisen teils ein polygonales Gefüge auf.

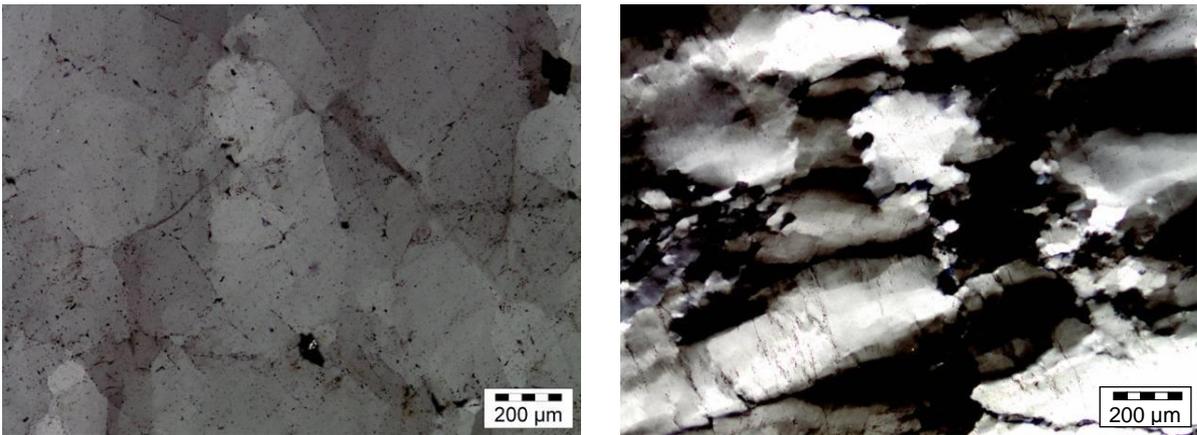


Abbildung A.1-2: Grobkörniger Quarzit (links und rechts) mit zum Teil starker undulöser Auslöschung (rechts); gekreuzte Polarisatoren

b) Quarz-Sandstein

Die Sandsteine bestehen aus Quarz und einem tonigen Bindemittel. Die einzelnen Quarz-Kristallite sind meist durchgehend von Glimmertrompeten umgeben. Die einzelnen Kristallite sind zum Teil stark gestresst und löschen daher stark undulös aus. Neben Hellglimmer treten vereinzelt auch Carbonat und Kalifeldspat als Einsprenglinge auf.

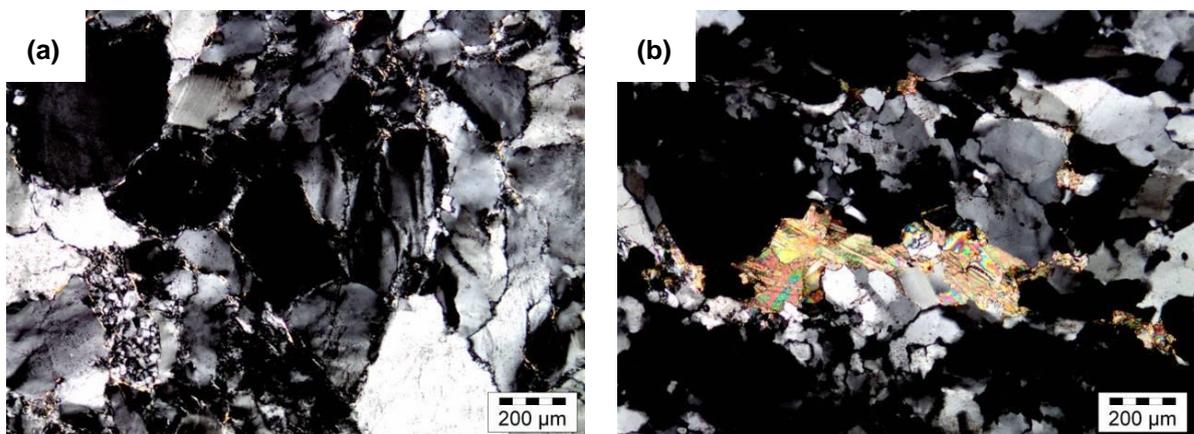
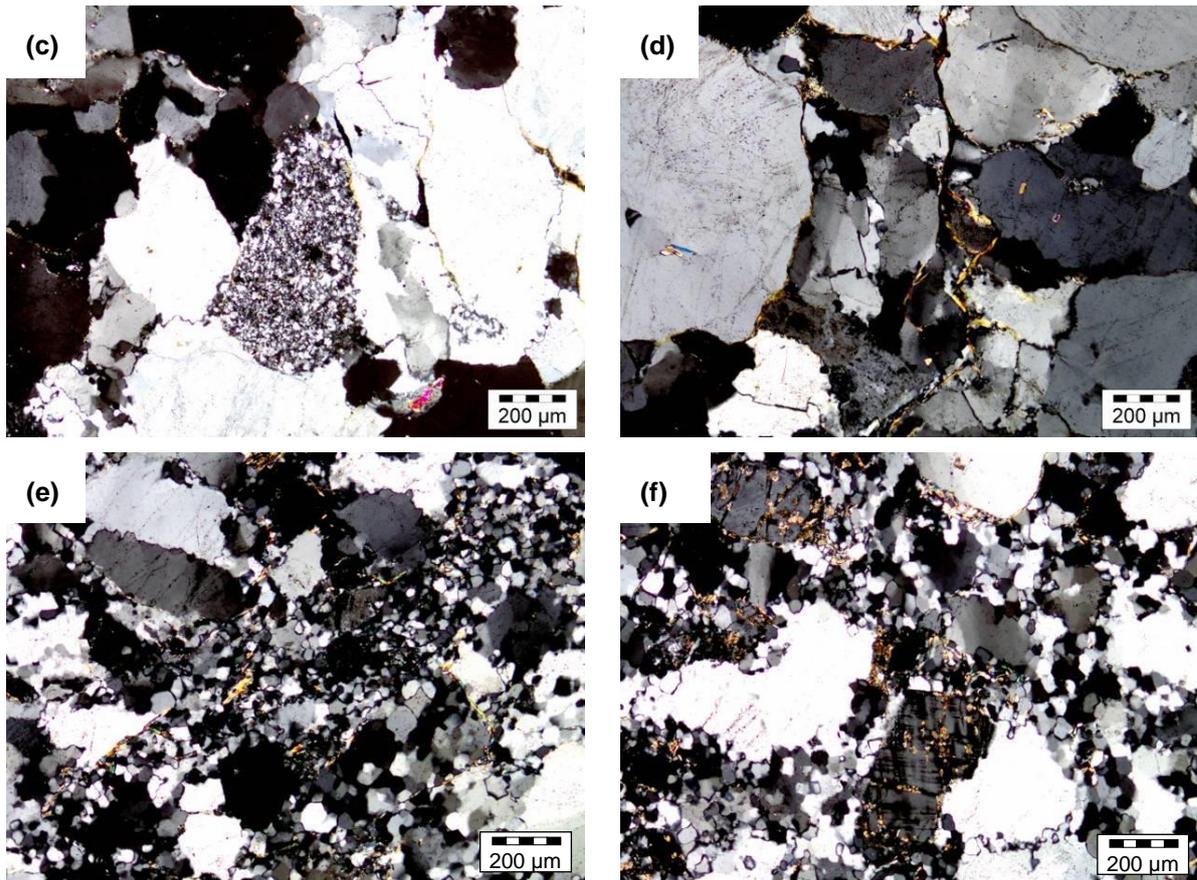


Abbildung A.1-3: Grob (a-d)- und feinkörniger (e-f) Quarz-Sandstein mit Einlagerungen von (b) Carbonat, (c) kryptokristallinen Quarz, (a-f) Glimmer und (f) Einlagerungen von Kalifeldspat; gekreuzte Polarisatoren



Fortsetzung Abbildung A.1-3: Grob (a-d)- und feinkörniger (e-f) Quarz-Sandstein mit Einlagerungen von (b) Carbonat, (c) kryptokristallinen Quarz, (a-f) Glimmer und (f) Einlagerungen von Kalifeldspat; gekreuzte Polarisatoren

c) Radiolarit

Bei der dritten Komponente handelt es sich um Radiolarit mit Carbonat und Chalcedon. Die Komponente setzt sich zu ungefähr gleichen Anteilen aus Quarz-Chalcedon und Carbonat zusammen. Vereinzelt treten Risse auf, die mit Quarz verheilt sind.

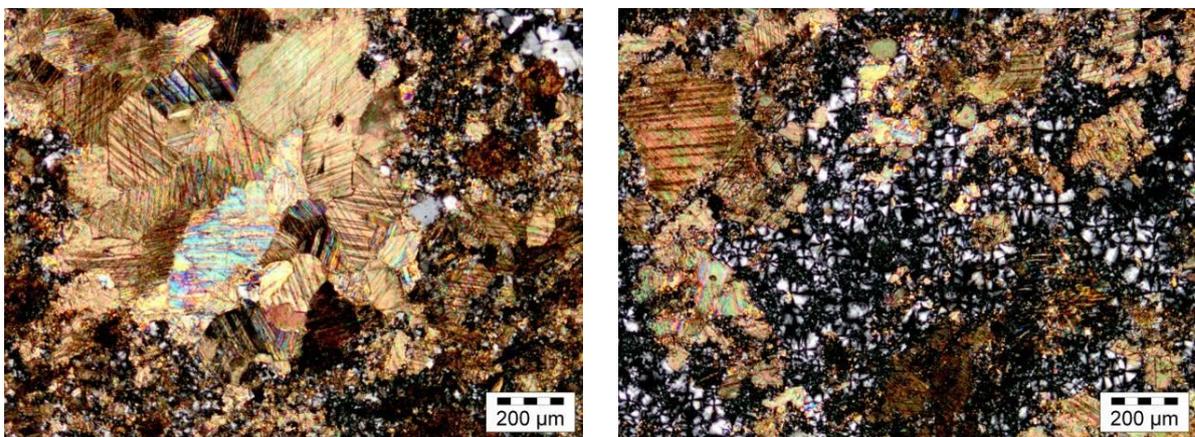


Abbildung A.1-4: Radiolarit mit Carbonat und Chalcedon; gekreuzte Polarisatoren

d) Kieselkalk/Flint

Diese Komponente setzt sich aus Carbonat und kryptokristallinen Quarz (Flint) zusammen. Vereinzelt treten Risse auf, die mit Carbonat oder Quarz verheilt sind. Das Carbonat ist sehr feinkörnig, grobkörnige Einsprenglinge von Carbonat treten vereinzelt auf. Die Carbonat und Flintanteile in den einzelnen Körnern variieren teils stark.

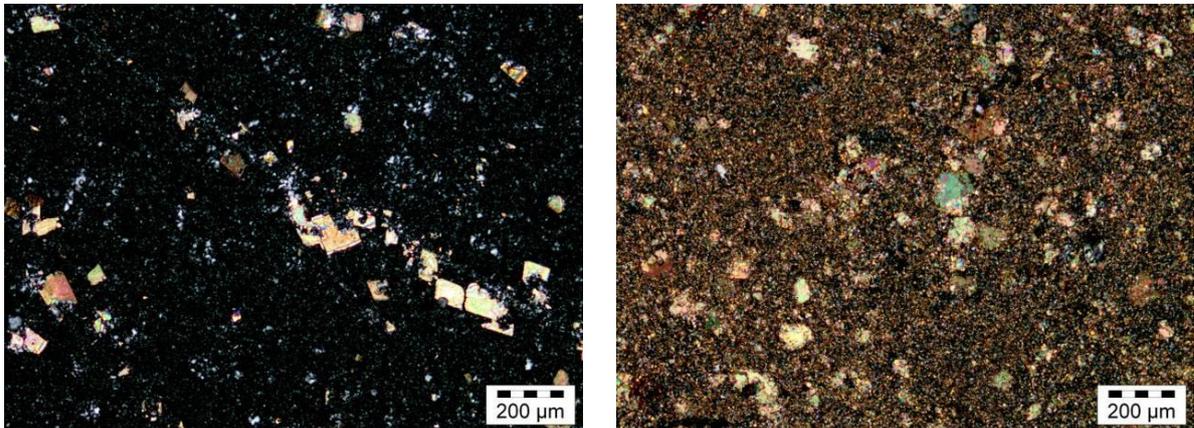


Abbildung A.1-5: Kieselkalk-Flint: silicatreicher Kieselkalk (links), carbonatreicher Kieselkalk (rechts); gekreuzte Polarisatoren

e) Schwammnadelcarbonat mit verkieselten Fossilien

Die Schwammnadelcarbonate bestehen aus einer mikritischen Grundmasse, in der Fossilbruchstücke eingelagert sind. Die Fossilien bestehen aus einer kryptokristallinen silicatischen Masse, die durch Verkieselung der Fossilskelette entstanden ist.

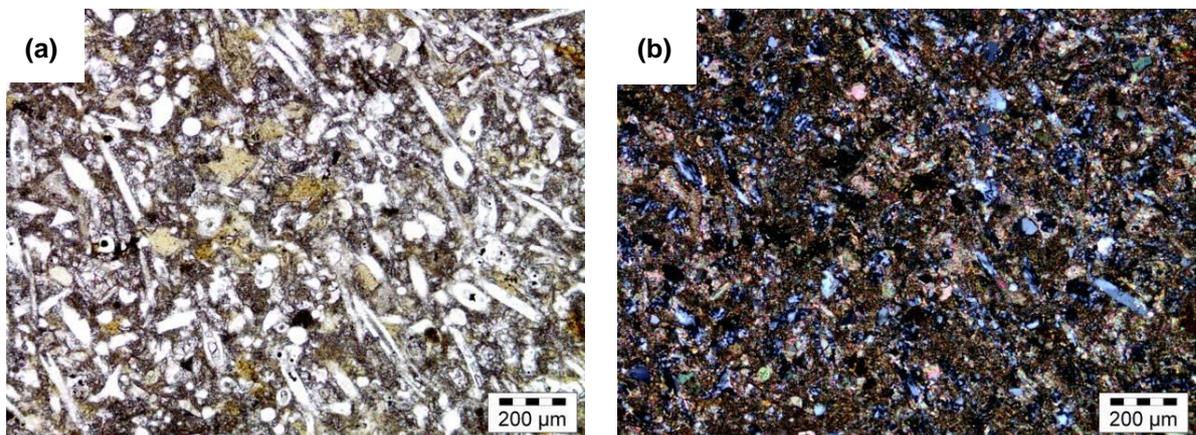
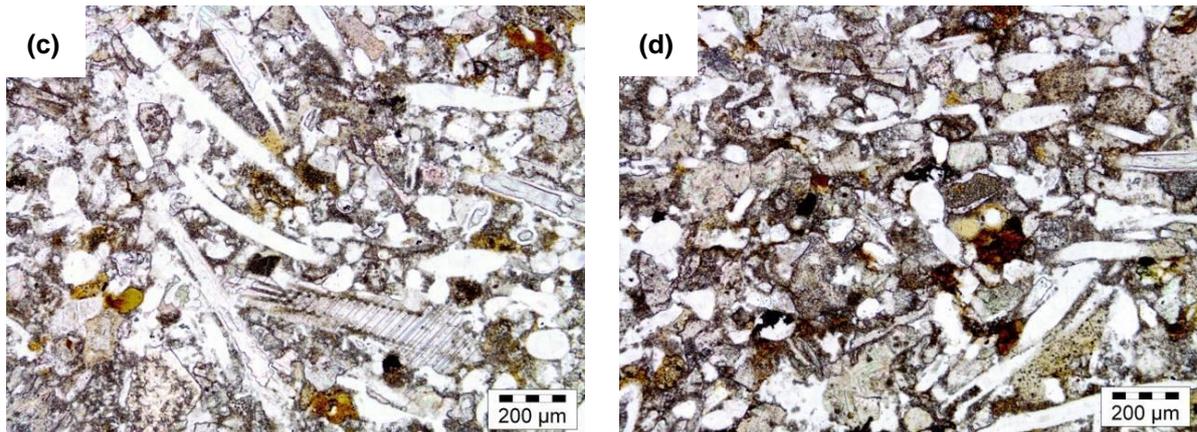


Abbildung A.1-6: (a-b) Schwammnadelcarbonat mit Fossilbruchstücken unter linearen (a; c-d) und gekreuzten (b) Polarisatoren



Fortsetzung Abbildung A.1-6: (a-b) Schwammnadelcarbonat mit Fossilbruchstücken unter linearen (a; c-d) und gekreuzten (b) Polarisatoren

f) Granitoid/Gneis

Die Komponente setzt sich aus Quarz, Feldspat, Glimmer und Chlorit zusammen. Der Quarz löscht teils stark undulös aus. Die Feldspäte sind stark alteriert. Als Alterationsprodukt tritt Hellglimmer auf.

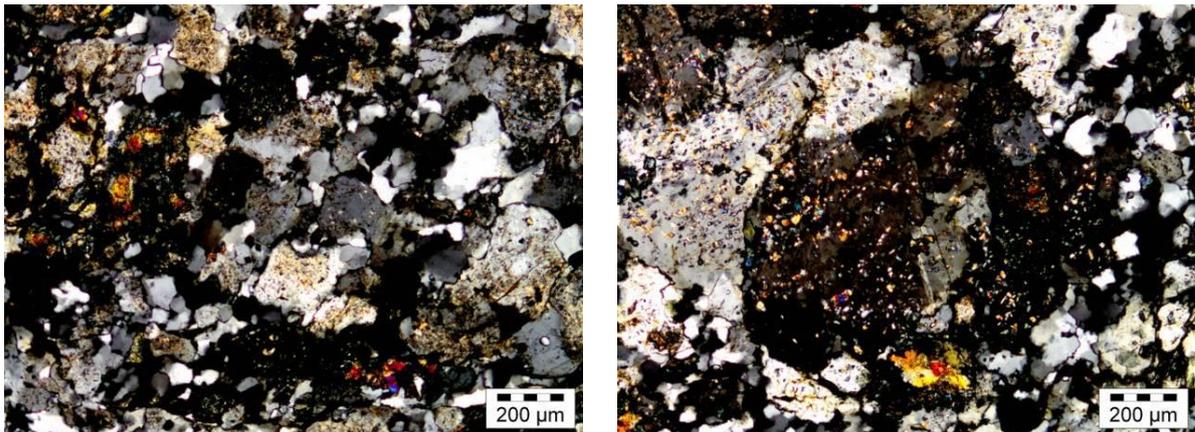


Abbildung A.1-7: Granitoid/Gneis; gekreuzte Polarisatoren

g) Quarz-pyroxenhaltiges Korn

Bei der Komponente handelt es sich um ein magmatisches Gestein, das sich aus Quarz und Pyroxen zusammensetzt. Die Quarzkörner löschen stark undulös aus.

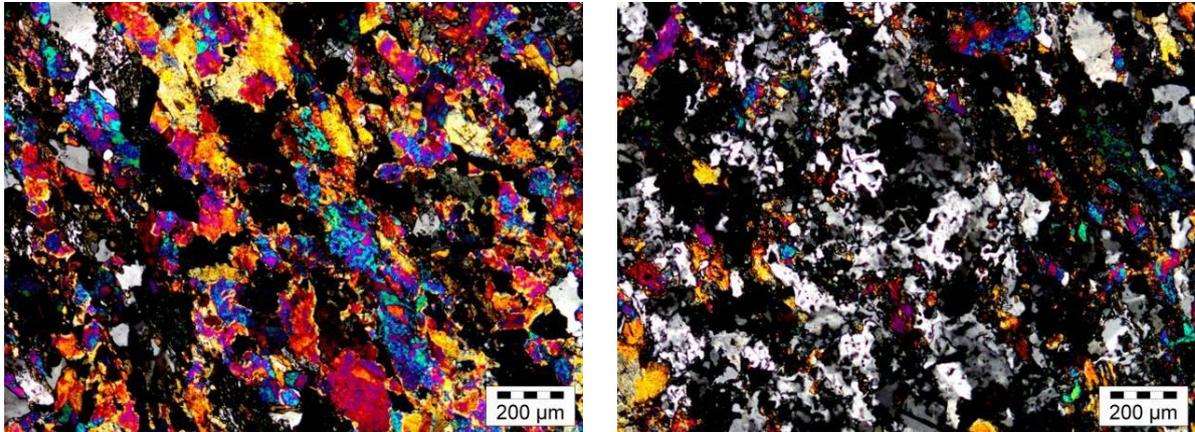


Abbildung A.1-8: Quarz-pyroxenhaltiges Korn; gekreuzte Polarisatoren

Diabas

Beim Diabas werden Chlorit-Celadonit mit ca. 50 Vol.-% zu den Hauptgemengteilen gezählt. Plagioklas (ca. 30 Vol.-%) sowie Carbonat (ca. 15 Vol.-%) werden ebenfalls zu den Hauptgemengteilen gerechnet. Titanit bzw. Titanoxide und opake Phasen werden mit einem Anteil von ca. 5 Vol.-% zu den Nebengemengteilen gezählt. Der Diabas weist ein zum Teil poröses Gefüge auf und ist durch eine leichte Schieferung gekennzeichnet. Carbonat und Celadonit treten u.a. häufig als Kluffüllungen auf.

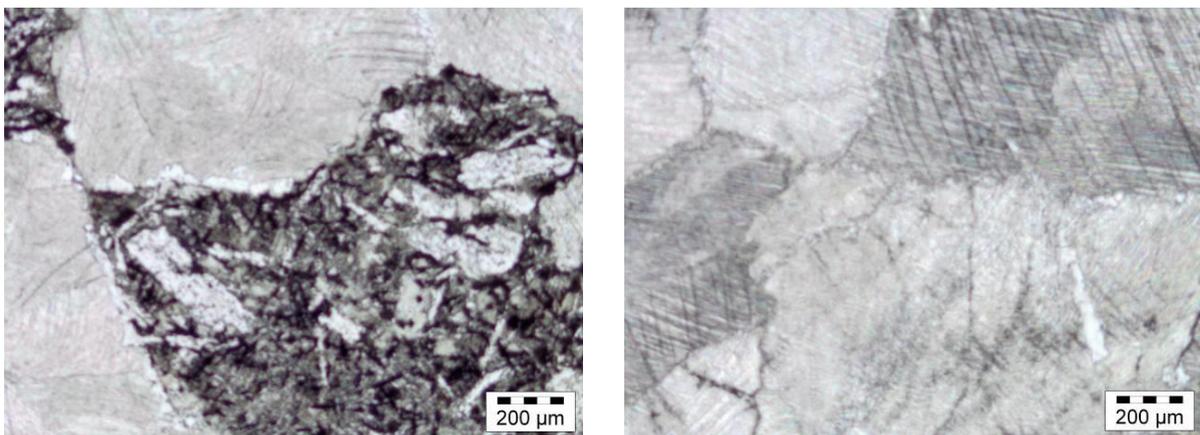


Abbildung A.1-9: Petrographische Aufnahme des Diabas; grobkörniges Gefüge mit feinkörniger, stängeliger Matrix (links); grobkörniges Gefüge (rechts); lineare Polarisatoren

Kalkstein

Die Gesteinskörnung setzt sich aus zwei unterschiedlichen Carbonaten zusammen. Als Hauptkomponente tritt sehr feinkörniges Carbonat auf (Abbildung A.1-10). Das Gestein ist von einzelnen Rissen durchzogen (Rissbreite ca. 50 μm), die wiederum mit Carbonat, vermutlich Calcit, verheilt sind. Akzessorisch sind kleinere Einsprengling von feinkörnigem bis kryptokristallinen Quarz zu finden.

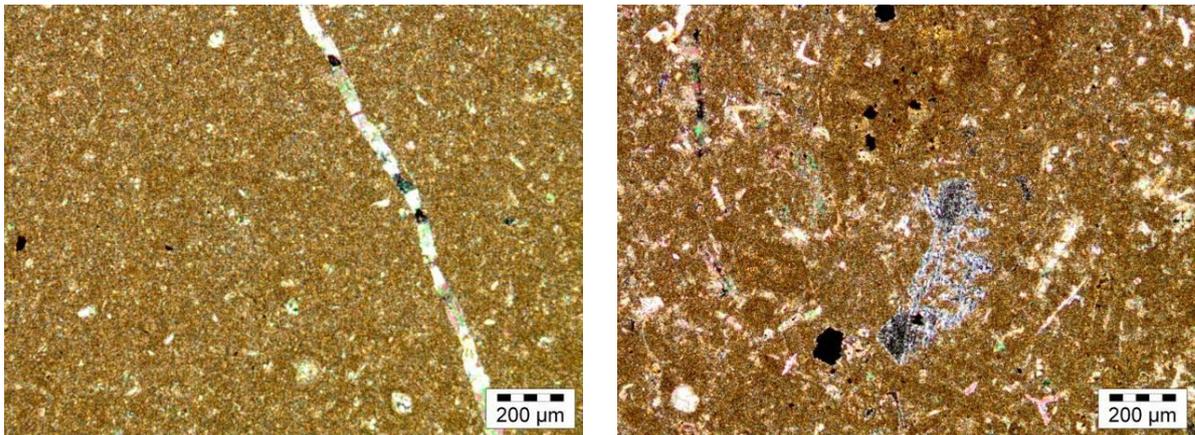


Abbildung A.1-10: Feinkörniges Carbonat mit Calcit verheilten Riss (links) und feinkörniges Carbonat mit Einlagerung von feinkörnigem Quarz (rechts); gekreuzte Polarisatoren

Das zweite Carbonat setzt sich aus einer feinkörnigen, carbonatischen Grundmasse zusammen, in der grobkörnigere Carbonatkristalle enthalten sind (Abbildung A.1-11). In dieser zweiten Komponente konnten keine weiteren Bestandteile nachgewiesen werden.

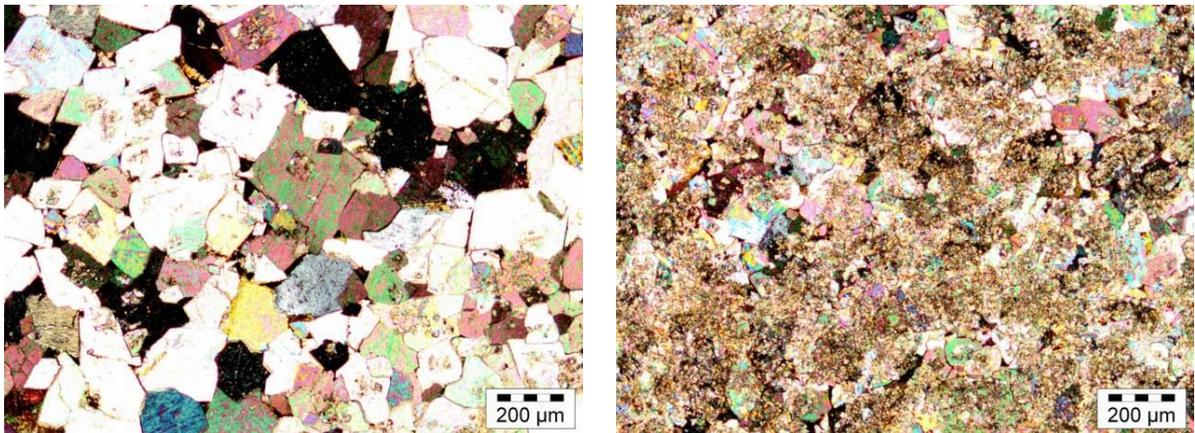


Abbildung A.1-11: Feinkörniges Carbonat mit größeren Carbonatkristallen; gekreuzte Polarisatoren

A.2 Frisch- und Festbetondaten

Tabelle A.2-1: Frisch- und Festbetonkennwerte der Betone mit Grauwacke

Bezeichnung der Mischung	ρ Frischbeton	Luftgehalt	Verdichtungsmaß	Konsistenz	ρ (28d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 28 d	ρ (91d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 91 d
--	kg/m ³	Vol.-%	--	--	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
Z1, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 1,02$ M.-%)								
B1 GW	2427	1,0	1,15	C2	2390	50,4	2386	58,0
B1 GW 20% F1	2408	0,8	1,07	C3	2401	45,9	2417	59,7
B1 GW 30% F1	2415	0,7	1,08	C3	2398	43,4	2403	57,3
B1 GW 20% F2	2423	0,9	1,18	C2	2406	49,5	2409	61,6
B1 GW 30% F2	2390	0,7	1,15	C2	2382	42,2	2394	55,7
B1 GW 10% MK	2413	1,2	1,31	C1	2406	58,5	2399	67,5
B1 GW 20% MK	2389	2,0	1,49	C0	2378	59,3	2374	66,4
B1 GW 20% KSM	2425	1,0	1,21	C2	2402	42,7	2403	47,4
B1 GW 30% KSM	2413	1,0	1,17	C2	2392	37,3	2386	39,8
Z2, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,81$ M.-%)								
B2 GW	2445	0,8	1,12	C2	2424	47,8	2436	56,8
B2 GW 120	2434	0,4	1,11	C2	2405	44,0	2416	61,1
B2 GW 220	2423	0,5	1,17	C2	2409	43,4	2400	57,7
Z3, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,56$ M.-%)								
B3 GW	2441	0,7	1,16	C2	2434	52,5	2437	65,7
B3 GW 120	2423	0,5	1,10	C3	2402	45,2	2425	65,0
B3 GW 220	2418	0,8	1,18	C2	2385	41,0	2368	61,5

Tabelle A.2-2: Frisch- und Festbetonkennwerte der Betone mit Diabas und Kalkstein

Bezeichnung der Mischung	ρ Frischbeton	Luftgehalt	Verdichtungsmaß	Konsistenz	ρ (28d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 28 d	ρ (91d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 91 d
--	kg/m ³	Vol.-%	--	--	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
Z1, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 1,02$ M.-%)								
B1 Dia	2499	0,9	1,11	C2	2476	55,3	2482	58,6
B1 KS	2424	1,1	1,20	C2	2377	55,0	2381	58,1
Z2, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,81$ M.-%)								
B2 Dia	2498	0,7	1,10	C3	2500	54,8	2480	64,0
Z3, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,56$ M.-%)								
B3 Dia	2512	0,7	1,14	C2	2501	60,1	2501	74,8

Tabelle A.2-3: Frisch- und Festbetonkennwerte der Straßenbetone mit Grauwacke

Bezeichnung der Mischung	ρ Frischbeton	Luftgehalt ¹⁾	Verdichtungsmaß	Konsistenz	ρ (28d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 28 d	ρ (91d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 91 d
--	kg/m ³	Vol.-%	--	--	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
Z1, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 1,02$ M.-%)								
S1 GW	2317	4,8-3,9 ₍₄₅₎	1,26	C1	2324	39,8	2339	43,2
S1 GW 20% F1	2318	4,8-4,0 ₍₅₀₎	1,24	C2	2324	38,7	2319	47,6
S1 GW 30% F1	2361	5,0-4,3 ₍₆₀₎	1,35	C1	2342	43,4	2333	58,4
S1 GW 20% F2	2306	5,0-4,1 ₍₄₅₎	1,32	C1	2313	41,5	2332	54,2
S1 GW 30% F2	2348	4,0-3,8 ₍₄₅₎	1,44	C1	2331	45,6	2331	56,2
Z2, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,81$ M.-%)								
S2 GW	2345	4,6-4,4 ₍₄₅₎	1,24	C2	2327	41,7	2343	46,2
S2 GW 20% F1	2350	4,5-4,4 ₍₄₅₎	1,22	C2	2318	42,5	2332	53,3
S2 GW 20% F2	2360	4,8-4,1 ₍₆₀₎	1,33	C1	2334	42,0	2340	53,5
Z3, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,56$ M.-%)								
S3 GW	2352	4,7-4,0 ₍₄₈₎	1,27	C1	2365	45,6	2364	52,6
S3 GW 20% F1	2351	4,4-3,9 ₍₄₅₎	1,22	C2	2354	44,5	2349	61,0
S3 GW 20% F2	2325	4,5-4,0 ₍₃₅₎	1,31	C1	2359	44,1	2341	60,2

1) LP-Gehalt über Zeitraum der Herstellung der Probekörper, z.B. 4,8-3,9₍₄₅₎: LP-Gehalt nach 45min = 3,9 Vol.-%

Tabelle A.2-4: Frisch- und Festbetonkennwerte der Straßenbetone mit Splitt Oberrhein

Bezeichnung der Mischung	ρ Frischbeton	Luftgehalt ¹⁾	Verdichtungsmaß	Konsistenz	ρ (28d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 28 d	ρ (91d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 91 d
--	kg/m ³	Vol.-%	--	--	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
Z1, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 1,02$ M.-%)								
S1 SOR	2309	4,8-4,3 ₍₅₅₎	1,20	C2	2290	39,5	2317	45,8
S1 SOR 20% F1	2305	4,5-3,8 ₍₃₈₎	1,16	C2	2305	44,6	2314	54,5
S1 SOR 30% F1	2349	4,4-...(...)	1,28	C1	2309	48,0	2318	61,5
S1 SOR 20% F2	2313	4,2-4,4 ₍₆₀₎	1,29	C1	2302	42,6	2295	55,7
S1 SOR 30% F2	2331	4,4-4,5 ₍₄₀₎	1,40	C1	2292	47,0	2310	65,0
Z2, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,81$ M.-%)								
S2 SOR	2318	4,8-4,2 ₍₃₅₎	1,19	C2	2304	42,6	2324	49,7
S2 SOR 20% F1	2337	4,3-3,2 ₍₅₅₎	1,17	C2	2308	44,9	2313	59,0
S2 SOR 20% F2	2327	4,7-4,4 ₍₄₃₎	1,26	C1	2284	43,0	2316	55,3
Z3, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,56$ M.-%)								
S3 SOR	2326	4,1-3,7 ₍₄₀₎	1,17	C2	2324	46,5	2328	58,1
S3 SOR 20% F1	2315	4,3-3,7 ₍₃₅₎	1,14	C2	2317	48,2	2326	61,5
S3 SOR 20% F2	2288	4,4-4,2 ₍₃₅₎	1,27	C1	2281	45,2	2302	58,5

1) LP-Gehalt über Zeitraum der Herstellung der Probekörper, z.B. 4,8-3,9₍₄₅₎: LP-Gehalt nach 45min = 3,9 Vol.-%

Tabelle A.2-5: Frisch- und Festbetonkennwerte der Straßenbetone mit Diabas

Bezeichnung der Mischung	ρ Frischbeton	Luftgehalt ¹⁾	Verdichtungsmaß	Konsistenz	ρ (28d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 28 d	ρ (91d) Festbeton	$f_{c,cube}$ 91 d
--	kg/m ³	Vol.-%	--	--	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
Z1, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 1,02$ M.-%)								
S1 Dia	2405	5,1-4,2 ₍₆₆₎	1,21	C2	2424	44,3	2419	49,5
Z2, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,81$ M.-%)								
S2 Dia	2446	4,1-... _(...)	1,21	C2	2443	44,4	2439	53,4
Z3, CEM I 32,5 R ($Na_2O_{eq} = 0,56$ M.-%)								
S3 Dia	2422	4,2-3,6 ₍₄₀₎	1,22	C2	2424	46,9	2429	57,5

1) LP-Gehalt über Zeitraum der Herstellung der Probekörper, z.B. 4,8-3,9₍₄₅₎: LP-Gehalt nach 45min = 3,9 Vol.-%

A.3 Zusammensetzung der künstlichen Porenlösungen

Tabelle A.3-1: Porenlösungszusammensetzung der Bindemittel nach 91 d Hydratation bei 20 °C

ICP-OES [mmol/l]	Z1	Z1 30% F1	Z1 30% F2	Z1 20% MK	Z3	Z1	Z1 30% F1
	w/b = 0,50				w/b = 0,45		
OH	611,4	438,1	337,5	264,2	338,5	701,8	465,8
Ca	1,3	0,5	0,6	0,6	1,9	1,0	0,4
Na	125,9	124,6	72,0	56,0	134,4	127,3	124,1
K	514,1	336,6	278,7	204,6	200,2	587,5	335,2
Si	0,6	0,9	0,4	0,6	0,5	0,3	0,7
Al	0,1	1,1	0,2	1,4	0,1	0,1	1,1
Cl	19,9	8,2	4,7	2,3	1,6	11,2	7,9
SO ₄	14,5	10,7	4,7	2,9	2,6	21,0	9,2

Tabelle A.3-2: Einwaage für die künstliche Porenlösung bezogen auf 100 % Reinheit der Ausgangsstoffe in 1 l Lösung

Substanz	Z1	Z1 30% F1	Z1 30% F2	Z1 20% MK	Z3	Z1	Z1 30% F1
	w/b = 0,50				w/b = 0,45		
Ca(OH) ₂	aus Bindemittel nachträglich gelöst						
NaOH	21,78	24,04	14,40	12,46	28,80	28,40	27,92
KOH	135,03	87,79	74,48	56,63	54,56	157,00	91,50
K ₂ SO ₄	12,60	9,30	4,06	2,53	2,23	18,30	8,02
KCl	1,42	0,81	1,45	0,00	0,23	0,00	0,00
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	0,66	0,92	0,42	0,64	0,55	0,34	0,70
NaCl	4,61	0,78	0,00	0,00	0,20	3,22	1,35
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,12	1,36	0,29	1,69	0,10	0,07	1,30

A.4 Ergebnisse aus den Lagerungen (mit / ohne NaCl)

Tabelle A.4-1: Ergebnisse der Betone mit Grauwacke im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 %ige NaCl-Lösung)

Bezeichnung der Mischung	Dehnung [mm/m]		dyn. E-Modul [N/mm ²]			Rissbreite [mm]	
	10 Zykl.	25 Zykl.	0 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.
Z1, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 1,02 M.-%)							
B1 GW	3,336	4,935	52757	38084	39218	0,20	0,25
B1 GW 20% F1	2,212	4,560	48546	44630	38076	0,10	0,20
B1 GW 30% F1	0,605	2,484	53203	47837	40070	0,05	0,10
B1 GW 20% F2	0,970	4,100	52863	47474	40634	--	0,25
B1 GW 30% F2	0,265	0,700	51394	49695	49514	--	--
B1 GW 10% MK	0,879	5,098	54082	50189	41412	--	0,25
B1 GW 20% MK	0,234	1,168	53094	49959	46301	--	--
B1 GW 20% KSM	1,521	2,280	49582	38751	40201	0,05	0,15
B1 GW 30% KSM	1,363	1,915	47746	37676	38476	0,05	0,15
Z2, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,81 M.-%)							
B2 GW	2,820	4,737	54485	43213	37333	0,15	0,30
B2 GW 120	0,952	3,001	54181	48428	41598	--	0,15
B2 GW 220	0,692	2,976	53950	50232	41404	--	0,20
Z3, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,56 M.-%)							
B3 GW	1,582	2,866	55949	48470	43109	0,10	0,25
B3 GW 120	0,536	2,393	54363	51679	41207	--	0,20
B3 GW 220	0,145	1,495	54344	54203	48494	--	0,05

Tabelle A.4-2: Ergebnisse der Betone mit Diabas und Kalkstein im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 %ige NaCl-Lösung)

Bezeichnung der Mischung	Dehnung [mm/m]		dyn. E-Modul [N/mm ²]			Rissbreite [mm]	
	10 Zykl.	25 Zykl.	0 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.
Z1, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 1,02 M.-%)							
B1 Dia	0,714	1,978	57393	47914	41615	--	0,10
B1 KS	0,309	0,470	51157	52912	53389	--	--
Z2, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,81 M.-%)							
B2 Dia	0,726	2,271	55730	53179	46304	--	0,10
Z3, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,56 M.-%)							
B3 Dia	0,268	0,806	58614	59382	56340	--	--

Tabelle A.4-3: Ergebnisse der Straßenbetone mit Grauwacke im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 %ige NaCl-Lösung)

Bezeichnung der Mischung	Dehnung [mm/m]		dyn. E -Modul [N/mm ²]			Rissbreite [mm]	
	10 Zykl.	25 Zykl.	0 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.
Z1, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 1,02 M.-%)							
S1 GW	2,698	4,448	48457	33758	28809	0,20	0,25
S1 GW 20% F1	1,764	3,682	50916	36421	32392	0,05	0,15
S1 GW 30% F1	0,517	1,593	50518	46791	40189	--	0,10
S1 GW 20% F2	0,944	2,488	48108	41528	35966	--	0,15
S1 GW 30% F2	0,227	0,791	50668	48753	46978	--	--
Z2, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,81 M.-%)							
S2 GW	2,086	--	49096	36722	--	0,05	--
S2 GW 120	1,256	--	51116	42631	--	--	--
S2 GW 220	0,964	--	50222	46323	--	--	--
Z3, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,56 M.-%)							
S3 GW	1,236	2,894	51774	43296	41940	0,05	0,30
S3 GW 120	0,624	2,509	51203	47231	40701	--	0,05
S3 GW 220	0,244	1,616	51882	49446	44873	--	0,05

Tabelle A.4-4: Ergebnisse der Straßenbetone mit Splitt Oberrhein im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 %ige NaCl-Lösung)

Bezeichnung der Mischung	Dehnung [mm/m]		dyn. E -Modul [N/mm ²]			Rissbreite [mm]	
	10 Zykl.	25 Zykl.	0 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.
Z1, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 1,02 M.-%)							
S1 SOR	1,440	--	45476	42370	--	--	--
S1 SOR 20% F1	0,718	--	45883	45621	--	--	--
S1 SOR 30% F1	0,392	--	49273	48060	--	--	--
S1 SOR 20% F2	0,427	--	45527	44732	--	--	--
S1 SOR 30% F2	0,161	--	47830	49006	--	--	--
Z2, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,81 M.-%)							
S2 SOR	1,073	--	47377	44602	--	--	--
S2 SOR 120	0,363	--	48748	47048	--	--	--
S2 SOR 220	0,223	--	48250	47838	--	--	--
Z3, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,56 M.-%)							
S3 SOR	0,593	--	46258	48233	--	--	--
S3 SOR 120	0,381	--	48993	48394	--	--	--
S3 SOR 220	0,117	--	47566	49043	--	--	--

Tabelle A.4-5: Ergebnisse der Straßenbetone mit Diabas im 60 °C Betonversuch mit Wechsellagerung (10 %ige NaCl-Lösung)

Bezeichnung der Mischung	Dehnung [mm/m]		dyn. E -Modul [N/mm ²]			Rissbreite [mm]	
	10 Zykl.	25 Zykl.	0 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.	10 Zykl.	25 Zykl.
Z1, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 1,02 M.-%)							
S1 Dia	0,750	1,684	50703	47710	45171	--	0,10
Z2, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,81 M.-%)							
S2 Dia	0,695	1,617	51882	52143	48963	--	--
Z3, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,56 M.-%)							
S3 Dia	0,444	0,722	52082	53207	52128	--	--

Tabelle A.4-6: Ergebnisse der Feinbetone mit Borosilicatglas nach 1 Jahr Lagerung bei 20 °C; VL: nach 91 d Vorlagerung bei 20 °C über Wasser

Bezeichnung der Mischung	Dehnung [mm/m]		dyn. E -Modul [N/mm ²]			Rissbreite [mm]	
	über Wasser	in 20% NaCl	VL	über Wasser	in 20% NaCl	über Wasser	in 20% NaCl
Z1, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 1,02 M.-%)							
F1 Dur	3,588	6,109	30498	14023	14344	0,05	0,10
F1 Dur 15% F1	2,299	4,245	35833	33256	14866	--	0,05
F1 Dur 20% F1	2,352	3,702	33785	33745	16207	0,05	0,10
F1 Dur 25% F1	1,742	3,122	33920	34205	23286	--	0,05
F1 Dur 30% F1	1,706	2,810	34545	35686	14167	0,05	0,05
F1 Dur 15% F2	2,264	4,502	35521	33192	16698	--	0,05
F1 Dur 20% F2	2,116	4,281	34893	34290	15781	--	0,05
F1 Dur 25% F2	1,495	3,305	33676	35861	14303	--	0,05
F1 Dur 30% F2	1,258	2,710	34346	37551	14264	--	0,05
F1 Dur 20% KSM	3,331	5,977	30048	14853	15069	0,10	0,05
F1 Dur 30% KSM	3,805	5,612	28601	27534	14585	0,10	0,05
Z3, CEM I 32,5 R (Na ₂ O _{eq} = 0,56 M.-%)							
F3 Dur	1,457	4,329	35676	34490	15457	--	--

A.5 Ergebnisse aus den lichtmikroskopischen Untersuchungen

Tabelle A.5-1: Zusammenfassung Mikroskopie an Betonen mit Grauwacke (GW), Diabas (Dia) und Kalkstein (KS); Lagerungsart: 60 °C über Wasser (60°C), Wechsellagerung mit 10 %iger NaCl-Lösung (WL)

Bezeichnung der Mischung	Lagerung	Dehnung 10 Zyklen [mm/m]	Grenzkriterium [mm/m]	Lichtmikroskopie	
				Matrix	Gestein (GK) / AKR-Gel
B1 GW	60°C	0,31	0,2	wenig geschädigt, feine Risse sichtbar; Rissbreite ~5-10µm	Gesteinskörner teilweise gerissen (einige vermtl. vorgeschädigt) AKR-Risse entlang von Schwächezonen im GK; geringe Mengen AK-Gel in Poren
	WL	3,34	0,5	über den gesamten Querschnitt sehr stark gerissen, nahezu vollständig zerstört; Risse stark verzweigt; Rissbreite ~40-50µm	Risse entlang der Gesteinskörnung und durch Gesteinskörnung hindurch; Rissflanken und Poren teilweise mit AK-Gel belegt, teilweise vollständig gefüllt
B1 GW 20%F1	WL	2,21	0,5	Querschnitt stark gerissen; breite Risse oberflächennah, mittige Risse weniger breit; wenige intakte Bereiche; Rissbreite ~5-20µm	Risse entlang der Gesteinskörnung und durch Gesteinskörnung hindurch; einige Rissflanken und Poren mit AK-Gel belegt
B1 GW 30%F1	WL	0,61	0,5	feine Risse an die Oberfläche verlaufend; Mikrorisse	feine Risse entlang der Gesteinskörnung und durch Gesteinskörnung hindurch; kein AK-Gel erkennbar
B1 GW 30%F2	WL	0,27	0,5	sehr wenige Risse	nur in einer Pore AK-Gel
B1 20% MK	WL	0,23	0,5	sehr wenige, feine Risse an die Oberfläche verlaufend	kein AK-Gel in gesamtem Dünnschliff
B1 GW 30% KSM	WL	1,36	0,5	Querschnitt stark gerissen; breite Risse oberflächennah, mittige Risse weniger breit; wenige intakte Bereiche;	Breite Risse entlang von Gesteinskörnung und innerhalb von Gesteinskörnern; wenig AK-Gel in Poren und Rissen erkennbar

Fortsetzung Tabelle A.5-1: Zusammenfassung Mikroskopie an Betonen mit Grauwacke (GW), Diabas (Dia) und Kalkstein (KS); Lagerungsart: 60 °C über Wasser (60°C), Wechsellagerung mit 10 %iger NaCl-Lösung (WL)

Bezeichnung der Mischung	Lagerung	Dehnung 10 Zyklen [mm/m]	Grenzkriterium [mm/m]	Lichtmikroskopie	
				Matrix	Gestein (GK) / AKR-Gel
B3 GW	60°C	0,10	0,2	keine Risse zu finden; Matrix sehr homogen	kein AK-Gel
	WL	1,58	0,5	Querschnitt stark gerissen; wenige intakte Bereiche; Rissbreite ~10-40µm	Risse entlang der Gesteinskörnung und durch Gesteinskörnung hindurch; einige Rissflanken und Poren mit AK-Gel belegt
B3 GW 20%F2	WL	0,15	0,5	trotz geringer Dehnung starke Schädigung der Randbereiche; völlig ungeschädigter Bereich im Probeninneren	wenige Risse entlang der Gesteinskörnung; kaum AK-Gel in Poren (oberflächennah)
B1 Dia	WL	0,71	0,5	wenige Risse; Rissbreite ~10µm	Risse entlang der Gesteinskörnung und durch Gesteinskörnung hindurch; GK's wirken von Matrix abgelöst; einige wenige Poren mit feinem AK-Gelsaum
B1 KS	WL	0,31	0,5	Matrix intakt; Probe völlig ungeschädigt	keine Risse; kein AK-Gel

Tabelle A.5-2: Zusammenfassung Mikroskopie an Feinbetonen mit Borosilicatglas (Dur); Lagerungsart: 20 °C über Wasser (20°C), 20 °C in 20 %iger NaCl-Lösung (NaCl)

Bezeichnung der Mischung	Lagerung	Dehnung 1 Jahr [mm/m]	Lichtmikroskopie	
			Matrix	Gestein (GK) / AKR-Gel
D1 Dur	20°C	3,59	über den gesamten Querschnitt gerissen, aber deutlich weniger Schaden als bei NaCl-Lagerung	Risse eindeutig ausgehend von Gläsern; Gläser stark zerrissen; in einigen Poren AK-Gel, Rissflanken mit AK-Gel belegt
	NaCl	6,11	über den gesamten Querschnitt sehr stark gerissen; nahezu vollständig zerstört	Risse eindeutig ausgehend von Gläsern; Gläser stark zerrissen; nahezu alle Poren mit AK-Gelsäumen oder vollständig gefüllt; Risse mit AK-Gel gefüllt
D1 Dur 20%F1	NaCl	3,70	Risse vorhanden, aber selten; sehr schmale Rissbreiten	Risse eindeutig ausgehend von Gläsern; Gläser stark zerrissen; Risse mit AK-Gel gefüllt; Poren teilweise leer, teilweise gefüllt
D1 Dur 30%F1	NaCl	2,81	wenige Risse eher oberflächennah; im Inneren keine Risse	Gläser stark zerrissen; Poren teilweise leer, teilweise gefüllt (selten)
D1 Dur 30%F2	NaCl	2,71	Risse sehr selten vorhanden, oberflächennah; im Inneren keine Risse	Gläser stark zerrissen; Poren teilweise leer, teilweise gefüllt
D1 Dur 30%KSM	NaCl	5,61	über den gesamten Querschnitt gerissen; Rissbreiten ~5-10µm (im Inneren); ~30-60µm (oberflächennah)	Gläser stark zerrissen; in einigen wenigen Poren sehr viel AK-Gel; AK-Gel in Rissen
D3 Dur	NaCl	4,33	über den gesamten Querschnitt sehr stark gerissen; nahezu vollständig zerstört Rissbreiten ~20-30µm	Risse eindeutig ausgehend von Gläsern; Gläser stark zerrissen; Poren größtenteils mit AK-Gel gefüllt; AK-Gel in Rissen

A.6 Porengrößenverteilungen der Betone

Tabelle A.6-1: Gesamtporosität aus der Quecksilberdruckporosimetrie und berechneter Porenanteil (transportrelevante Porenradien) der Betone mit Grauwacke; Alter 91 d

Probe	Gesamt- porosität	r > 5 nm	r > 10 nm	r > 20 nm	r > 30 nm
	Vol.-%	Vol.-% von der jeweils gemessenen Gesamtporosität			
B1 GW	10,61	79,8	69,0	49,0	31,6
B1 GW 20% F1	9,01	66,5	36,2	24,0	19,9
B1 GW 30% F1	8,01	65,1	32,0	21,3	19,4
B1 GW 20% F2	10,86	62,0	36,6	25,1	22,0
B1 GW 30% F2	8,00	61,0	30,2	21,4	20,1
B1 GW 20% KSM	10,37	80,0	69,0	56,9	37,4
B1 GW 30% KSM	11,96	78,1	68,6	55,0	43,3
B1 GW 10% MK	10,66	57,4	33,6	23,6	21,3
B1 GW 20% MK	9,69	50,6	22,6	18,1	17,4
B2 GW	7,82	74,2	62,3	44,9	30,1
B2 GW 20% F1	8,28	70,0	55,1	32,1	20,7
B2 GW 20% F2	9,17	67,8	52,6	28,8	18,1
B3 GW	9,99	80,5	69,8	52,2	31,1
B3 GW 20% F1	9,77	74,3	60,9	41,6	21,8
B3 GW 20% F2	10,07	71,3	54,1	27,0	20,5

Tabelle A.6-2: Gesamtporosität aus der Quecksilberdruckporosimetrie und berechneter Porenanteil (transportrelevante Porenradien) der Betone mit Grauwacke; Alter 91 d

Probe	Gesamt- porosität	r > 5 nm	r > 10 nm	r > 20 nm	r > 30 nm
	Vol.-%	Vol.-% von der jeweils gemessenen Gesamtporosität			
B1 Dia	7,16	78,3	66,8	55,8	31,6
B2 Dia	8,17	73,1	59,1	41,0	29,6
B3 Dia	9,99	81,4	70,5	49,0	34,0
B1 KS	9,64	79,0	65,8	44,3	33,3

Tabelle A.6-3: Gesamtporosität aus der Quecksilberdruckporosimetrie und berechneter Porenanteil (transportrelevante Porenradien) der Feinbetone mit Borosilicatglas; Alter 91 d

Probe	Gesamtporosität	r > 5 nm	r > 10 nm	r > 20 nm	r > 30 nm
	Vol.-%	Vol.-% von der jeweils gemessenen Gesamtporosität			
D1 Dur	11,11	78,7	67,3	51,1	40,7
D1 Dur 115	12,92	76,5	61,0	43,4	32,1
D1 Dur 120	13,16	74,1	59,1	42,4	30,4
D1 Dur 125	13,91	73,8	60,0	40,1	26,3
D1 Dur 130	11,89	72,4	54,6	35,0	25,1
D1 Dur 215	12,43	73,9	60,2	36,7	28,4
D1 Dur 220	11,17	72,1	57,0	32,9	24,8
D1 Dur 225	12,50	70,0	53,4	28,0	20,4
D1 Dur 230	12,74	72,4	55,1	29,7	22,3
D1 Dur 320	12,37	78,4	65,1	45,7	33,8
D1 Dur 330	13,98	79,0	64,2	44,1	32,8
D3 Dur	12,96	80,6	67,8	43,1	33,3

A.7 XRD-Spektren

Abbildung 7-1: XRD-Spektren der Probe Z1 nach verschiedenen Lagerungszeiträumen und -bedingungen; Ett: Ettringit, Mhc: Hemicarbonat, Mc: Monocarbonat, FS: Friedel'sches Salz, P: Portlandit, C: Calcit, H: Halit, CS: C_2S+C_3S , Z: Zinkoxid (interner Standard)

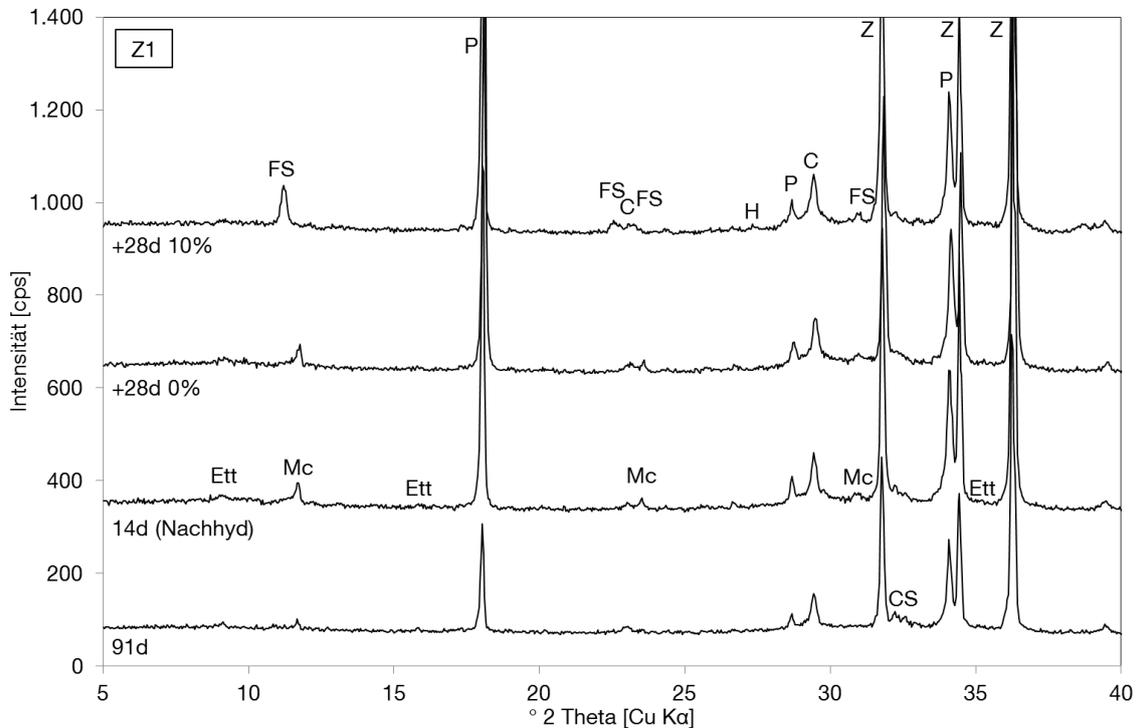


Abbildung 7-2: XRD-Spektren der Probe Z1 30% F1 nach verschiedenen Lagerungszeiträumen und -bedingungen; Ett: Ettringit, Mhc: Hemicarbonat, Mc: Monocarbonat, FS: Friedel'sches Salz, P: Portlandit, C: Calcit, H: Halit, CS: C_2S+C_3S , M: Mullit, Q: Quarz, Z: Zinkoxid (interner Standard)

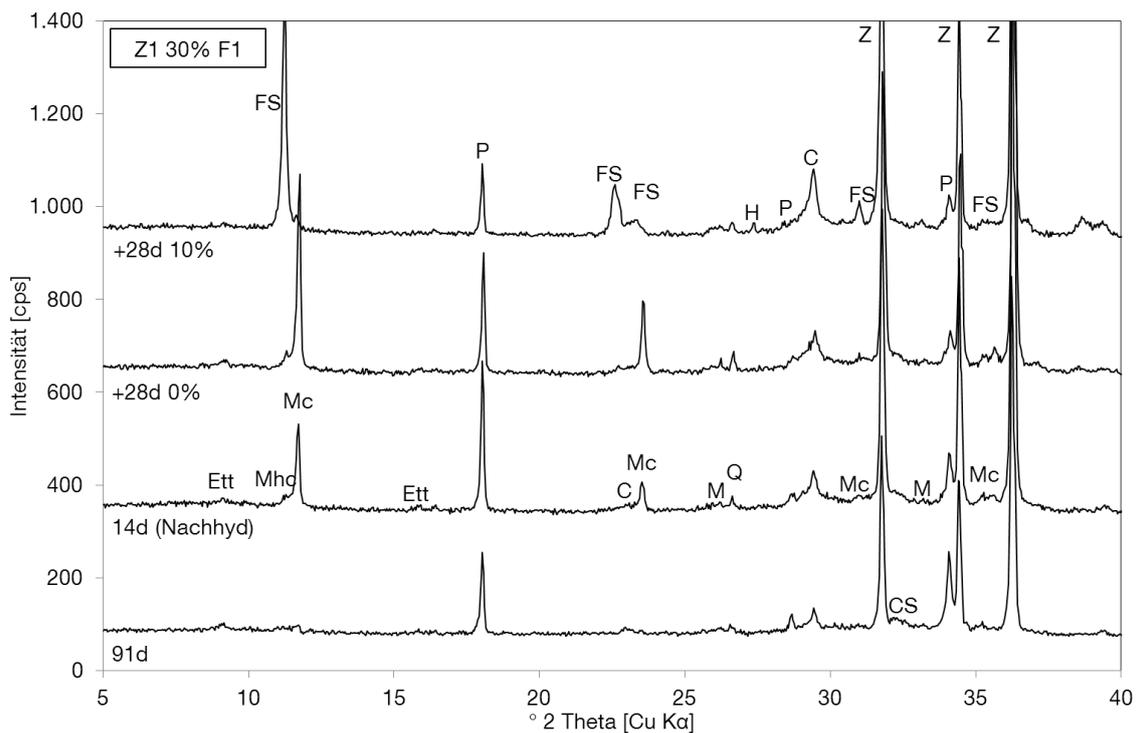


Abbildung 7-3: XRD-Spektren der Probe Z1 30% F2 nach verschiedenen Lagerungszeiträumen und -bedingungen; Ett: Ettringit, Mhc: Hemicarbonat, Mc: Monocarbonat, FS: Friedel'sches Salz, P: Portlandit, C: Calcit, H: Halit, CS: C_2S+C_3S , M: Mullit, Q: Quarz, Z: Zinkoxid (interner Standard)

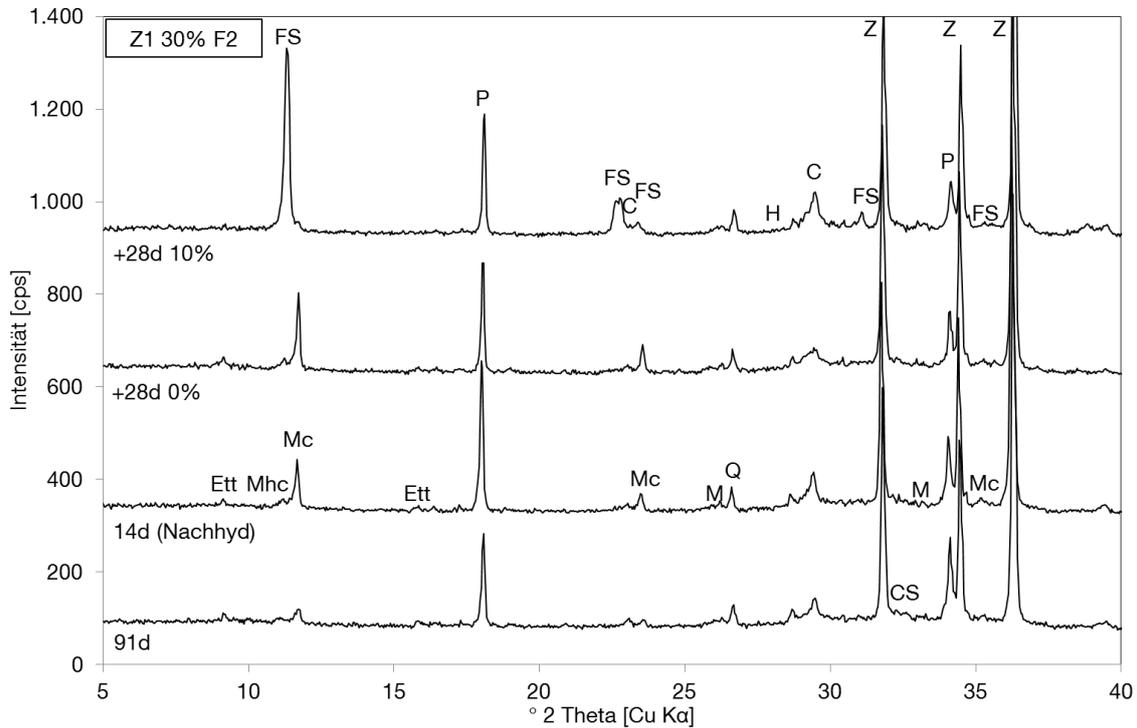


Abbildung 7-4: XRD-Spektren der Probe Z1 20% MK nach verschiedenen Lagerungszeiträumen und -bedingungen; Ett: Ettringit, Mhc: Hemicarbonat, Mc: Monocarbonat, FS: Friedel'sches Salz, P: Portlandit, C: Calcit, H: Halit, CS: C_2S+C_3S , Z: Zinkoxid (interner Standard)

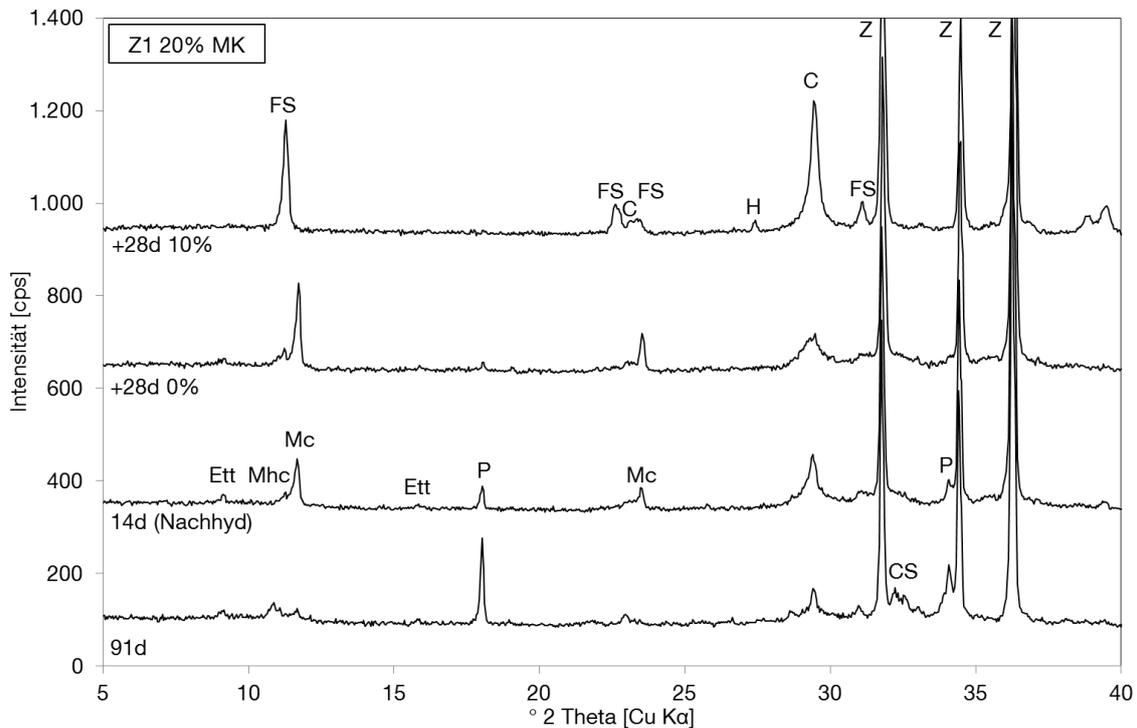
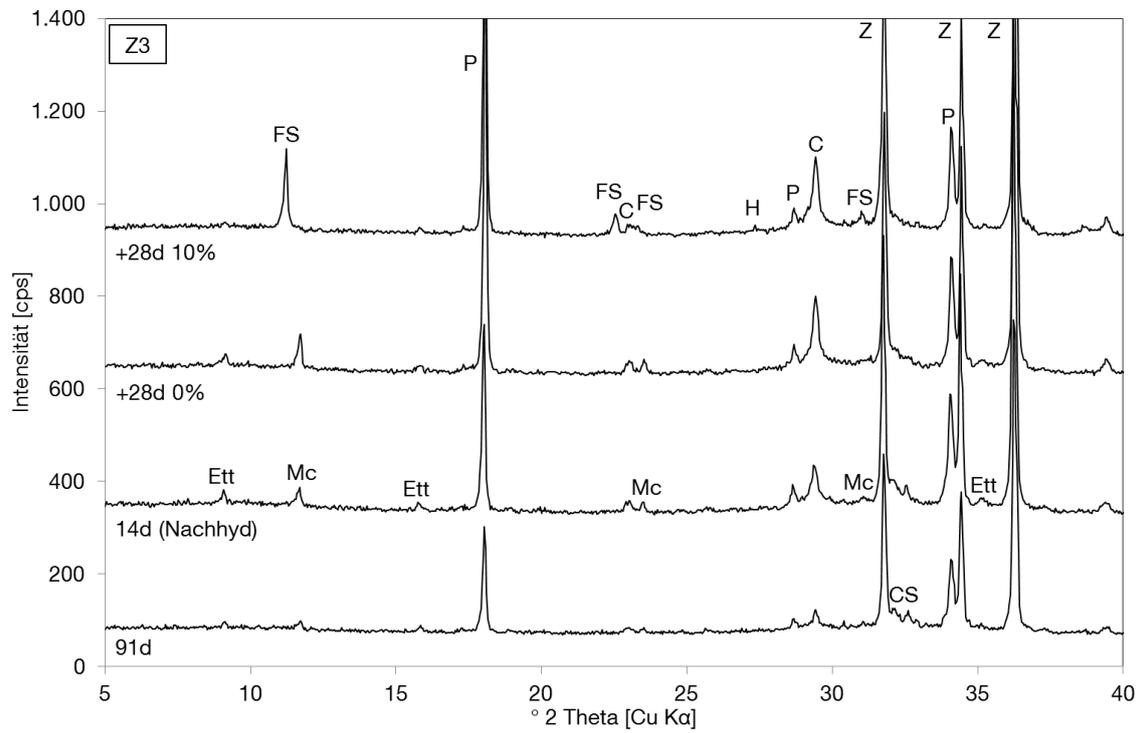


Abbildung 7-5: XRD-Spektren der Probe Z3 nach verschiedenen Lagerungszeiträumen und -bedingungen; Ett: Ettringit, Mhc: Hemicarbonat, Mc: Monocarbonat, FS: Friedel'sches Salz, P: Portlandit, C: Calcit, H: Halit, CS: C_2S+C_3S , Z: Zinkoxid (interner Standard)



A.8 ²⁹Si-NMR-UntersuchungenTabelle A.8-1: Messergebnisse der Probe Z1 mittels ²⁹Si-NMR

Probe	Lagerungszeit* [d]	NaCl-Konz. [%]	Q ⁰	Q ¹	Q ² (1Al)	Q ²	Q ⁴	Anteil C-S-H	Al/Si	Kettenlänge
Z1	14	0	7,6	40,0	20,9	31,5	--	92,3	0,11	5,1
	+28	0	5,6	44,5	20,5	29,4	--	94,3	0,11	4,7
	+28	10	5,1	48,8	13,8	32,4	--	95,0	0,07	4,2

* Pulverprobe in künstlicher Porenlösung

Tabelle A.8-2: Messergebnisse der Probe Z1 30% F1 mittels ²⁹Si-NMR

Probe	Lagerungszeit* [d]	NaCl-Konz. [%]	Q ⁰	Q ¹	Q ² (1Al)	Q ²	Q ⁴	Anteil C-S-H	Al/Si	Kettenlänge
Z1 30% F1	14	0	2,0	22,5	19,6	27,2	28,2	69,2	0,14	7,0
	+28	0	1,4	22,9	18,4	29,7	27,7	71,0	0,13	7,0
	+28	10	0,8	28,9	17,2	28,4	24,8	75,5	0,12	5,7

* Pulverprobe in künstlicher Porenlösung

Tabelle A.8-3: Messergebnisse der Probe Z1 30% F2 mittels ²⁹Si-NMR

Probe	Lagerungszeit* [d]	NaCl-Konz. [%]	Q ⁰	Q ¹	Q ² (1Al)	Q ²	Q ⁴	Anteil C-S-H	Al/Si	Kettenlänge
Z1 30% F2	14	0	5,0	32,8	12,6	29,2	20,4	74,6	0,08	4,9
	+28	0	3,6	40,0	11,5	27,4	17,6	78,8	0,07	4,2
	+28	10	2,3	39,1	12,2	28,6	17,8	79,9	0,08	4,4

* Pulverprobe in künstlicher Porenlösung

Tabelle A.8-4: Messergebnisse der Probe Z1 20% MK mittels ²⁹Si-NMR

Probe	Lagerungszeit* [d]	NaCl-Konz. [%]	Q ⁰	Q ¹	Q ² (1Al)	Q ²	Q ⁴	Anteil C-S-H	Al/Si	Kettenlänge
Z1 20% MK	14	0	3,6	32,2	21,3	29,3	13,6	82,8	0,13	5,8
	+28	0	1,8	32,1	24,5	34,0	7,6	90,6	0,14	6,4
	+28	10	2,9	36,0	27,1	30,4	3,7	93,5	0,15	5,9

* Pulverprobe in künstlicher Porenlösung

Tabelle A.8-5: Messergebnisse der Probe Z3 mittels ²⁹Si-NMR

Probe	Lagerungszeit* [d]	NaCl-Konz. [%]	Q ⁰	Q ¹	Q ² (1Al)	Q ²	Q ⁴	Anteil C-S-H	Al/Si	Kettenlänge
Z3	14	0	16,4	38,5	12,6	32,5	--	83,6	0,08	4,7
	+28	0	10,3	43,3	13,1	33,4	--	89,7	0,07	4,4
	+28	10	7,6	45,2	14,0	33,3	--	92,5	0,08	4,4

* Pulverprobe in künstlicher Porenlösung