

**Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahn-  
decken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung  
alkalihaltiger Enteisungsmittel**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde an der  
Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Colin Giebson

Gutachter: Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. habil. J. Stark (Weimar)  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Breitenbücher (Bochum)  
Dir. und Prof. Dr. rer. nat. B. Meng (Berlin)

Die öffentliche Disputation fand am 28. Oktober 2013 in Weimar statt.

**Als Druckversion erhältlich über:**

Bauhaus-Universität Weimar  
Fakultät Bauingenieurwesen  
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde  
Professur Werkstoffe des Bauens  
Coudraystraße 11  
D-99423 Weimar

**ISBN 978-3-00-044366-4**

$$\mathbf{S = k \cdot \log W}$$

Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)

*für meine Eltern*



## Abstract

The alkali-silica reaction (ASR) is a major cause for countless damages on concrete structures all over the world. Since STANTON discovered the reaction basics in 1940, numerous researchers put enormous efforts on revealing the mechanisms, developing test methods and investigation procedures as well as proposing measures to mitigate and prevent damages by ASR in concrete. A lot has been achieved but there are issues that require further investigations as the role of external alkalis on ASR in concrete pavements. Sodium chloride (NaCl) is the most commonly used deicer worldwide and many studies regarding its impact on ASR were done already. But there still is controversy if NaCl can trigger an ASR in concrete anyway and, if so, what the underlying mechanisms are. The unexpected increase of ASR-damages on highway concrete pavements in Germany since the late 1990s suggests a link to the application of NaCl-deicers during the winter months and was the initial motivation for this thesis. Furthermore, a new deicer generation based on alkali acetates ( $\text{CH}_3\text{COOK/Na}$ ) and alkali formates ( $\text{HCOOK/Na}$ ) was introduced in the 1990s especially for airfields. At the beginning of the work for this thesis, no studies about possible impacts of these deicers on ASR existed. But there was a severely ASR-damaged concrete runway of a German airport together with an increasing number of reports about ASR in airfield pavements that nominated these new airfield deicers to be included in the programme for this thesis.

**Chapter 1** provides a brief outline of ASR history that started back in the 1930s/40s in the USA and reached Germany in the 1960s. For a long time, the ASR in Germany was only associated with alkali-reactive aggregates containing opaline sandstone and flint from Northern Germany. But over the years, more damages appeared and it was found that other, slowly reacting rock types, e.g. greywacke, were affected as well. The situation got worse in the late 1990s. More and more highway concrete pavements showed ASR-damages after they had been in service for about 10 years and despite they were built by following the latest ASR regulations. Since other structures with the same aggregates were not necessarily affected, it was obvious that ancillary conditions such as the application of deicers had exacerbated the ASR in the pavement concretes. Hence, the primary objectives of this thesis were to elucidate whether the deicer components NaCl,  $\text{CH}_3\text{COOK/Na}$  and  $\text{HCOOK/Na}$  can trigger an ASR in pavement concrete and, if so, what the reaction mechanisms are.

**Chapter 2** provides the basic requirements, parameters and chemical mechanisms of ASR with a special focus on the solubility characteristics of silica at high pH as well as on the properties of the ASR reaction products. Furthermore, a comprehensive literature review about the influence of external alkalis on ASR was done. First studies about the influence of NaCl on ASR were already carried out in the 1970s. Despite some contrary findings, most authors concluded that NaCl is clearly able to trigger ASR in concrete with alkali-reactive aggregates and the reaction mechanism was often linked to the formation of chloroaluminates, particularly FRIEDEL's salt. In the late 1990s, the severely ASR-damaged runway of a German airport suggests that the new deicer based on  $\text{CH}_3\text{COOK}$  introduced some years ago played a decisive role. Since 2001, reports about an increasing number of ASR-affected concrete airfield pavements supported this view and very first studies were launched in the USA and in Germany. The latter are an essential part of this thesis. Chapter 2 also includes an overview of ASR diagnosis as well as mitigation and prevention measures, followed by a description of the used ASR test methods. These comprise petrography, different mortar-bar tests, the German fog chamber test, outdoor exposure testing and particularly the ASR per-

formance test developed at the Finger-Institute, the so called cyclic climate storage. The cyclic climate storage is used mainly to test specific concrete mixtures regarding their ASR potential under exposure of alkali-containing deicer solutions. Last but not least, the final section of chapter 2 provides the principles for the thermodynamic modelling of equilibrium reactions in nonideal solutions. The calculation of species distributions and saturation indices turned out to be very helpful in understanding the reactions mechanisms.

**Chapter 3** presents the investigations into the general effects of different alkali-containing deicers on ASR in concrete. They were started in 2004 and funded by the BMWi (Federal Ministry of Economics and Technology) and the AiF e.V. (German Federation of Industrial Research Associations) respectively. In total, 12 concrete mixtures with coarse aggregates from 4 deposits of different alkali-reactivity and 4 different cements were used. The coarse aggregates from two of the deposits, crushed gravels from South-West Germany and gravels from Middle Germany with slowly reacting constituents, have been known to cause deleterious ASR in pavement concretes in the field. For comparison, a highly alkali-reactive gravel from Northern Germany with opaline sandstone and flint as well as a non-reactive diabase from Southern Germany were used. All the mixtures contained the same quartz sand from South-West Germany as the fine aggregate. Besides the high-alkali Portland cement (CEM I) usually used for the German fog chamber test, two more Portland cements with a medium- and a low-alkali content as well as a Portland composite cement with ground granulated blast furnace slag (CEM II/B-S) were used. All the mixtures were tested with the German fog chamber test, the cyclic climate storage and the outdoor exposure test. During the tests, the prisms were exposed to water as the control, to a NaCl-, CH<sub>3</sub>COOK- and for one mixture also to a CH<sub>3</sub>COONa-solution respectively. After the tests, thin sections were prepared and studied, concrete powder samples taken from different depths of the prisms were analysed and the porosity of the paste was determined from concrete mixtures of interest.

The most important finding was that alkali-containing deicers are highly able to trigger and accelerate ASR in concrete with alkali-reactive aggregates. The alkali acetates and, as was shown later on, especially the alkali formates are much more aggressive than NaCl. The cement alkali content takes a back seat position here, because even the low-alkali cement could only delay but not prevent a deleterious ASR. Much more effective was creating a dense microstructure by using the Portland composite cement with ground granulated blast furnace slag. In this case, the ingress of the deicer solutions was slowed down effectively what consequently prevented or at least delayed the ASR considerably. While the German fog chamber test was completely unable to evaluate the impact of the deicers correctly with respect to the field experience, the cyclic climate storage gave highly individual, selective and, most important, field corresponding results for the mixtures tested. Therefore it was concluded that the cyclic climate storage is an appropriate ASR performance test method for highway and airfield pavement concretes.

**Chapter 4** presents the investigations into the mechanisms exacerbating the ASR in concrete exposed to deicers based on alkali acetates and formates. They started in 2006 in addition to the study presented in chapter 3. The experimental programme includes ASR performance tests and solubility experiments in combination with thermodynamic modelling. For the ASR performance tests, 3 concrete mixtures representative of airfield concrete were tested with the cyclic climate storage. All mixtures contained the same alkali-reactive coarse aggregates from a greywacke quarry in West Germany and non-reactive quartz sand from Middle Germany. For the mixtures, 3 Portland cements (CEM I) with a high-, medium- and low-alkali content respectively were used. During the cyclic climate storage, the prisms were exposed to

water as the control and to a commercial  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -based deicer solution respectively. Afterwards, thin sections were prepared and studied from all 3 mixtures and both, from prisms exposed to water and deicer solution. Also, an accompanying ESEM/EDS analysis was done. For the solubility experiments, lab-grade  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{HCOOK}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were used. The acetate and formate compounds were mixed in different concentrations into saturated solutions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  respectively. Also, cement paste samples were made from two Portland cements (CEM I) with a low- and high-alkali content respectively. The samples were vacuum-immersed in water as the control as well as in two commercial deicer solutions based on  $\text{CH}_3\text{COOK}$  and  $\text{HCOOK}$  respectively. All the resulting solutions were analysed by ICP-OES and the pH was measured, selected solid residues were analysed by XRD, FT-IR and ESEM/EDS. In addition, speciation calculations were done by using PHREEQC to characterize the solutions chemically in detail.

The results indicate that the solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , i.e. portlandite, is increased in the presence of alkali acetates and formates due to the formation of Ca-acetate and Ca-formate complexes respectively. Thermodynamically driven, this results in an additional release of  $\text{OH}^-$  ions from solid portlandite and consequently in an increase of the pH. Hence, the attack on silica in alkali-reactive aggregates is intensified and together with the excess supply of alkalis an ASR is highly accelerated. Due to this mechanism, additional  $\text{OH}^-$  ions are released just as well in concrete with low-alkali cement under exposure of such deicers since portlandite is a major constituent here too. It takes some more time until a critical pH and alkali concentration is reached, hence the ASR is delayed but not prevented permanently. This corresponds to the results of the cyclic climate storage, showing that an ASR in concrete with a low-alkali cement, alkali-reactive aggregates and exposed to an airfield deicer just occurred later than in the same concrete but with a medium- or high-alkali cement respectively. There was also evidence for an interaction of other cement paste constituents, i.e. ettringite, with the alkali acetates and formates. Whether such interactions could also affect the durability of concrete remains unclear so far and requires further investigations.

**Chapter 5** presents the investigations into the mechanisms exacerbating the ASR in concrete exposed to deicers based on NaCl. They started in 2009 and were funded by the DFG (German Research Foundation). Unlike for alkali acetates and formates, there was a great many of literature about the influence of NaCl on ASR. Thus, the experimental programme was set up to follow both, existing theories and new approaches based on the results in chapter 4. The system of concrete was split into separate model sub-systems as the cement paste, C-S-H-phases, portlandite, ettringite as well as quartz and amorphous silica. While using lab-grade  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ettringite and amorphous silica, the cement paste samples were made from 2 Portland cements (CEM I) with a low- and high-alkali content respectively. The C-S-H-phases were obtained by hydration of lab-made  $\text{C}_3\text{S}$  and the quartz came from an alkali-reactive gravel. The samples of the cement pastes, C-S-H-phases,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and ettringite were stored in NaCl-solutions of different concentration. The quartz and amorphous silica samples were stored in KOH-solutions with a pH of 13.9 and different concentrations of NaCl. If reasonable, all the model systems were prepared with and without solid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in excess. The resulting solutions were analysed by ICP-OES and the pH was measured, selected solid residues were analysed by XRD, ESEM/EDS and NanoSEM/EDS. Subsequently, saturation indices for several compounds were calculated by using PHREEQC to evaluate their thermodynamic likelihood of formation.

It was evident that a formation of ASR-gel with sodium coming from NaCl can occur without a preceding formation of FRIEDEL's salt. Hence, the formation of FRIEDEL's salt in concrete exposed to NaCl-solution is rather an accompanying than a required reaction for an ASR. If the pH and the Na-concentration are sufficiently high, ASR-gel will form since it is a stable phase in terms of thermodynamics. The fate of the  $\text{Cl}^-$  ions is to enter C-S-H-phases or even ASR-gel, to remain in the pore solution or to form chloroaluminates like FRIEDEL's salt. However, there is not an increase of the pH what is the decisive reason for the less severe impact of NaCl compared to the alkali acetates and formates. Thus, in concrete with alkali-reactive aggregates and exposed to NaCl-solution, it is the cement-based pH that controls the dissolution of silica and consequently the speed of the ASR. It is the vital role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to resupply  $\text{OH}^-$  ions consumed by the dissolution of silica but also to provide  $\text{Ca}^{2+}$  ions to form ASR-gel. In concrete with low-alkali Portland cement (CEM I), i.e. with a lower but still sufficiently high pH (> 13) to attack silica, it takes longer to dissolve silica. But due to the resupply of  $\text{OH}^-$  ions and the external supply of  $\text{Na}^+$  ions, the ASR is only delayed but not prevented permanently. Furthermore, there are clear indications that NaCl is able to influence the dissolution behaviour of silica. This finding, however, could not be pursued further within the scope of this thesis but is highly supported by other studies and should be considered more closely in future investigations.

**Chapter 6** provides a compilation of results from a study carried out in 2006-08 to verify the laboratory/field correlation of the cyclic climate storage and from three typical field-related investigations the Finger-Institute was assigned with between 2006 and 2010.

The laboratory/field correlation for the cyclic climate storage was done by testing two reproduced highway pavement concrete mixtures that showed ASR-distress in the field after 8 and 12 years in service respectively. All the aggregates and cements used for the performance tests were carefully selected to represent the materials from the original sources as accurately as possible. After all, both concrete mixtures failed the cyclic climate storage under exposure of NaCl-solution after 24 weeks of testing at the latest what corresponds very well to the field performance of these mixtures. Contrary, results from petrography, mortar-bar tests as well as German fog chamber tests were in parts ambiguous and inconsistent with the field experience. Thereby, it could be verified by a backwards performance testing that the cyclic climate storage is able to assess the ASR potential of highway pavement concrete mixtures correctly compared to their known field performance.

The first case of the field-related investigations is about two pavement concrete mixtures that were intended to be used for building a new highway section. The only difference between the two mixtures with coarse granodiorite aggregates was the type of the cement, a Portland cement (CEM I) and a Portland composite cement with ground granulated blast furnace slag (CEM II/B-S). It was preferred to use the CEM I, because of the disadvantages in the field regarding curing and joint cutting by using the CEM II/B-S. The granodiorite aggregates were assessed as potentially alkali-reactive based on petrography but as non-reactive based on the mortar-bar test. At last, both concrete mixtures were tested with the cyclic climate storage under exposure of NaCl-solution. While the mixture with the CEM I clearly failed the test, the one with the CEM II/B-S passed it.

The second case of the field-related investigations is about two pavement concrete mixtures that were intended to be used for building the airfield of an international airport. This time, the difference between the two mixtures was the kind of the coarse aggregates, coming from a granodiorite and andesite quarry respectively. Petrography, mortar-bar tests and the German fog chamber test ended up with different, in parts highly inconsistent results regarding



the alkali-reactivity of the aggregates. Finally, the field representative concrete mixture with the granodiorite aggregates clearly failed the cyclic climate storage under exposure of the specific airfield deicers while the mixture with the andesite aggregates passed it and was finally chosen for building the airfield pavements.

The third case of the field-related investigations is about a concrete mixture for pipes, intended to be used for the drainage system of an airport. The pipes collect the run-off rain and melting water containing airfield deicers during the winter months. The highly alkali-reactive aggregates came from a local gravel pit near the precast plant. For economic reasons, using other aggregates was not an option but using a blast furnace cement (CEM III/A) was. The concrete mixture was finally tested with the cyclic climate storage under exposure of the specific airfield deicers. This time, the cyclic climate storage was modified by excluding the freeze-thaw cycles. This modification took into account that pipes are laid under ground and are consequently not subjected to freeze-thaw cycles. In the result, the concrete mixture passed the cyclic climate storage with flying colours, i.e. there was no need for using alternative aggregates.

The compilation in chapter 6 supports the findings from the previous chapters and highlights special aspects of ASR testing for concrete exposed to alkali-containing deicers. Since 2004, more than 280 concrete mixtures comprised mainly of field representative concrete with different types of cement and mostly slow/late type alkali-reactive aggregates have been tested with the cyclic climate storage. The lessons learned are that an ASR can be clearly triggered and accelerated considerably in concrete exposed to alkali-containing deicers. For such concrete, the alkali-reactivity of some aggregates is assessed incorrectly by mortar-bar tests and the German fog chamber test as well. Petrography provides powerful extra information about the aggregates but is often not selective enough for a conclusive assessment. By using supplementary cementing materials (SCM's) or blended cements respectively, the risk of an ASR can be lowered significantly even under exposure of deicers. However, there are often uncertainties in selecting type and replacement level of the SCM to prevent a deleterious ASR reliably in a specific concrete mixture. To overcome these shortcomings, the cyclic climate storage is an option to test specific concrete mixtures, i.e. job mixtures, under extensively realistic conditions, allowing to consider as much of the individual material interactions as possible and predicting a service life of 20-30 years for pavements.

**Chapter 7**, finally, summarizes the most important findings derived from the chapters 3-6, briefly condensed as follows:

- In concrete with alkali-reactive aggregates, ASR can be triggered and highly accelerated under exposure of alkali-containing deicer solutions.
- The deicers investigated in this thesis differ considerably in the intensity of their impact on ASR in concrete. In the order sodium chloride → alkali acetates → alkali formates, ASR is considerably accelerated.
- The mechanism severely exacerbating the ASR in case of the alkali acetates and formates is not solely based on the excess supply of alkalis. In the concrete pore solution, acetate and formate ions form stable Ca-acetate and Ca-formate complexes, allowing portlandite to dissolve and releasing additional OH<sup>-</sup> ions. Consequently, the pH in the pore solution increases and the attack on silica is intensified. In combination with the excessively supplied alkalis, the formation of ASR-gel becomes more likely.

- Contrary to the alkali acetates and formates, in case of NaCl there is not an increase of the pH what is the decisive reason for the less severe impact of NaCl on ASR. The mechanism is mainly attributed to the excess supply of Na<sup>+</sup> ions. The attack on silica is controlled by the cement-based pH, obviously supported by a more direct impact of NaCl on the dissolution of silica. If the pH and the Na-concentration are sufficiently high, ASR-gel will be formed without a preceding binding of the Cl<sup>-</sup> ions. Hence, the formation of FRIEDEL's salt is rather an accompanying than a required reaction for an ASR in concrete exposed to NaCl-solution.
- For concrete exposed to alkali-containing deicers, especially to alkali acetates and formates, using a low-alkali Portland cement (CEM I) is not a reliable option to prevent a deleterious ASR in combination with alkali-reactive aggregates. By that, ASR is only delayed but not prevented permanently. How long the delay will work depends on the alkali-content of the cement too, but primarily on the alkali-reactivity of the aggregates and the type of the deicer.
- All measures that result in a denser concrete microstructure and hence hinder the ingress of deicer solutions are able to lower the risk of an ASR. By using a Portland composite cement with already 30-35 % ground granulated blast furnace slag, the risk of a deleterious ASR could be reduced considerably unless not always prevented completely.
- Both mortar-bar tests as well as the fog chamber test included in the German Alkali-Guideline from 2007 are unable by design to consider the mechanisms by that deicers can trigger and highly accelerate ASR in concrete. This could result in misinterpretations when assessing the alkali-reactivity of aggregates for use in pavement concrete.
- The cyclic climate storage as ASR performance test proved to be able in assessing the ASR potential of highway pavement concrete mixtures correctly compared to their field performance. The advantages of the cyclic climate storage are to test project specific concrete compositions, i.e. job mixtures, under extensively realistic conditions, including the application of deicers. Within 36 weeks, it is possible to predict the ASR potential of the mixtures for a service life of 20-30 years reliably.
- For pavement concrete mixtures a separate testing procedure is advised since some aggregates, not necessarily showing ASR in other structures, can cause deleterious ASR in pavement concrete. In addition to petrography and mortar-bar tests for screening, an ASR performance test as the cyclic climate storage should follow to test the mixture under exposure of the specific deicer solution. This combination overcomes the shortcomings of the regular tests and provides a proper blend of speed and reliability.

Ultimately, it is to conclude that the increased number of ASR-damages on concrete pavements in the past years is clearly linked to the application of alkali-containing deicers during snow and ice control operations. Since the use of the deicers can no be abandoned and to further benefit from the advantages of concrete pavements, it is crucial to use concrete mixtures that are sufficiently durable against ASR under exposure of deicers. For both a better understanding of the deicer-induced mechanisms and assistance in selecting durable concrete mixtures for pavements more reliably, this thesis shall render a contribution.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>16</b>
2.1	ALKALI-KIESELSÄURE-REAKTION (AKR) .....	16
2.1.1	Voraussetzungen und Einflussfaktoren .....	16
2.1.2	SiO <sub>2</sub> -Löseprozess in alkalischer Umgebung.....	20
2.1.3	Reaktions- und Schädigungsmechanismus .....	22
2.1.4	Zusammensetzung, Struktur und Quellverhalten von AKR-Gelen.....	28
2.1.5	Einflüsse aus einer äußeren Alkalizufuhr.....	34
2.1.6	Merkmale, Verlauf und Diagnose einer AKR-Schädigung.....	42
2.1.7	Vorbeugende Maßnahmen .....	47
2.2	AKR-PRÜF- UND UNTERSUCHUNGSVERFAHREN .....	50
2.2.1	Petrographische und mineralogische Untersuchungen.....	52
2.2.2	Schnellprüfverfahren (Referenzverfahren) nach Alkali-Richtlinie.....	53
2.2.3	Mörtelschnelltest (Alternativverfahren) nach Alkali-Richtlinie .....	54
2.2.4	Modifizierter Mörtelschnelltest nach Empfehlung der FAA .....	56
2.2.5	Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C.....	57
2.2.6	AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechselagerung.....	58
2.2.7	Freilandlagerung .....	61
2.3	THERMODYNAMISCHE MODELLIERUNG.....	62
2.3.1	Hintergrund.....	62
2.3.2	Grundlagen der thermodynamischen Modellierung.....	62
2.3.3	Speciesverteilung in wässrigen Lösungen.....	67
2.3.4	Sättigungsindex.....	69
<b>3</b>	<b>EINFLUSS VON ENTEISUNGSMITTELN AUF DIE AKR .....</b>	<b>72</b>
3.1	HINTERGRUND .....	72
3.2	AUSGANGSSTOFFE UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN .....	72
3.2.1	Gesteinskörnungen .....	72
3.2.2	Zemente und Luftporenbildner.....	73
3.2.3	Betonzusammensetzungen.....	74
3.2.4	Enteisungsmittel.....	74
3.2.5	Realisierung der äußeren Alkalizufuhr .....	77
3.2.6	Lichtmikroskopische Untersuchungen am Dünnschliff.....	80
3.2.7	Chemische Analyse von Betonpulverproben .....	80
3.2.8	Porosität und Porengrößenverteilung.....	80

3.3	ERGEBNISSE .....	80
3.3.1	<i>Petrographische Charakterisierung der Gesteinskörnungen</i> .....	80
3.3.2	<i>Prüfung der Gesteinskörnungen mit dem Mörtelschnelltest</i> .....	82
3.3.3	<i>Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C</i> .....	84
3.3.4	<i>FIB-Klimawechselagerung</i> .....	91
3.3.5	<i>Freilandlagerung</i> .....	102
3.4	DISKUSSION.....	103
3.5	ZUSAMMENFASSUNG .....	107
<b>4</b>	<b>EINFLUSS VON ALKALIACETATEN UND -FORMIATEN AUF DIE AKR</b> .....	<b>109</b>
4.1	HINTERGRUND .....	109
4.2	AUSGANGSSTOFFE UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN .....	109
4.2.1	<i>AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechselagerung</i> .....	109
4.2.2	<i>Löseversuche</i> .....	112
4.2.3	<i>Untersuchungen an Zementsteinproben</i> .....	112
4.2.4	<i>Auspressen der Porenlösung aus Zementsteinproben</i> .....	113
4.2.5	<i>Optische Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)</i> .....	113
4.2.6	<i>Röntgendiffraktometrie (XRD)</i> .....	113
4.2.7	<i>Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)</i> .....	114
4.2.8	<i>Atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (ESEM/EDS)</i> .....	114
4.2.9	<i>Thermodynamische Modellierung</i> .....	114
4.3	ERGEBNISSE .....	115
4.3.1	<i>AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechselagerung</i> .....	115
4.3.2	<i>Löseversuche</i> .....	116
4.3.3	<i>Untersuchungen an Zementsteinproben</i> .....	118
4.4	DISKUSSION.....	120
4.5	ZUSAMMENFASSUNG .....	126
<b>5</b>	<b>EINFLUSS VON NATRIUMCHLORID AUF DIE AKR</b> .....	<b>127</b>
5.1	HINTERGRUND .....	127
5.2	AUSGANGSSTOFFE UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN .....	127
5.2.1	<i>Löseversuche an Betoneinzelsystemen</i> .....	127
5.2.2	<i>Ionenchromatographie (IC)</i> .....	129
5.2.3	<i>Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (NanoSEM/EDS)</i> .....	129
5.2.4	<i>Thermodynamische Modellierung</i> .....	129
5.3	ERGEBNISSE .....	132
5.3.1	<i>Löseversuche für die Einzelsysteme „Zementstein“</i> .....	132
5.3.2	<i>Löseversuche für die Gesamtsysteme „Zementstein“</i> .....	137

5.3.3	<i>Löseversuche für die Einzelsysteme „Gesteinskörnung“</i>	141
5.4	DISKUSSION	152
5.5	ZUSAMMENFASSUNG	155
<b>6</b>	<b>AUSGEWÄHLTE PRAXISBEISPIELE</b>	<b>156</b>
6.1	HINTERGRUND	156
6.2	VERGLEICH VON LABOR- UND PRAXISERFAHRUNGEN	156
6.2.1	<i>Ergebnisse und Diskussion BAB A9</i>	157
6.2.2	<i>Ergebnisse und Diskussion BAB A10</i>	161
6.2.3	<i>Schlussfolgerungen</i>	164
6.3	BETONE FÜR DIE FAHRBAHNDECKE EINES AUTOBAHNABSCHNITTES	166
6.3.1	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	167
6.3.2	<i>Schlussfolgerungen</i>	170
6.4	BETONE FÜR DIE FLUGBETRIEBSFLÄCHEN EINES FLUGHAFENS	171
6.4.1	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	172
6.4.2	<i>Schlussfolgerungen</i>	177
6.5	SPEZIELLE BETONE UNTER ÄUßERER ALKALIZUFUHR	178
6.5.1	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	179
6.5.2	<i>Schlussfolgerungen</i>	182
6.6	ZUSAMMENFASSUNG	182
<b>7</b>	<b>FAZIT</b>	<b>183</b>
	<b>DANKSAGUNG UND ANERKENNUNG</b>	<b>187</b>
	<b>QUELLENVERZEICHNIS</b>	<b>188</b>

**Ehrenwörtliche Erklärung**

# 1 Einleitung

Von einer Reaktion zwischen bestimmten gesteinsbildenden Mineralen und Alkalien berichtete der Geologe STEPHENSON bereits im Jahr 1916 [1, 2]. Er stellte fest, dass es bei der Lagerung von Feldspäten in einer Natriumcarbonatlösung unter hohen Temperaturen und Drücken zur Bildung eines gelartigen Reaktionsproduktes gekommen war, dass aus Siliciumdioxid und Wasser bestand. Einen ersten Zusammenhang zwischen Reaktionen von Gesteinskörnungen im Beton und einer davon ausgehenden Gefahr für mögliche Schäden an Betonbauwerken erkannten 1923 PEARSON und LOUGHLIN, die eine Umwandlung von Feldspäten in einem magmatischen Gestein feststellten [3, 4]. Die Ursache bereits 10 Jahre nach dem Bau aufgetretener Risse an einem 1912 fertig gestellten Wasserkraftwerk aus Beton (Buck Dam, Virginia), führte 1935 erstmals HOLDEN anhand petrographischer Untersuchungen auf eine Reaktion bestimmter Gesteinskörnungen mit dem Zement zurück [5, 6]. Dass schließlich eine chemische Reaktion zwischen dem Siliciumdioxid in Gesteinskörnungen und den Alkalien aus dem Zement die Ursache für eine unter Volumenzunahme ablaufende Gelbildung und die Folge von Rissen und Dehnungen an einer Reihe von Betonbauwerken in Kalifornien war, erkannte 1940 erstmals STANTON [7]. Dieser Reaktionsmechanismus ist seit dem als Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) bekannt und erwies sich in den folgenden Jahrzehnten weltweit als Ursache für unzählige Schäden an Betonbauwerken. Bis zum heutigen Tag ist die AKR eines der mit Abstand größten Probleme für die Dauerhaftigkeit von Beton.

In Deutschland war erstmals die 1964 gebaute Lachwehrbrücke in Lübeck von einer AKR betroffen. Die Brücke musste bereits ein Jahr später infolge einer erheblichen Durchbiegung des Überbaus für den Verkehr gesperrt werden und wurde 1968 schließlich durch einen Neubau ersetzt. Bis zu diesem Schadensfall war man davon ausgegangen, dass in Deutschland aufgrund der geologischen Situation eine AKR nicht auftreten könne. Ganz ähnlich war die Situation auch in vielen anderen Ländern, wie beispielsweise in Dänemark (erste diagnostizierte AKR-Schadensfälle in den 1950er Jahren), England (erster diagnostizierter AKR-Schadensfall 1971), Norwegen (erster diagnostizierter AKR-Schadensfall 1977, Anerkennung der AKR als Schadensursache aber erst seit den frühen 1990er Jahren), Australien (erste diagnostizierte AKR-Schadensfälle in den 1980er Jahren), Niederlande (erster diagnostizierter AKR-Schadensfall 1988), Schweiz (erster publizierter AKR-Schadensfall 1995) sowie Finnland (erste Publikationen über AKR-Schadensfälle 2012), so dass jeweils frühere AKR-Schäden oftmals anderen Schadensursachen zugeschrieben wurden [8, 9, 10, 11, 12].

Trotz einer Vielzahl vorliegender Normen, Richtlinien, Maßnahmen und Prüfverfahren, lässt sich eine betonschädigende AKR bis heute nicht in jedem Fall sicher vermeiden. Die Gründe dafür sind vielfältig und reichen von grundlagenwissenschaftlichen Schwierigkeiten bis hin zu rein wirtschaftlichen Interessen. So sah man in Deutschland lange Zeit ausschließlich für Gesteinskörnungen aus dem Norddeutschen Raum mit Opalsandstein, Kieselkreide und Flint Handlungsbedarf, bei deren Einsatz sich bereits nach wenigen Jahren Schäden zeigten, so wie im Fall der Lachwehrbrücke. Dies spiegelte sich deutlich in den Prüfverfahren und vorbeugenden Maßnahmen der erstmals 1974 veröffentlichten Alkali-Richtlinie des DAfStb wider, die ausschließlich auf Gesteinskörnungen mit solch schnell reagierenden Bestandteilen ausgerichtet war [13]. Mitte der 1980er Jahre wurde bekannt, dass es an Bauwerken mit Gesteinskörnungen aus präkambrischer Grauwacke aus der Lausitz erst vergleichsweise spät, nach 10-15 Jahren, zu AKR-Schäden gekommen war. In der Folge wurde die Alkali-Richtlinie 1997 um den Teil 3 erweitert, der mit einem neuen Prüfverfahren, dem Betonversuch mit

Nebelkammerlagerung bei 40 °C, sowohl für Gesteinskörnungen aus präkambrischer Grauwacke als auch für Gesteinskörnungen aus anderen alkaliempfindlichen Gesteinen konzipiert war. Die Anwendung des Teils 3 auf Gesteinskörnungen aus „anderen alkaliempfindlichen Gesteinen“ war aber daran gebunden, dass es mit den betreffenden Gesteinskörnungen unter baupraktischen Bedingungen bereits zu AKR-Schäden gekommen sein musste, eine vorsorgliche Prüfung wurde ausdrücklich ausgeschlossen. Eine vorsorgliche Prüfung von Gesteinskörnungen hätte die Anzahl der AKR-Schäden in der Folgezeit aber zweifelsohne zumindest reduzieren können. Die Beschränkung der Prüfung auf nur bestimmte Gesteinsarten ist heute nicht länger haltbar. Alle für einen Einsatz im Beton vorgesehenen Gesteinskörnungen sollten im Vorfeld auf ihre Alkaliaktivität hin geprüft werden. Dabei sind Gesteinskörnungen mit schnell reagierenden Bestandteilen wie Opalsandstein, Kieselkreide und Flint lediglich als ein Spezialfall anzusehen. Der überwiegende Teil der alkalireaktiven Gesteinskörnungen enthält vor allem langsam und spät (slow/late) reagierende Bestandteile.

Mit Gesteinskörnungen außerhalb des Anwendungsbereichs der Alkali-Richtlinie traten in Deutschland ab 1997 besonders an Fahrbahndecken aus Beton verstärkt AKR-Schäden auf. In zuerst betroffenen Autobahnabschnitten wurden Bestandteile der dort eingesetzten Kies-Edelsplitte vom Oberrhein als AKR-verursachend erkannt [14]. Daraufhin wurde 1999 eine vorläufige Empfehlung zum Umgang mit diesen Gesteinskörnungen herausgegeben [15]. Doch das Problem blieb nicht auf die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein beschränkt. In der Folgezeit zeigten sich nach einer Nutzungsdauer von meist 8-12 Jahren und damit lange vor Ablauf der vorgesehenen Nutzungsdauer von 30 Jahren immer mehr AKR-Schäden an Fahrbahndecken aus Beton infolge oder unter Mitwirkung einer AKR. In Mitteldeutschland Anfang der 1990er Jahre gebaute und von einer AKR-betroffene Autobahnabschnitte enthielten als AKR-verursachende Gesteinskörnungen u.a. Kiese mit Grauwacke, Quarzit und Kieselschiefer sowie Splitte aus Rhyolith, Granit und Granodiorit. Seit 2005 wird mit der Einführung des ARS 15/2005 bzw. des ARS 12/2006 des BMVBS speziell für den Neubau von Fahrbahndecken eine gutachterliche Beurteilung der jeweils vorgesehenen Betonzusammensetzungen gefordert, wobei allerdings auch hierfür grundsätzlich nur bestimmte Gesteinskörnungen berücksichtigt werden müssen [16]. Eine Aufnahme weiterer Gesteinskörnungen in die unterdessen fünfte überarbeitete Fassung der Alkali-Richtlinie von 2007 war mit deren Prinzipien aber nicht vereinbar, so dass speziell die für Fahrbahndeckenbetone erforderlichen Maßnahmen zur AKR-Vermeidung mit der ersten Berichtigung zur Alkali-Richtlinie von 2010 ausschließlich über die TL Beton-StB 07, das ARS 12/2006 bzw. dessen inzwischen vorliegende Neufassung in Form des ARS 04/2013 geregelt werden [17, 18, 19, 20, 21]. Zunehmende AKR-Schäden zeigten sich aber auch an Flugbetriebsflächen aus Beton. Neben einer Ende der 1990er Jahre am Finger-Institut untersuchten, stark AKR-geschädigten Start- und Landebahn eines Mitteldeutschen Flughafens, wurden weltweit vor allem zahlreiche AKR-Schadensfälle auf amerikanischen Flughäfen bekannt [22].

Die verstärkt an Verkehrsflächen aufgetretenen AKR-Schäden ließen erkennen, dass es hier Besonderheiten geben muss, die den Ablauf einer AKR gegenüber anderen Bauwerken begünstigen. Neben Faktoren wie der Verkehrsbelastung und der freien Bewitterung wurde schon seit längerem vermutet, dass der winterliche Auftrag alkalihaltiger Enteisungsmittel hierbei eine besondere Rolle spielen kann. Die dazu bislang vorliegende Literatur ergab aber kein einheitliches Bild und liefert z.T. widersprüchliche Aussagen. Es war daher das Hauptziel dieser Arbeit, den Einfluss alkalihaltiger Enteisungsmittel auf die AKR genauer zu untersuchen und die dabei ablaufenden Mechanismen besser zu verstehen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)

#### 2.1.1 Voraussetzungen und Einflussfaktoren

Allgemein wird in der internationalen Literatur von der „alkali-aggregate reaction“ (AAR), also der Alkali-Gesteinskörnungs-Reaktion gesprochen, die weiter unterteilt wird in die:

- „alkali-silica reaction“ (ASR), die Alkali-Kieselsäure<sup>1</sup>-Reaktion (AKR) und in die
- „alkali-carbonate reaction“ (ACR), die Alkali-Carbonat-Reaktion (ACR).

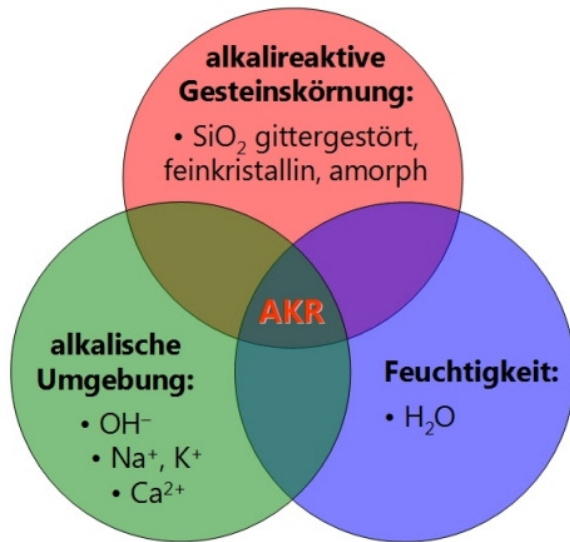
Die früher manchmal noch gebräuchliche Bezeichnung „alkali-silicate reaction“, also die Alkali-Silikat-Reaktion, wie sie bei bestimmten tonhaltigen Gesteinskörnungen (z.B. Phylliten) vermutet wurde, ist heute nicht mehr gebräuchlich, da sich herausstellte, dass es sich hierbei ebenfalls um eine AKR handelt [23]. Von einer durch den Einsatz bestimmter Kalksteine verursachten ACR wurde erstmals aus Canada, später aber auch aus China berichtet. Als besondere Merkmale der ACR gelten, dass sie deutlich schneller als die AKR abläuft, trotzdem nur wenig Gel gebildet wird und im Gegensatz zur AKR weder Zusatzstoffe wie Flugasche oder Hütten-sand noch der Einsatz von Lithiumverbindungen zuverlässige Gegenmaßnahmen sind [23]. Mittlerweile gilt es aber als gesichert, dass es sich bei der ACR vom Grundsatz her ebenfalls um eine AKR handelt, die von kryptokristallinem Quarz in den betreffenden Kalksteinen verursacht wird [24, 25]. In Deutschland sind bislang keine Fälle einer solchen ACR, d.h. einer AKR mit bestimmten SiO<sub>2</sub>-haltigen Kalksteinen, bekannt geworden. Die AKR selbst ist grundsätzlich eine chemische Reaktion zwischen SiO<sub>2</sub>, Alkalien (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) und Calcium in einer stark basischen Umgebung und bei einem ausreichenden Angebot an Wasser. Fehlt eine dieser Voraussetzungen (Bild 2.1), kann es nicht zum Ablauf einer AKR kommen.

Die Alkalireaktivität einer Gesteinskörnung ist maßgeblich von der in ihr enthaltenen SiO<sub>2</sub>-Modifikation, deren Varietät, Ausbildung, Menge und Verteilung abhängig. Die für Gesteinskörnungen relevanten SiO<sub>2</sub>-Modifikationen sind  $\alpha$ -Quarz (Tief-Quarz),  $\beta$ -Quarz (Hoch-Quarz), Tridymit und Cristobalit, jeweils in der Tief- und Hoch-Variante. Wenn im Zusammenhang mit Gesteinskörnungen allgemein von Quarz gesprochen wird, ist damit generell  $\alpha$ -Quarz gemeint, der aufgrund seines Stabilitätsbereiches (Bild 2.2) in Gesteinskörnungen am häufigsten auftritt. Für die AKR ist außerdem der teilweise bzw. vollständig amorphe Opal aufgrund seiner hohen Alkalilöslichkeit, d.h. der Löslichkeit in Lösungen mit hohen pH-Werten (Abschnitt 2.1.2), von großer Bedeutung. Seltene und damit für die AKR unbedeutende SiO<sub>2</sub>-Modifikationen sind die drei Hochdruckmodifikationen Coesit, Stishovit und Seifertit, außerdem der mikrokristalline Moganit sowie Lechatelierit, ein natürliches Kieselglas, das beim Aufschmelzen von Sand entsteht und beispielsweise in Fulguriten (Blitzröhren) nachgewiesen wurde [26, 27, 28]. Der im Zusammenhang mit einer AKR oftmals wichtige, ebenfalls stark alkalilösliche Chalcedon stellt keine eigene SiO<sub>2</sub>-Modifikation dar, sondern ist eine krypto- bis mikrokristalline Varietät des Quarzes.

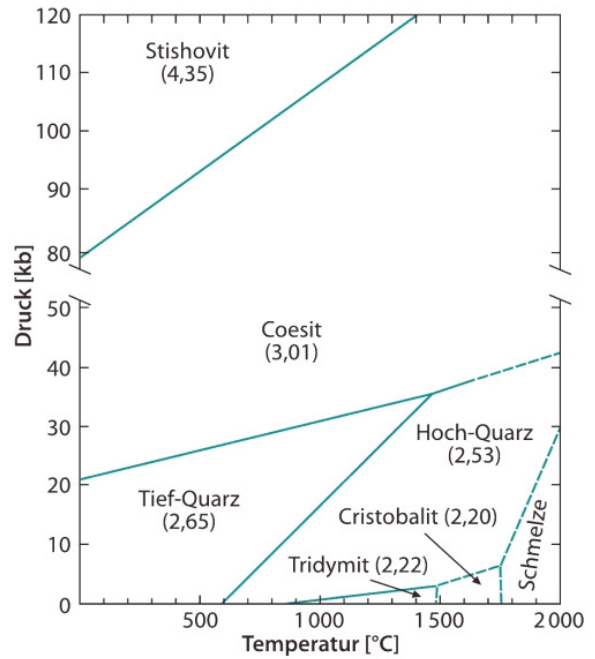
---

<sup>1</sup> Im deutschen Sprachraum wird der Begriff *Kieselsäure* aus historischen Gründen oftmals auch für SiO<sub>2</sub> (engl. silica) verwendet, was nach der Definition des Säurebegriffes aber nicht korrekt ist. Um Missverständnisse zu vermeiden, wird innerhalb dieser Arbeit unter dem Begriff *Kieselsäure* mit Ausnahme in dem sich etablierten Begriff *Alkali-Kieselsäure-Reaktion* immer eine gelöste Form der Kieselsäure (engl. silicic acid) verstanden.

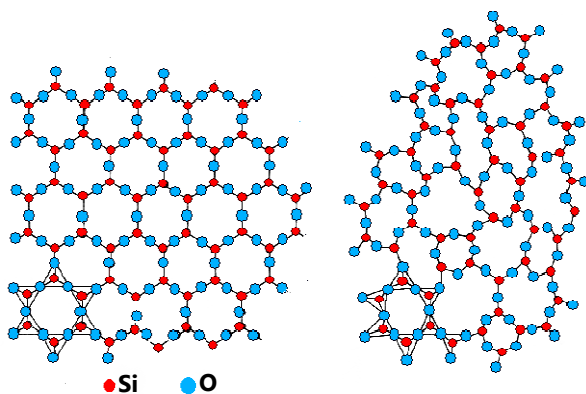




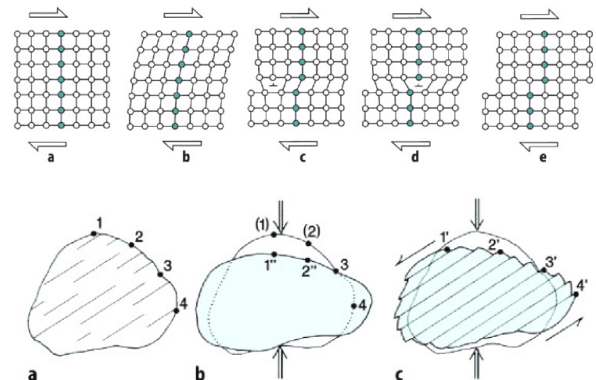
**Bild 2.1:** Allgemeine Voraussetzungen für das Auftreten einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) im Beton



**Bild 2.2:** Stabilitätsbereiche der SiO<sub>2</sub>-Modifikationen im P-T-Diagramm nach SCHREYER mit Dichteangabe [27]



**Bild 2.3:** Verknüpfung von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern in einer kristallinen (links, z.B. Bergkristall) bzw. amorphen (rechts, z.B. Opal) SiO<sub>2</sub>-Modifikation [29]

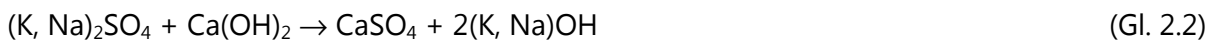


**Bild 2.4:** Prinzip der Kristalldeformation durch Stufenversetzung (oben: a-e) und einer Quarzkorndeformation infolge Be- und Entlastung mit Ausbildung einer suturierten Korngrenze (unten: a-c) [27]

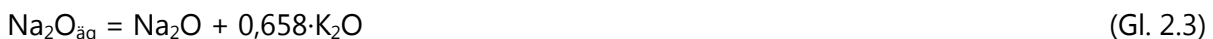
Alle für die AKR relevanten SiO<sub>2</sub>-Modifikationen sind in Form dreidimensionaler Netzwerke aus SiO<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut, die in unterschiedlicher Weise angeordnet sind. Einen nahezu idealen Kristallgitteraufbau in Form trigonal-trapezoidisch ausgebildeter Kristalle mit Fernordnung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder besitzt der in der Natur vorkommende Bergkristall, der als gut kristallisierte und nicht gittergestörte Varietät des Quarzes nur schwach alkalilöslich ist. Im Gegensatz dazu sind die SiO<sub>4</sub>-Tetraeder im amorphen Opal ohne Fernordnung unregelmäßig miteinander verknüpft, woraus eine deutlich höhere Alkalilöslichkeit resultiert (Bild 2.3). Sind alle vier Sauerstoffatome eines SiO<sub>4</sub>-Tetraeders wieder direkt mit einem benachbarten SiO<sub>4</sub>-Tetraeder verknüpft (Q<sub>4</sub>-Verknüpfung), lassen sich rechnerisch jedem Si-Atom zwei Sauerstoffatome (1/2·4) zuordnen, woraus sich die Summenformel SiO<sub>2</sub> ergibt. Zwischen der idealen Kristallstruktur und dem vollständig amorphen Zustand existieren in der Natur unzählige Zwischenstufen, die sich schließlich auch in ihrer Alkalilöslichkeit voneinander unterscheiden.

Hierzu sind die metamorph beanspruchten (gestressten) Quarze zu zählen, wie sie beispielsweise in Grauwacken auftreten. Aufgrund tektonischer Beanspruchungen bei Drücken von bis zu 1.500 MPa und Temperaturen von bis zu 800 °C kommt es zu Verzerrungen im Kristallgitter und zur Ausbildung suturierter Korngrenzen in unterschiedlichem Ausmaß (Bild 2.4). Je stärker die Gitterstörungen (Stressgrad) ausgeprägt sind, desto höher ist bei sonst gleichen Bedingungen die Alkalilöslichkeit des Quarzes [30, 31, 32]. Neben solchen Gitterstörungen beeinflusst auch die Größe der Quarzkörner und der Kristallite, d.h. der kleinsten kristallographischen Einheit innerhalb eines Quarzkorns, die Alkalilöslichkeit des Quarzes. Unter sonst gleichen Bedingungen steigt die Alkalilöslichkeit eines Quarzes mit der Abnahme der Quarzkorn- und Kristallitgröße [33, 34]. Eine Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen anhand entsprechender Mikrostrukturparameter des Quarzes, wie dem Kristallinitätsindex oder dem Microstrain, ist allerdings bis heute nicht zuverlässig möglich [26, 35]. Der Grund dafür liegt vor allem in der Schwierigkeit deren ortsabhängiger Messung, d.h. es lassen sich üblicherweise immer nur Mittelwerte für den gesamten in der Gesteinsmatrix enthaltenen Quarzanteil bestimmen. Ein entscheidender Fortschritt für eine differenzierte Betrachtung ist die inzwischen zumindest für Rhyolithe mögliche quantitative Trennung des Gesamtquarzgehaltes in Grundmasse- und Einsprenglingsanteil durch eine Kombination von Lichtmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und  $\mu$ -Röntgenfluoreszenzanalyse [36].

Eine weitere Voraussetzung für den Ablauf einer AKR ist eine alkalische Umgebung, die sich im Beton infolge der Zementhydratation einstellt. Durch die Reaktion der Hauptklinkerphasen mit Wasser bildet sich neben den Calciumsilicathydratphasen (C-S-H-Phasen) u.a. auch Calciumhydroxid (Gl. 2.1), das mit den im Zement enthaltenen und leicht löslichen Alkalisulfaten weiter zu Kalium- und Natriumhydroxid (Gl. 2.2) reagiert [31].



In einer wässrigen, gegenüber Calciumhydroxid gesättigten Lösung stellen sich bei 25 °C eine Ca-Konzentration von etwa 20 mmol/l und eine  $\text{OH}^-$ -Konzentration von etwa 40 mmol/l ein, was einem pH-Wert von etwa 12,5 entspricht. Erst durch die Bildung der Alkalihydroxide steigt die  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung bis auf Werte von 900 mmol/l an, was einem pH-Wert von 13,9 entspricht [31]. Im Zusammenhang mit einer AKR ist daher der Alkali-gehalt eines Zementes, ausgedrückt als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}}$ ), ein entscheidender Kennwert (Gl. 2.3). Vorausgesetzt, dass die Alkalien im Zement größtenteils in löslicher Form vorliegen (CEM I-Zemente), nehmen der pH-Wert und die Alkalikonzentrationen in der Porenlösung unter sonst gleichen Bedingungen mit steigendem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent des Zementes zu. Noch entscheidender als das  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent des Zementes ist aber der Gesamtalkaligehalt eines Betons (Gl. 2.4), der maßgeblich vom Zementgehalt abhängt.

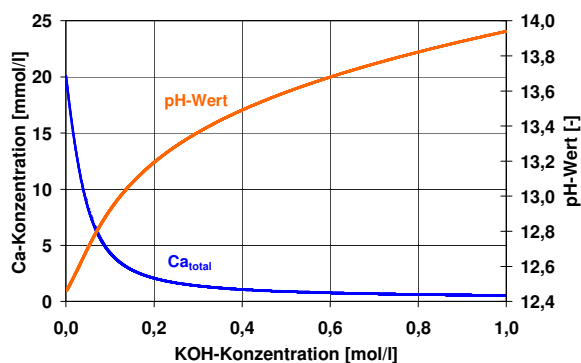


$$A_B = z \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}}}{100} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

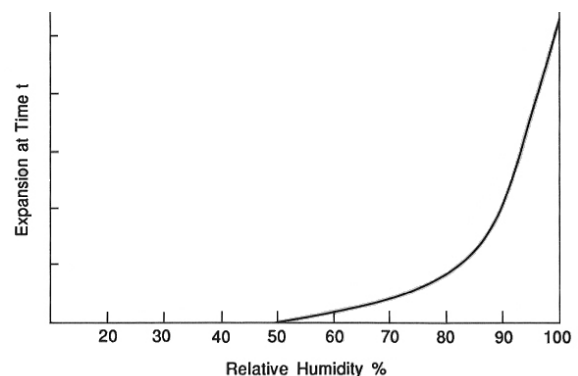
mit:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}}$  =  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent des Zementes [M.-%]  
 $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$  = Na- bzw. K-Gehalt des Zementes in Oxidform [M.-%]  
 $A_B$  = zementbedingter Gesamtalkaligehalt des Betons [ $\text{kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}})/\text{m}^3$ ]  
 $z$  = Zementgehalt des Betons [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

Oft wurde versucht einen Grenzwert für den Gesamtalkaligehalt anzugeben, bis zu dem es nicht zum Ablauf einer betonschädigenden AKR kommen kann. Die dazu aus verschiedenen Untersuchungen abgeleiteten Grenzwerte liegen im Bereich von 1,8-5,0 kg(Na<sub>2</sub>O<sub>äq</sub>)/m<sup>3</sup>, jeweils in Abhängigkeit von Art und Alkalireaktivität der Gesteinskörnung [8, 37, 38, 39, 40]. Erfahrungen haben aber gezeigt, dass ein allgemeingültiger Grenzwert für den Gesamtalkaligehalt grundsätzlich nicht angegeben werden kann. Neben der Möglichkeit einer späten Freisetzung von Alkalien aus feldspathaltigen Gesteinskörnungsbestandteilen, lässt sich damit auch eine äußere Alkalizufuhr nicht berücksichtigen, die, wie später noch ausführlich gezeigt wird, Beginn und Ausmaß einer AKR maßgeblich beeinflussen kann. Andererseits sind nicht grundsätzlich alle im Beton enthaltenen Alkalien auch für eine AKR wirksam. So stehen beispielsweise in Hüttensand gebundene und damit nur schwer lösliche oder unlösliche Alkalien nicht unmittelbar für eine AKR zur Verfügung. Maßgeblich ist daher der wirksame Alkaligehalt, d.h. die in löslicher Form vorliegenden Alkalien, für eine AKR von Bedeutung. Darüber hinaus hat sich außerdem gezeigt, dass es Unterschiede in der Wirkung von Kalium und Natrium geben kann, wobei zumindest in europäischen Zementen stets der Kaliumanteil dominiert [31, 41, 42, 43]. Neben den Alkalien spielt aber auch das Calcium sowohl für den Reaktionsmechanismus (Abschnitt 2.1.3) als auch für die Quellfähigkeit des AKR-Gels (Abschnitt 2.1.4) eine entscheidende Rolle, auch wenn die Ca-Konzentration in der Porenlösung aufgrund der abnehmenden Löslichkeit von Ca(OH)<sub>2</sub> mit steigendem pH-Wert üblicherweise nur bei wenigen mmol/l liegt (Bild 2.5). Bei der Hydratation eines üblichen Portlandzementes bilden sich im Zementstein ca. 15-25 M.-% Portlandit [44]. Aus Sicht der AKR stellt Portlandit damit ein Depot an Calcium- und Hydroxidionen dar, die immer wieder nachgelöst werden, wenn sie durch Reaktionen aus der Lösung verbraucht werden.

Für die Löse- und Transportprozesse im Beton, besonders aber für den Quellprozess des AKR-Gels, wird Wasser benötigt. Bereits unter einer rel. Luftfeuchte von 70 % läuft die AKR verlangsamt ab und im Beton treten nur noch geringe Dehnungen auf (Bild 2.6), während besonders oberhalb einer rel. Luftfeuchte von 80 % die Dehnungen deutlich zunehmen [39]. In ausreichend trockenem Beton kann eine AKR damit nicht ablaufen bzw. kommt zum Stillstand. Die AKR setzt sich aber fort, sobald dem Beton wieder Wasser in ausreichender Menge zugeführt wird [45]. Dabei sind Feucht-Trocken-Wechsel kritischer als konstant hohe Luftfeuchten, da infolge der Wechsel Transportprozesse begünstigt werden. Grundsätzlich wird die AKR mit steigender Temperatur beschleunigt, so dass sie in wärmeren Regionen schneller abläuft bzw. früher beginnt als in kälteren Regionen [46, 47]. Der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der AKR kann in Abhängigkeit von weiteren Randbedingungen aber auch komplizierter sein, was besonders für AKR-Prüfverfahren von Bedeutung ist (Abschnitt 2.2).



**Bild 2.5:** Mit [48] berechnete Ca-Konzentration in einer gesättigten Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung unter Zugabe von KOH



**Bild 2.6:** Prinzipieller Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Betondehnung infolge einer AKR [39]

### 2.1.2 SiO<sub>2</sub>-Löseprozess in alkalischer Umgebung

In einer alkalischen Lösung wird die mit Silanolgruppen (Si-OH) belegte Oberfläche eines SiO<sub>2</sub>-Korns infolge deren Neutralisierung durch die OH<sup>-</sup>-Ionen negativ geladen (Gl. 2.5), so dass von dieser, mit Si-O<sup>-</sup>-Gruppen belegten Oberfläche bevorzugt Kationen (z.B. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) angezogen werden (Bild 2.7). Durch den weiteren Angriff der OH<sup>-</sup>-Ionen werden die Siloxanbindungen (Si-O-Si) aufgebrochen (Bild 2.8), wodurch die SiO<sub>2</sub>-Struktur angegriffen und geschädigt wird und sich eine Form der Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)<sup>2</sup> bildet [49, 50, 51]. Die aufgebrochenen Siloxanbindungen (Si-O<sup>-</sup>-Gruppen) werden wieder durch Kationen besetzt. Durch das Aufbrechen der Siloxanbindungen werden die miteinander verknüpften SiO<sub>4</sub>-Tetraeder zunehmend voneinander getrennt, d.h. aus deren ursprünglicher Q<sub>4</sub>-Verknüpfung (Bild 2.9) kommt es zur Ausbildung von Q<sub>3</sub><sup>-</sup>, Q<sub>2</sub><sup>-</sup> und Q<sub>1</sub>-Verknüpfungen [52, 53].



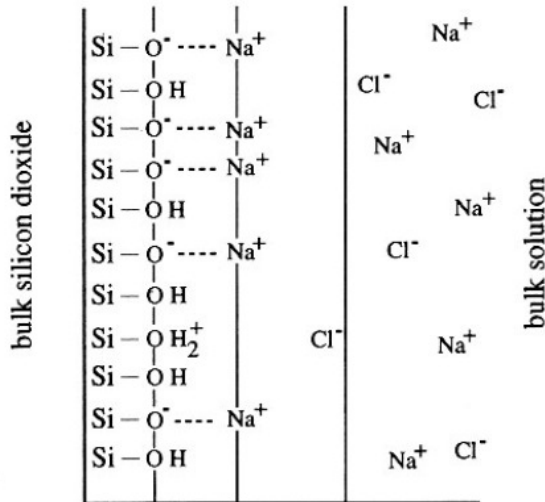
Unabhängig von der vorliegenden SiO<sub>2</sub>-Modifikation bildet sich bis zu einem pH-Wert von 9,0 nahezu ausschließlich die Orthokieselsäure H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub><sup>0</sup> (SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), mit der das ungelöste SiO<sub>2</sub> im Gleichgewicht steht [54, 55]. Geschwindigkeit und Menge der sich bildenden Kieselsäure hängt dabei von der jeweiligen SiO<sub>2</sub>-Modifikation ab. Orientierend kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit von amorphem SiO<sub>2</sub> (z.B. mit log K<sub>sp</sub> = -2,7) ca. 20-mal höher ist als die von kristallinem SiO<sub>2</sub> (z.B. mit log K<sub>sp</sub> = -4,0) [31, 55]. Steigt der pH-Wert bzw. die OH<sup>-</sup>-Konzentration weiter an, bilden sich aus der Orthokieselsäure infolge der einsetzenden Deprotonierung weitere Kieselsäuren in einer Art Kaskadenreaktion (Tabelle 2.1). Da SiO<sub>2</sub> immer nur mit der Orthokieselsäure in der Lösung im Gleichgewicht steht, werden zur Aufrechterhaltung dieses Gleichgewichtes die deprotonierten Anteile der Orthokieselsäure durch das weitere Lösen von SiO<sub>2</sub> ersetzt [55]. Grundsätzlich unabhängig von der SiO<sub>2</sub>-Modifikation ist dieser Reaktionsablauf der Grund für den deutlichen Anstieg der SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit mit steigendem pH-Wert, wobei die Löserate mit Abnahme der ideal-kristallinen SiO<sub>2</sub>-Struktur (Bild 2.10) und mit steigender Temperatur weiter zunimmt (Bild 2.11).

Im Bereich der pH-Werte von Porenlösungen wird oftmals davon ausgegangen, dass überwiegend die Kieselsäurespecies H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Gl. 2.6) vorliegt (Bild 2.12), die infolge der Reaktion mit den Alkalien und Calcium in Form einer C-N/K-S-H-Phase (Gl. 2.7) ausgefällt wird [51].

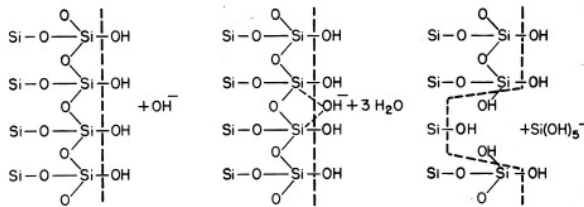


Allerdings gibt es Hinweise dafür, dass besonders bei pH-Werten > 13 auch weiter deprotonierte Kieselsäurespecies existieren können (Tabelle 2.1). Dabei wird die Deprotonierung aber mit steigender Ladungszahl der Kieselsäurespecies zunehmend schwieriger, womit solche Species auch instabiler sind [56, 57]. Darüber hinaus kommt es mit fortschreitender Auflösung von SiO<sub>2</sub>, d.h. mit dem Anstieg der Konzentration gelöster Kieselsäurespecies, auch zur Polykondensation unter Bildung von Oligo- und Polykieselsäuren vom Typ H<sub>m</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>p</sub> [54, 58]. Diese insgesamt komplexen Lösevorgänge, besonders bei pH-Werten > 9, erschweren damit auch eine exakte Beschreibung des Ablaufes einer AKR.

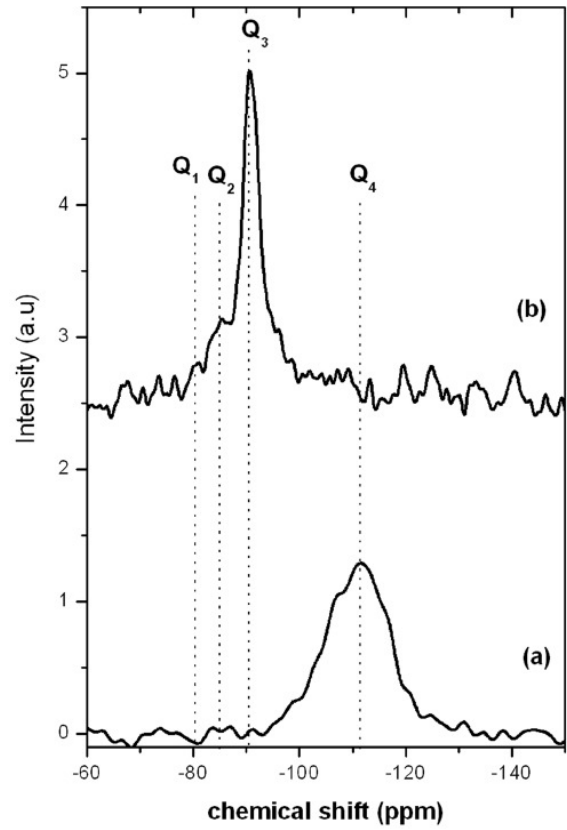
<sup>2</sup> Bei dieser Schreibweise handelt es sich um eine allgemeine Darstellung der verschiedenen Formen gelöster Kieselsäurespecies, so dass nH<sub>2</sub>O hier nicht als Kristallwasser zu verstehen ist.



**Bild 2.7:** Ausbildung einer negativ geladenen SiO<sub>2</sub>-Kornoberfläche und Adsorption von Kationen in einer alkalischen Lösung [59]



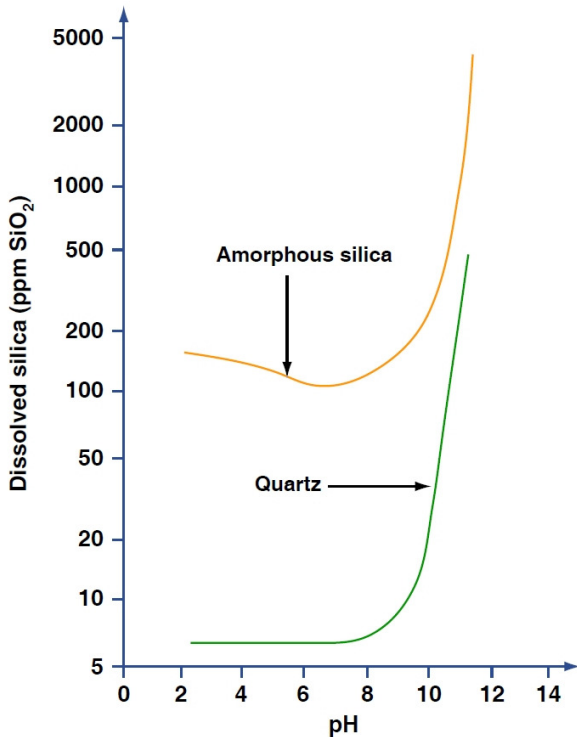
**Bild 2.8:** Prinzip des Löseprozess von SiO<sub>2</sub> in einer alkalischen Lösung [54]



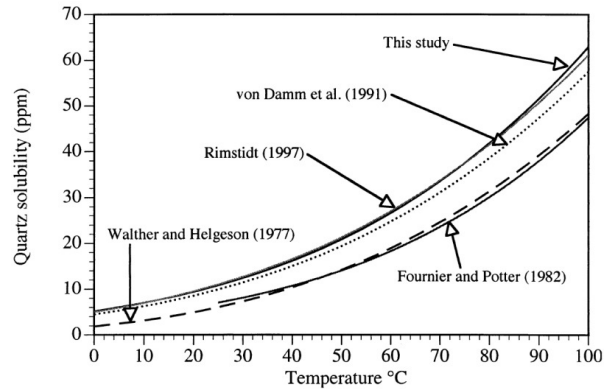
**Bild 2.9:** <sup>29</sup>Si MAS NMR-Spektren für amorphes SiO<sub>2</sub> vor (a) und nach (b) 13-tägiger Lagerung in einer KOH-Lösung (pH-Wert 13,9) bei 80 °C [53]

**Tabelle 2.1:** Stufen der Kieselsäurebildung beim Lösen von SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom pH-Wert [26, 54, 55]

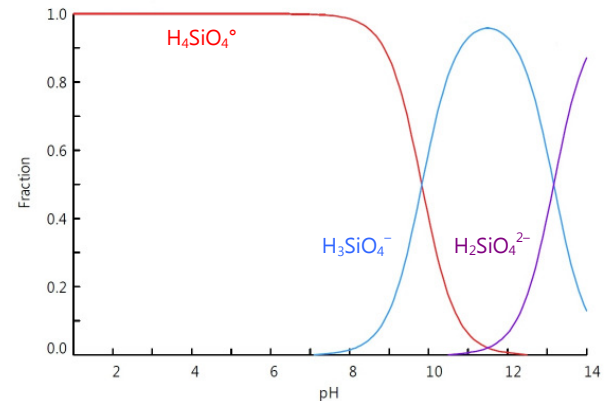
pH-Wert	Teilreaktion
≤ 9	SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
> 9	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
> 12	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O
> 13	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ HSiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + H <sub>2</sub> O
> 13	HSiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> + H <sub>2</sub> O



**Bild 2.10:** Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  (amorphes  $\text{SiO}_2$  bzw. Quarz) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C [60]



**Bild 2.11:** Löslichkeit von Quarz in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [61]



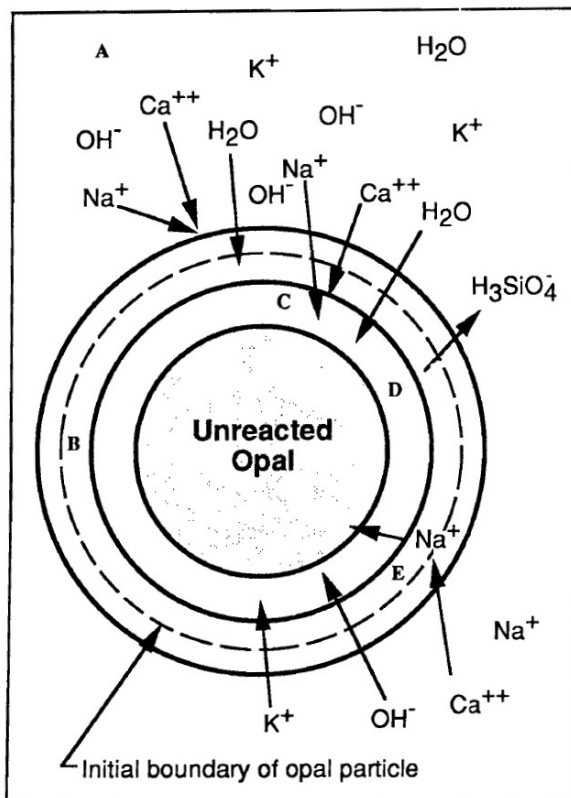
**Bild 2.12:** Species-Verteilung in einer wässrigen Lösung mit  $\text{SiO}_2$  als Bodensatz in Abhängigkeit vom pH-Wert nach einer Berechnung mit [62]

### 2.1.3 Reaktions- und Schädigungsmechanismus

Der bei einer AKR im Beton ablaufende Reaktions- und Schädigungsmechanismus wurde erstmals bereits 1944 von HANSEN versucht zu erklären [9, 40, 63]. Er ging davon aus, dass die von einer AKR verursachten Dehnungen die Folge eines durch Osmose hervorgerufenen Druckaufbaus sind, bei dem der das reaktive Korn umgebende Zementstein die Rolle einer semi-permeablen Membran übernimmt. Die Funktionsweise der semi-permeablen Membran ist dabei so zu verstehen, dass Wasser,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen in Richtung des reaktiven Korns diffundieren, die sich bildenden Reaktionsprodukte das Korn aber nicht verlassen können. Dadurch kommt es mit fortschreitender Reaktion zum Druckaufbau gegen die umgebende Zementsteinmatrix und bei Überschreitung deren Zugfestigkeit zur Rissbildung.

VIVIAN folgerte aber schon 1950, dass die von einer AKR verursachten Dehnungen die Folge eines Quelldrucks sein müssen, der durch das bei der AKR entstehende Gel selbst und nicht durch Osmosevorgänge hervorgerufen wird [9, 40, 64]. Schließlich wäre der das Korn umgebende Zementstein nicht mehr als semi-permeable Membran wirksam, sobald sich erste vom reaktiven Korn ausgehende Risse gebildet haben. Es zeigte sich jedoch, dass sich die AKR auch nach der initialen Rissbildung fortsetzt und weitere Risse entstehen.

Eine detailliertere und seither oftmals herangezogene Beschreibung der AKR lieferten 1955 POWERS und STEINOUR [65]. Sie gingen zuerst von der Bildung einer nicht quellfähigen Schicht aus einem Calcium-Alkali-Silicat-Komplex um das reaktive Korn (Opal) herum aus, die das Korninnere von der Porenlösung trennt (Bild 2.13). Durch diese Schicht dringen dann nach und nach  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen weiter zum Korninneren vor. Ob es dann zum Ablauf einer schädlichen („unsafe“) oder unschädlichen („safe“) Reaktion kommt, hängt von der Ca-Konzentration in der Porenlösung ab. Ist die Alkalikonzentration in der Porenlösung hoch und die Ca-Konzentration folglich gering, kommt es zur Bildung eines quellfähigen Alkali-Silicat-Komplexes auf der Kornoberfläche, der durch Wasseraufnahme zu Dehnungen und schließlich zu einer Schädigung des Betons führt. Ist die Alkalikonzentration in der Porenlösung gering und damit die Ca-Konzentration entsprechend höher, bildet sich weiterhin nur ein nicht quellfähiger Calcium-Alkali-Silicat-Komplex, wodurch es nicht zur Schädigung kommt. Von solch einer unschädlichen Reaktion sei immer dann auszugehen, wenn das  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}}$  des Zementes nicht mehr als 0,6 M.-% beträgt. Es wurde also davon ausgegangen, dass maßgeblich die Ca-Konzentration in der Porenlösung die Art der sich bildenden Reaktionsprodukte und damit deren Quellfähigkeit steuert, d.h. Ca-freie Reaktionsprodukte sah man als quellfähig und damit als betonschädigend, Ca-haltige Reaktionsprodukte hingegen als nicht quellfähig und damit auch als nicht betonschädigend an.



(A): Porenlösung des Zementsteins mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ -Ionen.

(B): Anfänglich gebildeter, nicht quellfähiger Calcium-Alkali-Silicat-Komplex (C-N-S-H-Gel), dessen Ca-Gehalt von der  $\text{Na}^+$ -Konzentration abhängig ist.

(C): Diffusion der Ionen und Wasser durch das Gel und Reaktion an der Opalkornoberfläche. Nur bei niedriger  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration bildet sich ein quellfähiger Alkali-Silicat-Komplex (N-S-H-Gel: „unsafe reaction“), bei hoher  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration hingegen ein nicht quellfähiger Calcium-Alkali-Silicat-Komplex (C-N-S-H-Gel: „safe reaction“).

(D): Für eine unschädliche Reaktion („safe reaction“) müssen  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ -Ionen aus dem Korn heraus diffundieren, um Raum für den sich bildenden porösen Calcium-Alkali-Silicat-Komplex zu schaffen, da  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen in das Korn hinein diffundieren.

(E):  $\text{Na}^+$ -Ionen werden durch eine Reaktion des Alkali-Silicat-Komplexes mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen unter Bildung eines Calcium-Alkali-Silicat-Komplexes freigesetzt.

**Bild 2.13:** Reaktionsmodell nach POWERS und STEINOUR für ein Opalkorn [49, 65]

Untersuchungen von CHATTERJI et al. lieferten ab 1979 eine neue Sichtweise zum Einfluss des Calciums auf die AKR [66, 67, 68, 69]. Dabei wird davon ausgegangen, dass gleichzeitig  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen die Kornoberfläche erreichen, die Alkalien aber aufgrund ihrer kleineren Größe besser den  $\text{OH}^-$ -Ionen folgen und damit tiefer in das Korn eindringen können als die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Entscheidend ist nun, dass die das reaktive Korn umgebende Ca-Konzentration maßgeblich die Diffusionsrate der durch den Löseprozess freigesetzten Kieselsäure kontrolliert. Je höher die Ca-Konzentration ist, desto weniger gelöste Kieselsäure kann das Korn verlassen. Zur Dehnung kommt es, wenn insgesamt mehr Ionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) und Wasser aus der Porenlösung in das Korn eindringen als es Kieselsäureionen verlassen (Bild 2.14). Das bedeutet entgegen den Modellen von POWERS und STEINOUR sowie GLASSER und KATAOKA, dass die Anwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eine zwingend notwendige Voraussetzung für den Ablauf einer betonschädigenden AKR ist. CHATTERJI et al. konnten korrespondierend zu dieser Vorstellung auch erstmals erklären, wie eine NaCl-Zufuhr den Ablauf einer AKR beeinflusst, worauf noch ausführlich in Abschnitt 2.1.5 eingegangen wird.

Von GLASSER und KATAOKA wurde 1981 versucht, die Unterschiede beim Ablauf einer AKR zwischen verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen genauer zu charakterisieren [70]. Der dabei ablaufende  $\text{SiO}_2$ -Löseprozess wird, wie in nahezu allen Modellen einheitlich, grundsätzlich wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben angenommen. Sie stellten fest, dass sich gut verteiltes, amorphes  $\text{SiO}_2$  (Opal) in einer NaOH-Lösung unter Verbrauch von  $\text{OH}^-$ -Ionen und damit unter Abnahme des pH-Wertes sehr schnell auflöst. Die  $\text{Na}^+$ -Konzentration sank dabei in der Lösung nur anfänglich ab und stieg später wieder an. Dichtes sowie kristallines  $\text{SiO}_2$  löst sich diffusionsgesteuert und damit deutlich langsamer, wobei es nicht zum Absinken der  $\text{Na}^+$ -Konzentration kam. Dabei wurde festgestellt, dass die Volumenzunahme des sich bildenden Gels das Maximum immer bei einem mittleren molaren  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis durchläuft und ober- bzw. unterhalb davon deutlich geringer ist. Damit kommen die von GLASSER und KATAOKA beschriebenen Vorgänge im Gegensatz zu den meisten anderen Modellen ohne die Berücksichtigung eines möglichen Einflusses von Calcium aus.

Aber auch DIAMOND schlussfolgerte 1989, dass es erst unter Anwesenheit einer Quelle mit mobilisierbarem Calcium zur Bildung von AKR-Gel kommen kann [71]. Dazu durchgeführte Versuche zeigten, dass es in einer reinen Alkalihydroxidlösung ohne die Anwesenheit einer Ca-Quelle lediglich zur Auflösung von  $\text{SiO}_2$  (Opal) kommt, ohne jegliche Hinweise auf eine Gelbildung. Daraus wurde geschlussfolgert, dass der Ablauf einer AKR an das Vorhandensein von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebunden ist. Das in AKR-Gelen bereits oftmals schon nachgewiesene Calcium schien damit eine notwendige Voraussetzung der Gelbildung und keine zufällige Begleiterscheinung zu sein.

Auch WANG und GILLOTT untersuchten den Einfluss von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf die AKR und stellten 1991 fest, dass eine zusätzliche Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu Mörteln mit reaktivem Opal zu deutlich höheren Dehnungen führte als bei Mörteln ohne zusätzliche Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [72]. Der  $\text{SiO}_2$ -Löseprozess wird von ihnen grundsätzlich wie in den bereits diskutierten Modellen bzw. wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt beschrieben, wobei verstärkt auf die Rolle des Calciums eingegangen wird (Bild 2.15): An den Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ) der Oberfläche des reaktiven Korns (Opal) werden Protonen ( $\text{H}^+$ ) sowohl durch Alkali- als auch durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ersetzt. Durch das Aufbrechen von Siloxanbindungen ( $\text{Si-O-Si}$ ) infolge des Angriffes der  $\text{OH}^-$ -Ionen können sich an den nun negativ geladenen Reaktionsstellen ( $\text{Si-O}^-$ ) weitere Kationen, bevorzugt  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ , anlagern. Die Gründe für die bevorzugte Anlagerung von Alkali- anstatt von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sehen WANG und GILLOTT einerseits in der besseren Verfügbarkeit der Alkaliionen

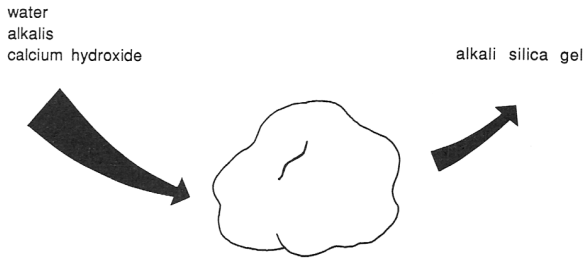


infolge der höheren Löslichkeit von NaOH bzw. KOH und damit aufgrund der im Vergleich deutlich höheren Alkali- anstatt  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Porenlösung. Andererseits wird dafür auch der geringere hydraulische Radius<sup>3</sup> der Alkaliionen im Vergleich zum  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion als Begründung angeführt, wodurch die Alkaliionen schließlich schneller zum Reaktionsort diffundieren können. Nach der Bildung eines quellfähigen Alkali-Silicat-Komplexes kommt es nach dem Druckaufbau zur Rissbildung im Korn, wodurch schließlich mehr  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zum Reaktionsort vordringen können und es zum Ionenaustausch kommt. Da die Ca-O-Bindung grundsätzlich elektrostatisch stabiler ist als die (Na, K)-O-Bindungen, werden aus dem Alkali-Silicat-Komplex nach und nach Alkaliionen freigesetzt und dafür  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen unter Bildung eines Calcium-Alkali-Silicat-Komplexes eingebunden. Zwar bleibt ein Teil der Alkalien in dem Calcium-Alkali-Silicat-Komplex gebunden, die aber wieder freigesetzten Alkaliionen stehen für eine weitere Reaktion zur Verfügung. Aus diesen Vorgängen heraus werden dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zwei wesentliche Funktionen beim Ablauf einer AKR zugeschrieben. Einerseits stellt das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ein Depot an  $\text{OH}^-$ -Ionen dar, wodurch der hohe pH-Wert in der Porenlösung und damit eine Grundvoraussetzung für den Ablauf einer AKR aufrecht erhalten werden kann. Andererseits dienen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen unter Bildung eines Calcium-Alkali-Silicat-Komplexes der Freisetzung von Alkaliionen aus dem ursprünglich gebildeten Alkali-Silicat-Komplex. Die freigesetzten Alkaliionen stehen nun für eine weitere Reaktion und damit für eine weitere Bildung quellfähiger Alkali-Silicat-Komplexe zur Verfügung. WANG und GILLOTT bestätigen also grundsätzlich den eine AKR verstärkenden Einfluss von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , erklären diesen aber anders als CHATTERJI et al. und DIAMOND mit der Freisetzung von Alkalien aus dem Alkali-Silicat-Komplex infolge einer Ionenaustauschreaktion mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Wie schon POWERS und STEINOUR gehen auch sie davon aus, dass ursächlich der Ca-freie Alkali-Silicat-Komplex quellfähig und damit betonschädigend ist.

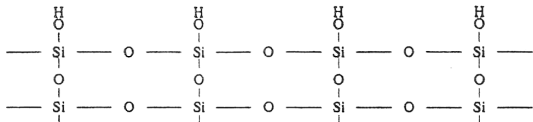
Ein Modell, das sich auch auf langsam und spät reagierende Gesteinskörnungen anwenden lässt, wurde 1998 von SPRUNG und SYLLA vorgeschlagen [73]. Da bei langsam und spät reagierenden Gesteinskörnern (z.B. Rhyolithen) nicht der gesamte oberflächennahe Bereich aus reaktivem  $\text{SiO}_2$  besteht, kann sich hier auch keine wirksame Membran bzw. Schicht aus Calcium-Alkali-Silicathydraten ausbilden, wie nach dem Modell von POWERS und STEINOUR. Aufgrund des oftmals dichten Gefüges solcher Gesteine wird hier die Diffusion von Alkalien und Wasser in das Korninnere als maßgebend angesehen. Treffen die Alkalien im Korninneren auf reaktives  $\text{SiO}_2$ , bildet sich ein quellfähiges Alkalikieselgel, das unter Wasseraufnahme quillt. Durch den sich dadurch aufbauenden Innendruck kommt es beim Überschreiten der Zugfestigkeit des Gesteins und des Zementsteins zum Aufreißen des Kornes (Bild 2.16). Dabei wird vermutet, dass eine Art Druckwelle entsteht, die das Gel explosionsartig aus dem Korn herauschleudert und dabei angrenzenden Zementstein und benachbarte Gesteinskörner zerkleinert. Dies wird mit der oftmals großen Anzahl an Mikrorissen auf engstem Raum begründet und würde auch erklären, warum bei langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen trotz oftmals beachtlicher Dehnungen nur wenig Gel gebildet wird. Zeitpunkt und Ausmaß der Rissbildung bestimmen Porosität, Zugfestigkeit sowie Art und Anteil der alkalireaktiven Gesteinskörnung.

---

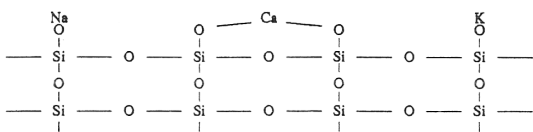
<sup>3</sup> Jedes Ion in einer wässrigen Lösung ist von einer Hydrathülle aus Wassermolekülen umgeben. Kleinere und höher geladene Ionen werden dabei von mehr Wassermolekülen umgeben, so dass der effektive Radius eines solch hydratisierten Ions größer sein kann als dessen Radius in einer festen Phase. Der hydraulische Radius wird für  $\text{Na}^+$ -Ionen mit 3,3 Å, für  $\text{K}^+$ -Ionen mit 3,1 Å und für  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit 4,2 Å angegeben [72, 74].



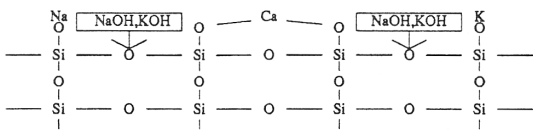
**Bild 2.14:** Reaktionsmodell nach CHATTERJI et al. [39]



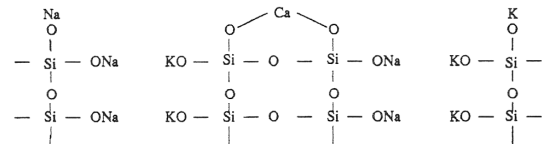
(a).Original opal



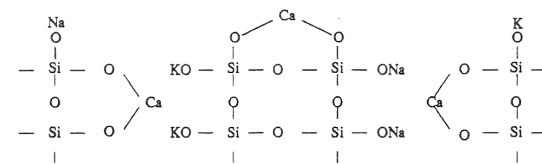
(b).Exchange of alkali and/or calcium ions for protons on the surface silanol groups



(c).Alkali attack on internal Si-O bonds



(d).Exchange of alkali ions for protons on internal silanol groups (formation of swelling alkali-silica complex)

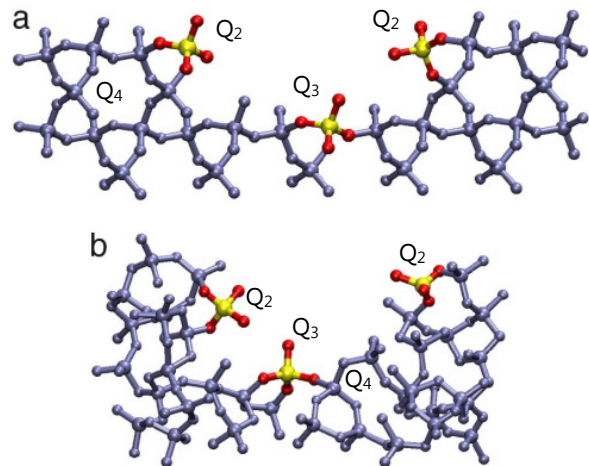


(e).Exchange of calcium ions for alkali ions (formation of non-swelling lime-alkali-silica complex)

**Bild 2.15:** Reaktionsmodell nach WANG und GILLOTT [72]

	Ausgangszuschlagkorn mit alkaliempfindlicher Kieselsäure
	Oberflächenreaktion mit Alkali- und Calcium-Ionen des Zements zu nicht quellendem Alkalicalciumsilicathydrat = semipermeable Membran
	Diffusion von Alkali-Ionen und Wasser in das Zuschlagkorninnere und Reaktion mit alkaliempfindlicher Kieselsäure zu Alkalikieselgel
	Durch fortschreitende Reaktion und Wasseraufnahme Erhöhung des Innendrucks
	Rißbildung bei Überschreiten der Zugspannung des Zuschlagkorns; geringe Gelbildung
	Auflösung des Zuschlagkorns von innen heraus; starke Gelbildung

**Bild 2.16:** Reaktionsmodell nach SPRUNG und SYLLA [73]



**Bild 2.17:** Verdeutlichung der Q<sub>4</sub><sup>-</sup>, Q<sub>3</sub><sup>-</sup> und Q<sub>2</sub><sup>-</sup> Verknüpfung von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern in kristallinem (a) und amorphem (b) SiO<sub>2</sub> [75]

Im Vergleich zu den vorherigen Modellen lieferten GARCIA-DIAZ et al. 2004 einen in weiten Teilen neuen Erklärungsansatz [76, 77, 78]. Mit Hilfe einer neuen Methode zur Bestimmung der Reaktionsrate in Mörteln mit alkalireaktiven Flintkörnern sowie begleitenden Dehnungsmessungen teilen sie den Verlauf einer AKR in vier Reaktionsphasen auf. Während der ersten Phase erfolgt überwiegend, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, ein Lösen von  $\text{SiO}_2$ . Die sich dabei bildende Kieselsäure reagiert mit Calcium und Alkalien sowohl zu Calcium-Silicat-Hydratphasen als auch zu Calcium-Alkali-Silicat-Hydratphasen, wobei es aber nicht zu Dehnungen kommt. In der zweiten Phase verlangsamt sich der Löseprozess zunehmend und kommt sogar zum Stillstand, wobei aber weiterhin Siloxanbindungen (Si-O-Si) aufgebrochen werden und es damit zunehmend zur Ausbildung von  $\text{Q}_3$ -Verknüpfungen kommt (Bild 2.17). Dieser Übergang der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder von der  $\text{Q}_4$ - in die  $\text{Q}_3$ -Verknüpfung ist mit einer deutlichen Volumenzunahme verbunden und wird als der maßgebliche Grund für die im Gesteinskorn (Flint) auftretenden Dehnungen und die dann einsetzende Rissbildung angesehen. Durch die Ausbildung der  $\text{Q}_3$ -Verknüpfungen entstehen Mikrorisse, wodurch die Porosität des Kornes um ein Vielfaches ansteigt. Die ursächlich im Korn auftretenden Dehnungen werden durch das folgende Aufreißen der Zementsteinmatrix weiter verstärkt. Während der dritten Phase schreitet der Quellprozess weiter fort, während gleichzeitig wieder der  $\text{SiO}_2$ -Löseprozess beginnt. Die sich dabei bildenden Kieselsäuren beginnen die im Korn entstandenen Mikrorisse zu füllen. In der vierten Phase nimmt der Dehnungsanstieg ab, wobei sowohl der  $\text{SiO}_2$ -Löseprozess als auch das Aufbrechen von Siloxanbindungen und damit die Bildung von  $\text{Q}_3$ -Verknüpfungen weiter fortschreiten. Die Porosität des Kornes nimmt durch die Verfüllung der entstandenen Mikrorisse mit sich bildenden Reaktionsprodukten wieder ab. Dieses 4-phasige Modell unterscheidet sich damit signifikant von den vorherigen Modellen, da die ursächliche Rissbildung im reaktiven Korn nicht auf die Bildung eines Gels oder auf Osmosevorgänge zurückgeführt wird, sondern auf den Übergang der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder von der  $\text{Q}_4$ - in die  $\text{Q}_3$ -Verknüpfung infolge des Angriffs der  $\text{OH}^-$ -Ionen. Damit ließe sich auch erklären, warum langsam und spät reagierende Gesteinskörnungen trotz oftmals nur geringer nachweisbarer Gelmengen zu erheblichen Dehnungen führen.

Viele weitere Untersuchungen wie u.a. 1987 von URHAN [79], 1989 von JONES [80], 2007 von ICHIKAWA und MIURA [81] ergänzen bzw. erweitern die bereits beschriebenen Modelle, greifen aber grundsätzlich auf die hier diskutierten Ansätze zurück. Die Modelle liefern zusammen betrachtet bereits eine solide, aber dennoch immer nur vereinfachte Erklärung für die bei einer AKR im Beton ablaufenden Reaktions- und Schädigungsmechanismen. Der  $\text{SiO}_2$ -Löseprozess wird in allen Modellen grundsätzlich einheitlich beschrieben. Deutliche Unterschiede gibt es vor allem bei den Erklärungen zur Rolle des Calciums und der eigentlichen Ursache des für die Rissbildung notwendigen Quelldrucks (Abschnitt 2.1.4). Außerdem beschreibt der überwiegende Teil der Modelle die AKR aus Sicht eines idealisierten Opalkorns. Besonderheiten langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen, die für einen großen Teil der AKR-Schäden verantwortlich sind, lassen sich nur schwer bzw. unvollständig mit den existierenden Modellen erklären. Auch zur Problematik der äußeren Alkalizufuhr sind weiterführende Betrachtungen erforderlich, um deren Besonderheiten und Auswirkungen auf eine AKR erklären zu können (Abschnitt 2.1.5). Aus heutiger Sicht fehlt in Ergänzung zu den vorhandenen und überwiegend empirisch aufgestellten Modellen eine verstärkt thermodynamisch geprägte Sichtweise mit genaueren und quantifizierbaren Aussagen dazu, unter welchen Voraussetzungen sich welche Arten von Reaktionsprodukten (AKR-Gelen) bilden können, stabil sind bzw. wieder umgewandelt werden.

### 2.1.4 Zusammensetzung, Struktur und Quellverhalten von AKR-Gelen

Die sich bei einer AKR bildenden Alkali-Silicat- bzw. Calcium-Alkali-Silicat-Gele (AKR-Gele) zeichnen sich durch eine sehr große Variabilität in ihrer Zusammensetzung aus (Tabelle 2.2). POWERS und STEINOUR gingen bei ihrem 1955 aufgestellten AKR-Modell davon aus, dass sich die AKR-Gele grundsätzlich dem bereits 1944 von KALOUSEK untersuchtem System  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  zuordnen lassen [49, 82]. Dabei sahen sie Ca-freie Reaktionsprodukte als quellfähig und Ca-haltige Reaktionsprodukte als nicht quellfähig an.

Von KNUDSEN und THAULOW wurde 1975 festgestellt, dass AKR-Gele im Beton in der Nähe alkalireaktiver Körner deutlich geringere Ca-Gehalte aufweisen als AKR-Gele in Rissen entlang der Zementsteinmatrix. Daraus wurde geschlussfolgert, dass anfänglich gebildetes Ca-freies bzw. Ca-armes AKR-Gel nach dem Herausfließen aus dem Korn durch den Kontakt zur Zementsteinmatrix „altert“ bzw. dadurch sein Ca-Gehalt zunimmt [52, 83].

Als Erklärung für den infolge einer AKR entstehenden Druck im Beton griff GLASSER 1979 auf die schon 1944 von HANSEN herangezogene Theorie vom osmotischen Druck zurück [63, 84]. Dabei sah GLASSER allerdings nicht wie HANSEN die Zementsteinmatrix, sondern das Gel selbst als die semi-permeable Membran an. Nach dieser Vorstellung wird die Wasseraufnahme des Gels durch die Ausbildung eines elektrischen Potentials infolge der Anlagerung der Alkalien gesteuert. Bereits 1950 bezweifelte VIVIAN aber die Existenz einer für die Osmose erforderlichen semi-permeablen Membran.

**Tabelle 2.2:** Auswahl chemischer Analysen von AKR-Gelen [39, 85, 86]

<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Quelle</b>
	[M.-%]			[-]
12,9	---	53,9	2,9	STANTON (1942)
12,9	---	53,4	2,6	
14,9	5,2	61,7	0,6	IDORN (1961)
13,4	5,1	65,5	0,5	
12,4	4,9	69,9	0,3	
17,9	8,2	73,7	1,1	
9,4	4,1	72,8	1,3	
14,6	6,2	61,9	---	
16,2	5,7	56,8	---	
8,2	4,1	56,1	17,4	
8,3	5,0	28,5	22,4	
1,2	0,4	51,4	29,9	POOLE (1975)
7,4	0,7	53,0	22,1	
1,5	13,9	38,9	27,3	GUTTERIDGE und HOBBS (1980)
0,4	4,7	51,1	21,5	REGOURD (1983)
---	0,6	27,9	35,2	
1,0	6,9	61,5	9,2	OBERHOLSTER (1983)
1,0	6,2	53,8	8,2	
1,8	5,5	49,9	12,8	
1,0	5,2	50,4	12,0	
1,4	9,0	62,9	12,5	
0,8	7,4	53,2	10,0	
1,2	4,1	66,5	6,5	BARONIO (1983)
4,3	11,6	56,3	27,8	FREYBURG (2003)
3,6	3,1	51,6	41,5	MANSFELD (2008)

Überwiegend handelt es sich bei den AKR-Gelen um eher strukturlose und amorphe (röntgenamorphe) bzw. optisch isotrope Substanzen. Hinweise auf kristalline Anteile finden sich oftmals nur bei AKR-Gelen mit höheren Ca-Gehalten, die sich bereits in Richtung der C-S-H-Phasen umgewandelt haben. Von COLE und LANCUCKI wurde 1983 in einem 30 Jahre alten Staudamm das sich um reaktive Silt- und Sandsteinkörner gebildete Reaktionsprodukt als Okenit ( $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und/oder eine Vorstufe davon identifiziert, bei dem ein Teil des Calciums gegen Alkalien ersetzt war [87]. Auch in anderen Untersuchungen wurden kristalline zeolith- oder C-S-H-ähnliche Phasen wie Jennit ( $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) nachgewiesen [44].

DIAMOND wies 1989 darauf hin, dass der Versuch einer Unterscheidung zwischen osmotischem Druck und Quelldruck rein formeller Art sei. Ungeachtet der Unterschiede zu gewöhnlichen membranbedingten Osmosevorgängen ist die treibende Kraft für die infolge einer AKR entstehende Dehnung eindeutig osmotischer Natur. Schließlich nimmt das AKR-Gel nur deshalb Wasser auf und quillt, weil das Wasser im Gel eine geringere freie Energie besitzt als das es umgebende Wasser in der Porenlösung [71].

HELMUTH und STARK schlussfolgerten 1992 aus ihren Untersuchungen, dass es sich bei den unterschiedlich zusammengesetzten AKR-Gelen nicht um einzelne Phasen, sondern immer um eine Mischung aus zwei Phasen handelt, einer Alkali-Silicat-Hydratphase und einer Calcium-Alkali-Silicat-Hydratphase mit jeweils klar definierter Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der Alkali-Silicat-Hydratphase (wasserfrei) gaben sie mit 17 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  und 83 %  $\text{SiO}_2$  an, die der Calcium-Alkali-Silicat-Hydratphase (wasserfrei) mit 6,6 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , 52,6 %  $\text{CaO}$  und 40 %  $\text{SiO}_2$ . Dazu angestellte Betrachtungen von DIAMOND zeigten aber, dass sich diese Sichtweise nicht widerspruchsfrei mit anderen Untersuchungsergebnissen in Einklang bringen lässt [52, 88].

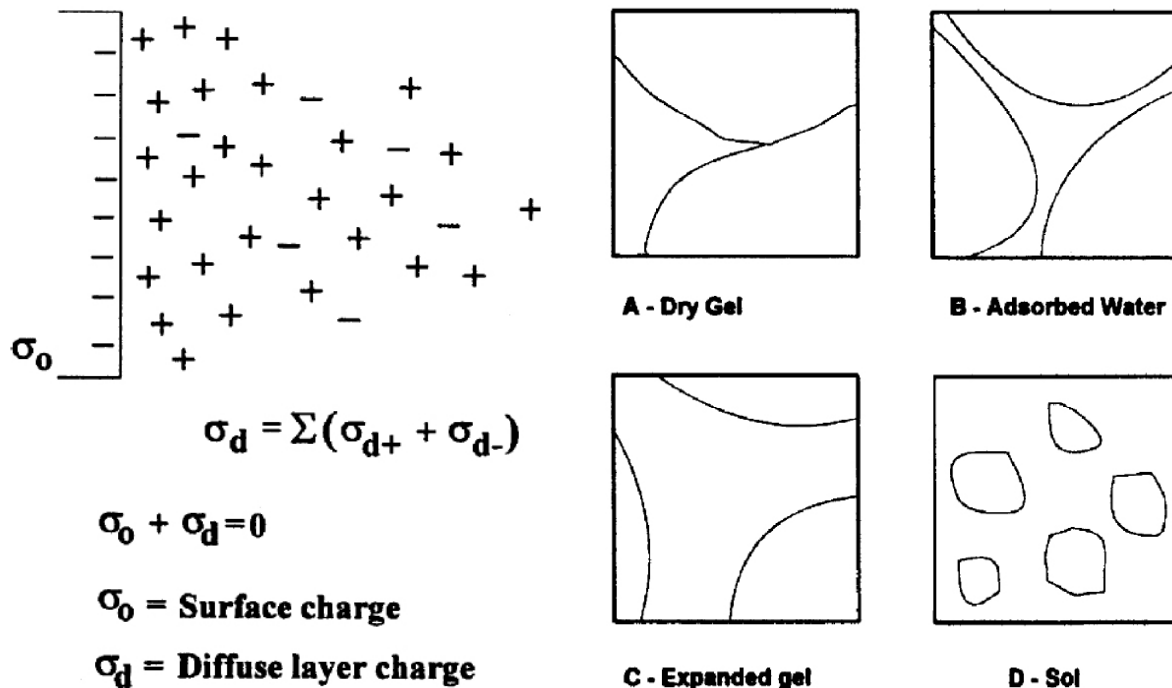
WAY und SHAYAN konnten 1992/93 an synthetisch hergestellten AKR-Gelen mit kristallinem Charakter zeigen, dass diese durchaus auch eine makroskopisch erkennbare Struktur ausbilden können. Einige Gele erschienen eher lattenförmig, andere wiederum eher plattig, wie es auch von rosettenförmigen Anhäufungen einiger AKR-Gele im Beton bekannt ist [89, 90].

Untersuchungen von DIAMOND mittels  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR-Spektroskopie an AKR-Gelen, die sich nach der Lagerung alkalireaktiver opalhaltiger Sande in einer KOH- bzw.  $\text{KOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung gebildet hatten, ergaben 1993, dass es deutliche Unterschiede in der Struktur zwischen Ca-haltigen und Ca-freien AKR-Gelen gibt [52, 91]. Bei Anwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , d.h. bei den untersuchten Calcium-Alkali-Silicat-Gelen, wiesen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder vorwiegend eine  $\text{Q}_2^-$ , vereinzelt auch eine  $\text{Q}_1$ -Verknüpfung auf, so wie es auch für C-S-H-Phasen charakteristisch ist. Die sich ohne die Anwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebildeten Alkali-Silicat-Gele zeigten dagegen breit ausgebildete Spektren einer  $\text{Q}_3^-$  und  $\text{Q}_2^-$ -Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, was auf eine deutlich regelloser Struktur hindeutete.

Von PREZZI et al. wurde 1997 als Erklärung für den Quellprozess von AKR-Gelen die Theorie der elektrochemischen Doppelschicht nach GOUY-CHAPMAN (Bild 2.18) herangezogen, mit der sich auch der Quellprozess von Tonen erklären lässt [92]. Ausgehend von einem wasserfreien AKR-Gel wird der Quellvorgang dabei so erklärt, dass sich durch eine beginnende Wasseraufnahme einzelne Gelpartikel innerhalb des AKR-Gels infolge der einsetzenden Aufhebung der VAN DER WAALS'schen Kräfte voneinander trennen. An die negativ geladenen Oberflächen der einzelnen Gelpartikel lagern sich Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) aus der Porenlösung an, wodurch es zur Ausbildung der Doppelschicht kommt. Zwischen den einzelnen, von einer solchen Doppelschicht umgebenen Gelpartikeln entstehen fernwirksame Abstoßungskräfte, die schließlich

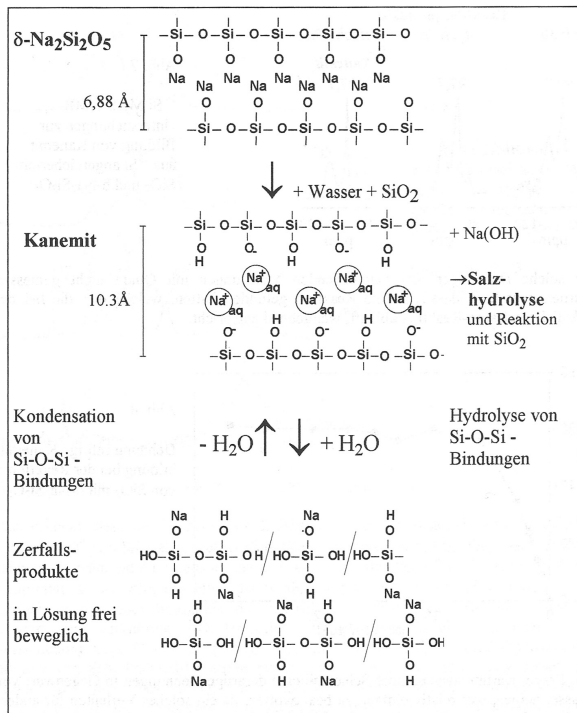
zum Quellen des Gesamtgels führen (Bild 2.19). Wichtig ist dabei, dass die Ladungszahl der Ionen die Dicke der Doppelschicht und damit die Stärke der Abstoßungskräfte bestimmt. Monovalente Ionen wie die Alkalien ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) führen zur Bildung einer dickeren Doppelschicht und damit zu stärkeren Abstoßungskräften als das bivalente  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion. Auf dieser Grundlage wird für Alkali-Silicat-Gele eine größere Quellfähigkeit vorhergesagt als für Calcium-Alkali-Silikat-Gele, wie auch schon von POWERS und STEINOUR postuliert wurde. Andererseits widerspricht gerade diese Sichtweise vielen anderen, z.T. bereits diskutierten Modellen und Feststellungen, wonach ein AKR-Gel erst durch die Aufnahme einer gewissen Menge an Calcium quellfähig ist [66, 69, 71, 72, 93, 94].

WIEKER et al. stellten 2000 mittels  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR-Untersuchungen fest, dass sich bei der Reaktion von  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  mit  $\text{SiO}_2$  und Wasser ein Reaktionsprodukt mit einer deutlichen Ausbildung der  $\text{Q}_3$ -Verknüpfung bildet, wie sie generell für schichtförmig verknüpfte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder typisch ist [95]. Das Reaktionsprodukt konnte mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen als das auch natürlich vorkommende Schichtsilikat Kanemit ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert werden. Durchgeführte Messungen zeigten, dass Kanemit infolge einer Wasseraufnahme quellfähig ist und zu Dehnungen führt. Durch den Zusatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  traten deutlich geringere Dehnungen auf, wobei sich neben der Kanemitbildung vermehrte Hinweise auf Strukturen mit  $\text{Q}_2^-$  und  $\text{Q}_1^-$ -Verknüpfung ergaben, was wieder auf die Bildung C-S-H-ähnlicher Phasen hindeutete. Aus diesen Untersuchungen heraus erklärten WIEKER et al. das Quellen von AKR-Gele mit dem Quellprozess der Schichtsilikate, d.h. mit der Aufnahme von Wasser in den Zwischenschichten einer Schichtsilikatstruktur (Bild 2.20).

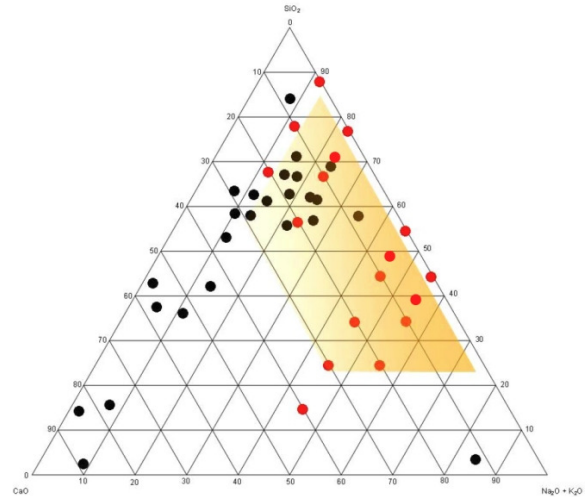


**Bild 2.18:** Modell der diffusen Doppelschicht nach GOUY-CHAPMAN [92]

**Bild 2.19:** Modell des Quellvorgangs nach PREZZI et al. infolge eines Gel-Sol-Übergangs [92]

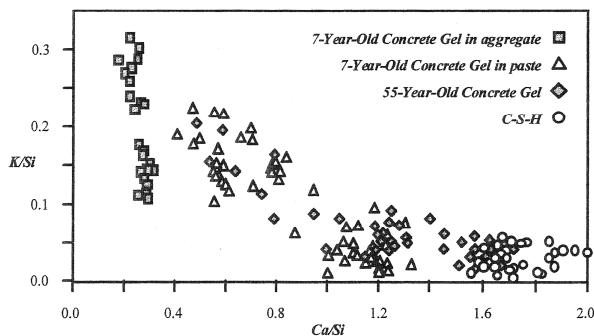


**Bild 2.20:** Bildung und Quellvorgang von Schichtsilicaten (Kanemit) nach WIEKER et al. [95]

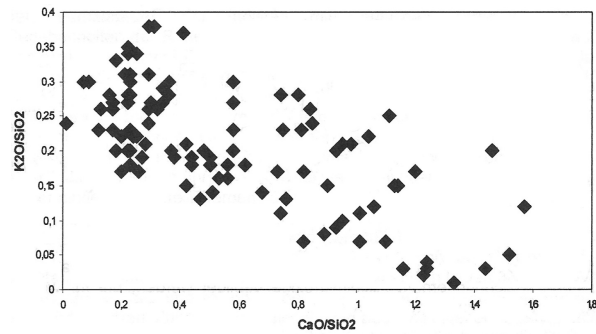


**Bild 2.21:** Dreistoffdiagramm  $\text{CaO}-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{SiO}_2$  nach MANSFELD mit Darstellung synthetisch hergestellter (rote Punkte), realer (schwarze Punkte) und davon jeweils quellfähiger (gelblich markierter Bereich) AKR-Gele [85]

Untersuchungen von THOMAS (2001) sowie von FREYBURG (2003) bestätigten den bereits von KNUDSEN und THAULOW festgestellten Vorgang der Alterung von AKR-Gelen [86, 96]. Der Kreislauf des Austauschs von Alkali- gegen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wird dabei als der maßgebliche Grund dafür angesehen, dass die AKR oftmals auch nach vielen Jahren nicht zum Stillstand kommt, wie Fälle aus der Praxis mit 50-60 Jahre alten Staumauern zeigen [2, 97]. Die aus dem AKR-Gel wieder freigesetzten Alkalien stehen für eine fortschreitende Reaktion zur Verfügung, solange bis entweder alles reaktive  $\text{SiO}_2$  oder (wahrscheinlicher) alles  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verbraucht wurde [96]. Von FREYBURG konnte dazu präzisierend gezeigt werden, dass es aber grundsätzlich keinen Zusammenhang zwischen dem Alter eines Betons und der Zusammensetzung der in ihm enthaltenen AKR-Gele gibt (Bild 2.22, Bild 2.23). So ließen sich in jeweils einer 6 Jahre alten Betonfahrbahndecke, einer 30 Jahre alten Talsperre und einem 60 Jahre alten Brückenfundament AKR-Gele unterschiedlichster Zusammensetzung nachweisen. Es ist also von einem ständigen Gelbildungs- und Gelumwandlungsprozess auszugehen, wobei sich aus dem ursprünglichen Alkali-Silicat-Gel mit steigendem Ca-Gehalt früher oder später weniger bzw. nicht quellfähige C-S-H-ähnliche Phasen bilden werden [86]. Anhand der Zusammensetzung der analysierten AKR-Gele zeigte sich in einigen Fällen auch der Einfluss einer äußeren Alkalizufuhr. In den betreffenden, AKR-geschädigten Bauwerksbetonen zeigten die AKR-Gele einen deutlich höheren Na- (Meerwasserbauwerk) bzw. K-Gehalt ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lagersilo) als üblich [86]. Die von außen eingetragenen Alkalien haben sich in diesen Fällen damit nachweislich an der AKR-Gelbildung beteiligt.



**Bild 2.22:** Mikroanalyse (EDS) von AKR-Gelen eines 7 Jahre alten Laborbetons (jeweils im reaktiven Korn bzw. in der Matrix) und eines 55 Jahre alten Bauwerksbetons (Staudamm) im Vergleich zu C-S-H-Phasen [96]



**Bild 2.23:** Mikroanalyse (EDS) von 110 AKR-Gelen aus etwa 40 AKR-geschädigten Bauwerken unterschiedlichen Alters ohne eine bestehende Abhängigkeit zwischen Bauwerksalter und Gelzusammensetzung [86]

Von HOU et al. wurde 2005 bei der Untersuchung sowohl synthetischer als auch realer AKR-Gele mittels  $^{29}Si$  MAS NMR-Spektroskopie und XRD festgestellt, dass sich die Struktur synthetischer und realer AKR-Gele ähnelt und dabei überwiegend eine  $Q_3$ -Verknüpfung der  $SiO_4$ -Tetraeder aufweist, wie sie auch bereits in anderen Untersuchungen festgestellt wurde [98]. Dabei ergaben sich zwar auch Hinweise auf die Ausbildung einer Schichtstruktur, so wie bereits von WIEKER et al. festgestellt, aber die Gesamtstruktur der Gele ließ sich nicht allein darauf reduzieren und erschien insgesamt deutlich komplexer.

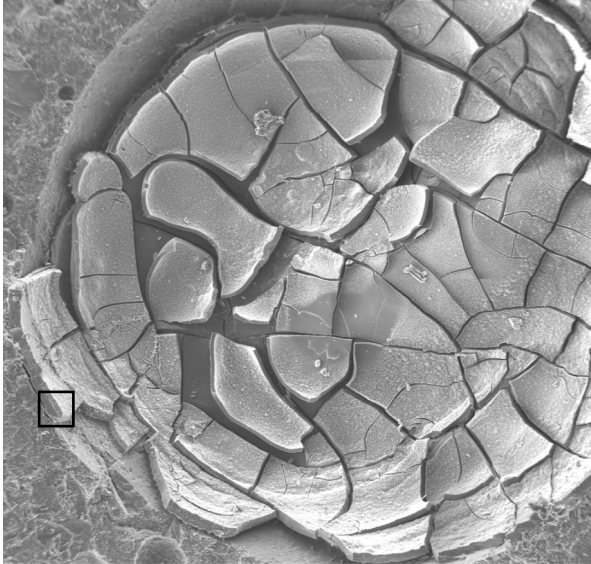
Von KIRKPATRICK et al. konnte 2005 mittels molekular-dynamischer Modellierungen gezeigt werden, dass eine Einlagerung von Wasser in die Zwischenschichten von Kanemit aus energetischer Sicht nur stark begrenzt möglich ist und dieser Prozess damit als Erklärung für den Quellprozess von AKR-Gelen nicht infrage kommen kann [99]. Wahrscheinlich ist aber, dass sich eine Art Netzwerk aus einzelnen kanemit- bzw. schichtsilikat-ähnlichen Nanopartikeln mit  $Si-O^-$ - und  $Si-OH$ -Gruppen ausbildet, das große Mengen an Wasser aufnehmen und stabilisieren kann. Diese Feststellungen würden sich grundsätzlich mit dem von PREZZI et al. vorgeschlagenem Modell in Einklang bringen lassen. Von BENMORE und MONTEIRO konnte diese Sichtweise 2010 weiter bestätigt werden [100].

Von MANSFELD wurde 2008 festgestellt, dass die Quellfähigkeit von AKR-Gelen ungeachtet deren Struktur maßgeblich vom Ca-Gehalt bestimmt wird [85]. Reine Alkali-Silikat-Gele verhalten sich niedrig viskos (dünnflüssig) und sind nicht in der Lage Quelldrücke aufzubauen. Erst durch die Aufnahme von Calcium nimmt die Viskosität des Gels und damit dessen Quellfähigkeit zu. Die höchsten gemessenen Quelldrücke traten bei AKR-Gelen mit einem CaO-Gehalt zwischen 5-30 M.-% auf (Bild 2.21). Steigt der Ca-Gehalt weiter an, nimmt die Quellfähigkeit aufgrund der zunehmenden Bildung C-S-H-ähnlicher und damit nicht quellfähiger Phasen wieder ab. Die maximal gemessenen Quelldrücke lagen im Bereich von 10 N/mm<sup>2</sup>, was mit Angaben aus anderen Untersuchungen in Einklang gebracht werden konnte.

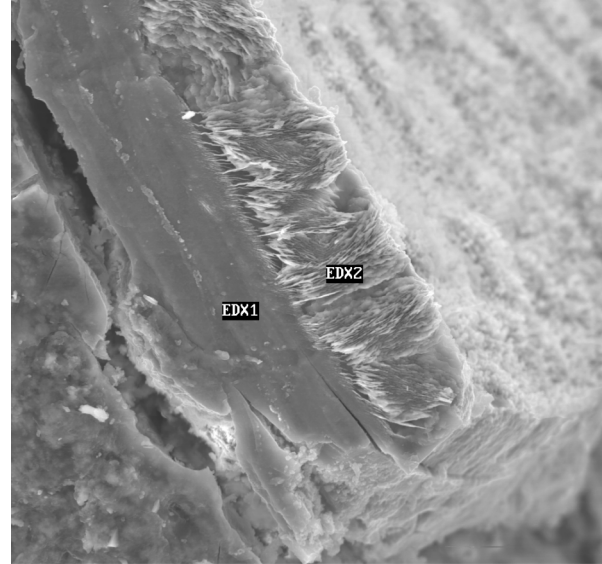
Wie eigene Untersuchungen immer wieder zeigten, lassen sich Unterschiede in der Zusammensetzung von AKR-Gelen oft schon an deren Erscheinungsform erkennen. Neu gebildetes AKR-Gel ohne bzw. mit geringem Ca-Gehalt erscheint makroskopisch transparent und dünn- bis schwach zähflüssig. Im Rasterelektronenmikroskop erscheint es infolge der Dehydrierung schollenartig gebrochen. Nach Kontakt zur Zementsteinmatrix und daher mit höherem Ca-Gehalt, erscheint es makroskopisch weiß, dicht und glasig und im Rasterelektronenmikroskop dicht mit z.T. schwamm-, nadel- oder auch rosettenförmiger Struktur (Bild 2.24-Bild 2.26).



Damit wird deutlich, dass sich im Gegensatz zu anderen, kristallinen Phasen wie z.B. Ettringit oder Thaumazit, für AKR-Gele keine einzelne chemische Formel angeben lässt. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändern sich Struktur und Quellfähigkeit der AKR-Gele, wodurch quantitative Charakterisierungen erheblich erschwert werden.



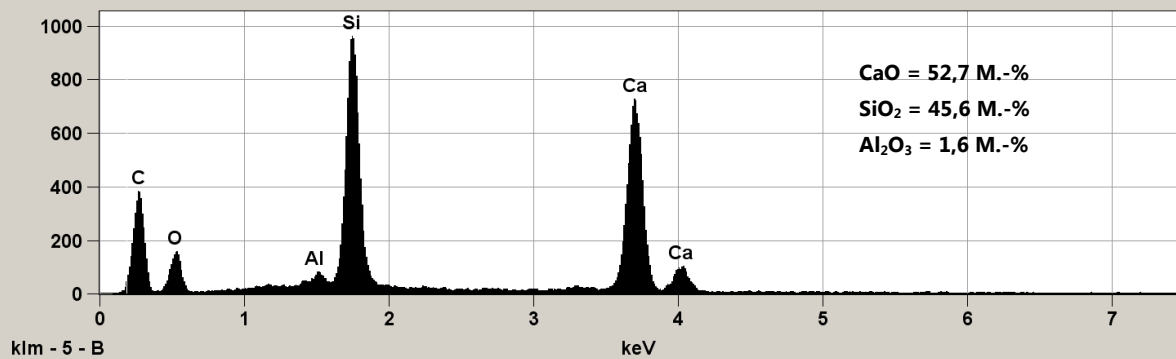
**Bild 2.24:** AKR-Gel in einer Pore, infolge Dehydrierung typisch schollenartig gebrochen (REM-Aufnahme)



**Bild 2.25:** Detail aus Bild 2.24 zeigt zwei Schichten AKR-Gel (EDX1, EDX2) mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Bild 2.26)

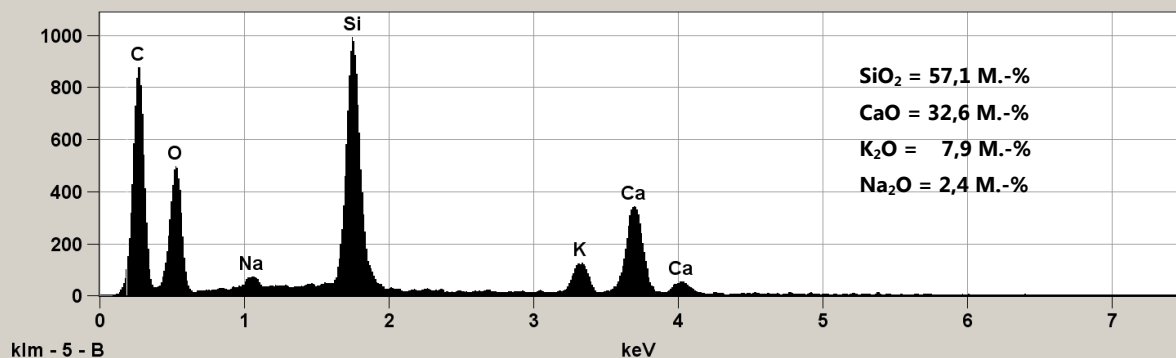
Skalierung, Counts: 964

B7-T03-EDX1



Skalierung, Counts: 994

B7-T03-EDX2



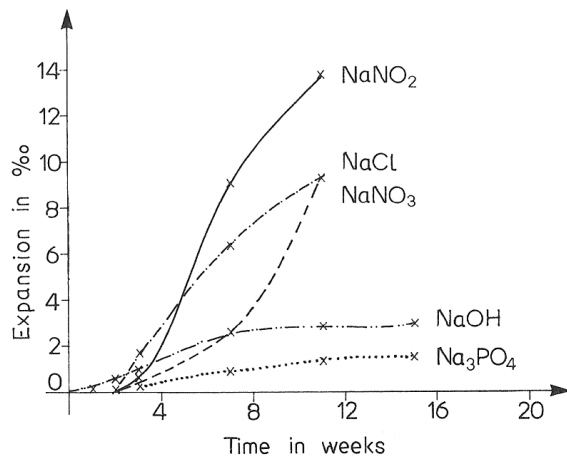
**Bild 2.26:** EDS-Analysen aus Bild 2.25 zeigen die Zusammensetzung eines Ca-reichen AKR-Gels (Ca/Si = 1,16) im Kontakt zur Zementsteinmatrix (EDX1: oben) und eines Ca-armen AKR-Gels (Ca/Si = 0,57 und K/Si = 0,14) ohne Kontakt zur Zementsteinmatrix (EDX2: unten)

### 2.1.5 Einflüsse aus einer äußeren Alkalizufuhr

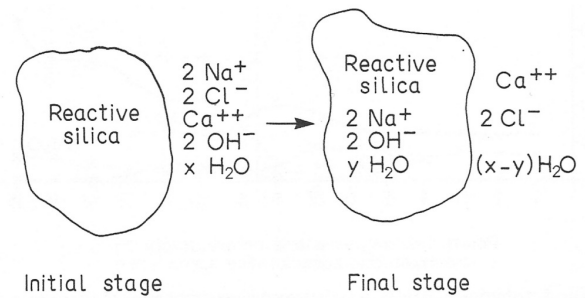
Zu einer äußeren Alkalizufuhr kommt es vor allem durch die Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel oder Meerwasser, so dass davon besonders Betone für Verkehrsflächen und Meerwasserbauwerke betroffen sind. Darüber hinaus können aber z.B. auch Rohre, Kühltürme, Lagersilos, Fußböden und andere besondere Bauteile mit alkalihaltigen Stoffen bzw. Lösungen in Kontakt kommen. Dabei wurde schon seit langem vermutet, dass durch die Einwirkung alkalihaltiger Lösungen eine AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen ausgelöst und/oder beschleunigt werden kann. Die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte konzentrierten sich dabei fast ausschließlich auf den Angriff NaCl-haltiger Lösungen.

Bereits 1973 wurde von LOCHER und SPRUNG vermutet, dass sich durch eine Taumittel- oder Meerwassereinwirkung von außen zugeführte Alkalien an einer AKR beteiligen können [38]. Dabei wurde angenommen, dass z.B. NaCl nur in dem Maße wirksam werden kann, wie  $\text{Cl}^-$ -Ionen von den Bestandteilen des Zementes in schwerlöslicher Form gebunden werden und sich dementsprechend NaOH bilden kann. Grundlage für diese Annahme war die ähnlich ablaufende Alkalihydroxidbildung aus den Alkalisulfaten bei der Zementhydratation. Es wurde weiter geschlussfolgert, dass eine AKR demnach nur in Grenzen durch eine äußere Alkalizufuhr gefördert werden kann, da vom Zement nur eine begrenzte Menge an Chlorid gebunden werden kann. Dennoch wurde bereits seit der ersten Fassung der Alkali-Richtlinie des DAfStb von 1974 der Fall einer äußeren Alkalizufuhr in Form der dort definierten Umweltbedingung „feucht + Alkalizufuhr von außen“ formal berücksichtigt [13].

Das Konzept von der Umwandlung der Alkalisalze wie NaCl in Alkalihydroxide wurde damals oftmals als notwendige Voraussetzung für eine Beteiligung von Alkalisalzen am Ablauf einer AKR angesehen. Aus den von CHATTERJI et al. dazu umfangreich durchgeführten Untersuchungen ergab sich jedoch ab 1978 nach und nach ein anderes Bild [39, 66, 68, 101, 102, 103, 104]. Es zeigte sich grundsätzlich, dass eine äußere Zufuhr von NaCl eine AKR deutlich beschleunigen konnte. Überraschend war besonders, dass in einer NaCl-Lösung gelagerte Mörtelprismen mit einem alkalireaktiven Sand eine deutlich größere Dehnung zeigten als in NaOH-Lösung gelagerte Vergleichsmörtelprismen. Außerdem führten Lösungen unterschiedlicher Alkaliverbindungen bei jeweils gleicher Konzentration zu verschiedenen Dehnungsniveaus (Bild 2.27), woraus ein direkter Einfluss der Alkaliverbindungen auf die AKR abgeleitet wurde, der nicht mit einer Umwandlung in Alkalihydroxide erklärt werden kann. In Kombination mit dem bereits von CHATTERJI et al. aufgestellten AKR-Reaktionsmodell (Abschnitt 2.1.3), wurde der dabei ablaufende Mechanismus so gedeutet, dass z.B. im Fall einer NaCl-Einwirkung  $\text{Na}^+$ -,  $\text{OH}^-$ -Ionen und Wasser in das alkalireaktive Korn eindringen, während  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen zurückbleiben. Die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen können aber nur dann in das Korn eindringen, wenn eine ausreichende Menge an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in der Umgebung des alkalireaktiven Korns vorliegt (Bild 2.28). Anschließend im Korn gelöstes  $\text{SiO}_2$  ist bestrebt aus dem Korn herauszudiffundieren, was durch die Alkalikonzentration in der das Korn umgebenden Porenlösung und der Anwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gesteuert wird. Liegt eine ausreichend hohe Alkalikonzentration und genügend  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vor, kann nur eine geringe Menge gelöstes  $\text{SiO}_2$  ausdiffundieren, was zum Aufbau eines Druckes und schließlich zu Dehnungen führt.



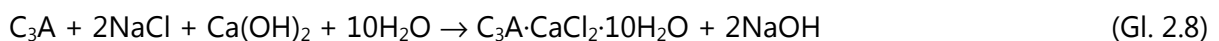
**Bild 2.27:** Dehnungsverläufe von Mörtelprismen während der Lagerung in jeweils 3-molaren Lösungen verschiedener Na-Verbindungen [102]



**Bild 2.28:** AKR-Reaktionsmodell unter äußerer NaCl-Zufuhr nach CHATTERJI et al. [68]

CHATTERJI et al. erklären nun die unterschiedliche Wirkung von NaOH und NaCl so, dass bekanntlich eine sehr hohe NaOH-Konzentration in der Porenlösung zu einer geringen Ca-Konzentration führt. Damit nimmt die aus dem Korn herausdiffundierbare Menge an gelöstem  $\text{SiO}_2$  zu und der Expansionsdruck ab. Im Fall einer NaCl-Zufuhr hingegen nimmt die Ca-Konzentration in der Porenlösung nicht ab, so dass weniger gelöstes  $\text{SiO}_2$  aus dem Korn herausdiffundieren kann und damit ein größerer Expansionsdruck als bei NaOH-Zufuhr entsteht. Bei diesem Reaktionsmodell übernimmt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eine dreifache Rolle. Es beschleunigt das Eindringen von  $\text{Na}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{OH}^-$ -Ionen und Wasser in das alkalireaktive Korn, es begünstigt bei Anwesenheit von NaCl das Eindringen von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen und behindert das Herausdiffundieren von gelöstem  $\text{SiO}_2$  aus dem Korn. CHATTERJI et al. weisen allerdings auch darauf hin, dass bestehende Einflüsse unterschiedlicher Anionen (Bild 2.27:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) damit nicht erklärt werden können. Es ist weiter hervorzuheben, dass es hierbei anders als z.B. nach der Annahme von LOCHER und SPRUNG nicht erforderlich ist, dass  $\text{Cl}^-$ -Ionen gebunden werden und NaCl in NaOH umgewandelt wird.

Von NIXON et al. wurde 1988 festgestellt, dass die Zugabe von NaCl zum Anmachwasser von Zementleim, Mörtel oder Beton zu einem ähnlichen Anstieg der  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung führt, wie der Einsatz eines Zementes mit einem entsprechend natürlich hohen Alkaligehalt [105]. Der Grund dafür wurde auf die Reaktion von NaCl mit  $\text{C}_3\text{A}$  unter Bildung von FRIEDEL'schem Salz zurückgeführt, was zur Freisetzung zusätzlicher  $\text{OH}^-$ -Ionen und damit zu einem Anstieg des pH-Wertes führt (Gl. 2.8).



KAWAMURA et al. stellten ebenfalls 1988 fest, dass in NaCl-Lösung gelagerte Mörtelprismen mit einer opalhaltigen Gesteinskörnung und unterschiedlichen Anteilen an Flugasche zu deutlich größeren Dehnungen führten als in NaOH-Lösung gelagerte Mörtelprismen, und das bei jeweils vergleichbarer  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung der Mörtel [106]. Es zeigte sich grundsätzlich, dass im Gegensatz zu den in NaOH-Lösung gelagerten Mörtelprismen bei den in NaCl-Lösung gelagerten Mörtelprismen keine Korrelation zwischen der Dehnung und der  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung bestand, dafür aber zwischen der Dehnung und der Abnahme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes. Je mehr  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  infolge der puzzolanischen Reaktion der Flugasche verbraucht wurde, umso geringer waren die Dehnungen. KAWAMURA et al.

schlussfolgerten daraus insgesamt, dass es einen direkten Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf den Ablauf der AKR geben muss. Auf eine Vorstellung von IDORN und ROY zurückgreifend gingen sie davon aus, dass die  $\text{Cl}^-$ -Ionen die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht in den Poren verringern, was den Transport von  $\text{OH}^-$ -Ionen begünstigt.

KAWAMURA et al. stellten 1990 weiter fest, dass eine Zugabe von sowohl  $\text{NaCl}$  als auch  $\text{CaCl}_2$  in das Anmachwasser von Mörteln mit einer opalhaltigen Gesteinskörnung zu einer stärkeren Dehnung führte als bei Mörteln ohne die Zugabe der Salze [107]. Es wurde dabei festgestellt, dass in den Mörteln mit der opalhaltigen Gesteinskörnung ein großer Teil der  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus der Porenlösung entfernt wurde, nicht jedoch in Mörteln mit einer alkaliunempfindlichen Vergleichsgesteinskörnung. Daraus wurde geschlussfolgert, dass ein Großteil der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in das sich gebildete AKR-Gel eingebunden wurde. Die  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung der  $\text{NaCl}$ -haltigen Mörtel war geringfügig höher als in den salzfrei hergestellten Mörteln. Dagegen war die  $\text{OH}^-$ -Konzentration in den  $\text{CaCl}_2$ -haltigen Mörteln deutlich geringer als in den salzfreien Vergleichsmörteln, trotzdem kam es aber auch hier zu einem beschleunigten AKR-Verlauf. Daraus wurde erneut geschlussfolgert, dass hierbei die  $\text{Cl}^-$ -Ionen selbst eine entscheidende Rolle spielen, ohne diese jedoch genauer erklären zu können.

In weiteren Untersuchungen dazu stellten KAWAMURA et al. 1994 fest, dass es in bei  $38\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerten Mörtelprismen mit einer alkalireaktiven Gesteinskörnung (Flint) zum beschleunigten Ablauf einer AKR kam und dabei im Vergleich zu bei 100 % rel. Luftfeuchte gelagerten Mörtelprismen die AKR bereits deutlich weiter in das Innere der Flintkörner fortgeschritten war. Dabei wurde ein Anstieg der  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung der in  $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerten Mörtelprismen festgestellt, was als der maßgebliche Grund für die beschleunigt abgelaufene AKR angesehen wurde. Auffällig war, dass der Anstieg der  $\text{OH}^-$ -Konzentration nur in dem Mörtel mit der alkalireaktiven Gesteinskörnung, nicht aber in einem Vergleichsmörtel mit einer alkaliunempfindlichen Gesteinskörnung festgestellt wurde. Dabei wurden aber in beiden Mörteln in etwa gleich große Mengen an FRIEDEL'schem Salz festgestellt. Der Anstieg der  $\text{OH}^-$ -Konzentration wurde daher auf die Einbindung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen in bereits gebildetes AKR-Gel und auf einen nicht weiter erläuterten direkten Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Ionen zurückgeführt [108, 109].

BÉRUBÉ et al. stellten 1994 fest, dass sich bei der Lagerung von Betonprobekörpern mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen in  $\text{NaCl}$ -Lösung zwei Dehnungsmechanismen zu überlagern scheinen, eine AKR und die Bildung von Chloroaluminaten [110]. Bei nur in Wasser gelagerten Betonprobekörpern zeigten sich nur geringe Dehnungen, was auf die Auslaugung und damit auf das Absinken des pH-Wertes in der Porenlösung der Probekörper zurückgeführt wurde. Bei Lagerung der Betonprobekörper in  $\text{NaCl}$ -Lösung zeigten sich nur dann höhere Dehnungen als bei einer Lagerung in  $\text{NaOH}$ -Lösung, wenn der Beton einen hohen Alkaligehalt ( $3,9\text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}})/\text{m}^3$  durch  $\text{NaOH}$ -Zugabe zum Anmachwasser) aufwies. Im Fall eines geringen Alkaligehaltes des Betons ( $1,7\text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}})/\text{m}^3$ ) zeigten sich hingegen höhere Dehnungen für die in  $\text{NaOH}$ -Lösung gelagerten Probekörper.

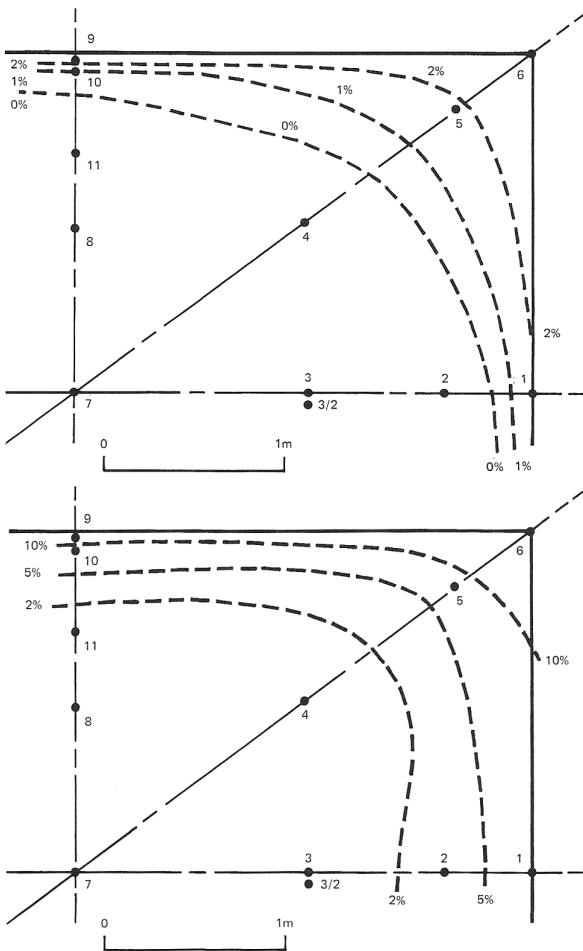
Untersuchungen von SIBBICK und PAGE führten 1996 zu dem Schluss, dass der Ablauf einer AKR selbst in Betonen mit niedrigen Alkaligehalten ( $< 2,5\text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}})/\text{m}^3$ ) unter äußerer  $\text{NaCl}$ -Zufuhr beschleunigt werden kann [111, 112]. An den bei  $38\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerten Betonprobekörpern mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen und einem Zement mit einem üblichen  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalt (11 M.-%,  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}} = 0,59\text{ M.-%}$ ) wurden höhere Dehnungen erreicht, als bei der Verwendung eines HS-Zementes mit einem entsprechend niedrigeren  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalt (1,3 M.-%,  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}} = 0,47\text{ M.-%}$ ). Korrespondierend dazu hatte sich in den Betonen, die unter

Verwendung des Zementes mit dem höheren  $C_3A$ -Gehalt hergestellt wurden, auch mehr FRIEDEL'sches Salz gebildet. Wurde der Alkaligehalt der Betone durch die Zugabe von NaOH erhöht, waren die zementbedingten Dehnungsunterschiede aber nur noch gering. Daraus schlussfolgernd wurde ein 4-stufiges Reaktionsmodell abgeleitet: Im ersten Schritt erhöht sich durch die NaCl-Zufuhr die NaOH-Konzentration in der Porenlösung infolge der Reaktion von  $C_3A$ -Hydratationsprodukten mit NaCl (Gl. 2.9), bei höheren Alkaligehalten des Betons aber auch durch die Reaktion von Portlandit mit NaCl (Gl. 2.10) in Anlehnung an die Vorstellungen von CHATTERJI [66]. Im zweiten Schritt beteiligen sich die zusätzlich freigesetzten  $OH^-$ -Ionen am Aufbrechen der Siloxanbindungen von reaktivem  $SiO_2$  (Gl. 2.11). Im dritten Schritt bildet sich an den aufgebrochenen Siloxanbindungen mit den zugeführten  $Na^+$ -Ionen und Wasser ein niedrig viskoses, alkalireiches Gel (Gl. 2.12). Im vierten Schritt quillt das Gel und fließt aus dem Korn in die Zementsteinmatrix, wo es nach und nach durch die Reaktion mit Portlandit in ein Ca-reicheres und damit höher viskoses Gel umgewandelt wird, das durch einen Druckaufbau zur Mikrorissbildung führt (Gl. 2.13).

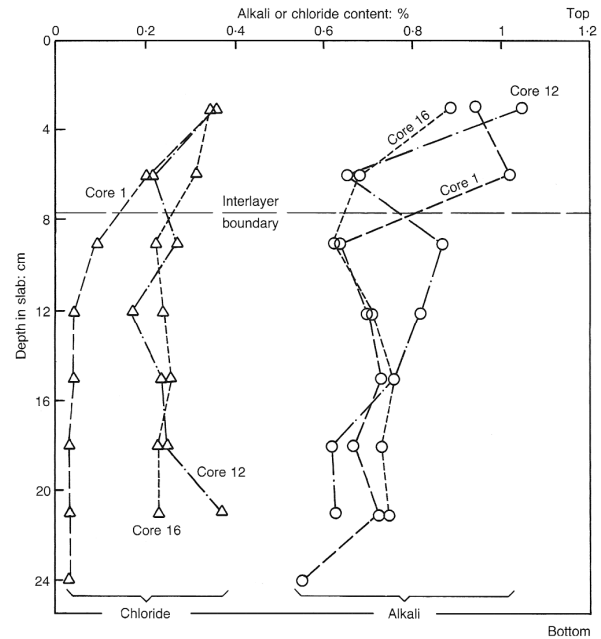


Von WEST 1996 vorgestellte Ergebnisse von Untersuchungen an 14-16 Jahre alten AKR-geschädigten Fahrbahndeckenbetonen zeigten, dass in den gerissenen Eckbereichen von Fahrbahnplatten verstärkte Hinweise auf eine AKR auftraten [113]. So fanden sich in Bohrkernen aus den gerissenen Eckbereichen deutliche Mengen an AKR-Gel, während die AKR-Gelmengen in Richtung der weniger gerissenen Plattenmitte abnahmen (Bild 2.29). Bohrmehlanalysen belegten, dass der Alkali- und Chloridgehalt des Betons durch den winterlichen Enteisungsmiteleinsatz (NaCl) zugenommen hatten. Bohrkerne aus dem Fugenbereich wiesen dabei einen deutlich höheren Alkali- und Chloridgehalt auf als Bohrkerne aus der Plattenmitte (Bild 2.30). Daraus wurde geschlussfolgert, dass über die Fugenbereiche verstärkt eingedrungenes Wasser und Enteisungsmittel die AKR deutlich beschleunigt hatten und sich die Alkalien aus dem Enteisungsmittel eindeutig am Ablauf der AKR beteiligt haben.

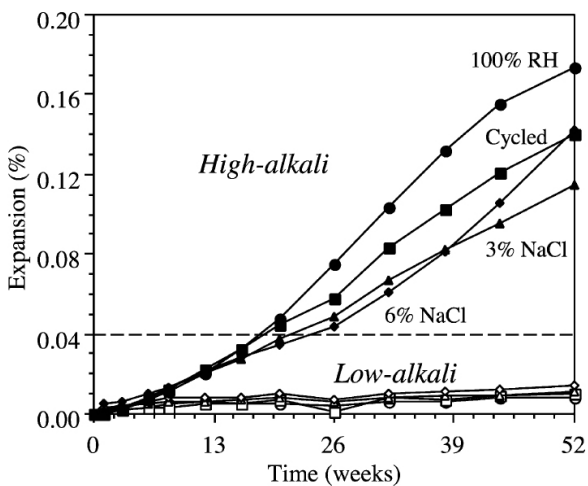
SHAYAN versucht 1998 die bis dahin sehr unterschiedlichen und scheinbar nicht in Einklang zu bringenden Feststellungen zum Einfluss von NaCl auf die AKR zu erklären [114]. Dass es in Betonen mit einem niedrigen Alkaligehalt (z.B. beim Einsatz von NA-Zementen) bei der Lagerung in NaOH-Lösung oftmals zu stärkeren Dehnungen kommt als bei der Lagerung in NaCl-Lösung führt er darauf zurück, dass maßgeblich die Zufuhr von  $OH^-$ -Ionen bei Lagerung in NaOH-Lösung die AKR beschleunigt, wie es bei einer Lagerung in NaCl-Lösung nicht der Fall ist. Allerdings könnte es beim Einsatz von NA-Zementen mit hohem  $C_3A$ -Gehalt ( $> 12\%$ ) bei Lagerung in NaCl-Lösung durch die Bildung von Chloroaluminaten (z.B. FRIEDEL'sches Salz) zur Freisetzung von  $OH^-$ -Ionen kommen, was in diesen Fällen eine AKR begünstigen würde. Den Grund dafür, dass aber Betone mit einem hohen Alkaligehalt höhere Dehnungen bei Lagerung in NaCl- als in NaOH-Lösung zeigen sieht SHAYAN darin, dass es bei der Lagerung in NaCl-Lösung neben dem Ablauf einer AKR infolge des bereits ursprünglich hohen Alkaligehaltes außerdem zur Bildung von Chloroaluminaten und Ettringit kommt, wodurch Rissbildung und Dehnung verstärkt werden. Der Einfluss von NaCl wird also allein auf die Bildung expansiver Chloroaluminat zurückgeführt.



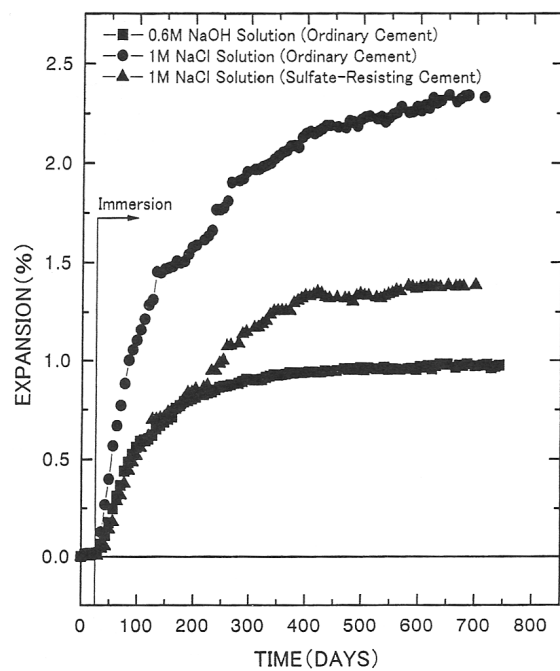
**Bild 2.29:** AKR-Gelmenge (oben) und Mikrorisshäufigkeit (unten) im Eckbereich einer AKR-geschädigten Betonfahrbahnplatte anhand der Dünnschliffauswertung an entnommenen Bohrkernen [113]



**Bild 2.30:** Alkali- und Chloridprofile in Bohrkernen (Core 1: Plattenmitte, Core 12, 16: Fugenbereich) aus AKR-geschädigten Betonfahrbahnplatten [113]



**Bild 2.31:** Dehnungsverläufe kieselkalkhaltiger Betonbalken mit einem niedrig- („Low-alkali“:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,50$  M.-%) bzw. hoch-alkalihaltigen („High-alkali“:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,93$  M.-%) Zement während der Lagerung in verschiedenen konzentrierten NaCl-Lösungen, unter Einwirkung von Feucht-Trocken-Wechseln („cycled“) und bei 100 % rel. Luftfeuchte [116]



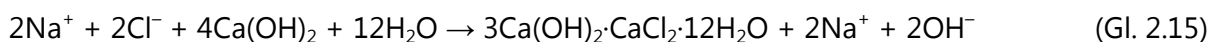
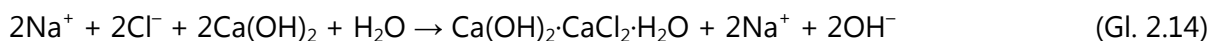
**Bild 2.32:** Dehnungsverläufe für Mörtelprismen während der Lagerung in NaOH- bzw. NaCl-Lösung [117]

Auch BÉRUBÉ et al. schlussfolgerten 2000 aus durchgeführten Untersuchungen, dass Betone mit NA-Zementen auch dann eine ausreichende Sicherheit gegenüber einer AKR besitzen, wenn sie NaCl-Lösungen oder Meerwasser ausgesetzt sind [115, 116]. An dazu bei verschiedenen Temperaturen in NaCl-Lösungen gelagerten und mit einer alkalireaktiven Gesteinskörnung (Kieselkalk) hergestellten Betonprobekörpern, die z.T. auch Feucht-Trocken-Wechseln unterzogen wurden, konnten nur geringe Dehnungen (Bild 2.31) und auch nur geringe NaCl-Eindringtiefen von max. 6-8 cm festgestellt werden. Außerdem sank die  $\text{OH}^-$ -Konzentration in diesem Bereich deutlich ab. BÉRUBÉ et al. vermuteten aber, dass es bei einer langfristigen Einwirkung von NaCl-Lösungen oder Meerwasser aufgrund der Bildung von Chloroaluminaten zu erhöhten Dehnungen kommen kann, obwohl sie gleichzeitig darauf hinweisen, dass die Klärung der genauen Rolle von Chloroaluminaten weiterer Untersuchungen bedarf.

KAWAMURA et al. stellten 2000 bei der Analyse von AKR-Gelen aus in NaCl-Lösungen gelagerten Mörtelprismen fest, dass sie sich durch einen geringeren Alkaligehalt auszeichnen als AKR-Gele aus Mörteln nach Lagerung in NaOH-Lösung [117]. Dabei zeigten die in NaCl-Lösung gelagerten Mörtelprismen höhere Dehnungen als die in NaOH-Lösung gelagerten Prismen und das selbst unter Verwendung eines HS-Zementes, d.h. bei einer geringeren Wahrscheinlichkeit für eine Bildung von Chloroaluminaten (Bild 2.32). Sie schlussfolgerten daraus, dass der Grund für die höheren Dehnungen der in NaCl-Lösung gelagerten Mörtelprismen der geringere Alkaligehalt und damit die höhere Viskosität bzw. Quellfähigkeit der gebildeten AKR-Gele ist.

Mikrostrukturuntersuchungen von SAITO et al. an Modellsystemen zeigten 2000, dass es in der Kontaktzone zwischen Zementstein und alkalireaktiven Gesteinskörnern (Andesit und Granit) nach Lagerung in einer gegenüber  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gesättigten NaCl-Lösung zur deutlichen Bildung von FRIEDEL'schem Salz gekommen ist [118]. Daraus wurde abgeleitet, dass sich in der Kontaktzone Zementstein-Gesteinskorn eine höhere  $\text{OH}^-$ -Konzentration einstellen müsste als in der übrigen Zementsteinmatrix. Ein experimenteller Nachweis dafür blieb aber aus.

BROWN und BOTHE stellten 2004 anhand von Grundlagenuntersuchungen für das System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  fest, dass es in Mörteln und Betonen unter NaCl-Zufuhr auch zur Bildung von Calciumoxychloriden nach (Gl. 2.14) und (Gl. 2.15) kommen kann [119]. Aus deren Bildung würde ein Anstieg des pH-Wertes infolge der Freisetzung von  $\text{OH}^-$ -Ionen resultieren, was den Ablauf einer AKR fördern würde. Solche Phasen bilden sich allerdings erst bei sehr hohen NaCl-Konzentrationen von 4-9 mol/l und wurden etwas später von SUTTER et al. bevorzugt bei der Einwirkung von  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen festgestellt [120].



Untersuchungen von ÖTTL an Betonen mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen aus Deutschland ergaben 2004 eine grundsätzlich verstärkt ablaufende AKR unter Einwirkung von NaCl-Lösung [14]. Dabei wurden Betonprobekörper mit einer schnell reagierenden (Opalsandstein und Flint) sowie mit einer langsam und spät reagierenden (Kies-Edelsplitt vom Oberrhein) Gesteinskörnung vor Durchführung der Nebelkammerlagerung bei 40 °C für 3 Monate in einer NaCl-Lösung vorgelagert. Bei Verwendung eines NA-Zementes konnten auch nach der erfolgten Vorlagerung in der NaCl-Lösung keine Schäden für den Beton mit dem Kies-Edelsplitt vom Oberrhein festgestellt werden, allerdings zeigten sich dennoch höhere Dehnungen als für die Probekörper, die nicht in der NaCl-Lösung vorgelagert wurden.

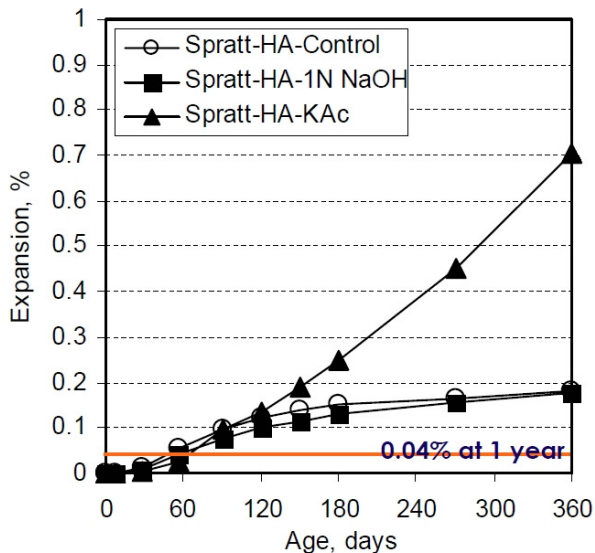
SHAYAN et al. stellten 2008 fest, dass ein simulierter Meerwasserangriff ( $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ -Lösung) keinen signifikanten Einfluss auf die AKR-bedingte Dehnung von Probekörpern hatte [121]. Bei den Versuchen wurden Betonprobekörper mit unterschiedlichen Gesteinskörnungen und Zementen für ca. 2 Jahre bei konstant  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und  $38\text{ }^\circ\text{C}$  jeweils in Wasser bzw. in der Meerwasserlösung gelagert. Die Alkalireaktivität der Gesteinskörnung und der Alkaligehalt des Zementes hatten den jeweils maßgeblichen Einfluss auf die erreichten Dehnungen.

Von HOOTON und JULIO-BETANCOURT wurde 2009 von Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Mörteln nach Lagerung in Salzlösungen, darunter auch  $\text{NaCl}$ -Lösung, berichtet [122]. Im Gegensatz zu anderen Salzen wie  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ , wurde im Fall von  $\text{NaCl}$  trotz der nachgewiesenen Bildung von FRIEDEL'schem Salz keine Schädigung der Mörtelprismen festgestellt. Für die Probekörper unter Einwirkung der  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zeigten sich hingegen starke Schäden, die maßgeblich auf die festgestellte Bildung von Calciumoxychloriden zurückgeführt wurden.

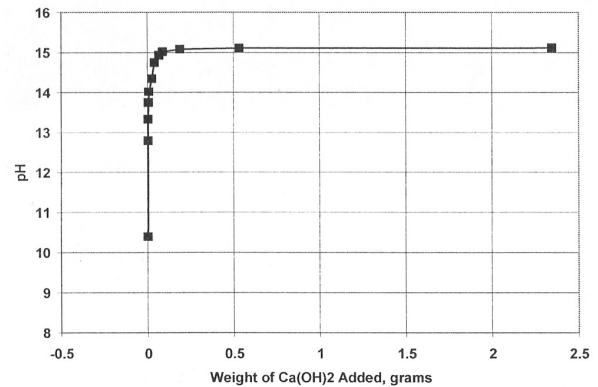
Aus der Mehrheit der in den letzten Jahrzehnten durchgeführten Untersuchungen ist erkennbar, dass eine äußere  $\text{NaCl}$ -Zufuhr den Ablauf einer AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen beschleunigen kann, trotz einzelner dazu gegensätzlicher Aussagen. Eine einheitliche Theorie zum dabei ablaufenden Mechanismus liegt aber nicht vor. In vielen Fällen wird von der Freisetzung zusätzlicher  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgegangen, oftmals infolge der Bildung von Chloroaluminaten. Der Nachweis eines entsprechenden Anstiegs der  $\text{OH}^-$ -Konzentration scheint dabei aber nicht unproblematisch bzw. nicht immer eindeutig möglich zu sein. Abgesehen davon wäre nach dem Verbrauch der im Beton nur in begrenzter Menge vorliegenden Aluminat- bzw. Aluminathydratphasen keine weitere Freisetzung von  $\text{OH}^-$ -Ionen und damit früher oder später ein Ausklingen der AKR zu erwarten. Eigene Praxis- und Laboruntersuchungen deuten aber nicht darauf hin. Alternativ wird teilweise auch von einem direkten Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Ionen ausgegangen, wobei deren Rolle noch nicht ausreichend untersucht wurde. Es muss außerdem beachtet werden, dass es sich bei allen Untersuchungen, bei denen  $\text{NaCl}$  dem Anmachwasser von Mörteln oder Betonen direkt zugegeben wurde nicht um eine äußere Alkalizufuhr handelt. Hier muss bereits von einem im Vergleich zur Praxis anderen Reaktionsmechanismus ausgegangen werden. Nach allen Vorstellungen einheitlich, kommt dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eine entscheidende Rolle zu. Nur unter seiner Mitwirkung ist der Ablauf einer AKR unter  $\text{NaCl}$ -Zufuhr möglich.

Neben  $\text{NaCl}$  sind in den letzten Jahren Enteisungsmittel für Flugbetriebsflächen auf Basis der Alkaliacetate und -formiate (sog. Bewegungsflächenenteiser) unter Verdacht geraten, den Ablauf einer AKR beschleunigen zu können. Bereits Ende der 1990er Jahre wurde am Finger-Institut von STARK und FREYBURG die nur 12 Jahre alte und durch starke Rissbildung geschädigte Start- und Landebahn eines mitteldeutschen Flughafens untersucht. Es zeigte sich, dass es eindeutig zum Ablauf einer betonschädigenden AKR gekommen war, maßgeblich unter Beteiligung der eingesetzten Rhyolith-Splitte. An der Start- und Landebahn traten erste Risse auf, nachdem ca. 7 Jahre zuvor das bis dahin eingesetzte Enteisungsmittel auf der Basis von technischem Harnstoff (Urea:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) auf ein Enteisungsmittel auf der Basis von Kaliumacetat ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ ) umgestellt wurde. Bereits zu diesem Zeitpunkt wurde ein Zusammenhang zwischen dem Einsatz des damals noch neuartigen, alkalihaltigen Enteisungsmittels und den aufgetretenen AKR-Schäden vermutet [123]. Zum Einfluss der Alkaliacetate und -formiate auf die Dauerhaftigkeit von Beton, speziell mit Hinblick auf die AKR, lagen bis dahin keine Untersuchungen vor. Ab 2004 wurden dazu am Finger-Institut umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind (Abschnitt 3, Abschnitt 4).





**Bild 2.33:** Dehnungsverläufe kieselkalkhaltiger Betonbalken bei 38 °C und 100 % rel. Luftfeuchte („control“), in 1-molarer NaOH-Lösung und in KAc-Lösung [126]



**Bild 2.34:** Verlauf des pH-Wertes in einer 50 %-igen Kaliumacetatlösung unter Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [128]

Auch international wurde man zunehmend auf die neuartigen Bewegungsflächenenteiser und ihrer möglichen Wirkung auf die AKR aufmerksam. So berichteten MALVAR et al. 2001 von weltweit über 30 U.S. amerikanischen Militärflugplätzen, die alle deutliche AKR-Schäden aufwiesen [22]. Dabei kam es in einigen Fällen trotz des Einsatzes von NA-Zementen überraschend zum Ablauf einer betonschädigenden AKR [124]. RANGARAJU et al. berichteten 2005 von weiteren mindestens 5 U.S. amerikanischen Flughäfen, die von z.T. schweren AKR-Schäden betroffen waren [125, 126, 127]. Gleichzeitig wurden erste Untersuchungsergebnisse vorgestellt die zeigten, dass in einer  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -Lösung gelagerte Mörtelprismen und Betonprobekörper mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen selbst unter Verwendung eines NA-Zementes ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,31 \text{ M.-%}$ ) bereits nach kurzer Zeit deutlich höhere Dehnungen zeigten, als vergleichend in NaOH-Lösung gelagerte Probekörper (Bild 2.33).

Weitergehende Untersuchungen von DIAMOND et al. zeigten 2006, dass der pH-Wert in einer  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -Lösung von ursprünglich ca. 10,5 nach Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bis auf Werte über 15 anstieg<sup>4</sup> (Bild 2.34). Eine abschließende Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden, anhand theoretischer Überlegungen wurden aber mögliche Einflüsse auf die  $\text{OH}^-$ -Aktivität diskutiert [128]. In Kombination mit den Ergebnissen von RANGARAJU et al. aus 2005 schien es damit aber einen Zusammenhang zwischen den gehäuft aufgetretenen AKR-Schäden an Flugbetriebsflächen und der Einwirkung der neuartigen Enteisungsmittel zu geben. In einem 2007 veröffentlichten Abschlussbericht von RANGARAJU et al. zum Einfluss von Alkaliacetaten und -formiaten wurde schließlich festgestellt, dass diese Enteisungsmittel eine AKR in Mörteln und Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen erheblich beschleunigen [129, 130]. In Vergleichsprobekörpern mit alkalienempfindlichen Gesteinskörnungen traten unter Einwirkung der Enteisungsmittel hingegen keine Schäden auf. Die Enteisungsmittellösungen, in

<sup>4</sup> Dem pH-Wert, definiert als  $-\log a(\text{H}^+)$ , liegt das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$  mit  $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  bei 25 °C zugrunde, so dass bei Säuren mit  $a(\text{H}^+) > 1,0 \cdot 10^0$  bzw. Basen mit  $a(\text{H}^+) < 1,0 \cdot 10^{-14}$  auch pH-Werte unter 0 bzw. über 14 möglich sind. In solchen Fällen ist die Angabe des pH-Wertes im Sinne seiner Definition allerdings ungeeignet [74, 131, 132]. Außerdem ist die genaue Messung hoher pH-Werte (bereits  $> 12,5$ ) nicht unproblematisch, da für diesen Bereich fast keine standardisierten Kalibrierlösungen mehr verfügbar sind und zudem der Einsatz besonders alkalibeständiger Elektroden erforderlich ist.

denen die Mörtel- und Betonprobekörper gelagert wurden, zeigten einen deutlichen Anstieg des pH-Wertes, wofür aber keine Erklärung gefunden werden konnte. Porenlösungsuntersuchungen führten zu vielen bis dahin ungewöhnlichen Ergebnissen. So wurde im Fall eines in  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -Lösung gelagerten Betons neben einer deutlich höheren  $\text{K}^+$ -Konzentration eine für Porenlösungen ungewöhnlich hohe  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration gemessen. Überraschend war auch, dass die in den Porenlösungen mit einer Glaselektrode gemessenen pH-Werte deutlich höher waren, als die über eine Titration bestimmten  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen erwarten ließen. Außerdem war die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration in Porenlösungen von Probekörpern, die in  $\text{HCOONa}$ -Lösung gelagert wurden, deutlich höher als in Porenlösungen von Probekörpern nach Lagerung in  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{Na}$ - bzw.  $\text{NaOH}$ -Lösung.

Bewegungsflächenenteiser auf Basis der Alkaliacetate und -formiate werden mittlerweile weltweit auf Flughäfen eingesetzt und sind gegenwärtig ohne Alternativen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch aus anderen Bereichen der Materialwissenschaften von bisher unbekanntem Problemen berichtet wird, die auf den Einsatz dieser Enteisungsmittel zurückgeführt werden. So berichteten EDWARDS et al. bereits 2000, dass Asphaltbetone der Flugbetriebsflächen norwegischer und schwedischer Flughäfen durch den Einsatz der neuen Enteisungsmittel deutlich geschädigt wurden [133]. Dazu durchgeführte Laboruntersuchungen zeigten, dass es unter Einwirkung der Alkaliacetate und -formiate zu einer Erweichung des Bitumenbinders und in der Folge zu einer Schwächung des Asphaltgefüges kam. Es zeigte sich außerdem, dass die heute in Flugzeugen eingesetzten Bremsen, bestehend aus einem Kohlefaserverbundwerkstoff, unter dem Einfluss dieser Enteisungsmittel stark angegriffen werden können [134, 135, 136]. Es wird dabei von einer katalytischen Oxidation des Kohlefasermaterials ausgegangen, wodurch die Bremsen schneller zerstört, dadurch häufiger gewartet und ausgetauscht werden müssen.

### 2.1.6 Merkmale, Verlauf und Diagnose einer AKR-Schädigung

Von einer AKR betroffene Betonbauteile zeigen makroskopisch im Allgemeinen eines oder mehrere der folgenden Merkmale [31, 39, 137]:

- Risse, bei frei verformbaren Bauteilen häufig als NetZRisse (Bild 2.35-Bild 2.37)
- Ausplatzungen, bevorzugt bei schnell reagierenden Gesteinskörnungen (Bild 2.38)
- Gelausscheidungen (selten), oftmals nur an entnommenen Betonproben (Bild 2.39)
- Bauteilverformungen (Bild 2.40).

Beginn und Intensität einer AKR sind von vielen Randbedingungen abhängig, angefangen bei den stofflichen Parametern der Betonzusammensetzung und der Art des Bauteils, über die klimatischen Umgebungsbedingungen bis hin zu nutzungsspezifischen Besonderheiten wie einer äußeren Alkalizufuhr. Während es beim Einsatz schnell reagierender Gesteinskörnungen bereits nach wenigen Jahren zu Schäden kommen kann, vergehen beim Einsatz langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen nicht selten mehr als 10 Jahre. Eine unmittelbare Gefährdung der Standsicherheit muss gewöhnlich nicht befürchtet werden, oftmals verursachen die auftretenden Dehnungen aber eine z.T. erhebliche Beeinträchtigung der Gebrauchstauglichkeit [11, 31, 138]. So kann es beispielsweise bei Wasserkraftwerken zur Deformation der Turbinenschächte (sog. ovaling) oder zum Festsetzen der Hochwasserentlastungstore kommen, wodurch aufwendige Maßnahmen (z.B. slot cutting) zum Erhalt der Funktionsfähigkeit des Bauwerkes erforderlich sind [2, 97, 139].



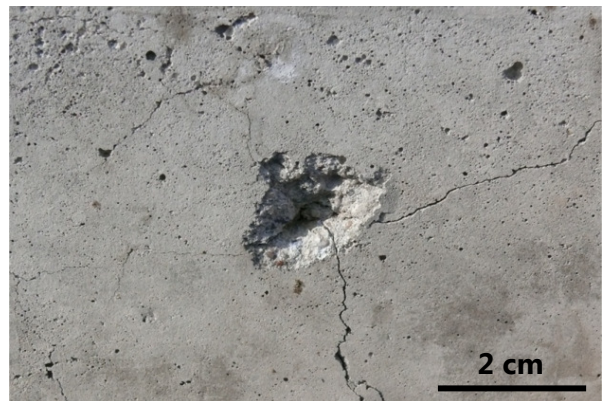
**Bild 2.35:** Netzrissbildung an einer AKR-geschädigten Straßenunterführung, Alter unbekannt (Canada, 2006)



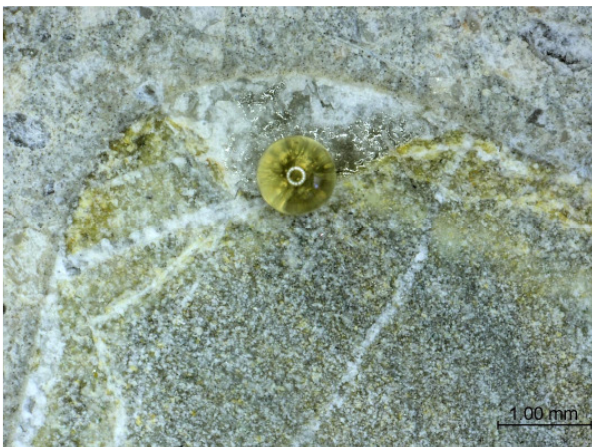
**Bild 2.36:** Netzrissbildung an einem AKR-geschädigten Tunnel-Tübbing, 17 Jahre alt (Deutschland, 2007)



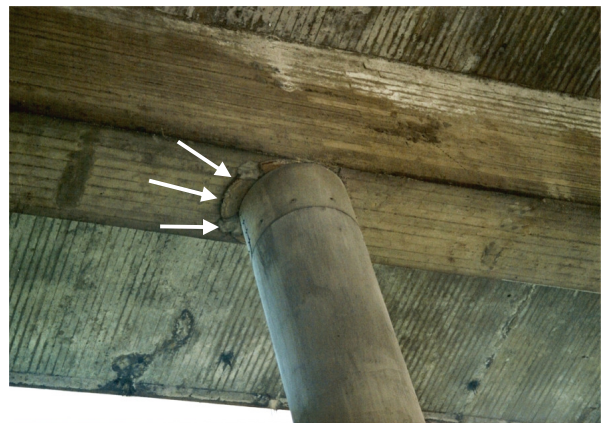
**Bild 2.37:** Netzrissbildung an einem AKR-geschädigten Staudamm, 64 Jahre alt (Schweiz, 2011)



**Bild 2.38:** Betonausplatzung über einem schnell reagierenden Gesteinskorn und Netzrissbildung



**Bild 2.39:** AKR-Geltropfen, der nach dem Sägen eines Betonbohrkerns aus einem AKR-geschädigten Bauwerk aus einem Kieselkalkkorn herausquillt



**Bild 2.40:** Nach AKR-bedingter Dehnung und Verschiebung des Überbaus neu ausgerichteter Brückenpfeiler, gut erkennbar ist die ursprüngliche Position des Pfeilers (Pfeile) am Brückenüberbau (Norwegen, 2008)

Speziell im Fall von Fahrbahndecken aus Beton hat sich gezeigt, dass typische dunkle Verfärbungen entlang der Fugenflanken und besonders der Fugenkreuzbereiche bereits auf eine beginnende AKR hindeuten (Bild 2.41). Im weiteren Verlauf zeigen sich dann im Bereich der Fugenkreuze netzförmig ausgebildete Risse (Bild 2.42, Bild 2.43). Drohen Ausbrüche und besteht damit eine Gefahr für die Verkehrssicherheit, müssen die betroffenen Fugenbereiche oder Platten ausgebaut und provisorisch ersetzt werden (Bild 2.44). Von einer Arbeitsgruppe wurde 2009 vorgeschlagen, AKR-geschädigte Fahrbahndecken in eine von drei Schadens-

kategorien einzuordnen [140]. Für jede Schadenskategorie werden Erhaltungsmaßnahmen empfohlen, z.B. der Überbau mit einer Asphaltdeckschicht, die den früher oder später in jedem Fall erforderlichen Neubau zeitlich zumindest hinauszögern können. Liegt für einen Fahrbahndeckenbeton ein AKR-Schädigungspotential vor, treten erste Schäden erfahrungsgemäß nach einer Nutzungsdauer von 8-15 Jahren auf. Wie Praxiserfahrungen zeigten, können zwischen dem Auftreten der Fugenverfärbungen (Schadenskategorie I) und der Ausbildung einer ausgeprägten Netzrissbildung (Schadenskategorie II) noch mehrere Jahre liegen. Zu starken Oberflächenschäden bis hin zum Substanzverlust (Schadenskategorie III) kann es dann aber bereits innerhalb nur eines weiteren Jahres kommen [140].

Von der Federal Aviation Administration werden speziell zur Beurteilung des AKR-Schadigungsgrades von Flugbetriebsflächen sowohl makroskopische Schadensmerkmale als auch Ergebnisse aus Laboruntersuchungen herangezogen [141]. Neben Netzrissen und Ausplatzungen (Bild 2.45, Bild 2.46), wird hier auch auf mögliche Verschiebungen oder Hebungen der Platten (Bild 2.47) sowie auf das Schließen von Fugen bzw. auf das Heraustreten von Fugenverfüllmaterial geachtet (Bild 2.48). Neben Ausbrüchen können solche Merkmale eine Gefahr für das sichere Starten, Landen und Rollen der Luftfahrzeuge sein. Alle erfassten Merkmale werden in Form eines Punktesystems gewichtet, woraus sich im Ergebnis die Zuordnung zu einer von drei Schadenskategorien ergibt.



**Bild 2.41:** Verfärbung von Fugenflanken und -kreuzen einer Betonfahrbahndecke als erste Anzeichen für eine beginnende AKR (Deutschland, 2006)



**Bild 2.42:** Netzrissbildung im Bereich eines dunkel verfärbten Fugenkreuzes als Hinweise auf eine ablaufende AKR (Deutschland, 2008)



**Bild 2.43:** Fortgeschrittene Rissbildung (Netzrisse) im Fugenkreuzbereich (Deutschland, 2008)



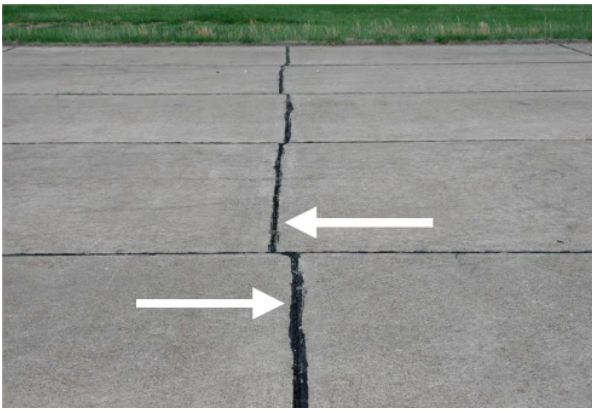
**Bild 2.44:** Überbau AKR-geschädigter Fugenbereiche mittels Asphaltdeckschicht (Deutschland, 2008)



**Bild 2.45:** AKR-bedingte Netzrisssbildung auf dem Rollweg eines Flughafens [124]



**Bild 2.46:** AKR-bedingte Netzrisssbildung und erste Ausbrüche im Fugenbereich von Betonplatten einer Flugbetriebsfläche [126]

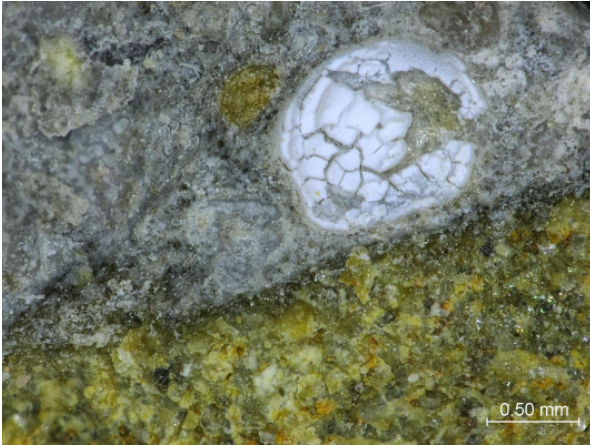


**Bild 2.47:** Verschiebung von Betonplatten einer Flugbetriebsfläche infolge AKR-bedingter Dehnungen [141]

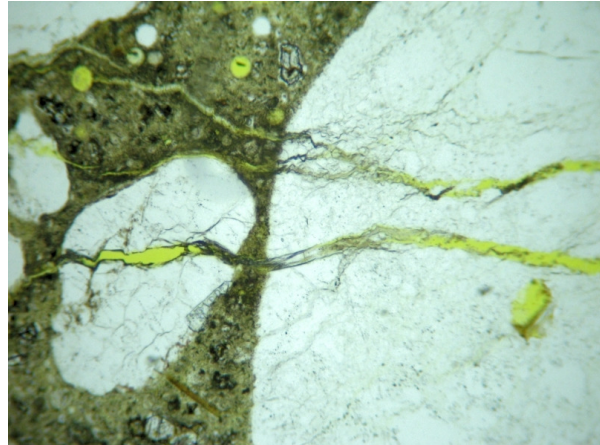


**Bild 2.48:** Fugenverfüllmaterial wird durch AKR-bedingte Dehnung der Betonplatten einer Flugbetriebsfläche herausgedrückt [126]

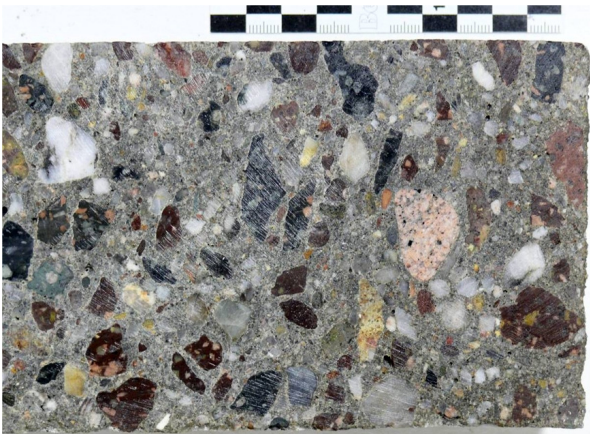
Makroskopische Schadensmerkmale allein reichen nicht aus, um zweifelsfrei auf den Ablauf einer AKR schließen zu können. Netzrisse können auch die Folge anderer, mit einer Volumenänderung einhergehender Vorgänge sein und Ausplatzungen die Folge nicht frostbeständiger Gesteinskörner. Erst mit Hilfe von Laboruntersuchungen kann die eigentliche Schadensursache geklärt werden. Dazu gehören besonders mikroskopische Untersuchungen, hier speziell die Bemusterung von Betondünnschliffen im Polarisationsmikroskop, aber auch die Untersuchung von Betonbruch- und -sägeflächen im Auflichtmikroskop. Eindeutige Hinweise auf eine AKR sind angelöste und/oder gerissene Gesteinskörner, in die Matrix hineinlaufende Mikrorisse, AKR-Gel in Rissen und Poren (Bild 2.49, Bild 2.50) sowie das Fehlen anderer betonschädigender Phasenneubildungen. Im Rasterelektronenmikroskop kann begleitend die Zusammensetzung fraglicher Phasenneubildungen sowie von AKR-Gel bestimmt werden, woraus sich auch Hinweise auf eine mögliche äußere Alkalizufuhr ergeben können. Mit einiger Erfahrung kann flankierend auch der Uranylacetat-Schnelltest eingesetzt werden [142], mit dem vorhandenes AKR-Gel auch in großen Betonproben in kurzer Zeit sichtbar gemacht werden kann (Bild 2.51, Bild 2.52).



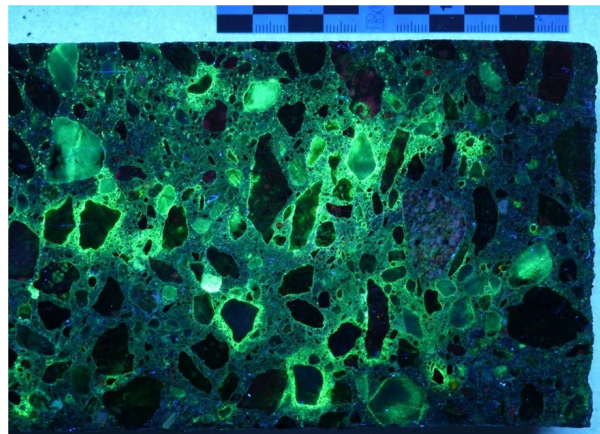
**Bild 2.49:** AKR-Gel in der Pore eines AKR-geschädigten Betons neben einem Grauwackekorn (unten), Betonbruchfläche unter dem Auflichtmikroskop



**Bild 2.50:** Mikrorisse in gestressten Quarzkörnern und Matrix mit AKR-Gel, Dünnschliff unter dem Polarisationsmikroskop



**Bild 2.51:** Sägefläche eines Bohrkerns (Ø 150 mm, Länge der abgebildeten oberen Hälfte ca. 17 cm) aus einer AKR-geschädigten Betonfahrbahnplatte (Fahrbahnoberseite rechts) unter Normallicht



**Bild 2.52:** Probe aus Bild 2.51 nach Tränkung in Uranylacetatlösung zeigt unter UV-Licht (254 nm) deutliche Hinweise auf infiltrierte AKR-Gel in Form der grünlich fluoreszierenden Bereiche

Ein umfangreicher Bericht über Möglichkeiten der AKR-Diagnose und -Prognose, speziell für Verkehrsbauwerke, wurde 2010 von der Federal Highway Administration des U.S. Department of Transportation herausgegeben [143]. Dort werden neben den gängigen Untersuchungen wie der Dünnschliffmikroskopie auch in Deutschland bislang weniger bekannte Tests und Verfahren wie der Stiffness Damage Test nach CHRISP et al. und die Bestimmung des Damage Rating Index nach GRATTAN-BELLEW aufgeführt. Beim Stiffness Damage Test werden, ähnlich wie bei der Bestimmung des statischen E-Moduls, eine Reihe mechanischer Kennwerte an Bohrkernen ermittelt, die mit den im Beton vorhandenen Mikrorissen im Zusammenhang stehen und damit eine quantitative Aussage zum AKR-Schadigungsgrad erlauben. Mit dem Damage Rating Index, zu dessen Bestimmung AKR-Merkmale an Betonanschliffen ausgezählt und zahlenmäßig gewichtet werden, ist zumindest eine halb-quantitative Aussage zum AKR-Schadigungsgrad eines Betons möglich. Der Vorteil beider Verfahren, besonders des Stiffness Damage Tests, liegt darin, dass sie anders als die nur beschreibenden visuellen bzw. mikroskopischen Untersuchungen eine Quantifizierung und damit eine bessere Vergleichbarkeit des in Betonen vorliegenden AKR-Schadigungsgrades erlauben. Beide Tests sind aber nicht unumstritten, da sich z.B. der Damage Rating Index als zu subjektiv, d.h. als zu stark bearbeiterabhängig erwiesen hat.

### 2.1.7 Vorbeugende Maßnahmen

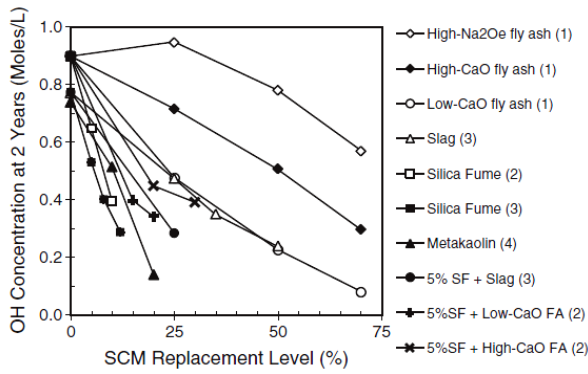
Die bekanntlich sicherste Maßnahme eine AKR zu vermeiden, ist der konsequente Einsatz alkaliunempfindlicher Gesteinskörnungen. Bereits hier besteht die Schwierigkeit aber darin sicher zu entscheiden, ob eine betreffende Gesteinskörnung als alkaliunempfindlich angesehen werden kann oder nicht. Eine hundertprozentige, d.h. eine unter allen Umständen garantierte Alkaliunempfindlichkeit kann jedoch nur wenigen Gesteinskörnungen bzw. Vorkommen bescheinigt werden. Genaugenommen geht es vielmehr darum zu entscheiden, ob eine betreffende Gesteinskörnung für den vorgesehenen Anwendungsfall „ausreichend“ alkaliunempfindlich ist. Dies lässt sich zuverlässig nur durch eine Reihe von Prüf- und Untersuchungsverfahren herausfinden, von denen eine repräsentative Auswahl in Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben wird.

Hat sich eine Gesteinskörnung nicht als ausreichend alkaliunempfindlich erwiesen und ist ein Austausch nicht vertretbar, gibt es eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten, um beim Einsatz der betreffenden Gesteinskörnung dennoch eine betonschädigende AKR zu vermeiden. Dazu gehören bereits seit langem der Einsatz von [u.a. 31]:

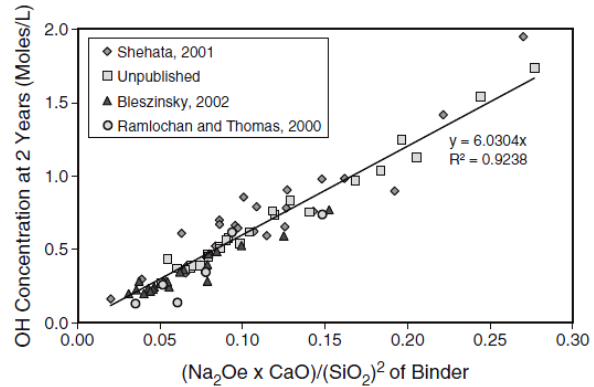
- Zementen mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zemente),
- puzzolanischen (Flugasche, Silicastaub, Metakaolin etc.) und latent-hydraulischen (Hüttensand) Stoffen sowie von
- Lithiumverbindungen.

Durch den Einsatz von Zementen mit einem niedrigen wirksamen Alkaligehalt (allgemein:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}} \leq 0,60 \text{ M.-%}$ ) kann bei gleichzeitiger Begrenzung des Zementgehalts eine betonschädigende AKR vermieden werden, wenn dem Beton keine Alkalien aus anderen Quellen zugeführt werden. Frühe Fälle, bei denen es trotz des Einsatzes von NA-Zementen zu einer AKR kam, wurden mit einer äußeren Alkalizufuhr, der Freisetzung von Alkalien aus feldspathaltigen Gesteinskörnungen oder einem zu hohen Zementgehalt in Verbindung gebracht [144]. Ab 2005 berichteten MARTIN sowie RANGARAJU et al. von AKR-Schäden an Flugbetriebsflächen bzw. von starken Dehnungen an Betonprobekörpern unter Einwirkung von Bewegungsflächenenteisern auf Basis von Kaliumacetat, obwohl die Betone unter Verwendung von NA-Zementen hergestellt wurden [124-129].

In einer Zusammenfassung aus 2011 von THOMAS zum aktuellen Wissensstand über die Wirksamkeit puzzolanischer und latent-hydraulischer Stoffe bezüglich einer AKR ist erkennbar, dass ein wesentlicher Grund für die positive Wirkung solcher Stoffe die Absenkung der Alkali- und  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung ist [145]. Dabei nimmt dieser Effekt mit steigendem Gehalt des zugegebenen Stoffes und in der Reihenfolge Hüttensand, Flugasche, Metakaolin und Silicastaub zu (Bild 2.53). Der Grund für die Absenkung der Alkali- und  $\text{OH}^-$ -Konzentration ist dabei nicht allein auf die Verringerung der Zementmenge im Beton durch den Austausch von Zement gegen Zusatzstoff zurückzuführen, sondern begründet sich mit der Bindung gelöster Alkalien in die sich bildenden Reaktionsprodukte in Form von C-S-H- und C-A-S-H-Phasen. Dabei können umso mehr Alkalien gebunden werden, je niedriger das Ca/Si-Verhältnis der Reaktionsprodukte ist. Ein Zusatzstoff ist daher für eine AKR-Vermeidung umso wirksamer, je geringer sein eigener Alkali- und CaO-Gehalt und umso höher sein  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist (Bild 2.54).



**Bild 2.53:** Einfluss von Zusatzstoffart und -gehalt auf die nach 2 Jahren ermittelte  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung [145]



**Bild 2.54:** Zusammenhang zwischen  $\text{OH}^-$ -Konzentration und Bindemittelzusammensetzung [145]

Im Gegensatz zu allen anderen Zusatzstoffen, folgt beim Einsatz von Silicastaub einer sehr schnellen und starken Absenkung, nach längerer Zeit wieder ein Anstieg der Alkali- und  $\text{OH}^-$ -Konzentration, da die Alkalien in diesem Fall nicht dauerhaft gebunden werden [146, 147, 148]. Dazu wird vermutet, dass der höhere Al-Gehalt aller anderen Zusatzstoffe bzw. die sich in diesen Fällen bildenden C-A-S-H-Phasen einen entscheidenden Einfluss auf die dauerhafte Bindung der Alkalien ausüben [145, 149]. Der Ablauf einer puzzolanischen Reaktion ist einer AKR grundsätzlich sehr ähnlich. Dass es dabei aber nicht zu Dehnungen kommt, wird auf die geringe Korngröße der einzelnen Partikel und deren feine Verteilung im Beton zurückgeführt. Dadurch kommt es, anders als bei einer AKR, sehr schnell zum Ablauf der Reaktion, bei der sich schließlich nicht quellfähige C-S-H- und C-A-S-H-Phasen bilden. Durch den Einsatz puzzolanischer und latent-hydraulischer Stoffe kommt es außerdem zur Ausbildung einer deutlich dichteren Bindemittelmatrix, wobei aber ein ausreichend hoher Hydratationsgrad der Zusatzstoffe vorausgesetzt werden muss [44]. Infolge der dadurch stark verringerten Permeabilität der Bindemittelmatrix werden sowohl Transportvorgänge aber auch die Aufnahme von Wasser und darin gelöster Stoffe deutlich verlangsamt.

Untersuchungen von RANGARAJU zur Wirksamkeit von Zusatzstoffen speziell in Betonen für Flugbetriebsflächen zeigten, dass Ca-arme Flugaschen bei einem Anteil von 25-35 M.-% die Dehnung von Mörtelprismen (ASTM C 1260) mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen bei der Lagerung in einer Bewegungsflächenenteisung auf Basis von Kaliumacetat deutlich verringern konnten [150]. Ca-reiche Flugaschen erwiesen sich hingegen nicht als wirksam, während im Fall von Hüttensand ein Anteil von mindestens 50 M.-% erforderlich war, um die Dehnungen auf ein unkritisches Maß abzusenken.

Im Ergebnis der von MALVAR et al. durchgeführten Untersuchungen wurden Anforderungen für einen wirksamen Einsatz von Flugaschen speziell in Betonen für Flugbetriebsflächen definiert [151]. Anhand von Mörtelschnelltestergebnissen (ASTM C 1260) wurde geschlossen, dass bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnungen der Einsatz Ca-armer Flugaschen (Class F fly ash) mit einem CaO-Gehalt von  $\leq 13$  M.-% und einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}}$  von  $\leq 3$  M.-% wirksam ist, um eine betonschädigende AKR zu vermeiden. Der für eine bestimmte Gesteinskörnung jeweils wirksame Flugascheanteil liegt zwischen 15-50 M.-% und kann in Abhängigkeit von der im Mörtelschnelltest erreichten Dehnung ermittelt werden.

In Deutschland dürfen nach TL Beton-StB 07 dem Beton zum Bau von Fahrbahndecken zwar Zusatzstoffe wie Flugasche grundsätzlich zugegeben, aber nicht auf den Zementgehalt und den w/z-Wert angerechnet werden [20, 152]. Auch ein gezielter Einsatz von Zusatzstoffen zur

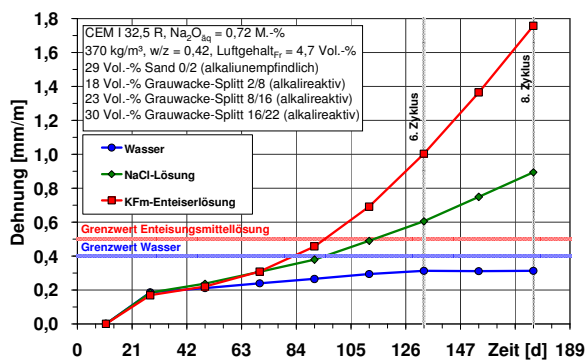


AKR-Vermeidung ist in Deutschland nach den geltenden Regelwerken nicht vorgesehen, was in der Praxis schließlich zum Verzicht auf deren Einsatz führt. Dabei konnte in Labor- und Freilandversuchen bereits gezeigt werden, dass sich der Einsatz von Flugasche auch positiv auf Frisch- und Festbetoneigenschaften auswirkt und die hergestellten Betone den Anforderungen (Festigkeit, Frost-Tausalz-Widerstand) an Betone für Fahrbahndecken entsprachen. Hüttensand wird in Form der CEM II/B-S- und CEM III-Zemente zwar häufiger und bereits erfolgreich zum Bau von Betonfahrbahndecken eingesetzt [153], aber nur selten zur AKR-Vermeidung und oftmals nicht ohne Schwierigkeiten bei der Nachbehandlung und dem Schneiden der Fugen, was den Einsatz solcher Zemente in der Praxis unbeliebt macht.

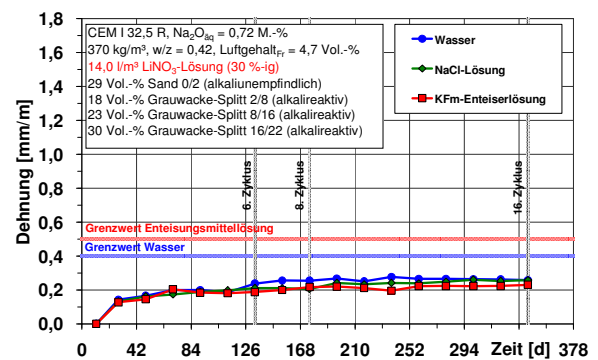
Über die Möglichkeit der Vermeidung einer betonschädigenden AKR durch den Einsatz von Lithiumverbindungen wurde erstmals 1951 von MCCOY und CALDWELL berichtet [154]. Als geeignet zur Anwendung im Beton hat sich seit dem besonders  $\text{LiNO}_3$  erwiesen und in vielen Untersuchungen wie von STARK [155] oder THOMAS et al. [156], wurde die grundsätzlich positive Wirkung immer wieder bestätigt. Lange Zeit ging man davon aus, dass Lithium im Vergleich zu Natrium und Kalium stabilere und nicht quellfähige Reaktionsprodukte im Beton bildet. Untersuchungen von BULTEEL et al. und von TREMBLAY et al. deuten aber vielmehr darauf hin, dass durch Lithium die  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit verringert wird [157, 158]. Dabei konnte von BULTEEL et al. gezeigt werden, dass sich nach der Lagerung alkalireaktiver Gesteinskörner aus hauptsächlich fein- bis kryptokristallinem Quarz in einer gegenüber  $\text{Ca(OH)}_2$  gesättigten  $\text{LiOH}$ -Lösung mit einem pH-Wert von 13,9 nur sehr wenige  $\text{Q}_3$ -Verknüpfungen ausbildeten, d.h. kaum Siloxanbindungen des Quarzes aufgebrochen wurden (Abschnitt 2.1.2). Anders als in einer vergleichbaren  $\text{NaOH}$ - und  $\text{KOH}$ -Lösung, wurde damit in der  $\text{LiOH}$ -Lösung nur sehr wenig  $\text{SiO}_2$  gelöst.

Untersuchungen von RANGARAJU ergaben, dass Mörtelprismen (ASTM C 1260) während der Lagerung in einer Mischung aus einer Kaliumacetat- und einer 30 %-igen  $\text{LiNO}_3$ -Lösung mit einem eingestellten Verhältnis von  $[\text{Li}]/[\text{K}] = 0,74$  im Gegensatz zur Lagerung der Mörtelprismen in der reinen Kaliumacetatlösung in allen Fällen, d.h. für alle untersuchten Gesteinskörnungen, keine kritischen Dehnungen zeigten [150].

Auch eigene Untersuchungen zeigten, dass eine Zugabe von  $14 \text{ l/m}^3$  einer 30 %-igen  $\text{LiNO}_3$ -Lösung (mit  $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}] = 0,74$ ) zu einem Beton mit einer stark alkalireaktiven Grauwacke und bei äußerer Alkalizufuhr eine betonschädigende AKR sicher verhindern konnte [31]. Selbst nach einer Verdoppelung der Prüfdauer traten an den Probekörpern, die unter Zugabe der  $\text{LiNO}_3$ -Lösung hergestellt wurden, keine nennenswerten Dehnungen auf (Bild 2.55, Bild 2.56).



**Bild 2.55:** Dehnungsverläufe von Betonprobekörpern ohne  $\text{LiNO}_3$  während der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung verschiedener Prüflösungen [31]



**Bild 2.56:** Dehnungsverläufe von Betonprobekörpern mit  $\text{LiNO}_3$  während der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung verschiedener Prüflösungen [31]

Schwierigkeiten gibt es bei der Wahl der richtigen Zugabemenge des Lithiums, die außer vom Alkaligehalt des Betons auch von der Art und der Alkalireaktivität der Gesteinskörnung abhängt, so dass eine AKR auch bei Einhaltung des häufig empfohlenen molaren Verhältnisses von  $[Li]/[Na+K] \geq 0,74$  nicht in jedem Fall sicher vermieden werden konnte [159]. Durch die außerdem deutlich höheren Kosten je  $m^3$  Beton ist eine direkte Zugabe von Lithiumverbindungen zum Beton in der Praxis meist nicht vertretbar, ganz abgesehen von möglicherweise nachteiligen Einflüssen auf die Frischbetoneigenschaften. Ein nachträgliches Aufbringen von Lithiumlösungen auf Betonflächen, wie z.B. auf Betonfahrbahndecken, erwies sich andererseits als unwirksam, da die erreichten Eindringtiefen und -mengen selbst nach mehreren Aufträgen zu gering waren. So ergaben sich für mehrfach mit  $LiNO_3$ -Lösung behandelte Fahrbahndecken nur bis zu einer Tiefe von max. 4 mm wirksame Li-Konzentrationen [160].

## 2.2 AKR-Prüf- und Untersuchungsverfahren

Bereits kurz nachdem STANTON die AKR als Ursache vieler Betonschäden erkannt hatte, wurde auch mit der Entwicklung von Prüf- und Untersuchungsverfahren begonnen, von denen heutzutage weltweit eine Vielzahl existiert und die sich grundsätzlich den folgenden Gruppen zuordnen lassen:

- Löseverfahren,
- petrographische und mineralogische Untersuchungen,
- Schnelltests an Mörtelprismen,
- Betonversuche mit Standardrezeptur,
- Betonversuche nach dem Performance-Prinzip,
- Freilandlagerung.

Bei den Löseverfahren, z.B. nach ASTM C 289, wird im Wesentlichen der alkalilösliche  $SiO_2$ -Anteil einer Gesteinskörnung durch Lagerung in einer Alkalihydroxidlösung mit hohem pH-Wert bei hoher Temperatur bestimmt. Da sich immer wieder gezeigt hat, dass allein die Menge an alkalilöslichem  $SiO_2$  kein Kriterium für die Alkalireaktivität einer Gesteinskörnung ist und sich häufig widersprüchliche Ergebnisse zu anderen Prüfverfahren und Praxiserfahrungen ergaben, besitzen Löseverfahren im Allgemeinen nur eine sehr begrenzte Aussagekraft. Oftmals wurden die Löseverfahren auch nur für eine bestimmte Art von Gesteinskörnungen entwickelt, wie z.B. der Natronlaugetest nach Alkali-Richtlinie, T.2 für schnell reagierende Gesteinskörnungen mit Opalsandstein, Kieselkreide und Flint, und sind daher nicht universell einsetzbar [39, 49, 161, 162].

Petrographische und mineralogische Untersuchungen, z.B. nach RILEM AAR-1 [163], dienen der Identifizierung von Gesteinsarten und deren mineralogischem Aufbau anhand augenscheinlicher, mikroskopischer und röntgendiffraktometrischer Untersuchungen. Art, Anteil und Beschaffenheit des  $SiO_2$  im Gestein lassen bereits tendenzielle Aussagen zur Alkalireaktivität zu, eine Quantifizierung, d.h. welches AKR-Schädigungspotential durch den Einsatz der betreffenden Gesteinskörnung später im Beton vorliegt, ist aber nur eingeschränkt möglich. Die Durchführung und Auswertung petrographischer und mineralogischer Untersuchungen erfordert viel Erfahrung und reicht allein genommen in vielen Fällen, speziell bei langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen, nicht aus, um das AKR-Verhalten der Gesteinskörnung im Beton sicher beurteilen zu können. Petrographische und mineralogische Untersuchungen sind aber unerlässlich, um in Kombination mit anderen Prüfverfahren die Alkalireaktivität

einer Gesteinskörnung umfassend charakterisieren zu können, d.h. um die z.B. in einem Mörtelschnelltest erreichten Dehnungen auch begründen zu können. Mit keiner anderen Untersuchung können mikrostrukturelle Besonderheiten des Gesteins, wie z.B. die feinkristalline Ausbildung der Grundmasse eines Rhyoliths, erkannt werden. Eine petrographische und mineralogische Charakterisierung von Gesteinskörnungen ist damit ein wesentlicher Bestandteil bei der Beurteilung deren Alkalireaktivität.

Schnelltests an Mörtelprismen, wie z.B. das Referenz- und Alternativverfahren nach Alkali-Richtlinie, T.3 des DAfStb in der Ausgabe von 2007, dienen der kurzfristigen Beurteilung der Alkalireaktivität einer Gesteinskörnung anhand der Dehnungsermittlung an Mörtelprismen. Der überwiegende Teil der heute gebräuchlichen Schnelltests basiert auf dem südafrikanischen NBRI-Test von OBERHOLSTER und DAVIES [164]. Schnelltests, z.B. auch nach ASTM C 1260, CSA A23.2-25A oder RILEM AAR-2 [165], werden sehr häufig eingesetzt, da sie leicht durchführbar sind und ihre Aussagekraft bereits als hoch angesehen werden kann. Jedoch kommt es auch hierbei immer wieder zu abweichenden Aussagen im Vergleich zu Ergebnissen aus Betonversuchen und zu Praxiserfahrungen. Dabei kann es trotz des stark überhöhten Angriffsgrades durch das Aufbrechen der Gesteinskörnungen, dem hohen Alkaligehalt und der Lagerung bei hohen Temperaturen und Feuchten, nicht nur zu einer Über-, sondern auch zu einer Unterbewertung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen kommen [166, 167, 168, 169, 170]. Wie sich außerdem zeigte, sind Schnelltests nicht oder nur eingeschränkt zur Beurteilung schnell reagierender Gesteinskörnungen geeignet [171, 172]. Schnelltests eignen sich daher am besten für eine erste vergleichende Vorbeurteilung der Alkalireaktivität von langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen und, in Kombination mit einem Betonversuch, für eine kontinuierliche Überwachung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen eines Vorkommens mit fortschreitendem Abbau.

Betonversuche mit einer standardisierten Zusammensetzung, wie z.B. nach ASTM C 1293 oder CSA A23.2-14A, gelten als die zuverlässigsten Prüfverfahren zur Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen. Sie erlauben eine Prüfung grober Gesteinskörnungen, ohne dass diese zusätzlich aufgebrochen werden müssen und eignen sich grundsätzlich sowohl für schnell als auch für langsam und spät reagierende Gesteinskörnungen. Neben der bei allen Betonversuchen sehr langen, mehrmonatigen Prüfdauer ist aber von Nachteil, dass nur die Alkalireaktivität der Gesteinskörnung eines Vorkommens bestimmt wird, d.h. weder eine Kombination von Gesteinskörnungen aus verschiedenen Vorkommen noch der Einfluss des Zementes bzw. Bindemittels berücksichtigt werden kann. Schwierigkeiten kann es außerdem besonders bei der Beurteilung langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen geben, da es bei allen Betonversuchen mit fortschreitender Prüfdauer zur zunehmenden Auslaugung von Alkalien kommt. Dadurch besteht die Gefahr, dass die Alkalireaktivität langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen durch einen zu frühzeitig entstehenden Alkalimangel unterbewertet wird. Dabei verstärkt sich die Auslaugung der Alkalien mit steigender Temperatur, so dass beschleunigte Betonversuche bei 60 °C diesbezüglich noch kritischer zu beurteilen sind [166, 173, 174, 175]. Aus diesem und weiteren Gründen wird daher seit einigen Jahren auf den Einsatz des Betonversuchs bei 60 °C in Nordamerika verzichtet [176, 177].

Mit einem Betonversuch nach dem Performance-Prinzip soll das AKR-Schädigungspotential einer kompletten, oftmals projektspezifischen Betonzusammensetzung, d.h. einer spezifischen Kombination von Gesteinskörnungen, Bindemittel und ggf. Zusatzstoffen und Zusatzmitteln unter weitgehender Berücksichtigung der spezifischen Nutzungsbedingungen, wie z.B. einer äußeren Alkalizufuhr, beurteilt werden. Dieser Ansatz wurde konsequent mit der

FIB-Klimawechsellagerung (Abschnitt 2.2.6) umgesetzt. Ein anderer Betonversuch nach dem Performance-Prinzip ist das französische 60 °C-Verfahren nach AFNOR NF P 18-454, das in Frankreich vor dem Hintergrund der dortigen AKR-Probleme besonders für Konstruktionsbetone wie z.B. für Brücken entwickelt wurde [178]. Die Berücksichtigung des Einflusses einer äußeren Alkalizufuhr sowie wechselnder klimatischer Bedingungen ist mit dem französischen 60 °C-Verfahren nicht vorgesehen. Aus dem französischen Verfahren wurde am Forschungsinstitut der Zementindustrie ein modifiziertes Prüfverfahren abgeleitet, das neben Feucht-Trocken-Wechseln auch eine äußere Alkalizufuhr berücksichtigt und in Deutschland neben der FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung zum Einsatz kommt [179, 180]. Die Vorzüge wechselnder Temperatur- und Feuchtebedingungen für Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Beton werden auch für ein neuartiges belgisches Prüfverfahren speziell für Brücken genutzt [181]. Zur Beurteilung der Wirksamkeit von Zusatzstoffen wird außerdem das nordamerikanische 38 °C-Verfahren nach ASTM C 1293 in modifizierter Form als AKR-Performance-Prüfung eingesetzt [182]. Dabei wird bei sonst gleicher Vorgehensweise wie nach ASTM C 1293 ein Teil des Prüfzementes gegen Art und Menge des Zusatzstoffes ausgetauscht, dessen Wirksamkeit beurteilt werden soll. Von großem Nachteil ist dabei aber die deutlich längere Prüfdauer von 2 Jahren. Zudem können auch bei diesem Prüfverfahren weder eine Kombination von Gesteinskörnungen aus verschiedenen Vorkommen noch der Einfluss des Zementes, noch eine äußere Alkalizufuhr berücksichtigt werden. Generell liegen für die noch relativ neuen AKR-Performance-Prüfverfahren vergleichsweise wenige Ergebnisse vor, speziell im Vergleich zu Praxiserfahrungen. Auf dazu mittlerweile am Finger-Institut vorliegende Ergebnisse für die FIB-Klimawechsellagerung wird in Abschnitt 6 noch genauer eingegangen. Aufgrund der vielen, nicht mehr zeitgemäßen Nachteile der Betonversuche mit einer standardisierten Betonzusammensetzung, gibt es gegenwärtig intensive internationale Bestrebungen, ein AKR-Performance-Prüfverfahren zu entwickeln. Im Rahmen der Arbeit des RILEM TC 219-ACS wird versucht, diese Bemühungen konzentriert zu bündeln [183, 184].

Eine Sonderstellung unter den AKR-Prüfverfahren nehmen die aufwendigen und oftmals viele Jahre dauernden Freilandlagerungen ein. Mit ihrer Hilfe sollen die Gültigkeit der Ergebnisse aus den übrigen Prüfverfahren beurteilt und deren Grenzwerte kalibriert werden. Eine Berücksichtigung lastbedingter Einflussgrößen wie z.B. der Verkehrsbelastung von Fahrbahndecken oder besonderer Nutzungsbedingungen wie eine äußere Alkalizufuhr, können damit gewöhnlich aber auch nicht realisiert werden.

Im Folgenden werden die innerhalb dieser Arbeit eingesetzten AKR-Prüfverfahren im Detail beschrieben und auf die Erfahrungen mit deren Umgang am Finger-Institut eingegangen.

### **2.2.1 Petrographische und mineralogische Untersuchungen**

Im Vorfeld petrographischer und mineralogischer Untersuchungen bietet es sich bei Festgesteinsvorkommen an, eine Begehung des Lieferwerkes durchzuführen. Nur auf diese Weise können Aussagen zur Homogenität und zu eventuellen Besonderheiten des Vorkommens getroffen werden. Für Lockergesteinsvorkommen ist eine solche Begehung aufgrund der oftmals unter Wasser liegenden Abbauzone nur selten hilfreich.

Für die petrographische Untersuchung von Festgesteinen (Splitten) wird neben der augenscheinlichen Bemusterung eines größeren Handstücks ein Dünnschliff von ca. 6-8 Körnern aus der Korngruppe 8/16 oder 16/22 hergestellt und im Polarisationsmikroskop (Zeiss, POLMI JENALAB) untersucht. Die Gesteinsproben werden dazu vor dem Schleifen auf eine Dicke von

ca. 25 µm mit gelbem Spezialharz vakuumgetränkt, weshalb bei der Abbildung im einfach polarisierten Licht alle Hohlräume (Poren, Risse) gelb erscheinen. Die Bemusterung des Dünnschliffs erfolgt sowohl im Durchlicht mit einfach polarisiertem Licht, d.h. mit einem eingebrachten Polarisator, als auch mit gekreuzten Polarisatoren, wodurch sich u.a. der Grad des Stresszustandes von Quarzen erkennen lässt. Bei der Bemusterung des Dünnschliffs wird besonders auf die folgenden Kriterien geachtet [32]:

- Zustand der Hauptgemengteile mit Schwerpunkt Quarz,
- Gesteinsgefüge im Hinblick auf eine vorhandene Textur,
- Anwesenheit von Phyllosilikaten und glasigen Anteilen,
- Ausbildung der Matrix bzw. der Grundmasse,
- Bestimmung des Winkels der undulösen Auslöschung an Quarzen.

Für Lockergesteine (Kiese) erfolgt üblicherweise nur eine Bestimmung der darin enthaltenen Gesteinsarten durch Auszählen der Bestandteile per Augenschein und mit Hilfe eines Stereomikroskops. Problematisch ist diese Methode bei Kiesen mit hohen Anteilen kleiner Korngrößen (z.B. Korngruppe 2/8), da eine vollständige und exakte Zuordnung kleiner Körner zu bestimmten Gesteinsarten ohne Dünnschliffuntersuchung häufig nicht mehr zuverlässig möglich ist. Zudem reicht die alleinige Kenntnis der in einem Kies enthaltenen Gesteinsarten oftmals nicht aus, um sichere Aussagen zur Alkalireaktivität treffen zu können. Für feine Gesteinskörnungen (Sande) wäre eine analoge petrographische Untersuchung nur mit großem Aufwand durch die Anfertigung von Dünnschliff-Streupräparaten möglich, worauf üblicherweise aber verzichtet wird.

Für die mineralogische Charakterisierung von groben und feinen Gesteinskörnungen erfolgt eine qualitative Röntgenphasenanalyse an Pulverpräparaten < 40 µm (Diffraktometer D 5000, SIEMENS) und eine anschließende quantitative Analyse mittels RIETVELD-Verfeinerung (TOPAS, BRUKER AXS). Im Ergebnis lässt sich der modale Mineralphasenbestand des Gesteins angeben, wobei die Bestimmung des für die Alkalireaktivität maßgeblichen Quarzanteils im Vordergrund steht.

### 2.2.2 Schnellprüfverfahren (Referenzverfahren) nach Alkali-Richtlinie

Das Schnellprüfverfahren basiert auf dem NBRI-Test von OBERHOLSTER und DAVIES bzw. auf den daraus abgeleiteten Schnelltests nach ASTM C 1260, CSA A23.2-25A und RILEM AAR-2. Von FRANKE wurden Untersuchungen zur Eignung des Schnellprüfverfahrens für deutsche Gesteinskörnungen durchgeführt, was schließlich zur Aufnahme des Schnellprüfverfahrens als Referenzverfahren in die Alkali-Richtlinie, T.3 des DAfStb vom Februar 2007 führte [17, 185].

Von einer zu prüfenden groben Gesteinskörnung werden zuerst die Kornanteile < 2 mm entfernt. Danach wird die Gesteinskörnung gebrochen und auf die Korngruppen 0,125/0,25 (15 M.-%) - 0,25/0,5 (25 M.-%) - 0,5/1 (25 M.-%) - 1/2 (25 M.-%) und 2/4 (10 M.-%) abgeseigt, gewaschen und bei 60 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. In Kombination mit einem alkali-reichen Portlandzement (Prüfzement, CEM I 32,5 R mit  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 1,3 \pm 0,1$  M.-%) werden bei einem Gesteinskörnungs/Zement-Verhältnis von 2,25 und einem w/z-Wert von 0,47 drei Mörtelprismen (40×40×160 mm) mit stirnseitigen Dehnungsmesszapfen in Anlehnung an die DIN EN 196-1 hergestellt. Feine Gesteinskörnungen (Größtkorn ≤ 4 mm) werden lediglich getrocknet, ohne dass die Kornanteile < 2 mm entfernt werden. Nach 24 Stunden werden die hergestellten Mörtelprismen entformt und für weitere 24 Stunden in einem Wasserbad bei 80 °C vorgelagert. Im Anschluss daran, d.h. 2 Tage nach der Herstellung, erfolgen die Null-

messung der Länge für die Dehnungsermittlung bei 80 °C und die anschließende Einlagerung der Mörtelprismen in die 1-molare NaOH-Lösung bei ebenfalls 80 °C.

Für die Einstufung einer groben Gesteinskörnung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S nach Alkali-Richtlinie, T.3 darf die an den drei Mörtelprismen ermittelte mittlere Dehnung nach einer Lagerungsdauer von 13 Tagen in der NaOH-Lösung einen Wert von 1,0 mm/m nicht überschreiten. Anderenfalls ist für die Einstufung der Gesteinskörnung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S bzw. E III-S der Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C nach Alkali-Richtlinie, T.3 erforderlich oder zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials einer Betonzusammensetzung die Durchführung einer AKR-Performance-Prüfung.

Wie sich in den letzten Jahren zeigte, liegt der Vorteil des Schnellprüfverfahrens vor allem darin, dass unterschiedliche Prüfzementchargen kaum einen Einfluss auf die für eine Liefercharge einer Gesteinskörnung erreichten Dehnungen haben [186]. Der größte Nachteil ist aber die für langsam und spät reagierende Gesteinskörnungen zu kurze Prüfdauer. Einige Festgesteine werden speziell für den Einsatz in Fahrbahndecken in ihrer Alkalireaktivität unterbewertet [169, 187, 188].

### 2.2.3 Mörtelschnelltest (Alternativverfahren) nach Alkali-Richtlinie

Der Mörtelschnelltest in seiner ursprünglichen Form („LMPA-Verfahren“ oder auch „Magdeburger Schnelltest“) wurde von PHILIPP et al. entwickelt [189] und basiert grundsätzlich auf dem NBRI-Test von OBERHOLSTER und DAVIES bzw. auf den daraus abgeleiteten Schnelltests nach ASTM C 1260, CSA A23.2-25A und RILEM AAR-2. Nach umfangreichen Versuchen und Modifizierungen am Finger-Institut, ist der Mörtelschnelltest als Alternativverfahren Bestandteil der Alkali-Richtlinie, T.3 des DAFStb vom Februar 2007 [17].

Für den Mörtelschnelltest wird die zu prüfende grobe Gesteinskörnung gebrochen, in die Korngruppen 0,5/1 und 1/2 abgesiebt, gewaschen und bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Von dem so aufbereiteten Material werden je Korngruppe 450 g eingewogen und mit 450 g eines alkaliunempfindlichen Quarzsandes (0,1/0,5) homogenisiert. Abweichend zur Vorgehensweise bei groben Gesteinskörnungen, werden zu prüfende feine Gesteinskörnungen (Größtkorn  $\leq 4$  mm) lediglich bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet, dann werden 900 g davon eingewogen und mit ebenfalls 450 g eines alkaliunempfindlichen Quarzsandes (0,1/0,5) homogenisiert. Die Herstellung der drei Mörtelprismen (40×40×160 mm) erfolgt in Anlehnung an die DIN EN 196-1 unter Verwendung eines alkalireichen Portlandzementes (Prüfzement, CEM I 32,5 R mit  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 1,3 \pm 0,1$  M.-%). Der entscheidende Unterschied zu anderen Schnelltests ist, dass bereits im Anmachwasser soviel NaOH gelöst wird, dass sich mit dem Prüfzement ein  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent von insgesamt 2,5 M.-% ergibt. Dadurch soll gewährleistet werden, dass  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen sofort und gleichmäßig im Mörtel verteilt für eine mögliche AKR zur Verfügung stehen. Die Mörtelprismen werden nach der Herstellung 24 Stunden abgedeckt in der Form bei 20 °C und  $> 95$  % rel. Luftfeuchte gelagert, anschließend entformt und die Ausgangswerte (Nullmessung) für die Ermittlung der Dehnung und der Masseänderung bei 20 °C bestimmt. Danach werden die Mörtelprismen bis zum 28. Tag bei 70 °C über Wasser gelagert, was ein weiterer wichtiger Unterschied zu anderen Schnelltests ist. Die Ermittlung von Längenänderung und Masse erfolgt am 14., 21. und 28. Tag nach vorheriger Temperierung der Mörtelprismen auf 20 °C.

**Tabelle 2.3:** Mörtelschnelltestgrenzwerte für grobe Gesteinskörnungen für Bauvorhaben nach ARS 12/2006

Dehnung am 28. Tag	Beurteilung der Alkalireaktivität grober Gesteinskörnungen* für Bauvorhaben nach ARS 12/2006**
$\epsilon \leq 1,5$ mm/m	<b>Ausreichend alkaliunempfindlich.</b> Gesteinskörnung für Bauvorhaben nach ARS 12/2006 geeignet.
$1,5 < \epsilon \leq 2,0$ mm/m	<b>Potentiell alkalireaktiv.</b> Gesteinskörnung nicht zuverlässig beurteilbar und daher vorerst, d.h. ohne Eignungsnachweis mittels AKR-Performance-Prüfung des projektspezifischen Betons, nicht geeignet für Bauvorhaben nach ARS 12/2006.
$\epsilon > 2,0$ mm/m	<b>Alkalireaktiv.</b> Gesteinskörnung für Bauvorhaben nach ARS 12/2006 i.d.R. nicht mehr geeignet. Ein Eignungsnachweis mittels AKR-Performance-Prüfung des projektspezifischen Betons ist in Einzelfällen möglich, die Wahrscheinlichkeit dafür sinkt aber mit steigendem Dehnungswert.

\*für den Einsatz in Flugbetriebsflächen ist in jedem Fall eine AKR-Performance-Prüfung erforderlich

\*\*inzwischen sind die Regelungen des ARS 04/2013 zu beachten

Für die Einstufung einer groben Gesteinskörnung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S nach Alkali-Richtlinie, T.3 darf die an den drei Mörtelprismen ermittelte mittlere Dehnung am 28. Tag einen Wert von 1,5 mm/m nicht überschreiten. Anderenfalls ist für die Einstufung der Gesteinskörnung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S bzw. E III-S der Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C nach Alkali-Richtlinie, T.3 erforderlich oder zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials einer Betonzusammensetzung die Durchführung einer AKR-Performance-Prüfung.

Nach den am Finger-Institut durchgeführten Untersuchungen lassen sich die für grobe Gesteinskörnungen erreichten Dehnungen speziell für den Einsatz in Fahrbahndecken grundsätzlich drei Bereichen zuordnen, wobei die Übergänge fließend sind (Tabelle 2.3). Für feine Gesteinskörnungen treten generell höhere Dehnungen auf, da sie im Allgemeinen einen höheren Quarzgehalt und eine höhere spezifische Oberfläche als grobe, aufgebrochene Gesteinskörnungen aufweisen. Feine Gesteinskörnungen werden daher anhand vorliegender Erfahrungen und in Abhängigkeit vom geplanten Verwendungszweck beurteilt.

Wie sich in den letzten Jahren zeigte, liegt der Vorteil des Mörtelschnelltests im Vergleich zum Schnellprüfverfahren in der zuverlässigeren, wenngleich auch nicht immer praxiskonformen, Vorbeurteilung langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen [169, 187, 188]. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass der Mörtelschnelltest zu einer gleichwertigen Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen führt, wie der seit vielen Jahrzehnten gebräuchliche kanadische Mörtelschnelltest nach CSA A23.2-25A [190]. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Toronto kanadische und deutsche Gesteinskörnungen mit jeweils beiden Mörtelschnelltests geprüft. Im Ergebnis ergab sich für alle untersuchten Gesteinskörnungen mit beiden Mörtelschnelltests eine jeweils identische Beurteilung deren Alkalireaktivität (Bild 2.57-Bild 2.60). Der größte Nachteil des Mörtelschnelltests ist, dass ein Wechsel der Prüfzementcharge einen mitunter deutlichen Einfluss auf die erreichten Dehnungen haben kann, weshalb bei einem Wechsel der Prüfzementcharge immer vorherige Kontrollversuche erforderlich sind [186, 191, 192].





Aufgrund der unterschiedlichen Mörtelprismengeometrie und Prüfdauer für den Test nach ASTM C 1260 (25×25×287 mm, 16 Tage) und Alkali-Richtlinie (40×40×160 mm, 28 Tage) sowie noch keiner ausreichenden Datenbasis, konnte bislang noch kein verbindlicher Grenzwert für den modifizierten Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung festgelegt werden. Aktuell erfolgt eine vergleichende Beurteilung der für eine Gesteinskörnung erreichten Dehnung in Relation zu nachweislich ausreichend alkaliunempfindlichen Gesteinskörnungen und alkali-reaktiven Gesteinskörnungen, die mit AKR-Performance-Prüfungen von Betonzusammensetzungen für Flugbetriebsflächen untersucht worden sind.

### 2.2.5 Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C

Der Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C ist seit 1997 Bestandteil der Alkali-Richtlinie, T.3 des DAfStb und dient der Beurteilung der Alkalireaktivität grober Gesteinskörnungen eines Vorkommens [17]. Er ähnelt grundsätzlich anderen international gebräuchlichen Betonversuchen wie nach ASTM C 1293, CSA A23.2-14A und RILEM AAR-3 [165], deren Entwicklung bereits in den 1950er Jahren begann [166].

Mit den zu beurteilenden groben Gesteinskörnungen werden unter Zugrundelegung einer definierten Betonzusammensetzung (Tabelle 2.4) drei Balken (100×100×500 mm) und ein Würfel (300×300×300 mm) hergestellt. Nach 24 Stunden bei 20 °C werden die Probekörper entformt und in einer Nebelkammer bei 40 °C und mindestens 99 % rel. Luftfeuchte für 9 Monate gelagert. Der Ausgangswert für die Ermittlung der Dehnung der Balken wird entweder an eingeklebten Messzapfen an zwei gegenüberliegenden Seitenflächen oder an stirnseitig einbetonierten Messzapfen direkt nach dem Entformen bei 20 °C gemessen. Alle Folgemessungen erfolgen ohne vorherige Abkühlung der Balken bei 40 °C. Dadurch enthalten die Dehnungswerte sowohl feuchte- als auch temperaturbedingte Dehnungsanteile von 0,2 bis 0,4 mm/m, was bei der Festlegung des Grenzwertes entsprechend berücksichtigt wurde.

Für die Einstufung der geprüften Gesteinskörnung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S nach Alkali-Richtlinie, T.3 darf die an den Betonbalken ermittelte mittlere Dehnung nach 9 Monaten einen Wert von 0,6 mm/m nicht überschreiten und am Würfel dürfen sich keine Risse mit Weiten  $\geq 0,2$  mm zeigen. Anderenfalls ist die Gesteinskörnung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S einzustufen. Es besteht aber auch dann immer noch die Möglichkeit einer AKR-Performance-Prüfung für eine projektspezifische Betonzusammensetzung.

Wie bei anderen Betonversuchen dieser Art auch, ist bei der Nebelkammerlagerung besonders die Auslaugung der Alkalien ein Problem. Dadurch besteht speziell für langsam und spät reagierende Gesteinskörnungen die Gefahr einer Unterbewertung deren Alkalireaktivität (Abschnitt 6). Untersuchungen von SCHMIDT ergaben für die Nebelkammerlagerung einen Auslaugungsgrad von ca. 30 % nach einer Lagerungsdauer von 9 Monaten [175].

**Tabelle 2.4:** Rezepturen für den Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C [17]

Größtkorn	16 mm	22 mm	
Prüfzement CEM I 32,5 R ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 1,3 \pm 0,1$ M.-%)	400 kg/m <sup>3</sup>		
Gesteinskörnung	Natursand 0/2 (alkaliunempfindlich)	30 Vol.-%	30 Vol.-%
	Korngruppe 2/8 (Prüfkörnung)	40 Vol.-%	20 Vol.-%
	Korngruppe 8/16 (Prüfkörnung)	30 Vol.-%	20 Vol.-%
	Korngruppe 16/22 (Prüfkörnung)	---	30 Vol.-%
w/z-Wert	0,45		

### 2.2.6 AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechsellagerung

An der Bauhaus-Universität Weimar begannen die Untersuchungen zur Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit frei bewitterter Betone bereits Ende der 1980er Jahre [196, 197, 198]. Begonnen wurde mit einfachen Temperatur- und Feuchtwechsels durch manuelle Umlagerung der Betonprobekörper. Dabei zeigte sich schnell, dass zyklische Wechsellagerungen zur zeitraffenden Simulation von Witterungseinflüssen geeignet sind, um im Beton vorhandene Schädigungspotentiale hinsichtlich Phasenneubildungen zu provozieren und deren Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit des Betons beurteilen zu können. Die daraus am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde maßgeblich von SEYFARTH entwickelte Klimawechsellagerung (FIB-Klimawechsellagerung) hat sich inzwischen für viele Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Beton bewährt. Sie wird seit 2004 hauptsächlich als Performance-Prüfung zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials von Betonzusammensetzungen unter äußerer Alkalizufuhr eingesetzt [199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207].

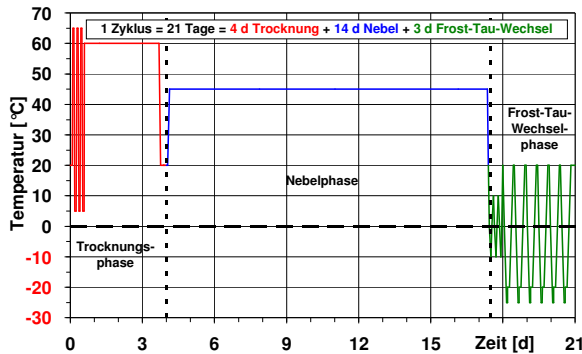
Mit der FIB-Klimawechsellagerung werden die für Mitteleuropa wesentlichen klimatischen Einflüsse in vereinfachter Form in einer begehbaren Klimasimulationskammer (Feutron, Typ 3705/04) durch alternierende Temperatur- und Feuchtebedingungen zeitraffend simuliert. Ein Zyklus der Klimawechsellagerung besteht aus einer Trocknungs-, einer Nebel- und einer Frost-Tau-Wechselphase und dauert insgesamt 21 Tage (Bild 2.61-Bild 2.64). Durch den zyklischen Wechsel zwischen Trocknung, Befeuchtung und Frost-Tau-Wechsels wird das Eindringen der Prüflösungen in den Beton beschleunigt und wie in der Praxis werden Transport- und Reaktionsvorgänge begünstigt und verstärkt. Die Prüfung eines z.B. Fahrbahndeckenbetons läuft dabei so ab, dass der eingebrachte, verdichtete und oberflächlich abgestrichene Frischbeton mit zuvor korrekt eingestelltem Luftgehalt zuerst für 24 Stunden bei 20 °C mit einer Folie abgedeckt in den Formen verbleibt. Danach werden die erhärteten und mit stirnseitig einbetonierten Dehnungsmesszapfen versehenen Probekörper (100×100×400 mm) entformt und für 6 Tage luftdicht in Folie verpackt bei 20 °C vorgelagert. Damit eine für den jeweiligen Anwendungsfall festgelegte Prüflösung (Wasser, Enteisungsmittellösung etc.) während der Klimawechsellagerung auf die Betonprobekörper (3 Stück je Prüflösung) einwirken kann, werden die Probekörper in Anlehnung an den schwedischen Slab-Test mit Moosgummi- und Aluminium-Butylklebeband präpariert (Bild 2.65). Die Klimawechsellagerung beginnt dann im Betonalter von 7 Tagen mit der ersten Trocknungsphase (Bild 2.66).

Die Ausgangsmessung der Länge der Probekörper für die Ermittlung der Dehnung erfolgt nach der ersten Trocknungsphase, um den Anteil des Anfangsschwindens aus dem späteren Dehnungsverlauf zu eliminieren. Erst danach werden erstmalig die Prüflösungen, z.B. Wasser bzw. NaCl-Lösung, auf die Probekörper aufgebracht. Die Folgemessungen von Längenänderung und Masse werden dann immer nach Abschluss eines kompletten Zyklus, d.h. nach der Frost-Tau-Wechselphase durchgeführt. Dazu werden die Probekörper stets auf 20 °C temperiert, um temperaturbedingte Einflüsse auf die Dehnung auszuschließen. Daher wurde auch der vom Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C nach Alkali-Richtlinie, T.3 übernommene Dehnungsgrenzwert um den Anteil der thermischen Dehnung<sup>5</sup> von 0,6 mm/m auf 0,4 mm/m abgesenkt. Durch einwirkende Enteisungsmittellösungen in den Beton eingebrachte Salze verhalten sich hygroskopisch, wodurch die Probekörper mehr Wasser aufnehmen und eine höhere hygrische Dehnung aufweisen. Im Fall der Einwirkung einer Enteisungsmittellösung wurde der Dehnungsgrenzwert daher auf 0,5 mm/m angehoben. Neben

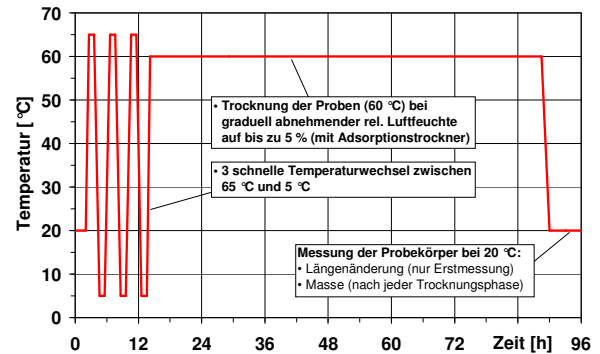
---

<sup>5</sup> Mit der Wärmedehnzahl  $\alpha_T = 0,01 \text{ mm/m}\cdot\text{K}$  für Beton und  $\epsilon_T = \alpha_T \Delta T$  ergibt sich eine thermisch bedingte Dehnung von  $\epsilon_T = 0,2 \text{ mm/m}$  durch die Temperaturdifferenz  $\Delta T = 20 \text{ K}$  zwischen 20 °C und 40 °C.

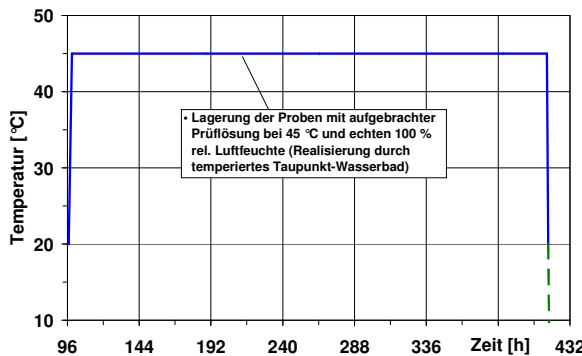
der Ermittlung von Dehnung und Masseänderung wurde lange Zeit auch der relative dynamische E-Modul mittels Eigenfrequenzmessung bestimmt. Es zeigte sich aber, dass selbst der im Falle einer Schädigung auftretende Abfall des dynamischen E-Moduls immer erst nach einem oftmals bereits deutlichen Anstieg der Dehnung erfolgte. Die Nutzung des relativen dynamischen E-Moduls als einen zusätzlichen, mechanischen Kennwert, erwies sich damit insgesamt nicht als zweckmäßig. Dies zeigte sich grundsätzlich auch in Untersuchungen von MIELICH, in denen sich stattdessen aber eine Bestimmung des statischen E-Moduls als hilfreich erwies, um den Grad einer AKR-bedingten Schädigung besser charakterisieren zu können [208].



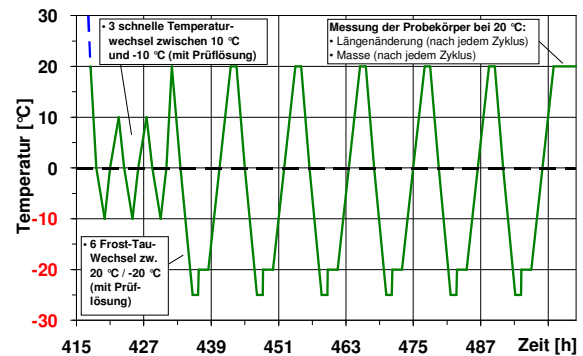
**Bild 2.61:** Temperaturverlauf (Schema) während eines kompletten Zyklus der FIB-Klimawechsellagerung



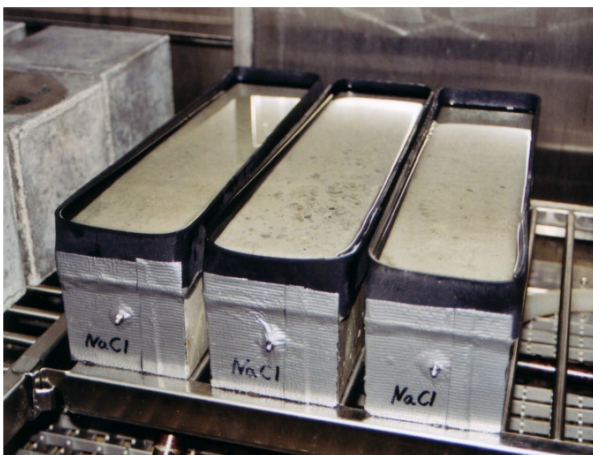
**Bild 2.62:** Temperaturverlauf (Schema) während der 4-tägigen Trocknungsphase (Detail aus Bild 2.61)



**Bild 2.63:** Temperaturverlauf (Schema) während der 14-tägigen Nebelphase (Detail aus Bild 2.61)



**Bild 2.64:** Temperaturverlauf (Schema) während der 3-tägigen Frost-Tau-Wechselphase (Detail aus Bild 2.61)



**Bild 2.65:** Betonbalken mit umlaufendem Moosgummi- und Al-Butylklebeband versiegelten Stirnflächen in der Klimasimulationskammer mit aufgebrachtener Enteisungsmittellösung



**Bild 2.66:** Blick in eine geöffnete Klimasimulationskammer (Feutron, Typ 3705/04) am Finger-Institut

Die Prüflösungen verbleiben über die Nebel- und die Frost-Tau-Wechselphase auf den Probekörpern. Nach Ende eines jeden Zyklus werden die Prüflösungen für die Messung von Längenänderung und Masse von den Probekörpern entfernt und anschließend wieder aufgebracht. Während der sich erneut anschließenden Trocknungsphase verdunstet nun die Prüflösung, wodurch die in ihr gelösten Salze (z.B. NaCl) bzw. auch aus dem Beton herausdiffundierte Ionen ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  etc.) zurückbleiben. Dadurch ist nur eine begrenzte Auslaugung von Alkalien aus dem Beton über die Prüflösung möglich. Nach der Trocknungsphase wird erneut frische Prüflösung aufgebracht, wodurch eine schrittweise Aufkonzentrierung der Prüflösung erreicht wird. Während der Nebelphase erfolgt die Einstellung von 100 % rel. Luftfeuchte mittels eines temperierten Taupunkt-Wasserbades am Boden der Klimasimulationskammer. Einer unerwünschten Auslaugung von Alkalien aus dem Beton, wie sie infolge von herablaufendem Wasser an den Probekörpern in herkömmlichen Nebelkammern mit Sprühnebelssystemen verstärkt auftritt, wird damit entgegengewirkt.

Bei Untersuchungen für Betone ohne nutzungsbedingte Alkalizufuhr von außen bzw. zur besseren Beurteilung des Einflusses einer äußeren Alkalizufuhr wird entionisiertes Wasser als Prüflösung (Nullserie) aufgebracht. Für Untersuchungen zur Beurteilung des Einflusses einer äußeren Alkalizufuhr kommen schließlich nutzungsspezifische Prüflösungen, wie z.B. NaCl-Lösung (Fahrbahndecken), Alkaliacetat- und/oder Alkaliformiatlösungen (Flugbetriebsflächen) oder auch Meerwasserlösungen (Offshore-Bauwerke) zum Einsatz. Auftragsmenge und Konzentration der Prüflösung werden dabei immer in Abhängigkeit vom Anwendungsfall festgelegt, damit es nicht zu einer übermäßigen bzw. praxisfremden Belastung der Betonprobekörper mit der Prüflösung kommt. Die für eine zuverlässige Aussage notwendige Zyklenanzahl wird in Abhängigkeit von der geplanten Nutzungsdauer des Bauwerks anhand vorliegender Erfahrungen festgelegt. Zur Feststellung möglicher Gefügeveränderungen und Phasenneubildungen schließen sich nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen mittels Polarisationsmikroskop sowie an Bruchflächen und/oder Anschliffen mittels Rasterelektronenmikroskop an.

Es muss allerdings auch angemerkt werden, dass ein einfacher, pauschaler Zusammenhang zwischen der Zyklenzahl in der FIB-Klimawechsellagerung und einem äquivalenten Zeitraum in der Praxis nicht ohne Weiteres herstellbar ist, da eine Verifizierung durch Praxiserfahrungen bisher nur eingeschränkt für Fahrbahndeckenbetone möglich war [168, 169]. Mit der FIB-Klimawechsellagerung wird vor allem das aus der Betonzusammensetzung resultierende und damit aber maßgebliche AKR-Schädigungspotential unter möglichst realistischen Umwelteinflüssen untersucht. Die Betone selbst sind dabei i.d.R. unter idealen Bedingungen<sup>6</sup> im Labor hergestellt worden und nicht durch thermische, hygri-sche oder insbesondere mechanische Beanspruchungen vorgeschädigt. Sowohl die tatsächlichen Herstellungs- als auch Nutzungsbedingungen spielen aber in der Praxis für einen möglichen Schadensbeginn und -fortschritt eine nicht zu unterschätzende Rolle [209, 210, 211]. Im Abschnitt 6 findet sich neben einem Vergleich von Labor- und Praxiserfahrungen auch eine Auswahl von Praxisbeispielen zur Anwendung der FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung.

---

<sup>6</sup> Es kann u.a. auch das AKR-Restdehnungs- bzw. das AKR-Restschädigungspotential eines Betons an aus Bauwerken bzw. Bauteilen entnommenen Bohrkernen bestimmt werden.

### 2.2.7 Freilandlagerung

Eine Freilandlagerung ist generell aufwendig und langwierig und wird daher nur bei wenigen Untersuchungen begleitend zu anderen AKR-Prüfverfahren durchgeführt. Besondere Probleme bei der Freilandlagerung sind die Auswahl und Aufrechterhaltung eines geeigneten Außenlagers und die über viele Jahre kontinuierlich durchzuführenden Messungen. Gewöhnlich werden für die Freilandlagerung großformatige Blöcke oder Würfel genutzt (Bild 2.67).

Die hier durchgeführte Freilandlagerung wurde auf einer Außenlagerfläche im Innenstadtbereich von Weimar (WGS 84: N 50°58'30" E 11°19'41") durchgeführt. Dabei ist kritisch anzumerken, dass diese vergleichsweise geschützte Lage nicht mit den mikroklimatischen Bedingungen außerorts (Fahrbahndecken) identisch ist. Aufgrund des großen Flächenbedarfs für die Probekörper und den erforderlichen Messaufwand war dies aber nicht anders realisierbar.

Je Betonzusammensetzung wurden drei Balken (100×100×500 mm) je Prüflösung und ein Würfel (300×300×300 mm) hergestellt, der orientierend nur mit einer NaCl-Lösung beaufschlagt wurde. Die Freilandlagerung begann im Herbst, 7 Tage nach der Herstellung der Probekörper. Die Messung der Balken sowie die Erneuerung der Prüflösungen erfolgten monatlich. Um eine Verdünnung bzw. Austrocknung der Prüflösungen zu verhindern, wurden alle Probekörper mit Kunststoffhauben abgedeckt (Bild 2.68). Auch hier konnte aber eine für Fahrbahndeckenbetone in der Praxis stattfindende mechanische Einwirkung in Form des überrollenden Verkehrs nicht berücksichtigt werden.

Für die Freilandlagerung wurden orientierend die für die FIB-Klimawechsellagerung definierten Dehnungsgrenzwerte zugrunde gelegt, da auch die Probekörper für die Freilandlagerung vor jeder Messung für 24 Stunden bei 20 °C gelagert und damit entsprechend temperiert wurden. Nach nur etwa 2 Jahren musste das Außenlager bereits wieder aufgegeben und damit die Freilandlagerung abgebrochen werden. Aufgrund dieser, für eine Freilandlagerung nur sehr kurzen Prüfdauer, waren nur begrenzte Aussagen zum wahrscheinlichen Praxisverhalten der geprüften Betone möglich.



**Bild 2.67:** Großflächiges, im Jahr 2001 eingerichtetes Außenlager mit Betonblöcken (380×380×720 mm) auf dem Gelände der Universität von Texas in Austin



**Bild 2.68:** Außenlagerfläche mit abgehauten Balken (100×100×500 mm) und Würfeln (300×300×300 mm) im Innenstadtbereich von Weimar

## 2.3 Thermodynamische Modellierung

### 2.3.1 Hintergrund

Die Thermodynamik betrachtet relative Energieniveaus und Energieübergänge zwischen Systemen und verschiedenen Materiezuständen [212]. Sie ist grundsätzlich eine universelle Theorie, deren Prinzipien in vier Hauptsätzen zusammengefasst sind und mit deren Hilfe die Abläufe unzähliger Vorgänge in Natur und Technik beschrieben werden können. Die klassische, phänomenologische Thermodynamik beruht auf empirischen Ansätzen und beschreibt Systeme auf makroskopischer Ebene. Daher sind mit der Thermodynamik Aussagen zum Ablauf vieler Vorgänge möglich, ohne dass Struktur und Aufbau der untersuchten Stoffe auf mikroskopischer Ebene bekannt sein müssen [213, 214]. Mit der Thermodynamik als Teilgebiet der physikalischen Chemie lassen sich deshalb mit einer vergleichsweise geringen Anzahl von Eingangsgrößen bereits entscheidende Aussagen zur Wahrscheinlichkeit des Ablaufs chemischer Reaktionen treffen. Tiefergehende Aussagen zur Struktur und zum Aufbau von Stoffen sowie zu Vorgängen auf atomarer und sub-atomarer Ebene liefert erst die Quantentheorie. Gemeinsam bilden Quantentheorie und Thermodynamik das Fundament der modernen Materialwissenschaften [29].

### 2.3.2 Grundlagen der thermodynamischen Modellierung

Die Grundlage der thermodynamischen Modellierung innerhalb dieser Arbeit bilden Gleichgewichtsreaktionen in realen Lösungen. Im Gegensatz zu idealen, d.h. unendlich verdünnten Lösungen, treten in realen Lösungen, d.h. in Lösungen mit höherer Konzentration, vielfältige und komplexe Wechselwirkungen zwischen den darin gelösten Species<sup>7</sup> auf. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die Reaktionsabläufe erheblich und müssen daher für eine realitätsnahe Modellierung berücksichtigt werden [212, 213, 216]. Dies geschieht grundsätzlich durch die Multiplikation der Konzentration einer jeden Species in der betreffenden Lösung mit einem Korrekturfaktor, dem Aktivitätskoeffizienten. Die sich daraus ergebende „korrigierte Konzentration“ wird Aktivität genannt (Gl. 2.16).

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (\text{Gl. 2.16})$$

mit:  $a_i$  = Aktivität der Species  $i$  [-]  
 $\gamma_i$  = Aktivitätskoeffizient der Species  $i$  [-]  
 $m_i$  = Molalität der Species  $i$  [mol/kg]

Üblicherweise nimmt der Aktivitätskoeffizient Werte zwischen 0 und 1 an, wobei in Fällen sehr hoher Konzentration auch Werte  $> 1$  möglich sind, wenn nicht mehr genügend Wassermoleküle zur Bildung vollständiger Hydrathüllen zur Verfügung stehen [216]. Für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten existieren verschiedene Modelle. Die Wahl eines geeigneten Modells hängt dabei maßgeblich von der Gesamtkonzentration der Lösung ab, die dafür in Form der Ionenstärke als Parameter für die Summe aller interionischen Wechselwirkungen ausgedrückt wird (Gl. 2.17).

<sup>7</sup> Unter dem Begriff *Species* versteht man alle wasserlöslichen, frei beweglichen Anionen, Kationen, Ionenpaare und Komplexe. Bei Ionenpaaren befindet sich mindestens noch ein Wassermolekül zwischen den Ionen, bei Komplexen wird oftmals von einer kovalenten Bindung ausgegangen. Eine Unterscheidung zwischen beiden Zuständen ist nicht unproblematisch, für thermodynamische Berechnungen jedoch unerheblich. Solche Species werden daher im Rahmen rein thermodynamische Betrachtungen allgemein als Komplexe bezeichnet [212, 213].

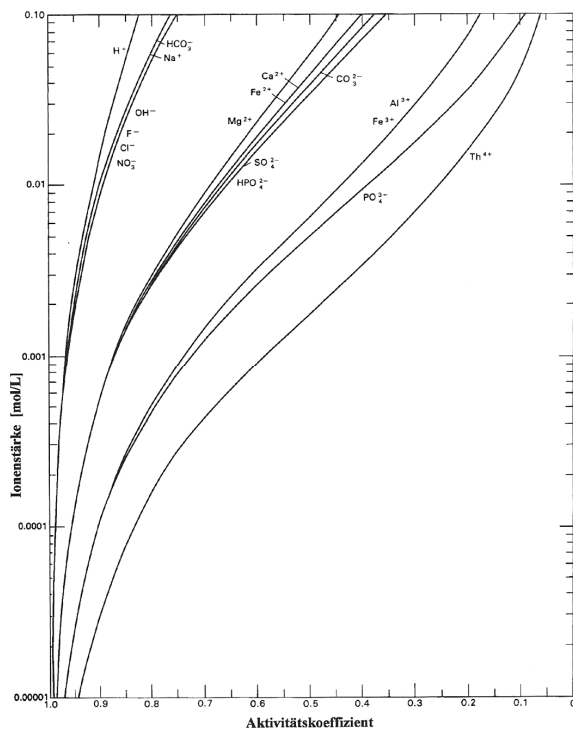
$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (\text{Gl. 2.17})$$

mit:  $I =$  Ionenstärke [mol/kg]  
 $m_i =$  Molalität der Species  $i$  [mol/kg]  
 $z_i =$  Wertigkeit der Species  $i$  [-]

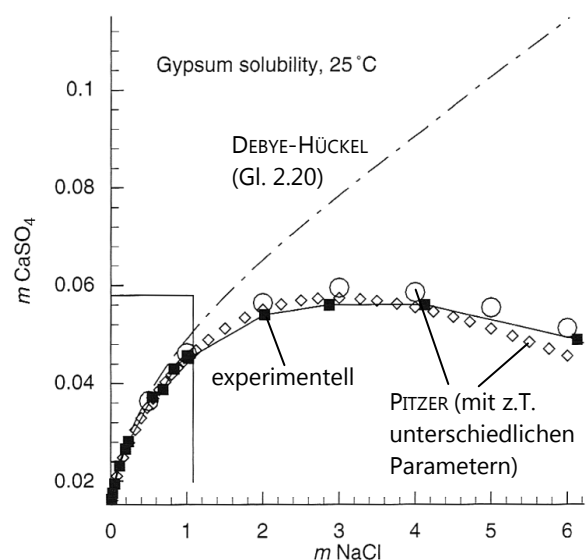
Bei der Berechnung der Ionenstärke müssen daher auch grundsätzlich alle in der Lösung enthaltenen Species, deren Wertigkeiten und Konzentrationen bekannt sein. Dazu kann es bereits bei einfach zusammengesetzten Lösungen erforderlich sein, deren Art und Anteil in der Lösung zu ermitteln (Abschnitt 2.3.3). Mit abnehmender Konzentration bzw. Ionenstärke nähern sich die Aktivitätskoeffizienten dem Wert 1 an, was im Grenzfall den Bedingungen in einer idealen, d.h. unendlich verdünnten Lösung entspricht (Bild 2.69).

Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten geht grundsätzlich auf die 1923 veröffentlichte Ionendissoziationstheorie von DEBYE und HÜCKEL zurück [212]. Auf deren Grundlage wurden verschiedene Gleichungen für unterschiedliche Ionenstärkebereiche abgeleitet, darunter die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (Gl. 2.18), die DAVIES-Gleichung (Gl. 2.19) oder die erweiterte ( $\beta=0$ ) bzw. von TRUESDELL und JONES modifizierte ( $\beta \neq 0$ ) DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (Gl. 2.20).

Mit steigender Ionenstärke liefern die Modelle nach der Ionendissoziationstheorie zunehmend unzuverlässigere Ergebnisse (Bild 2.70), da die der Theorie zugrunde liegenden Annahmen immer weniger erfüllt werden. Zu diesen Annahmen gehört z.B., dass die Ionenwechselwirkungen allein auf den COULOMB'schen, d.h. elektrostatischen Kräften beruhen und Ionen mit gleicher Ladung nicht miteinander in Wechselwirkung treten [212, 216]. Die Porenlösung von Beton kann Ionenstärken von über 1 mol/kg aufweisen [217]. Die Modelle auf Grundlage der Ionendissoziationstheorie sind daher nur eingeschränkt für Modellierungen innerhalb des Systems Beton geeignet.



**Bild 2.69:** Zusammenhang zwischen Ionenstärke und Aktivitätskoeffizient [216]



**Bild 2.70:** Experimentell bestimmte und thermodynamisch berechnete Werte für die Löslichkeit von Gips in NaCl-Lösungen verschiedener Molalität [212]

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad \text{für } I < 0,005 \text{ mol/kg} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad \text{für } I < 0,5 \text{ mol/kg} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$$\log \gamma_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \hat{a} \cdot \sqrt{I}} + \hat{B} \cdot I \quad \text{für } I < 1 \text{ mol/kg} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

- mit:  $\gamma_i$  = Aktivitätskoeffizient der Species  $i$  [-]  
 $A$  = DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient (0,51 bei 25 °C)  
 $z_i$  = Wertigkeit der Species  $i$  [-]  
 $I$  = Ionenstärke [mol/kg]  
 $B$  = DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient (0,33 bei 25 °C)  
 $\hat{a}, \hat{B}$  = ionenspezifische Parameter [-]

Eine deutlich realitätsnähere Berechnung von Aktivitätskoeffizienten bei Ionenstärken von über 1 mol/kg ist mit dem in den 1970er Jahren veröffentlichten Ionenwechselwirkungsmodell nach PITZER möglich [212]. Grundsätzlich wird mit dem PITZER-Modell der Ansatz von DEBYE-HÜCKEL um zusätzliche Terme zur Beschreibung der interionischen Wechselwirkungen erweitert. Für die praktische Anwendung des PITZER-Modells sind dafür aber neben der Ionenstärke weitere Eingangsparameter erforderlich, die für ein spezifisches System nicht selten unbekannt sind und zuerst experimentell bestimmt werden müssen. Die Grundgleichung des PITZER-Modells (Gl. 2.21) beruht auf einem Virialgleichungsansatz<sup>8</sup>, d.h. auf einer Reihenentwicklung der allgemeinen Gasgleichung in Form einer grundsätzlich beliebigen Anzahl von Summanden mit je einem Virialkoeffizienten [214, 218].

$$\frac{G^{EX}}{kg_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (\text{Gl. 2.21})$$

- mit:  $G^{EX}$  = freie (GIBBS'sche) Exzess-Enthalpie [kJ/mol]  
 $kg_w$  = Wassermenge [kg]  
 $R$  = allgemeine Gaskonstante (8,3145 J/K·mol)  
 $T$  = Temperatur [K]  
 $f(I)$  = erster Virialkoeffizient [-]  
 $\lambda_{ij}$  = zweiter Virialkoeffizient [-]  
 $\mu_{ijk}$  = dritter Virialkoeffizient [-]  
 $m_{i-k}$  = Molalität der Ionen  $i, j$  bzw.  $k$  [mol/kg]

Der erste Virialkoeffizient  $f(I)$  ist eine Funktion der Ionenstärke und beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen nach DEBYE-HÜCKEL. Der zweite Term mit dem binären Wechselwirkungsparameter  $\lambda_{ij}$  (zweiter Virialkoeffizient) beschreibt die Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei einzelnen Ionen  $i$  und  $j$  in der Lösung. Der dritte Term mit dem ternären Wechselwirkungsparameter  $\mu_{ijk}$  (dritter Virialkoeffizient) beschreibt ganz analog die Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen jeweils drei einzelnen Ionen  $i, j$  und  $k$  in der Lösung. Die Gleichung kann um weitere Terme erweitert werden, um Wechselwirkungen zwischen jeweils vier und mehr Ionen beschreiben zu können. PITZER sowie HARVIE und WEARE zeigten aber, dass eine Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen über den dritten Virialkoeffizien-

<sup>8</sup> Virial, von lat. *vires*: Kräfte.



ten hinaus nur für extrem konzentrierte Lösungen erforderlich ist, d.h. dass in den allermeisten Fällen darauf verzichtet werden kann [212]. Aus der Grundgleichung des Pitzer-Modells ergeben sich beispielsweise nach [212] für eine wässrige Lösung mit mehr als 2 Ionenarten durch partielle Ableitung der einzelnen Terme die Aktivitätskoeffizienten, getrennt nach Kationen (Gl. 2.22), Anionen (Gl. 2.23) und neutralen Species (Gl. 2.24) sowie der osmotische Koeffizient (Gl. 2.25), mit dem die Aktivität des Wassers beschrieben wird.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \left( 2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \Psi_{Mca} \right) \\ & + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + |z_M| \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nM}) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a \left( 2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \Psi_{Xac} \right) \\ & + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nX}) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

$$\ln \gamma_N = \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2\lambda_{Nc}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2\lambda_{Na}) \quad (\text{Gl. 2.24})$$

$$\phi - 1 = \frac{2}{\sum_i m_i} \left[ \begin{aligned} & \frac{-A\phi^{3/2}}{1+b\sqrt{I}} + \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \\ & + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \left( \Phi_{cc'}^\phi + \sum_{a=1}^{Na} m_a \Psi_{cc'a} \right) \\ & + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \left( \Phi_{aa'}^\phi + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \Psi_{aa'c} \right) \\ & + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{a=1}^{Na} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{c=1}^{Nc} m_n m_c \lambda_{nc} \end{aligned} \right] \quad (\text{Gl. 2.25})$$

- mit:  $\gamma_M$  = Aktivitätskoeffizient für Kation  $M$  [-]  
 $\gamma_X$  = Aktivitätskoeffizient für Anion  $X$  [-]  
 $\gamma_N$  = Aktivitätskoeffizient der neutralen Species  $N$  [-]  
 $Nc$  = Anzahl der Kationen in der Lösung [-]  
 $m_c$  = Molalität von Kation  $c$  [mol/kg]  
 $z_M$  = Wertigkeit von Kation  $M$  [-]  
 $c$  = bezieht sich auf alle Kationen in der Lösung [-]  
 $c'$  = bezieht sich auf alle Kationen in der Lösung außer auf Kation  $M$  [-]  
 $Na$  = Anzahl der Anionen in der Lösung [-]  
 $m_a$  = Molalität von Anion  $a$  [mol/kg]  
 $z_X$  = Wertigkeit von Anion  $X$  [-]  
 $a$  = bezieht sich auf alle Anionen in der Lösung [-]  
 $a'$  = bezieht sich auf alle Anionen in der Lösung außer auf Anion  $X$  [-]  
 $Nn$  = Anzahl der neutralen Species in der Lösung [-]  
 $m_n$  = Molalität der neutralen Species  $n$  [mol/kg]

- $I$  = Ionenstärke [mol/kg]  
 $F$  = Funktion der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung mit zusätzlichen Termen (Gl. 2.26)  
 $B_{MX}$  = zweiter Virialkoeffizient (Gl. 2.27-2.29)  
 $Z$  = vordefinierte Funktion (Gl. 2.30)  
 $C_{MX}$  = dritter Virialkoeffizient (Gl. 2.31)  
 $\Phi_{ij}$  = ternärer Wechselwirkungsparameter (Gl. 2.32-2.34)  
 $\Psi_{ijk}$  = ternärer Wechselwirkungsparameter  
 $\phi$  = osmotischer Koeffizient zur Berechnung der Aktivität des Wassers (Gl. 2.35)  
 $A^\phi$  = modifizierter DEBYE-HÜCKEL-Koeffizient (0,39 bei 25 °C)  
 $b$  =  $B \cdot \hat{a}$  (Gl. 2.20) mit  $\hat{a} = 3,65 \text{ \AA}$  ( $1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ )

$$\begin{aligned}
 F = -A^\phi & \left( \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right) + \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a B'_{ca} \\
 & + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}
 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.26})$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \quad (\text{Gl. 2.27})$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (\text{Gl. 2.28})$$

$$B'_{MX} = \frac{1}{I} [\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I})] \quad (\text{Gl. 2.29})$$

$$\begin{aligned}
 \text{mit: } g(x) &= \frac{2(1 - (1+x)e^{-x})}{x^2} \\
 g'(x) &= \frac{-2 \left( 1 - \left( 1+x + \frac{1}{2}x^2 \right) e^{-x} \right)}{x^2} \\
 x &= \alpha \sqrt{I}
 \end{aligned}$$

$$Z = \sum_i^{Nc+Na} |z_i| m_i \quad (\text{Gl. 2.30})$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2\sqrt{|z_M z_X|}} \quad (\text{Gl. 2.31})$$

$$\Phi_{ij}^\phi = \Theta_{ij} + {}^E \Theta_{ij}(I) + I \cdot {}^E \Theta'_{ij}(I) \quad (\text{Gl. 2.32})$$

$$\Phi_{ij} = \Theta_{ij} + {}^E \Theta_{ij}(I) \quad (\text{Gl. 2.33})$$

$$\Phi_{ij}' = {}^E \Theta'_{ij}(I) \quad (\text{Gl. 2.34})$$

$$\ln a_{H_2O} = -\frac{18,0154}{1000} \left( \sum_i^{Nc+Na} m_i \right) \phi \quad (\text{Gl. 2.35})$$

- mit:  $\beta_{MX}^{(i)}$  = experimentell zu bestimmende, binäre Wechselwirkungsparameter [kg/mol]  
 $\alpha_i$  = numerische, ladungsabhängige Parameter [-]  
 $C_{MX}^\phi$  = experimentell zu bestimmender, binärer Wechselwirkungsparameter [kg/mol]  
 $\Theta_{ij}$  = zusätzliche ionenstärke-, druck- und temperaturabhängige Terme [-]

Für die praktische Anwendung müssen schließlich die PITZER-Parameter  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  und  $C^\phi$  für das zu modellierende System bekannt sein, die aus experimentellen Daten gewonnen werden. Die Parameter  $\lambda$ ,  $\Theta$  und  $\Psi$  werden außer in Systemen mit sehr hoher Ionenstärke in der Regel zu Null gesetzt, wodurch Terme mit diesen Parametern Null ergeben und sich die PITZER-Gleichungen dadurch z.T. deutlich vereinfachen [212, 218].

Soweit wie möglich, wurde innerhalb dieser Arbeit bevorzugt das PITZER-Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen. In Fällen, in denen die dafür erforderlichen Parameter nicht vorlagen und alternativ die DAVIES-Gleichung Anwendung fand, wird im Text darauf hingewiesen. Alle thermodynamischen Berechnungen wurden unter Verwendung des Programms PHREEQC [48] mit den Datenbanken *pitzer.dat* bzw. *wateq4f.dat* durchgeführt. Auf notwendige Erweiterungen der Datenbanken um zusätzliche thermodynamische Daten und deren Herkunft wird an geeigneter Stelle im Text hingewiesen.

### 2.3.3 Speciesverteilung in wässrigen Lösungen

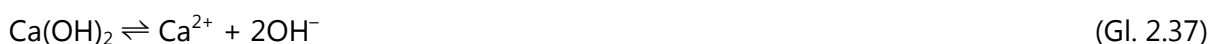
Bei der chemischen Analyse wässriger Lösungen, wie der Porenlösung von Beton, kann selbst mit modernsten Verfahren wie der Atomemissionsspektroskopie (ICP) üblicherweise nur die Gesamtkonzentration der in Lösung befindlichen Elemente bestimmt werden. In Form welcher Species die Elemente in der Lösung vorliegen bleibt daher oftmals unbekannt und wird bei der Auswertung auch nur entsprechend selten berücksichtigt. In Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur, Druck und anderen gelösten Stoffen, kann ein bestimmtes Element aber in Form unterschiedlicher Species in der Lösung vorliegen [212, 213]. So ergibt sich beispielsweise die Gesamtkonzentration an Silicium, wie sie z.B. mit der ICP-OES in einer Porenlösung bestimmt wird, aus der Summe der einzelnen Si-Species in der Lösung (Gl. 2.36).

$$m_{Si, total} = m_{H_4SiO_4^0} + m_{H_3SiO_4^-} + m_{H_2SiO_4^{2-}} + m_{HSiO_4^{3-}} + \dots \quad (\text{Gl. 2.36})$$

mit:  $m_i =$  Molalität der Species  $i$  [mol/kg]

Mit der Kenntnis darüber, welche der Species unter welchen Bedingungen, z.B. in Abhängigkeit vom pH-Wert (Bild 2.12), stabil sind und damit in der Lösung dominieren, lassen sich die interionischen Wechselwirkungen anschaulicher beschreiben und bestimmte Reaktionsabläufe auch deutlich besser verstehen. Für thermodynamische Modellierungen auf Grundlage der DEBYE-HÜCKEL-Theorie ist die Berechnung der Speciesverteilung aufgrund einer deutlich höheren Genauigkeit bei der Ermittlung von Ionenstärke und Aktivitätskoeffizienten praktisch unverzichtbar [213].

Für die Berechnung der Speciesverteilung muss für jede zu berücksichtigende Species eine Gleichgewichtskonstante mit Bezug zu anderen Species und/oder Phasen bekannt sein. An dem einfachen Beispiel einer gegenüber Portlandit gesättigten, wässrigen Lösung soll das prinzipielle Vorgehen einer solchen Berechnung gezeigt werden, indem von den folgenden Gleichgewichtsreaktionen ausgegangen wird:



Für jede dieser Reaktionen wird unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (Gl. 2.40) eine Gleichgewichtsbedingung formuliert, für die Gleichgewichtskonstanten aus Datenbanken, z.B. enthalten in [48], oder aus Tabellenwerken entnommen werden können:

$$K = \prod_i a_i^{\pm v_i} \quad (\text{Gl. 2.40})$$

mit:  $K$  = Gleichgewichtskonstante [-]  
 $a_i$  = Aktivität der Species  $i$  [-]  
 $v_i$  = stöchiometrischer Koeffizient<sup>9</sup> der Species  $i$  [-]

$$K_1 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \quad \log K_1 = -5,19 \quad (\text{Gl. 2.41})$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{CaOH}^+} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad \log K_2 = -12,78 \quad (\text{Gl. 2.42})$$

$$K_3 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad \log K_3 = -14,00 \quad (\text{Gl. 2.43})$$

Neben den Gleichgewichtsbedingungen, muss außerdem immer die Neutralitätsbedingung in der Lösung erfüllt sein:

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} \quad (\text{Gl. 2.44})$$

Für die Handrechnung wird vorerst angenommen, dass alle Aktivitätskoeffizienten 1 sind. Die Aktivitäten  $a_i$  können daher den Konzentrationen  $m_i$  (Molalität) gleichgesetzt werden. Für die dann insgesamt vier Unbekannten ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ ) erhält man mit den vier Gleichungen schließlich die folgenden Aktivitäten:

$$a_{\text{H}^+} = 4,00 \cdot 10^{-13} \quad \text{mit } \gamma_{\text{H}^+} = 1$$

$$a_{\text{OH}^-} = 2,50 \cdot 10^{-2} \quad \text{mit } \gamma_{\text{OH}^-} = 1$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 1,03 \cdot 10^{-2} \quad \text{mit } \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 1$$

$$a_{\text{CaOH}^+} = 4,29 \cdot 10^{-3} \quad \text{mit } \gamma_{\text{CaOH}^+} = 1$$

Der pH-Wert, definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $\text{H}^+$ -Aktivität, ergibt sich damit unmittelbar zu 12,40. Jetzt können erste Näherungswerte für die Ionenstärke (Gl. 2.17) und die Aktivitätskoeffizienten, z.B. mit der DAVIES-Gleichung (Gl. 2.19), berechnet werden (Abschnitt 2.3.2). Die Berechnung wird dann mit den neu ermittelten Aktivitätskoeffizienten iterativ solange wiederholt, bis sich die Zahlenwerte nicht mehr signifikant ändern. Es wird deutlich, dass der Aufwand für komplizierter zusammengesetzte Lösungen mit einer Vielzahl möglicher Species erheblich ansteigen kann, so dass sich für die Berechnung der Speciesverteilung in realen Lösungen grundsätzlich der Einsatz eines Computerprogramms anbietet. Mit PHREEQC ermittelt man unter Zugrundelegung der Datenbank *wateq4f.dat* für das hier betrachtete Beispiel nach 17 Iterationsschritten:

$$a_{\text{H}^+} = 3,41 \cdot 10^{-13} \quad \text{mit } \gamma_{\text{H}^+} = 0,85$$

$$a_{\text{OH}^-} = 2,93 \cdot 10^{-2} \quad \text{mit } \gamma_{\text{OH}^-} = 0,82$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 7,37 \cdot 10^{-3} \quad \text{mit } \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,47$$

$$a_{\text{CaOH}^+} = 3,58 \cdot 10^{-3} \quad \text{mit } \gamma_{\text{CaOH}^+} = 0,82$$

Für die Ionenstärke der gesättigten Portlanditlösung erhält man 0,051 kg/mol und mit dem Wert für die  $\text{H}^+$ -Aktivität ergibt sich ein pH-Wert von 12,47.

<sup>9</sup> Mit positivem Vorzeichen für Reaktionsprodukte und negativem Vorzeichen für Ausgangsstoffe einzusetzen.

Für thermodynamische Modellierungen auf Grundlage des PITZER-Modells (Abschnitt 2.3.2) ist die Berechnung einer Speciesverteilung nicht erforderlich, denn alle Wechselwirkungen werden hier über die modellinternen Wechselwirkungsparameter berücksichtigt. Dafür müssen diese Parameter aber auch bekannt sein bzw. in spezielleren Fällen oftmals erst experimentell bestimmt werden. Zum Vergleich ergeben sich unter Anwendung des PITZER-Modells für das hier betrachtete Beispiel einer gegenüber Portlandit gesättigten Lösung mit PHREEQC unter Zugrundelegung der Datenbank *pitzer.dat* die folgenden Aktivitäten:

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= 3,47 \cdot 10^{-13} & \text{mit } \gamma_{\text{H}^+} &= 0,81 \\ a_{\text{OH}^-} &= 2,89 \cdot 10^{-2} & \text{mit } \gamma_{\text{OH}^-} &= 0,72 \\ a_{\text{Ca}^{2+}} &= 7,73 \cdot 10^{-3} & \text{mit } \gamma_{\text{Ca}^{2+}} &= 0,38 \end{aligned}$$

Für die Ionenstärke der gesättigten Portlanditlösung erhält man 0,060 kg/mol und mit dem Wert für die  $\text{H}^+$ -Aktivität ergibt sich ein pH-Wert von 12,46. Damit ergeben sich aufgrund der nur geringen Ionenstärke für das hier betrachtete Beispiel keine größeren Unterschiede zwischen der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit der DAVIES- bzw. PITZER-Gleichung. Es zeigt sich aber in beiden Fällen bereits ein deutlicher Unterschied zum ersten, exemplarisch gezeigten Schritt der Handrechnung, bei dem die Aktivitätskoeffizienten zunächst zu 1 gesetzt, d.h. vernachlässigt wurden.

### 2.3.4 Sättigungsindex

Um Aussagen zur Bildungswahrscheinlichkeit fester Phasen in einer Lösung treffen zu können, kann die Berechnung des Sättigungsindex hilfreich sein. Mit seiner Hilfe lässt sich feststellen, ob die aus thermodynamischer Sicht notwendigen Voraussetzungen zur Bildung der betreffenden Phase überhaupt gegeben sind. Der Sättigungsindex (Gl. 2.45) gibt dazu an, ob eine Lösung mit einer festen Phase im Gleichgewicht steht ( $SI = 0$ ) oder ob die Lösung bezüglich der Phase übersättigt ( $SI > 0$ ) oder untersättigt ( $SI < 0$ ) ist. Die Bildungswahrscheinlichkeit einer Phase ist damit umso höher, je größer ihr Sättigungsindex ist.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (\text{Gl. 2.45})$$

mit:  $SI$  = Sättigungsindex [-]  
 $IAP$  = Ionenaktivitätsprodukt [-]  
 $K_{sp}$  = Löslichkeitsprodukt [-]

Das Ionenaktivitätsprodukt kann als ein Kennwert einer beliebigen Lösung in Bezug auf eine bestimmte Phase verstanden werden. Seiner Berechnung liegt das Massenwirkungsgesetz zugrunde (Gl. 2.40). Damit ergibt sich beispielsweise das Ionenaktivitätsprodukt in Bezug auf Portlandit in einer beliebigen Lösung wie folgt:

$$IAP_{\text{Portlandit}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \quad (\text{Gl. 2.46})$$

Das Löslichkeitsprodukt kennzeichnet im Vergleich dazu das Produkt der Aktivitäten der an der Bildung der betrachteten Phase beteiligten Species, in einer gegenüber der betrachteten Phase gesättigten Lösung. Liegt für eine Phase keine Löslichkeitskonstante vor, kann sie in vielen Fällen aus den Standardbildungsenthalpien über den fundamentalen Zusammenhang zwischen freier Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstante (Gl. 2.47, Gl. 2.48) berechnet werden. Sollte auch das aufgrund fehlender Daten nicht möglich sein, ist eine experimentelle Bestimmung erforderlich.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{Gl. 2.47})$$

$$\log K_{\text{sp}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT \ln(10)} \quad (\text{Gl. 2.48})$$

mit:  $\Delta_r G^\circ$  = freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion im Standardzustand<sup>10</sup> [J/mol]

$R$  = allgemeine Gaskonstante (8,3145 J/K·mol)

$T$  = Temperatur für den Standardzustand (298,15 K = 25 °C)

$K_{\text{sp}}$  = Löslichkeitskonstante [-]

Dabei ist es besonders wichtig zu beachten, dass Löslichkeitskonstanten immer mit einer bestimmten Reaktionsgleichung verknüpft sind. In vielen Fällen lassen sich für ein und dieselbe Phase gleich mehrere Reaktionsgleichungen aufstellen, die dann auch zu unterschiedlichen Löslichkeitskonstanten führen (Tabelle 2.5). Für die thermodynamische Modellierung eines Systems ist dabei folglich die Reaktionsgleichung zu wählen, die in dem betrachteten System auch tatsächlich bzw. maßgeblich abläuft, was z.B. neben der Temperatur auch von weiteren Faktoren wie dem pH-Wert abhängig sein kann.

**Tabelle 2.5:** Verschiedene Reaktionsgleichungen und Löslichkeitsprodukte am Beispiel Ettringit [217]

Formel	Reaktion	log $K_{\text{sp}}$
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$	$6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}_2\text{O}$	62,54
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$	-44,91

Für das Beispiel aus Abschnitt 2.3.3 soll beispielhaft die Löslichkeitskonstante für Portlandit aus thermodynamischen Daten berechnet werden. Zuerst erfolgt dazu die Ermittlung der freien Reaktionsenthalpie (Gl. 2.49) für die im betrachteten System ablaufende Gleichgewichtsreaktion (Gl. 2.37) über die entsprechenden Standardbildungsenthalpien (Tabelle 2.6).

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \Delta_f G^\circ_{\text{Produkt}} - \sum_i \Delta_f G^\circ_{\text{Edukt}} \quad (\text{Gl. 2.49})$$

mit:  $\Delta_r G^\circ$  = freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion im Standardzustand [kJ/mol]

$\Delta_f G^\circ_{\text{Produkt}}$  = Standardbildungsenthalpie Reaktionsprodukt [kJ/mol]

$\Delta_f G^\circ_{\text{Edukt}}$  = Standardbildungsenthalpie Ausgangsstoff [kJ/mol]

**Tabelle 2.6:** Ausgewählte Standardbildungsenthalpien

Phase, Species	Formel	$\Delta_f G^\circ$ in kJ/mol	Quelle
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 (s)$	-897,36	[219]
$\text{Ca}^{2+}$ -Ion	$\text{Ca}^{2+} (aq)$	-553,41	[219]
$\text{OH}^-$ -Ion	$\text{OH}^- (aq)$	-157,40	[219]

Nach dem Einsetzen der Zahlenwerte erhält man für Portlandit (Gl. 2.37) die folgende freie Reaktionsenthalpie (Gl. 2.49) und Löslichkeitskonstante (Gl. 2.48):

$$\Delta_r G^\circ_{\text{Portlandit}} = 29,15 \text{ kJ/mol}$$

$$\log K_{\text{sp,Portlandit}} = -5,11$$

<sup>10</sup> Der Standardzustand ist definiert für die jeweils chemisch reinen Stoffe bei einer Temperatur von 289,15 K und einem Druck von 1 bar. Für Lösungen wird außerdem eine Molalität von 1 mol/kg vorausgesetzt.

Mit den mittels PHREEQC ermittelten Werten aus Abschnitt 2.3.3 für eine gegenüber Portlandit gesättigte wässrige Lösung erhält man schließlich für das Ionenaktivitätsprodukt (Gl. 2.46) und den Sättigungsindex (Gl. 2.45):

$$\log IAP_{\text{Portlandit}} = -5,20$$

$$SI_{\text{Portlandit}} = -0,09$$

Dem Sättigungsindex wird eine logarithmische Skala zugrunde gelegt. Ein Wert von 1 entspricht beispielsweise einer 10-fachen Übersättigung, ein Wert von  $-2$  einer 100-fachen Untersättigung der Lösung gegenüber der betrachteten Phase. Im Bereich von  $\pm 0,05$  kann von einem quasi-Gleichgewicht ausgegangen werden [216]. In dem hier betrachteten Beispiel ergibt sich eine geringe, 1,2-fache Untersättigung der Lösung gegenüber Portlandit, obwohl die Werte aus Abschnitt 2.3.3 für den Gleichgewichtszustand, d.h. für  $SI_{\text{Portlandit}} = 0$ , berechnet wurden. Der Grund für diese Abweichung liegt in den unterschiedlichen zugrunde gelegten Löslichkeitsprodukten für Portlandit von  $-5,19$  (Gl. 2.41) und  $-5,11$  mit den Werten aus Tabelle 2.6. Solche Unterschiede resultieren aus den mehr oder weniger fehlerbehafteten, da grundsätzlich experimentell bestimmten thermodynamischen Daten und sind nicht ungewöhnlich. In Zweifelsfällen sowie für eine Fehlerbetrachtung sind daher Vergleichsrechnungen mit unterschiedlichen Datenbanken bzw. mit thermodynamischen Daten aus unterschiedlichen Quellen, eine experimentelle Bestimmung der Löslichkeitsprodukte und/oder ein Abgleich der Ergebnisse mit Löseversuchen durchzuführen.

Löslichkeiten und damit auch die Löslichkeitsprodukte sind von der Temperatur abhängig. Thermodynamische Daten liegen üblicherweise für  $25\text{ °C}$  vor, so dass auch die damit durchgeführten Berechnungen streng genommen nur für diese Temperatur gelten. Für andere Temperaturen müssen die Löslichkeitsprodukte gesondert ermittelt werden [212, 213]. Innerhalb dieser Arbeit beschränken sich alle thermodynamischen Modellierungen auf eine Temperatur von  $25\text{ °C}$ .

Für den Ablauf von Ausfällungs- und Lösevorgängen sind neben thermodynamischen auch kinetische Aspekte von Bedeutung. So kann es z.B. trotz einer deutlich vorliegenden Untersättigung einer Lösung bezüglich einer Phase, z.B. von Quarz in Wasser bei  $25\text{ °C}$ , sehr lange dauern bis es zu einer nennenswerten Auflösung der Phase kommt, denn die Lösegeschwindigkeit der festen Phase kann entsprechend gering sein. Bei den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten thermodynamischen Berechnungen blieben kinetische Aspekte unberücksichtigt, d.h. es wird immer nur der thermodynamisch stabile, nach einer bestimmten und oftmals unbekanntem Zeit erreichte Gleichgewichtszustand betrachtet.

Es sollte deutlich geworden sein, dass Ergebnisse aus thermodynamischen Berechnungen immer mit gewissen Unschärfen behaftet sind. Die erreichbaren Genauigkeiten sind von den Berechnungsmodellen und ihren Anwendungsgrenzen, aber auch von der Qualität der zugrundeliegenden thermodynamischen Daten abhängig. Die Ergebnisse einer thermodynamischen Modellierung zeigen daher in erster Linie grundsätzliche Tendenzen auf, mit denen oftmals bereits entscheidende Aussagen möglich sind, die aber immer auch experimentell unterlegt werden müssen.

## 3 Einfluss von Enteisungsmitteln auf die AKR

### 3.1 Hintergrund

In der Alkali-Richtlinie des DAfStb in der Fassung vom Mai 2001 war für Bauteile der Feuchtigkeitsklasse WA („feucht + Alkalizufuhr von außen“) festgelegt, dass Gesteinskörnungen der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III nach Teil 2 bzw. Teil 3 der Richtlinie auch in Kombination mit NA-Zementen nicht eingesetzt werden dürfen. Damit wird in diesem Fall ein Austausch der betreffenden Gesteinskörnung erforderlich. Da diese Festlegung als Vorsichtsmaßnahme getroffen wurde und nicht durch Untersuchungen unterlegt war, sollte genauer untersucht werden, wie sich eine äußere Alkalizufuhr auf eine AKR in Betonen mit Gesteinskörnungen unterschiedlicher Alkalireaktivität auswirkt. Von Interesse war hierbei speziell die Problematik der Betone für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen, d.h. der Einfluss alkalihaltiger Enteisungsmittel. Die Untersuchungen zu dieser Problematik wurden im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens 13678 BG realisiert [205].

### 3.2 Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

#### 3.2.1 Gesteinskörnungen

Die folgenden groben Gesteinskörnungen wurden für die Untersuchungen eingesetzt:

- Kies-Edelsplitt vom Oberrhein (Korngruppe<sup>11</sup> 3/6, 6/8, 8/11, 11/16)
- Kiese aus Mitteldeutschland (Korngruppe 2/8, 8/16)
- Kies aus Norddeutschland mit Opalsandstein und Flint (Korngruppe 2/8)
- Diabas-Splitt aus Süddeutschland (Korngruppe 2/5, 5/8, 8/11, 11/16).

Mit dem Kies-Edelsplitt vom Oberrhein, u.a. dokumentiert in [14], und dem Kies aus Mitteldeutschland, bekannt durch Untersuchungen am Finger-Institut, waren bereits AKR-Schäden in der Praxis an Fahrbahndecken aus Beton aufgetreten. Der Kies aus Norddeutschland diene als Vertreter für eine Gesteinskörnung nach Teil 2 der Alkali-Richtlinie (E III-O, E III-OF). Ein solcher Kies darf grundsätzlich nicht für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton zur Anwendung kommen, sollte aber aufgrund des schnelleren Reaktionsverhaltens durch den Anteil an Opalsandstein und Flint dazu dienen, generelle Tendenzen deutlicher hervortreten zu lassen. Der Diabas stand stellvertretend für ein alkaliunempfindliches Gestein. Als feine Gesteinskörnung wurde Sand 0/2 aus dem Gewinnungsgebiet des Rheins verwendet, der aus den drei Korngruppen 0/0,5, 0,5/1 und 1/2 zusammengesetzt wurde.

Die Gesteinskörnungen wurden zur Beurteilung deren Alkalireaktivität petrographisch<sup>12</sup> charakterisiert sowie mit dem Mörtelschnelltest (Abschnitt 2.2.3) und, bis auf den Kies aus Norddeutschland, auch mit dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C<sup>12</sup> (Abschnitt 2.2.5) nach Alkali-Richtlinie, T.3 geprüft.

---

<sup>11</sup> Diese Korngruppen entsprechen der französischen Norm, sie wurden als Gemische (je 50 % 3/6 + 6/8 = 3/8 und je 50 % 8/11 + 11/16 = 8/16) analog der in Deutschland üblichen Korngruppen eingesetzt.

<sup>12</sup> Diese Untersuchung wurde im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens an der MFPA Weimar durchgeführt.



### 3.2.2 Zemente und Luftporenbildner

Die Zementauswahl (Tabelle 3.1) umfasste neben dem Prüfzement nach Alkali-Richtlinie (Z 4), einen üblichen CEM I für Fahrbahndecken (Z 2), einen CEM I mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (Z 3) sowie einen CEM II/B-S mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (Z 1) und einer Zulassung als NA-Zement. Die eingesetzten Zemente erfüllen, bis auf den Prüfzement Z 4, die Anforderungen der ZTV Beton-StB 01 [220]. Die Zemente Z 1 und Z 3 erfüllen außerdem auch die Anforderungen an den Alkaligehalt nach ARS 12/2006 bzw. TL Beton-StB 07 [16, 20]. Da die hier durchgeführten Untersuchungen aber noch vor der Einführung des ARS 15/2005 geplant und begonnen wurden, mussten die Zemente die erst dort neu festgelegten Anforderungen an den Alkaligehalt noch nicht erfüllen.

An den Zementen wurde die Festigkeitsklasse nach DIN EN 196-1 bestimmt, es wurde eine komplette chemische Analyse nach DIN EN 196-2 durchgeführt und die Raumbeständigkeit nach DIN EN 196-3 bestimmt. Neben der Dichte wurden außerdem die Erstarrungszeiten, der Wasseranspruch (Normsteife) und die Mahlfineinheit nach DIN EN 196-6 ermittelt.

Der eingesetzte Luftporenbildner auf Basis einer Naturharzseife ist nach DIN 20000-100 bzw. DIN EN 934 auch bei Verwendung von alkalireaktiven Gesteinskörnungen zugelassen. Das Na<sub>2</sub>O-Äquivalent für den Luftporenbildner wurde im technischen Merkblatt mit 0,8 M.-%, der Chloridgehalt mit 0,10 M.-% angegeben.

**Tabelle 3.1:** Kennwerte der verwendeten Zemente Z 1 bis Z 4

Kennwert	Einheit	Zement			
		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4
Kurzzeichen	[-]				
Zementart	[-]	CEM II/B-S 32,5 R-NA	CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 N	CEM I 32,5 R
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,02	3,09	3,11	3,10
spezifische Oberfläche	[cm <sup>2</sup> /g]	3.270	2.880	3.470	3.440
Erstarrungsbeginn	[min]	230	190	110	230
Wasseranspruch	[M.-%]	28,0	25,6	26,0	27,8
Raumbeständigkeit	[mm]	1,0	1,0	0,5	0,5
Druckfestigkeit R <sub>D</sub> 2d	[N/mm <sup>2</sup> ]	12,1	25,1	25,6	27,6
Druckfestigkeit R <sub>D</sub> 28d	[N/mm <sup>2</sup> ]	41,6	49,5	62,7	50,2
Glühverlust (1.000 °C)	[M.-%]	1,8	2,6	1,9	3,0
SiO <sub>2</sub>	[M.-%]	24,9	20,2	22,2	20,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M.-%]	6,9	4,2	4,0	5,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M.-%]	2,1	2,7	1,4	2,9
CaO	[M.-%]	53,3	62,9	64,5	59,4
MgO	[M.-%]	5,6	2,4	0,7	2,6
K <sub>2</sub> O	[M.-%]	0,81	1,16	0,46	1,51
Na <sub>2</sub> O	[M.-%]	0,15	0,10	0,12	0,12
SO <sub>3</sub>	[M.-%]	3,5	2,6	3,1	3,2
Cl <sup>-</sup>	[M.-%]	0,018	0,041	0,012	0,046
C <sub>3</sub> S*	[M.-%]	---	70,5	65,0	41,2
C <sub>2</sub> S*	[M.-%]	---	4,8	14,6	28,9
C <sub>3</sub> A*	[M.-%]	---	6,6	8,2	9,9
C <sub>4</sub> AF*	[M.-%]	---	8,2	4,3	8,8
Hüttensandgehalt	[M.-%]	34,3	---	---	---
Na <sub>2</sub> O-Äquivalent	[M.-%]	0,68	0,86	0,42	1,11**

\*nach BOGUE

\*\*entspricht formal nicht den Anforderungen an den Prüfzement (1,3±0,1 M.-%) nach Alkali-Richtlinie, T.3

### 3.2.3 Betonzusammensetzungen

Die Hauptuntersuchungen wurden an insgesamt 12 Betonzusammensetzungen durchgeführt, die sich aus der Kombination von vier Zementen, einer feinen Gesteinskörnung (0/2) und groben Gesteinskörnungen (2/8, 8/16) aus vier Vorkommen ergaben (Tabelle 3.2). Die Betonzusammensetzungen basieren grundsätzlich auf der Rezeptur nach Alkali-Richtlinie, T.3 für den Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C (Tabelle 2.4), wurden aber davon abweichend unter Verwendung eines Luftporenbildners hergestellt. Dadurch sollten frostbedingte Schäden infolge der Frost-Tau-Wechsel während der FIB-Klimawechsellaagerung und der Freilandlagerung ausgeschlossen werden. Zudem werden Betone für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen grundsätzlich der Expositionsklasse XF 4 zugeordnet und daher als LP-Betone hergestellt. Um den generellen Einfluss einer äußeren Alkalizufuhr deutlich und möglichst schnell hervortreten zu lassen, wurden der Beton 1 und 2 zugunsten einer höheren Permeabilität für ein leichteres Eindringen der Enteisungsmittellösungen mit einem w/z-Wert von 0,55 anstatt 0,45 hergestellt.

Die drei Betone 9, 10 und 11 wurden mit dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C<sup>12</sup> (Abschnitt 2.2.5) unter Einsatz des Prüfzementes (Z 4) und ohne äußere Alkalizufuhr geprüft. Alle übrigen neun Betone wurden mit der Nebelkammerlagerung bei 40 °C<sup>12</sup> (Abschnitt 2.2.5), mit der FIB-Klimawechsellaagerung (Abschnitt 2.2.6) als auch mittels Freilandlagerung<sup>12</sup> (Abschnitt 2.2.7) unter äußerer Alkalizufuhr geprüft.

**Tabelle 3.2:** Übersicht der 12 Betonzusammensetzungen (w/z-Wert = 0,45, Luftgehalt 4,5 Vol.-%)

Zement [kg/m <sup>3</sup> ]	B 1*	B 2*	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12
Z 1: CEM II/B-S 32,5 R-NA	400	---	400	400	400	---	---	---	---	---	---	---
Z 2: CEM I 32,5 R	---	400	---	---	---	400	400	400	---	---	---	---
Z 3: CEM I 42,5 N	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	400
Z 4: CEM I 32,5 R	---	---	---	---	---	---	---	---	400	400	400	---
<b>Gesteinskörnung [Vol.-%]</b>												
Sand 0/2**, Rhein	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Diabas 2/8, Süddeutschland	20	20	40	---	---	40	---	---	40	---	---	---
Diabas 8/16, Süddeutschland	30	30	30	---	---	30	---	---	30	---	---	---
Kies-Edelsplitt 3/8, Oberrhein	---	---	---	40	---	---	40	---	---	40	---	---
Kies-Edelsplitt 8/16, Oberrhein	---	---	---	30	---	---	30	---	---	30	---	---
Kies 2/8, Mitteldeutschland	---	---	---	---	40	---	---	40	---	---	40	40
Kies 8/16, Mitteldeutschland	---	---	---	---	30	---	---	30	---	---	30	30
Kies 2/8, Norddeutschland	20	20	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Alkaligehalt [kg(Na<sub>2</sub>O<sub>aq</sub>)/m<sup>3</sup>]</b>	2,72	3,44	2,72	2,72	2,72	3,44	3,44	3,44	4,44	4,44	4,44	1,68

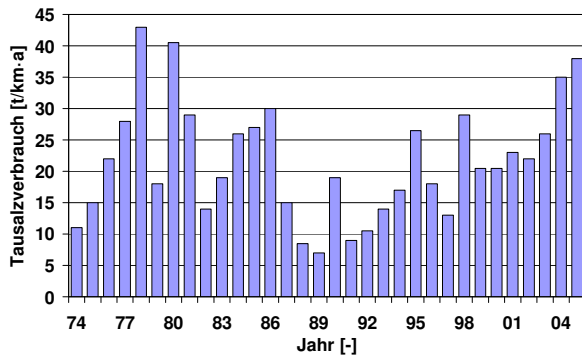
\*w/z-Wert 0,55    \*\*bestehend aus 0/0,5 (46 M.-%), 0,5/1 (27 M.-%) und 1/2 (27 M.-%)

### 3.2.4 Enteisungsmittel

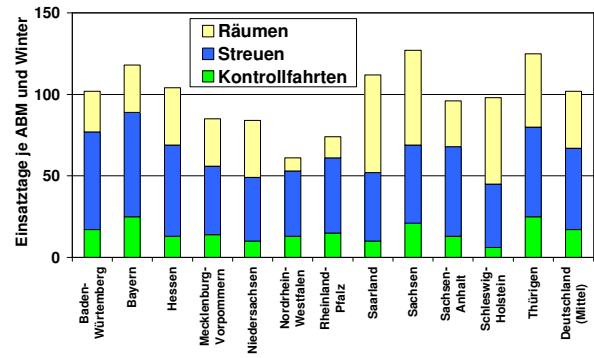
Die äußere Alkalizufuhr wurde durch die Einwirkung der folgenden Enteisungsmittellösungen auf die Betonprobekörper realisiert:

- Natriumchloridlösung (NaCl-Lösung)
- Kaliumacetatlösung (KAc-Lösung)
- Natriumacetatlösung (NaAc-Lösung), exemplarisch nur für Beton 8.

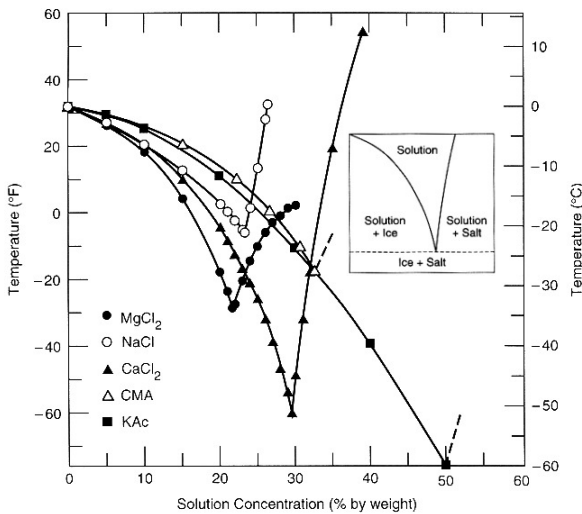
Vergleichend wurden immer auch Betonprobekörper mit entionisiertem Wasser (Nullserie) beaufschlagt. Die Enteisungsmittel bzw. Alkalien sollten in nachvollziehbaren und mit den in der Praxis vergleichbaren Mengen auf die Probekörper aufgebracht werden. Dazu musste Art und Umfang des Winterdienstes in Deutschland eingehender recherchiert werden.



**Bild 3.1:** Tausalzverbrauch (NaCl) auf deutschen Autobahnen [210, 221]



**Bild 3.2:** Anzahl der Winterdienst-Einsatztage je Autobahnmeisterei (1997) [224]



**Bild 3.3:** Phasendiagramme von NaCl-, MgCl<sub>2</sub>-, CaCl<sub>2</sub>-, Ca/Mg-Acetat (CMA)- und K-Acetat (KAc)-Lösung [222]



**Bild 3.4:** Auftrag von Feuchtsalz auf NaCl-Basis auf eine Fahrbahndecke [223]

Als Enteisungsmittel für Straßen wurde NaCl erstmals 1880 in Paris eingesetzt [224]. Seitdem ist NaCl aufgrund der guten Tauleistung, Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit das weltweit am häufigsten eingesetzte Enteisungsmittel. In Deutschland werden im Zuge des Winterdienstes neben der mechanischen Schneeräumung jedes Jahr ca. 10 bis 40 t NaCl pro km Autobahn aufgebracht (Bild 3.1, Bild 3.2). Die Auftragsmengen hängen dabei maßgeblich von der jeweiligen Wetterlage ab. Während die Auftragsmengen in den 1960er Jahren praktisch nicht geregelt werden konnten und oftmals bei über 40 g/m<sup>2</sup> je Auftragsvorgang lagen, hat sich mit dem Einzug computergesteuerter, d.h. wege- und geschwindigkeitsabhängiger Dosieranlagen sowie mit der Einführung der Feuchtsalztechnologie die Auftragsmenge heutzutage auf bis zu 10-20 g/m<sup>2</sup> je Auftragsvorgang reduziert [224, 225, 226]. Die Auftragsmengen können aber nicht beliebig reduziert werden, da zum Schmelzen einer bestimmten Eismenge und in Abhängigkeit von der Eistemperatur eine entsprechende Mindestmenge an Enteisungsmittel benötigt wird [224]. Für eine wirksame Enteisung muss der eutektische Punkt der resultierenden Lösung unter der Eistemperatur liegen, anderenfalls kann das Eis nicht schmelzen (Bild 3.3). Der Grad der Gefrierpunktserniedrigung ist dabei eine rein kolligative Eigenschaft der Lösung, d.h. nur die Anzahl der insgesamt in Lösung befindlichen Teilchen, nicht aber die Art des gelösten Stoffes ist dafür von Bedeutung [74].

Bei dem heute zum Einsatz kommenden Feuchtsalz wird trockenes NaCl-Granulat auf dem Streuteller des Winterdienstfahrzeuges, also unmittelbar vor dem Auftrag, mit einer in etwa 20 %-igen Solelösung (NaCl-, CaCl<sub>2</sub>- oder MgCl<sub>2</sub>-Lösung) angefeuchtet (Bild 3.4). Üblich ist

die Verwendung von Feuchtsalz 30 (FS 30), d.h. einer Mischung von 70 M.-% trockenem NaCl-Granulat und 30 M.-% Lösung. Da Feuchtsalz besser auf der Fahrbahndecke haftet als Trockensalz, wird eine Verwehung verhindert. Dadurch tritt der Auftauprozess schneller ein, die Straßen bleiben länger eisfrei und es ist außerdem eine größere Streubreite möglich. Durch die schnellere Wirkung und die geringeren Wehverluste ist bei Feuchtsalz die Verwendung geringerer Mengen bei gleichzeitig höherer Wirksamkeit möglich [224, 225, 227]. Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurde aber auch das Winterdienstmanagement optimiert, was zu einem kontinuierlicheren und verstärkt präventiven Einsatz von Enteisungsmitteln geführt hat. So wird heutzutage bei entsprechenden Wetterlagen bereits vor einer erwarteten Glatt-eisbildung Enteisungsmittel aufgebracht. All diese Verbesserungen bedeuten zweifellos eine Erhöhung der Verkehrssicherheit, führen aus Sicht der AKR aber auch dazu, dass NaCl verstärkt auf die Fahrbahndecken einwirken kann, wobei besonders die Feuchtsalztechnologie (bessere und längere Haftung) und das präventive Streuen (direkter Kontakt mit der Fahrbahndecke) hervorzuheben sind.

Auf Flugbetriebsflächen dürfen aus Sicherheitsgründen keine chloridhaltigen Enteisungsmittel eingesetzt werden, um Korrosionsschäden an Luftfahrzeugen und flughafentechnischen Anlagen zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden auf Flughäfen lange Zeit nur technischer Harnstoff (Urea:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) und höhere Alkohole wie Diethylenglykol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ) zum Enteisen der Flugbetriebsflächen, d.h. als Bewegungsflächenenteiser, eingesetzt. Zunehmende ökologische Bedenken, wie der Eintrag von Stickstoff in Boden und Grundwasser beim Einsatz von technischem Harnstoff (Eutrophierung), die relativ kurze Wirkungsdauer solcher Enteisungsmittel sowie Probleme mit der Griffigkeit führten zur Suche nach Alternativen [228]. Neue Enteisungsmittel auf Basis der Alkaliacetate und etwas später auch auf Basis der Alkaliformiate wurden im Laufe der 1990er Jahre weltweit eingeführt. Diese Enteisungsmittel bieten eine Vielzahl deutlicher Vorteile gegenüber technischem Harnstoff und den Alkoholen. Sie sind wesentlich umweltfreundlicher, da sie leicht biologisch abgebaut werden können, nur ungefährliche Zersetzungsprodukte (Alkalicarbonat, Wasser,  $\text{CO}_2$ ) zurückbleiben und sie keinen Stickstoff enthalten. Zudem sind sie wirksamer bei tiefen Temperaturen, beeinflussen die Griffigkeit nicht nachteilig, wirken schneller und länger und erfordern daher im Vergleich zu früheren Enteisungsmitteln auch weniger Aufträge. Mittlerweile werden diese Enteisungsmittel auch für einige Straßen und Brücken (USA) eingesetzt, vordergründig aus Gründen des Umweltschutzes und um an Stahlbetonbauteilen Schäden durch eine chloridinduzierte Bewehrungskorrosion infolge des NaCl-Einsatzes zu vermeiden [229].

Flüssige Bewegungsflächenenteiser enthalten ca. 50 M.-% des Hauptwirkstoffes K-Acetat bzw. K-Formiat und geringe Anteile an Korrosionsinhibitoren. Die Auftragsmenge hängt maßgeblich von der jeweiligen Wettersituation ab und liegt gewöhnlich zwischen 10-60 g/m<sup>2</sup> je Auftragsvorgang. In Deutschland gibt es in jeder Wintersaison durchschnittlich ca. 40-50 Einsatztage, wobei je Einsatztage mehrere Auftragsvorgänge möglich sind [230]. Dabei wird zwischen der vorbeugenden Anwendung zum Vereisungsschutz (anti-icing), bei der ausschließlich flüssige Enteisungsmittel in vergleichsweise geringer Dosierung auf die noch eisfreien Flächen aufgebracht werden, und der bekämpfenden Anwendung zur Enteisung (de-icing) von eis- und schneebedeckten Flächen unterschieden. Um die Wirksamkeit im Fall einer geschlossenen Eisdecke zu erhöhen, werden granuliert (Na-haltig) und flüssige Bewegungsflächenenteiser (K-haltig) kombiniert als Feuchtsalz eingesetzt. Dabei wird das Granulat genutzt, um kleine Kanäle in die Eisdecke zu schmelzen, in denen dann das flüssige Enteisungsmittel bis zur Fahrbahndecke vordringen kann. Dadurch wird die Eis- bzw. Schneeschicht von der Fahrbahndecke gelöst und kann im Nachgang mechanisch entfernt werden.



**Bild 3.5:** Enteisung der Flugbetriebsflächen eines Flughafens mit Bewegungsflächenenteisern auf Basis von Alkaliacetaten und -formiaten [231]



**Bild 3.6:** Enteisung eines Flugzeuges mit Flugzeugenteisern auf Basis von Propylenglycol [232]

Klar zu trennen von den Bewegungsflächenenteisern (Bild 3.5), die ausschließlich zum Enteisen der Flugbetriebsflächen, d.h. von Start- und Landebahnen, Rollbahnen, Vorfeldern und sonstigen Betriebsflächen eingesetzt werden, sind die Flugzeugenteiser (Bild 3.6). Um die Flugzeuge von Schnee und Eis zu befreien bzw. freizuhalten, werden sie bei entsprechenden Wetterlagen kurz vor dem Start mit Enteisungsmitteln auf Basis von Propylenglycol ( $C_3H_8O_2$ ) behandelt. Flugzeugenteiser enthalten damit keine bzw. nur sehr geringe Mengen an Alkalien und erwiesen sich hinsichtlich einer AKR als unbedenklich (Abschnitt 6).

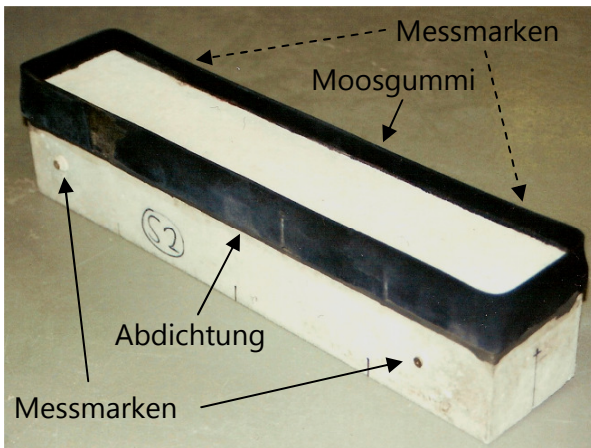
Es zeigt sich, dass die in der Praxis aufgebrauchte Enteisungsmittelmenge je nach Wetterlage erheblich variieren kann, so dass es schwierig ist, Mittelwerte festzulegen. Außerdem werden Enteisungsmittel durch Niederschläge, Schmelzwasser und Verkehrsbeanspruchung verdünnt bzw. abgetragen und wirken daher nicht kontinuierlich und auch nicht mit konstanter Konzentration auf den Beton ein. Am Finger-Institut lagen Analyseergebnisse von Schmelzwasserproben vor, die im Winter von einer mit NaCl gestreuten Straße entnommen wurden. Im Mittel ergab sich dabei eine NaCl-Konzentration von 0,62 mol/l, die schließlich als Grundlage für die Herstellung der Enteisungsmittellösungen herangezogen wurde. Zur Herstellung der Enteisungsmittellösungen wurden jeweils chemisch reines NaCl,  $CH_3COOK$  und  $CH_3COONa$  in entionisiertem Wasser entsprechend Tabelle 3.3 gelöst.

**Tabelle 3.3:** Übersicht zu den verwendeten Enteisungsmittellösungen

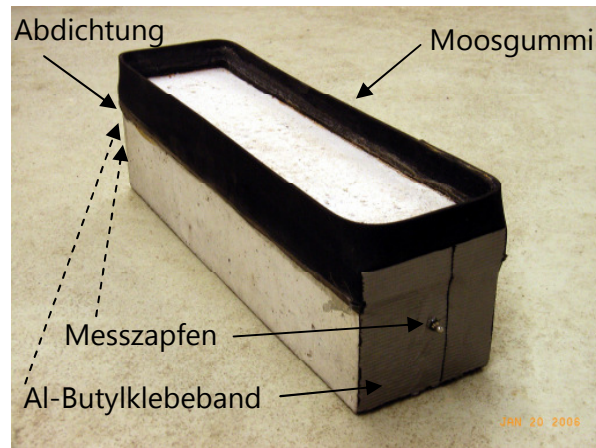
Kennwert		NaCl-Lösung	KAc-Lösung	NaAc-Lösung
Wirkstoff	[-]	NaCl	$CH_3COOK$	$CH_3COONa$
molare Masse	[g/mol]	58,4	98,1	83,2
Dosierung	[g/l]	36,0	60,0	50,0
Konzentration	[mol/l]	0,6	0,6	0,6

### 3.2.5 Realisierung der äußeren Alkalizufuhr

Während der Nebelkammerlagerung bei 40 °C (Abschnitt 2.2.5) wirkte auf je drei Balken (100×100×500 mm) der Betone 1-8 sowie des Betons 12 eine der Enteisungsmittellösungen bzw. Wasser (Nullserie) ein. Zusätzlich wurde je Beton ein Würfel (300×300×300 mm) mit NaCl-Lösung beaufschlagt. Abweichend von der Vorgehensweise nach Alkali-Richtlinie, T.3, erfolgte die Einlagerung der Probekörper in die Nebelkammer nicht am 1., sondern erst am 7. Tag nach der Herstellung. Nach dem Entformen wurden die Probekörper luftdicht in Folie verpackt bei 20 °C gelagert und so präpariert, dass auf die beiden seitlichen Schalflächen der Balken je zwei Messmarken aus Messing für einen Setzdehnungsmesser in einem Abstand von 400 mm mit Epoxydharz aufgeklebt wurden. Durch das Anlegen von zwei Messstrecken sollte ein mögliches Krümmen der Balken infolge der aufstehenden Lösungen erkannt werden, worauf sich aber keine Hinweise ergaben. Um die Prüflösungen aufbringen zu können, wurden die Probekörper mit einem Moosgummiband umklebt und abgedichtet (Bild 3.7).



**Bild 3.7:** Betonbalken (100×100×500 mm) für die Nebelkammer- und Freilandlagerung mit abgedichteter Moosgummibandumrandung und zweiseitig aufgeklebten Messmarken



**Bild 3.8:** Betonbalken (100×100×400 mm) für die FIB-Klimawechsellaagerung mit abgedichteter Moosgummibandumrandung, stirnseitig einbetonierten Messzapfen und mit Al-Butylklebeband abgeklebten Stirnflächen

In der Nebelkammer wirkten die Prüflösungen über den gesamten Untersuchungszeitraum kontinuierlich auf die Betonprobekörper ein, wobei sie monatlich erneuert wurden. Auf jeden Balken mit einer Prüffläche von 100×500 mm wurden 300 g Prüflösung aufgebracht, auf die Würfel mit einer Prüffläche von 300×300 mm entsprechend 540 g.

Auch während der FIB-Klimawechsellaagerung (Abschnitt 2.2.6) wurde auf jeweils drei Balken (100×100×400 mm) der Betone 1-8 sowie des Betons 12 eine der Enteisungsmittellösungen bzw. Wasser (Nullserie) aufgebracht. In die Balken wurden zwei Messzapfen aus korrosionsbeständigem Spezialstahl in die längsseitigen Stirnflächen einbetoniert, so dass sich eine Messstrecke von 400 mm ergab. Um die Prüflösungen aufbringen zu können, wurden die Balken mit einem Moosgummiband umklebt und abgedichtet. Außerdem wurden die Stirnflächen der Balken mit einem Aluminium-Butylklebeband abgedichtet (Bild 3.8). Damit ist eine Wasseraufnahme bzw. -abgabe über die Stirnflächen der Balken nicht mehr möglich und das Verhältnis von freier Oberfläche zu Volumen der Balken bleibt, bei gleicher Querschnittsfläche, unabhängig von der Balkenlänge konstant. Auf jeden Balken mit einer Prüffläche von 100×400 mm wurden 400 g Prüflösung aufgebracht. Anders als bei der Nebelkammer- und Freilandlagerung, wirkten die Prüflösungen während der FIB-Klimawechsellaagerung nicht kontinuierlich auf die Balken ein. Während der Trocknungsphasen wurden die Prüflösungen eingetrocknet und erst zu Beginn der Nebelphasen wurde neue Lösung aufgebracht. Durch das Eintrocknen der Prüflösungen werden die darin gelösten Enteisungsmittel bzw. auch aus dem Beton herausdiffundierte Stoffe nicht entfernt. Damit kann exakt festgelegt werden, welche Enteisungsmittelmengen über den Prüfzeitraum auf die Balken einwirken (Tabelle 3.4), wodurch auch ein direkter Vergleich mit der Praxis möglich wird.

Recherchen ergaben, dass im Winter 2002/03 für einen Autobahnabschnitt bei Weimar insgesamt 58 Streutage verzeichnet wurden. Unter der Annahme, dass im Durchschnitt eine NaCl-Menge von 40 g/m<sup>2</sup> je Einsatztag aufgebracht wurde, z.B. in Form von zwei Einsätzen mit je 20 g/m<sup>2</sup>, ergibt sich eine aufgebrachte NaCl-Gesamtmenge von 2.320 g/m<sup>2</sup> innerhalb einer Winterperiode. Mit den Zahlenwerten aus Tabelle 3.4 ergibt sich damit anders ausgedrückt, dass in 6-8 Zyklen der FIB-Klimawechsellaagerung in etwa so viel Enteisungsmittel (NaCl) aufgebracht wird, wie im Mittel während einer durchschnittlichen Winterperiode auf deutschen Autobahnen.

**Tabelle 3.4:** Übersicht der aufgetragenen Enteisungsmittelmengen während der FIB-Klimawechsellagerung

<b>Kennwert</b>		<b>NaCl-Lösung</b>	<b>KAc-Lösung</b>	<b>NaAc-Lösung</b>
Wirkstoff	[-]	NaCl	CH <sub>3</sub> COOK	CH <sub>3</sub> COONa
Auftragsmenge je Balken	[g/Zyklus]	400	400	400
Wirkstoffmenge je Balken	[g/Zyklus]	14,1	23,5	19,7
Wirkstoffmenge	[g/m <sup>2</sup> -Zyklus]	353	588	493
nach 6 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	2.118	3.528	2.958
nach 8 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	2.824	4.704	3.944
nach 12 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	4.236	7.056	5.916

Auf Flugbetriebsflächen sind aufgrund der deutlich kürzeren Streckenlängen und der höheren Sicherheitsanforderungen mehr Aufträge pro Einsatztag üblich als auf Autobahnen. In Abhängigkeit von der Wettersituation und Anzahl der Flüge wird von bis zu 8 Aufträgen pro Einsatztag berichtet [230]. Gleichzeitig kann davon ausgegangen werden, dass der verkehrsbedingte Abtrag, d.h. die Anzahl der überrollenden Bewegungen, geringer ist als auf Autobahnen und die Enteisungsmittel damit länger einwirken können. In der Wintersaison 2004/05 verzeichnete der Winterdienst eines mitteldeutschen, internationalen Flughafens 34 Einsatztage. Unter der Annahme, dass im Durchschnitt 90 g/m<sup>2</sup> einer Enteisungsmittellösung auf KAc-Basis mit einer Wirkstoffkonzentration von 50 M.-% je Einsatztag aufgebracht wurde, z.B. in Form von drei Einsätzen mit je 30 g/m<sup>2</sup>, ergibt sich eine aufgetragene Gesamtmenge des Enteisungsmittels von 3.060 g/m<sup>2</sup> bzw. von 1.530 g/m<sup>2</sup> des Wirkstoffes KAc. Mit den Zahlenwerten aus Tabelle 3.4 ergibt sich damit anders ausgedrückt, dass in 2-3 Zyklen der FIB-Klimawechsellagerung in etwa so viel Enteisungsmittel (KAc) aufgebracht wird, wie im Mittel während einer durchschnittlichen Winterperiode auf Flugbetriebsflächen.

Aufgrund der z.T. großen Unterschiede der je Winterperiode aufgetragenen Enteisungsmittelmengen, können sich im Einzelfall auch hiervon abweichende Zahlenwerte ergeben. Letztlich ist Konzentration und Menge des aufgetragenen Enteisungsmittels eine Konvention des Prüfverfahrens, die im Fall der FIB-Klimawechsellagerung aber nicht zu einer übermäßigen bzw. praxisfremden Belastung der Betonprobekörper mit den Enteisungsmitteln führt.

Art und Anzahl der für die Freilandlagerung (Abschnitt 2.2.7) hergestellten Betonprobekörper entsprechen denen der Nebelkammerlagerung. Zusätzlich wurden alle Probekörper aber mit eigens dafür hergestellten Kunststoffhauben abgedeckt, um eine Verdünnung bzw. Austrocknung der Lösungen zu verhindern. Auch hier erfolgten die Messung der Balken und die Erneuerung der Prüflösungen monatlich, so dass die Prüflösungen wie bei der Nebelkammerlagerung kontinuierlich auf die Probekörper einwirkten.

Für alle drei Lagerungsarten (Nebelkammer-, FIB-Klimawechsel- und Freilandlagerung) wurde je Messtermin neben der Längenänderung für die Berechnung der Dehnung außerdem die Masse der Probekörper ermittelt. Nach Ende der Versuchsdauer wurden an ausgewählten Betonprobekörpern die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

- lichtmikroskopische Untersuchungen am Dünnschliff (Abschnitt 3.2.6),
- chemische Analyse von Betonpulverproben (Abschnitt 3.2.7),
- Bestimmung von Porosität und Porengrößenverteilung (Abschnitt 3.2.8).

### 3.2.6 Lichtmikroskopische Untersuchungen am Dünnschliff

Aus der Mitte ausgewählter Betonprobekörper wurde jeweils ein Rohling (60×100×20 mm) herausgesägt, aus dem dann bei einem externen Präparator ein Dünnschliff mit einer Dicke von 25 µm im Großformat (60×100 mm), d.h. über die gesamte Probekörperhöhe, hergestellt wurde. Poren und Risse werden durch die erforderliche Vakuumtränkung der Betonproben vor dem Schleifvorgang mit einem gelben Spezialharz gefüllt und erscheinen daher im Polarisationsmikroskop (Zeiss, POLMI JENALAB) mit einfach polarisiertem Licht gelb.

### 3.2.7 Chemische Analyse von Betonpulverproben

Von ausgewählten Betonprobekörpern wurden nach Abschluss der Nebelkammer- und der FIB-Klimawechselagerung Betonpulverproben aus insgesamt 7 Tiefenbereichen (3, 6, 12, 22, 32, 42 und 52 mm) zur Bestimmung des Gehaltes an Kalium, Natrium und Chlorid entnommen. Die Probekörper wurden dazu längs gespalten, d.h. nicht gesägt, um ein Auswaschen von Ionen durch das Kühlwasser auszuschließen. Mittels eines Winkelschleifers wurden dann in den zu beprobenden Tiefenbereichen längsgerichtete Nuten eingefräst. Das dabei angefallene Betonpulver war als Probenmaterial bestens geeignet, da eine Verunreinigung mit anderen Tiefenbereichen ausgeschlossen ist. Das gewonnene Betonpulver wurde bei 105 °C getrocknet, auf eine Korngröße von ≤ 63 µm gebracht und nass-chemisch analysiert.

### 3.2.8 Porosität und Porengrößenverteilung

An ausgewählten Betonprobekörpern wurde nach Abschluss der FIB-Klimawechselagerung die Porosität und die Porengrößenverteilung mittels eines Quecksilberhochdruckporosimeters (Micromeritics, AUTOPORE II 9220) bestimmt. Bei diesem Verfahren wird ein vorbereitetes Probenstück in Quecksilber eingeschlossen und der Druck auf das Quecksilber sukzessiv bis auf 400 MPa erhöht, wodurch Quecksilber in den offenen Porenraum der Probe gepresst wird. Anhand des bei der Intrusion verbrauchten Quecksilbers und der dabei erforderlichen Drücke kann die Gesamtporosität und die Porengrößenverteilung ermittelt werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass geschlossene Poren und Poren mit einem Porenradius unter 1,8 nm nicht erfasst werden können. Es wurde soweit wie möglich gesteinskornfreies Probenmaterial (ca. 10 g je Untersuchungsbereich) in Form kleiner Betonbruchstücke (Korngröße ca. 3-5 mm) schonend, d.h. per Hand mit Hammer und Meißel, aus den Betonproben herausgebrochen. Die Proben wurden anschließend bei 20 °C im Hochvakuum getrocknet.

## 3.3 Ergebnisse

### 3.3.1 Petrographische Charakterisierung der Gesteinskörnungen

In den Kies-Edelsplitten vom Oberrhein überwiegen Kalksteine, Quarze und sehr quarzreiche Gesteine wie Quarzite und Hornsteine [205]. Ein Teil der Kalksteine enthält neben Karbonaten auch Quarz (Tabelle 3.5). In der Korngruppe 11/16 wurde der Anteil der Körner, der mit Salzsäure reagiert, aber nicht eindeutig mit einem Messer ritzbar ist, als Kieselkalk abgetrennt. Eine stärkere tektonische Beanspruchung, besonders der quarzreichen Gesteine, ist wahrscheinlich. Das Auftreten von gestressten Quarzen ließ sich an angefertigten Dünnschliffen durch teilweise undulöse Auslöschung und kataklastische Ausbildung belegen. In der Korngruppe 3/6 wurde nur der Quarzgehalt bestimmt, der mit 12,4 M.-% etwas geringer ist als in den übrigen Korngruppen.



**Tabelle 3.5:** Ergebnis der petrographischen Untersuchung für die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein [205]

Bestandteile	Korngruppe 3/6	Korngruppe 6/8	Korngruppe 8/11	Korngruppe 11/16
	[M.-%]			
Quarz	12,4	20,8	19,0	21,4
Hornstein	n.b.	5,1	2,4	1,6
Quarzit	n.b.	12,0	18,0	14,1
Grauwacke	n.b.	0,5	1,0	1,6
Granit	n.b.	8,8*	8,6	8,8
Amphibolit	n.b.	1,1	1,4	1,5
Rhyolith	n.b.	0,7	1,1	0,7
Gneis	n.b.	---	1,8	2,0
Kalksteine insges., davon Kieselkalk	n.b.	51,0	46,7	48,3
Summe	---	100	100	100

\*einschließlich Gneis

In den Kiesen aus Mitteldeutschland überwiegen Quarz und Rhyolith [205]. Weitere Bestandteile sind Sandstein, Quarzit und Grauwacke (Tabelle 3.6). Für die aus der Korngruppe 2/8 gewonnene Prüfkornklasse 2/4 wurde der Natronlaugetest mit 4 %-iger NaOH-Lösung nach Alkali-Richtlinie, T.2 durchgeführt, da das Lieferwerk dem „angrenzenden Bereich“ nach Definition der Alkali-Richtlinie, T.1 zuzuordnen ist. Im Ergebnis des Natronlaugetests ergab sich ein Masseverlust unter 0,5 M.-%. In der Prüfkornklasse 4/8 bzw. in der Korngruppe 8/16 liegt der Gesamtgehalt an Flint außerdem unterhalb von 3,0 M.-%, so dass die Kiese aus Mitteldeutschland damit orientierend<sup>13</sup> als unbedenklich (E I-O, E I-OF) hinsichtlich Alkalireaktion durch Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint eingestuft werden können.

**Tabelle 3.6:** Ergebnis der petrographischen Untersuchung für die Kiese aus Mitteldeutschland [205]

Bestandteile	Korngruppe 2/8		Korngruppe 8/16
	Prüfkornklasse 2/4	Prüfkornklasse 4/8	
	[M.-%]		
Quarz	n.b.	55,5	50,0
Quarzit	n.b.	8,4	7,5
Grauwacke	n.b.	1,0	1,0
Kieselschiefer	n.b.	0,8	2,7
Kristallin	n.b.	2,5	2,5
Rhyolith	n.b.	21,2	18,4
Sandsteine	n.b.	8,5	12,5
Kalksteine	n.b.	0,8	3,7
Flint	n.b.	1,3	1,7
Opalsandstein, Kieselkreide, reaktionsfähiger Flint	0,17*	---	---
Summe	---	100	100

\*Masseverlust im Natronlaugetest nach Alkali-Richtlinie, T.2

In dem Kies aus Norddeutschland überwiegen neben magmatischen und metamorphen Bestandteilen, die aufgrund der kleinen Korngrößen nicht weiter differenzierbar sind, Sandsteine und Flint (Tabelle 3.7). Der Natronlaugetest mit 4 %-iger NaOH-Lösung nach Alkali-Richtlinie, T.2 für die Prüfkornklasse 2/4 ergab einen Masseverlust von über 0,5 M.-% und von unter 2,0 M.-%, wodurch bereits eine orientierende Zuordnung zur Alkaliempfindlichkeitsklasse E II-O bzw. E II-OF erfolgen muss. Für die Prüfkornklasse 4/8 ergibt sich anhand des Gehaltes an Opalsandstein (> 2,0 M.-%) und Opalsandstein (5×) + reaktionsfähigem Flint

<sup>13</sup> Für eine zertifizierte Einstufung in eine Alkaliempfindlichkeitsklasse ist die Durchführung einer Produktionskontrolle nach Alkali-Richtlinie, T.2 Abschnitt 4 erforderlich.

(> 15,0 M.-%) nach Alkali-Richtlinie, T.2 eine Einstufung in die Alkaliempfindlichkeitsklassen E III-O und E III-OF. Damit ist der Kies 2/8 aus Norddeutschland insgesamt und orientierend<sup>13</sup> als bedenklich (E III-O, E III-OF) hinsichtlich Alkalireaktion durch Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint einzustufen.

**Tabelle 3.7:** Ergebnis der petrographischen Untersuchung für den Kies aus Norddeutschland [205]

Bestandteil	Korngruppe 2/8	
	Prüfkornklasse 2/4	Prüfkornklasse 4/8
	[M.-%]	
Quarz	n.b.	2,5
Magmatite, Metamorphite	n.b.	36,9
Rhyolith	n.b.	4,5
Sandsteine, teils quarzitisch	n.b.	28,9
Kalksteine	n.b.	4,7
Kreide	n.b.	0,1
Kieselkreide	n.b.	0,4
Opalsandstein	n.b.	2,8
fragliche Körner	n.b.	1,7
stärker verwitterte Körner	n.b.	0,6
Flint	n.b.	16,9
Opalsandstein, Kieselkreide, reaktionsfähiger Flint	1,83*	---
Summe	---	100

\*Masseverlust im Natronlaugetest nach Alkali-Richtlinie, T.2

Bei den Diabas-Splitten aus Süddeutschland handelt es sich um fein- bis mittelkörnigen, dichten oder auch augitophyrischen Diabas [205]. Das Gestein besteht im Wesentlichen aus Plagioklas, Klinochlor, Augit und Erz. Calcit ist überwiegend an Klüfte gebunden. Das Gestein ist im Sinne der Alkali-Richtlinie als alkaliunempfindlich (E I) einzustufen.

### 3.3.2 Prüfung der Gesteinskörnungen mit dem Mörtelschnelltest

Für die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein (6/8, 8/11, 11/16) liegen die Dehnungen nach Ende des Mörtelschnelltests am 28. Tag deutlich über 1,5 mm/m bzw. auch über 2,0 mm/m und damit im kritischen Bereich (Bild 3.9). Die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein sind daher auf Grundlage der Mörtelschnelltestergebnisse nach Tabelle 2.3 als alkalireaktiv einzustufen. Gleiches gilt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch für die Korngruppe 3/6, die jedoch für einen Mörtelschnelltest nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung stand.

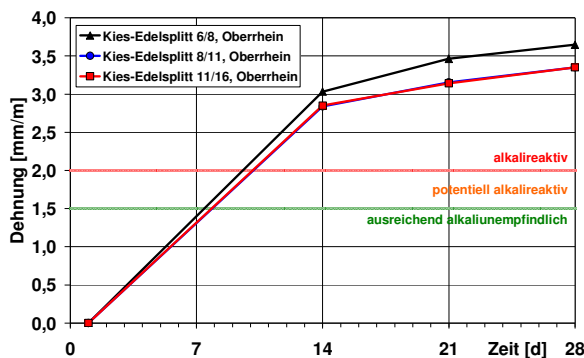
Für die Kiese aus Mitteldeutschland (2/8, 8/16) liegen die Dehnungen nach Ende des Mörtelschnelltests am 28. Tag über 1,5 mm/m bzw. auch über 2,0 mm/m und damit im kritischen Bereich (Bild 3.10). Die Kiese aus Mitteldeutschland sind daher auf Grundlage der Mörtelschnelltestergebnisse nach Tabelle 2.3 als alkalireaktiv einzustufen. Im Vergleich zu den Kies-Edelsplitten vom Oberrhein kann für die Kiese aus Mitteldeutschland aber von einer geringeren Alkalireaktivität ausgegangen werden.

Für den Kies 2/8 aus Norddeutschland liegt die Dehnung nach Ende des Mörtelschnelltests am 28. Tag unter 1,5 mm/m (Bild 3.11). Der Kies 2/8 aus Norddeutschland könnte damit auf Grundlage des Mörtelschnelltests nach Tabelle 2.3 als ausreichend alkaliunempfindlich eingestuft werden. Wie aber bereits aus anderen [171, 172] und eigenen Untersuchungen [233] bekannt ist, sind Mörtelschnelltests für Gesteinskörnungen mit schnell reagierenden Bestandteilen generell nur eingeschränkt geeignet. So ist z.B. der Mörtelschnelltest nach RILEM-Empfehlung (AAR-2) zur Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen mit einem Flintanteil von mehr als 2 M.-% nicht mehr geeignet [165]. Der Mörtelschnelltest kann daher

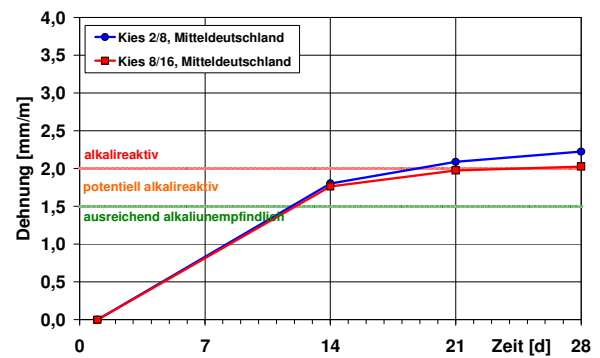
die Untersuchungen bezüglich schnell reagierender Bestandteile nach Alkali-Richtlinie, T.2 nicht ersetzen und ist bevorzugt zur Beurteilung langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen geeignet. Das Mörtelschnelltestergebnis für den Kies 2/8 aus Norddeutschland ist daher nicht maßgebend. Der Kies 2/8 aus Norddeutschland ist als alkalireaktiv bzw. als bedenklich (E III-O, E III-OF) hinsichtlich Alkalireaktion durch Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint einzustufen.

Für die Diabas-Splitte aus Süddeutschland (2/5, 11/16) liegen die Dehnungen nach Ende des Mörtelschnelltests am 28. Tag unter 1,5 mm/m und damit im unkritischen Bereich (Bild 3.12). Die Diabas-Splitte aus Süddeutschland sind daher auf Grundlage der Mörtelschnelltests nach Tabelle 2.3 als ausreichend alkaliunempfindlich einzustufen. Gleiches gilt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch für die Korngruppen 5/8 und 8/11, die aber nicht mehr in ausreichender Menge für einen Mörtelschnelltest zur Verfügung standen.

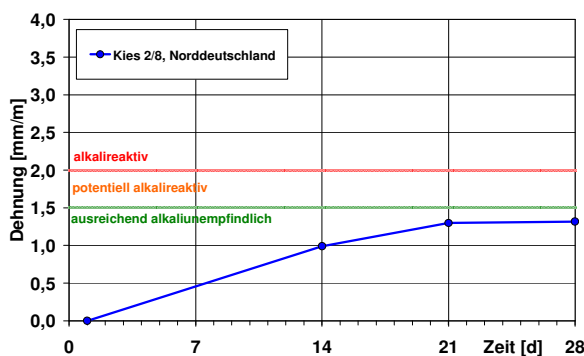
Der Sand 0/2 aus einem Gewinnungsgebiet am Rhein wurde getrennt nach seinen Korngruppen (0/0,5, 0,5/1 und 1/2) mit dem Mörtelschnelltest geprüft (Bild 3.13). Die Dehnung für Sande liegt erfahrungsgemäß tendenziell höher als für grobe Gesteinskörnungen. Die Gründe dafür sind in der höheren spezifischen Oberfläche aufgrund der kleineren Korngrößen und dem im Allgemeinen deutlich höheren Quarzgehalt (i.d.R. > 70-80 M.-%) zu sehen. Nach den inzwischen am Finger-Institut vorliegenden Erfahrungen zur Alkalireaktivität von Sanden, kann jedoch nur die Korngruppe 0/0,5 als unkritisch angesehen werden, während die Werte für die Korngruppen 0,5/1 und 1/2 bereits im kritischen Bereich liegen. Eine sonst für natürliche Sande übliche Prüfung der gesamten Korngruppe 0/2 würde unter Berücksichtigung der einzelnen Korngruppenanteile ebenfalls einen Wert im kritischen Bereich ergeben (Bild 3.14).



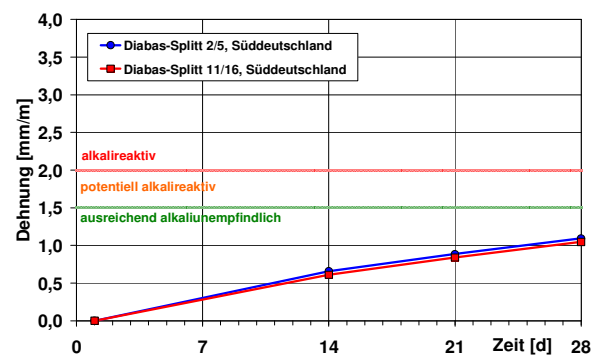
**Bild 3.9:** Dehnungsverläufe für die Kies-Edelsplitt vom Oberrhein während der Mörtelschnelltests



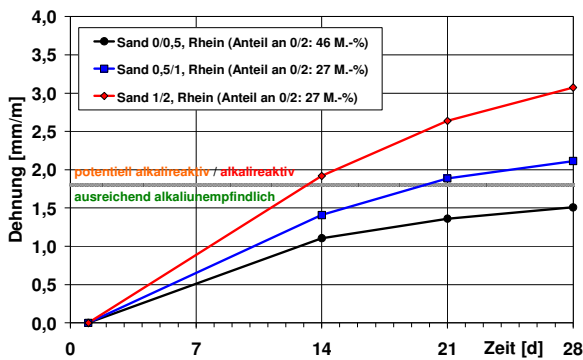
**Bild 3.10:** Dehnungsverläufe für die Kiese aus Mitteldeutschland während der Mörtelschnelltests



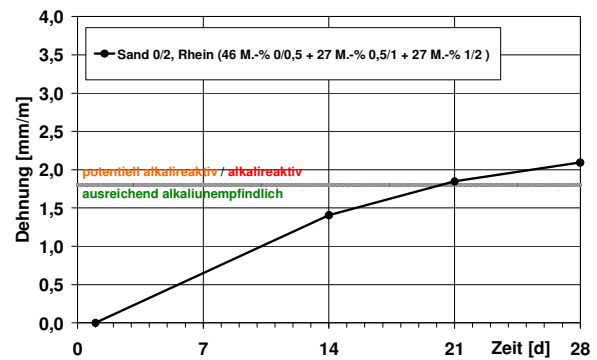
**Bild 3.11:** Dehnungsverlauf für den Kies aus Norddeutschland während des Mörtelschnelltests



**Bild 3.12:** Dehnungsverläufe für die Diabas-Splitte aus Süddeutschland während der Mörtelschnelltests



**Bild 3.13:** Dehnungsverläufe für die einzelnen Korngruppen des Sandes während der Mörtelschnelltests



**Bild 3.14:** Anteilsmäßig berechneter Dehnungsverlauf des Sandes 0/2 im Mörtelschnelltest (informativ)

### 3.3.3 Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C

Die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein, die Kiese aus Mitteldeutschland und die Diabas-Splitte aus Süddeutschland wurden nach Alkali-Richtlinie, T.3, d.h. mit Prüfzement<sup>14</sup> und ohne äußere Alkalizufuhr, mit dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C (Abschnitt 2.2.5) geprüft. Abweichend von der Alkali-Richtlinie, wurden die Betone mit einem Luftgehalt von ca. 4,5 Vol.-% hergestellt.

Für den Beton mit den Kies-Edelsplitten vom Oberrhein (Beton 10) wurde der Dehnungsgrenzwert von 0,6 mm/m bereits nach 4 Monaten überschritten (Bild 3.15). Am Würfel wurden nach 9 Monaten maximale Rissbreiten von 0,35 mm bestimmt, die damit über dem Grenzwert von 0,2 mm liegen. Damit müssen die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein nach Alkali-Richtlinie, T.3 orientierend<sup>15</sup> der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S zugeordnet werden, wodurch die Mörtelschnelltestergebnisse (Abschnitt 3.3.1) bestätigt werden.

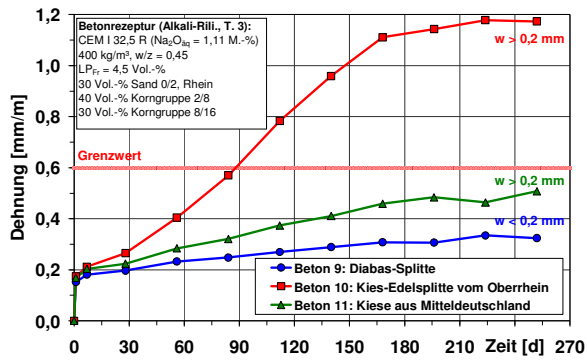
Der Beton mit den Kiesen aus Mitteldeutschland (Beton 11) erreichte nach 9-monatiger Nebelkammerlagerung eine Dehnung von 0,5 mm/m, die damit noch unter dem Grenzwert von 0,6 mm/m blieb (Bild 3.15). Jedoch wurden am Würfel maximale Rissbreiten von bis zu 0,30 mm nach 9 Monaten bestimmt, die damit über dem Grenzwert von 0,2 mm liegen. Dadurch sind auch die Kiese aus Mitteldeutschland nach Alkali-Richtlinie, T.3 (unter Beachtung von [19]) orientierend<sup>15</sup> in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S einzuordnen, wodurch die Mörtelschnelltestergebnisse (Abschnitt 3.3.1) bestätigt werden.

Der Beton mit den Diabas-Splitten (Beton 9) zeigte erwartungsgemäß keine kritischen Dehnungswerte (Bild 3.15). Am Würfel konnten nach 9-monatiger Nebelkammerlagerung vereinzelte Risse festgestellt werden, die jedoch unterhalb der maximal zulässigen Rissbreite von 0,2 mm lagen. Die Diabas-Splitte können damit nach 9-monatiger Nebelkammerlagerung nach Alkali-Richtlinie, T.3 orientierend<sup>15, 16</sup> der Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S zugeordnet werden, was mit den Mörtelschnelltestergebnissen (Abschnitt 3.3.1) übereinstimmt.

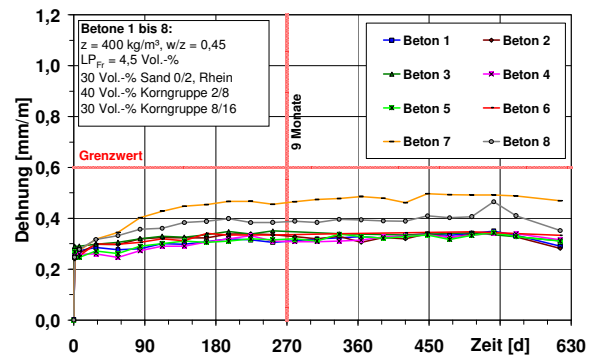
<sup>14</sup> Für den hier eingesetzten Prüfzement entspricht der ermittelte Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 1,11 \text{ M.-%}$ ) formal nicht den Anforderungen an den Prüfzement ( $1,3 \pm 0,1 \text{ M.-%}$ ) nach Alkali-Richtlinie, T.3. Da es sich hierbei aber um eine Einzelwertbestimmung handelte und der Zement vom VDZ e.V. als Prüfzement zugelassen war, wurde er dennoch für die hier durchgeführten Untersuchungen eingesetzt.

<sup>15</sup> Für eine zertifizierte Einstufung in eine Alkaliempfindlichkeitsklasse ist die Durchführung einer Produktionskontrolle nach Alkali-Richtlinie, T.3 Abschnitt 4 erforderlich.

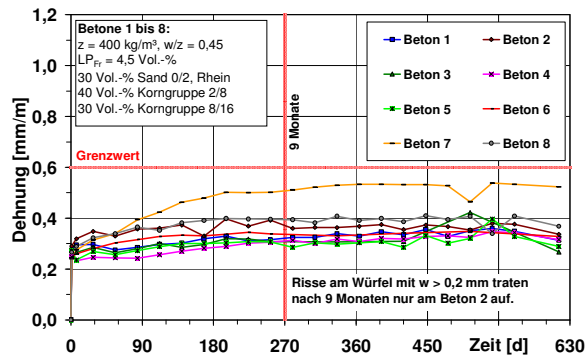
<sup>16</sup> Entsprechend den Festlegungen der Alkali-Richtlinie, T.3 ist eine vorsorgliche Prüfung von Gesteinskörnungen aus gebrochenem Diabas grundsätzlich nicht vorgesehen.



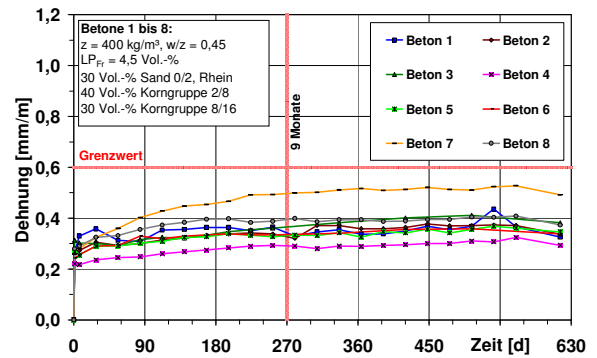
**Bild 3.15:** Dehnungsverläufe für die Betone 9, 10 und 11 ohne Prüflösungen während der Nebelkammerlagerung bei 40 °C nach Alkali-Richtlinie, T.3



**Bild 3.16:** Dehnungsverläufe aller acht Betone unter Einwirkung von Wasser während der Nebelkammerlagerung bei 40 °C



**Bild 3.17:** Dehnungsverläufe aller acht Betone unter Einwirkung von NaCl-Lösung während der Nebelkammerlagerung bei 40 °C



**Bild 3.18:** Dehnungsverläufe aller acht Betone unter Einwirkung von KAC-Lösung während der Nebelkammerlagerung bei 40 °C

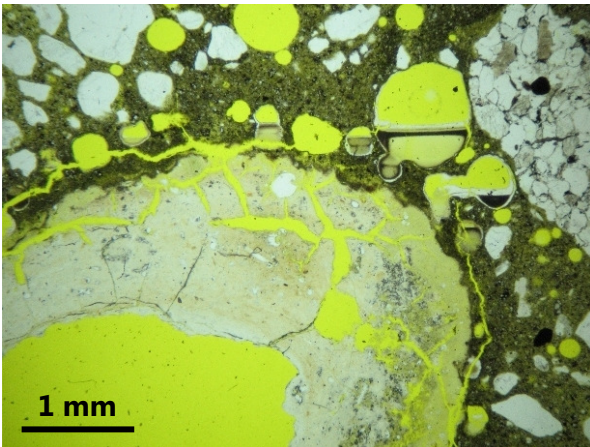
Für die Betone 1 bis 8 mit jeweils einem der drei Praxiszemente (Tabelle 3.2) wurde die Nebelkammerlagerung bei 40 °C unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-Lösung, KAC-Lösung) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass alle 24 Dehnungskurven unabhängig von Betonzusammensetzung und Prüflösung über den gesamten Prüfzeitraum in etwa auf dem gleichen Niveau liegen (Bild 3.16-Bild 3.18). Nur drei der Kurven (Beton 7 mit Kies-Edelsplitt vom Oberrhein) liegen geringfügig höher. Der Dehnungsgrenzwert von 0,6 mm/m wurde nach 9-monatiger Nebelkammerlagerung für keinen der acht Betone überschritten. Auch nach Verlängerung der Prüfdauer auf bis zu 2 Jahre zeigten sich für keinen der acht Betone kritische Dehnungen über 0,6 mm/m bzw. auch keine weiteren Dehnungsanstiege.

An den (nur) mit NaCl-Lösung beaufschlagten Würfeln sind nach 9 Monaten Nebelkammerlagerung nur für den Beton 2 mit dem Kies aus Norddeutschland Risse > 0,2 mm aufgetreten, die sich bis zum Abschluss der Nebelkammerlagerung nach 2 Jahren weiter vergrößerten. Für alle anderen Betone ließen sich nach 9 Monaten Nebelkammerlagerung keine Risse am Würfel feststellen. Nach Verlängerung der Lagerungsdauer auf 2 Jahre zeigten sich nur am Würfel des Betons 7 mit den Kies-Edelsplitten vom Oberrhein erste Risse, die aber noch unterhalb einer Rissweite von 0,2 mm lagen.

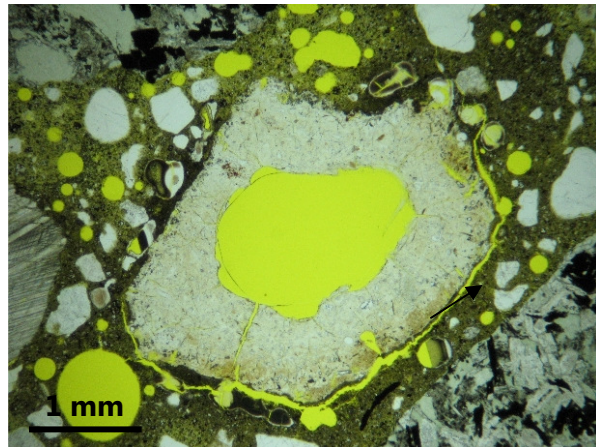
Von den fünf Betonen 2, 4, 5, 7 und 8 wurde nach 9 Monaten ein Balken je Prüflösung aus der Nebelkammer entnommen und für lichtmikroskopische Untersuchungen am Dünnschliff verwendet (Abschnitt 3.2.6). Für den Beton 2 mit dem Kies aus Norddeutschland (Bild 3.19-Bild 3.22), für den Beton 7 mit dem Kies-Edelsplitt vom Oberrhein (Bild 3.23-Bild 3.26) und auch für den Beton 8 mit dem Kies aus Mitteldeutschland (Bild 3.27-Bild 3.30), zeigten sich unter Einwirkung aller drei Prüflösungen eindeutige AKR-Merkmale. Die Intensität der AKR-

Merkmale nimmt in der Reihenfolge Beton 2 – Beton 7 – Beton 8 ab, wobei sich aber für alle drei Betone keine signifikanten Unterschiede zwischen der Einwirkung der drei Prüflösungen feststellen ließen. Dies stimmt mit den in etwa gleich hohen Dehnungsniveaus unter Einwirkung der einzelnen Prüflösungen überein. Damit kann der Ablauf einer AKR in Beton 2, 7 und 8 anhand der mikroskopischen Untersuchungen belegt werden. Anhand der erreichten Dehnungen bzw. den Rissweiten an den Würfeln ist aber selbst nach 2-jähriger Nebelkammerlagerung (NKL) nur für den Beton 2 von einer AKR mit betonschädigendem Charakter auszugehen.

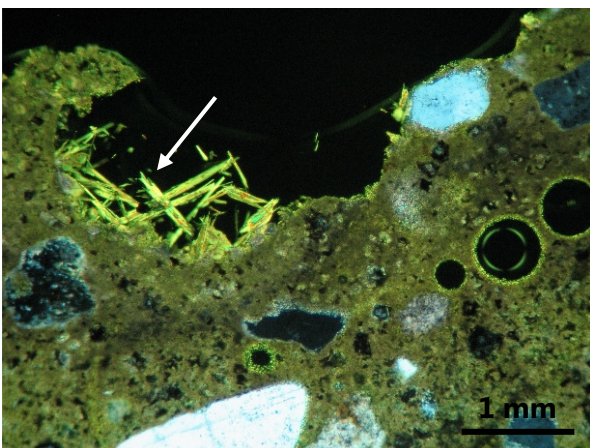
In Beton 4 und 5 konnten unabhängig von der eingewirkten Prüflösung praktisch keine Hinweise auf den Ablauf einer AKR gefunden werden. Nur an jeweils einer Stelle in den untersuchten drei Dünnschliffen je Beton fanden sich geringfügige Mengen an AKR-Gel, die aber keinesfalls betonschädigenden Charakter haben (Bild 3.31-Bild 3.34). Damit bestätigen sich für den Beton 4 und 5 die Ergebnisse der 2-jährigen Nebelkammerlagerung in Form unkritischer Dehnungen und rissfreier Würfel.



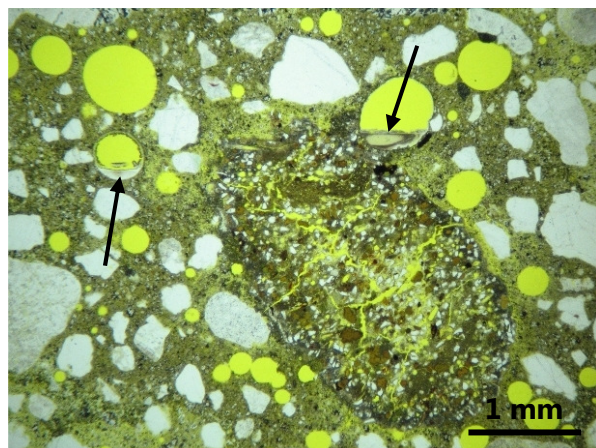
**Bild 3.19:** Beton 2, Einwirkung  $H_2O$  (9 Monate NKL), Kernbereich: stark angelöstes Flintkorn, Risse und mit AKR-Gel gefüllte Poren, einfach Pol.



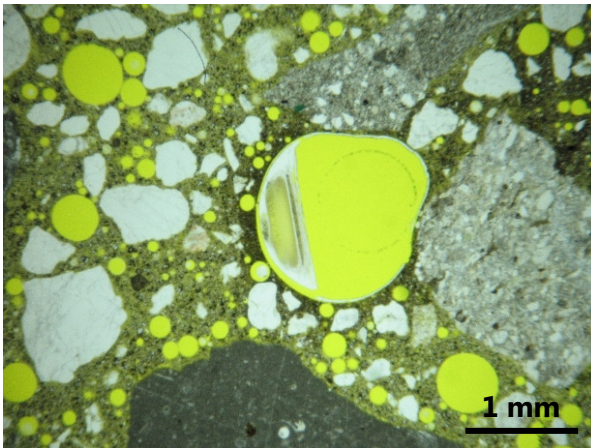
**Bild 3.20:** Beton 2, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: angelöstes Flintkorn, Risse und mit AKR-Gel gefüllte Poren, einfach Pol.



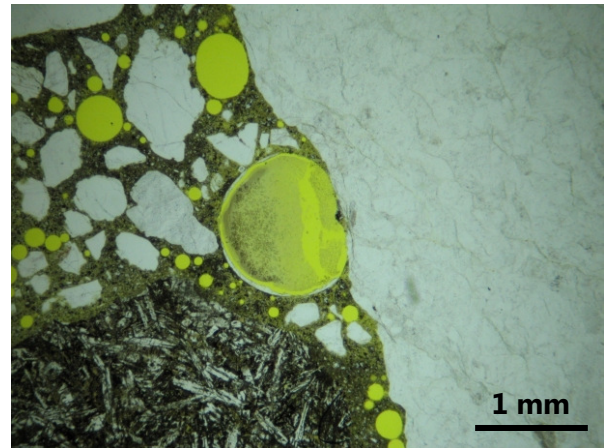
**Bild 3.21:** Beton 2, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), Randbereich: FRIEDEL'sches Salz (Pfeil) in einem Hohlraum an der Oberfläche,  $\times$  Pol.



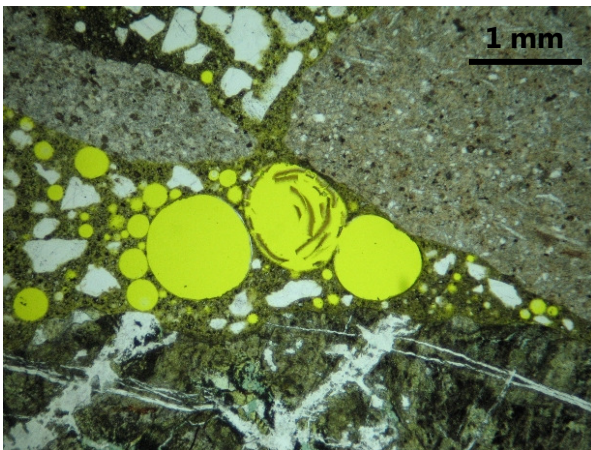
**Bild 3.22:** Beton 2, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: gerissenes Sandsteinkorn und AKR-Gel (Pfeile) in Poren, einfach Pol.



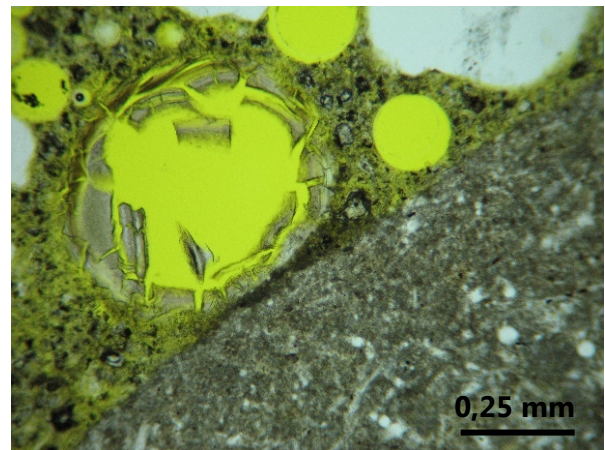
**Bild 3.23:** Beton 7, Einwirkung  $H_2O$  (9 Monate NKL), Kernbereich: AKR-Gel in Pore, einfach Pol.



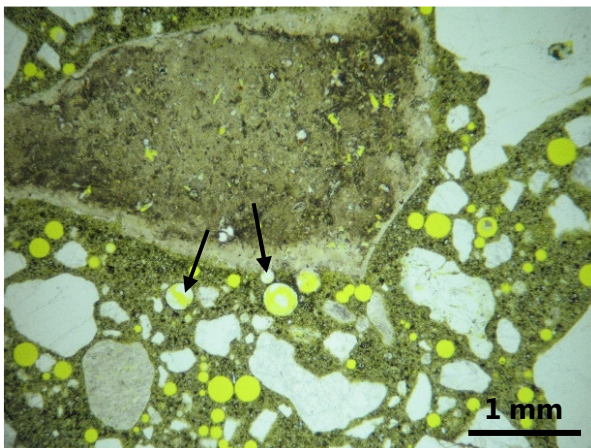
**Bild 3.24:** Beton 7, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: AKR-Gel in Pore neben Quarzitkorn, einfach Pol.



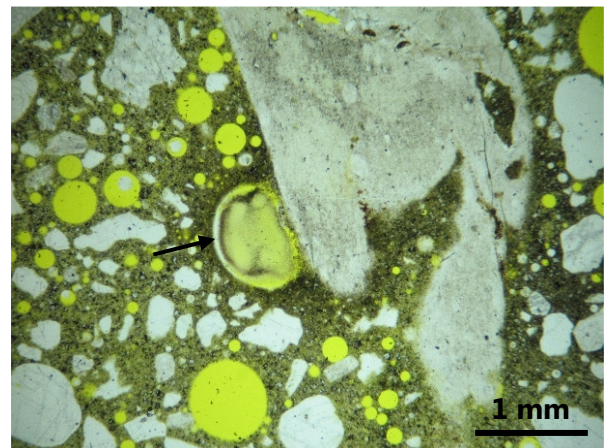
**Bild 3.25:** Beton 7, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: AKR-Gel in Pore, einfach Pol.



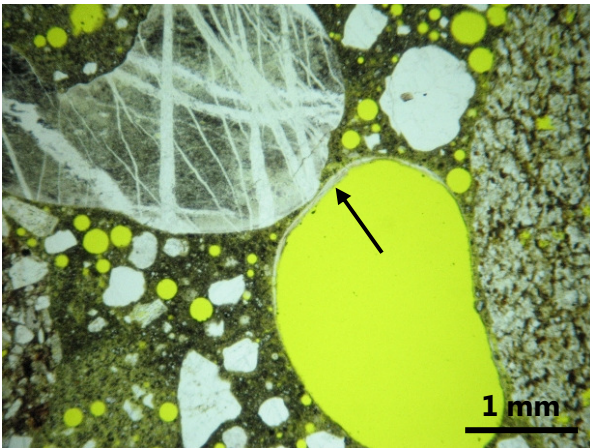
**Bild 3.26:** Beton 7, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: AKR-Gel in Pore neben dichtem Kieselkalkkorn, einfach Pol.



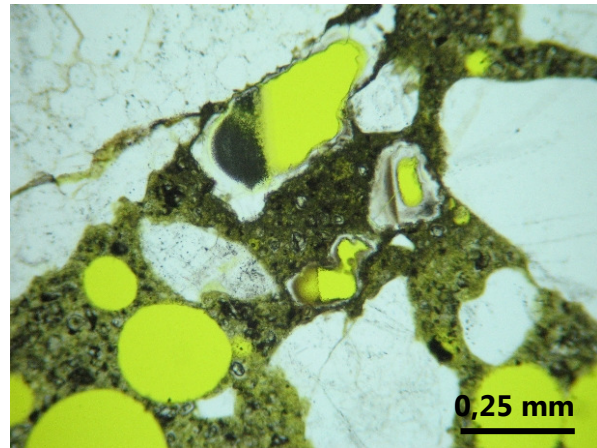
**Bild 3.27:** Beton 8, Einwirkung  $H_2O$  (9 Monate NKL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel (Pfeile) neben Flintkorn, einfach Pol.



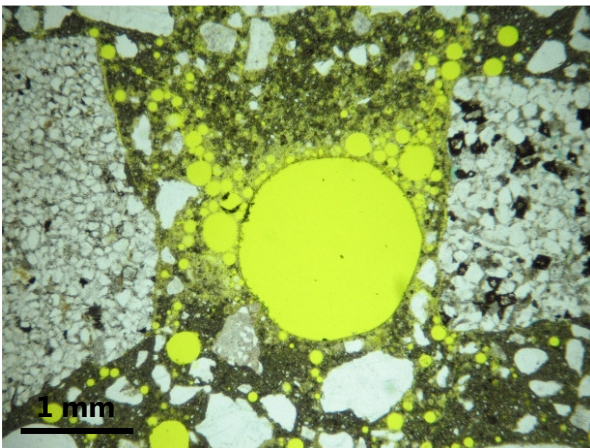
**Bild 3.28:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gel (Pfeil) neben Kieselieferkorn, einfach Pol.



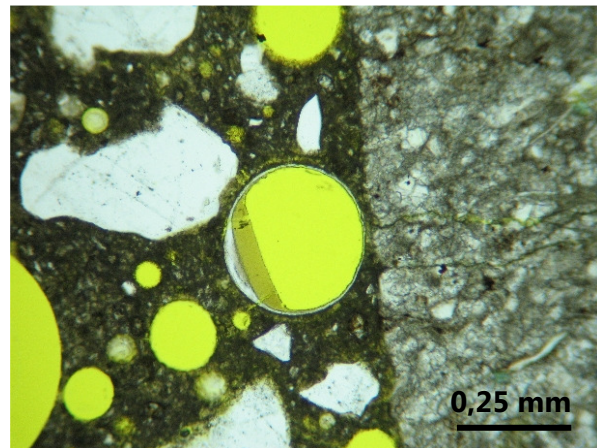
**Bild 3.29:** Beton 8, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gelrand (Pfeil) neben Kieselschieferkorn, einfach Pol.



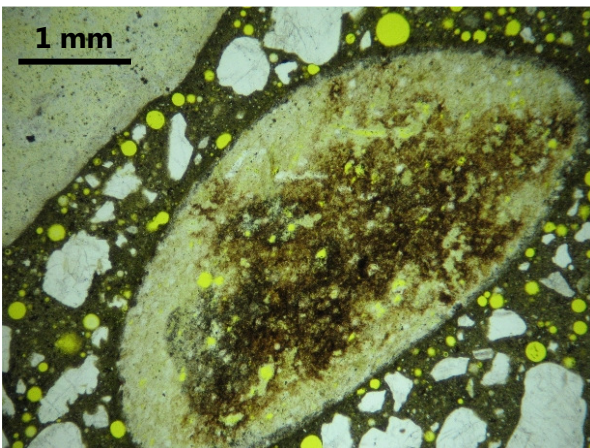
**Bild 3.30:** Beton 8, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gel neben gestresstem Quarzkorn, einfach Pol.



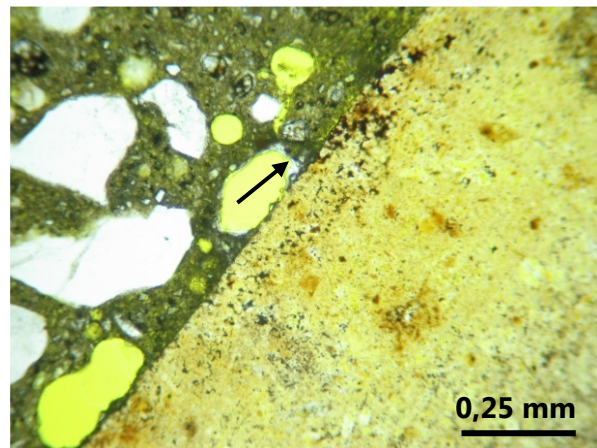
**Bild 3.31:** Beton 4, Einwirkung H<sub>2</sub>O (9 Monate NKL), Kernbereich: intaktes Betongefüge mit Poren ohne Phasenneubildungen, einfach Pol.



**Bild 3.32:** Beton 4, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: Pore mit Spuren von AKR-Gel neben einem Kieselkalkkorn, einfach Pol.



**Bild 3.33:** Beton 5, Einwirkung H<sub>2</sub>O (9 Monate NKL), Kernbereich: randlich nur schwach angelöstes Flintkorn, kein AKR-Gel, einfach Pol.



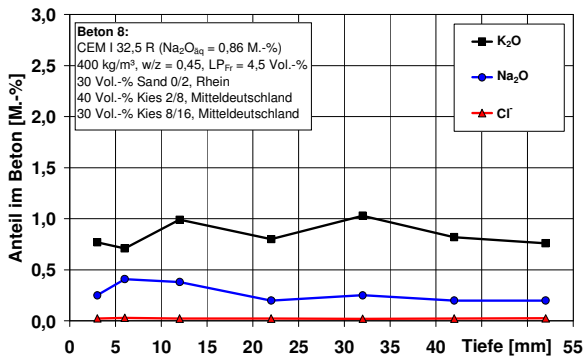
**Bild 3.34:** Beton 5, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), Kernbereich: Spuren von AKR-Gel (Pfeil) in einer Pore neben einem Flintkorn, einfach Pol.



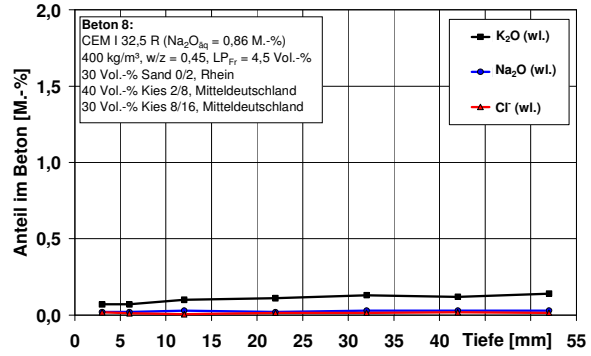
Für den Beton 8 wurden nach 9 Monaten Nebelkammerlagerung aus einem Balken je Prüflösung Betonpulverproben gewonnen (Abschnitt 3.2.7) und die darin enthaltenen Anteile an Kalium ( $K_2O$ ), Natrium ( $Na_2O$ ) und Chlorid ( $Cl^-$ ), jeweils getrennt nach gesamten und wasserlöslichen Anteilen bestimmt. Unter Einwirkung von Wasser zeigte sich generell ein höherer  $K_2O$ - als  $Na_2O$ -Gehalt, was den in europäischen Zementen typischen Mehranteil an Kalium widerspiegelt. Dabei sind die Gesamtalkaligehalte (Bild 3.35) gegenüber den wasserlöslichen Alkaligehalten (Bild 3.36) deutlich höher. Grund dafür sind die bei der Bestimmung der Gesamtalkaligehalte aus den Gesteinskörnungen (i.W. Feldspäten) stammenden Alkalien. Der wasserlösliche  $K_2O$ -Gehalt nimmt ausgehend von der Balkenmitte bei 52 mm in Richtung Oberfläche um die Hälfte von 0,14 M.-% auf 0,07 M.-% ab, was auf eine Auslaugung hindeutet. Für den  $Na_2O$ -Gehalt ist eine Abnahme allerdings nicht feststellbar. Der  $Cl^-$ -Gehalt ist insgesamt nur sehr gering und ändert sich über die Balkenhöhe nicht.

Unter Einwirkung der  $NaCl$ -Lösung zeigte sich gegenüber der Einwirkung von Wasser ein bis zu 32-mal (6 mm Tiefe, wasserlöslicher Anteil) höherer und bis zu einer Tiefe von 22 mm deutlich erhöhter  $Cl^-$ -Gehalt (Bild 3.37, Bild 3.38). Der  $Na_2O$ -Gehalt ist bis zu 8-mal (6 mm Tiefe, wasserlöslicher Anteil) höher und ebenfalls bis zu einer Tiefe von 22 mm im Vergleich zur Einwirkung von Wasser erhöht. Eine Umrechnung der jeweils gesamten und wasserlöslichen  $Na_2O$ - und  $Cl^-$ -Gehalte in einen theoretischen  $NaCl$ -Gehalt zeigt, dass der aus dem  $Na_2O$ -Gesamtgehalt berechnete  $NaCl$ -Gehalt außer im oberflächennahen Bereich (0-6 mm) immer größer ist als der aus dem  $Cl^-$ -Gesamtgehalt berechnete  $NaCl$ -Gehalt (Bild 3.39). Der Grund dafür ist, dass der  $Na_2O$ -Gesamtgehalt durch die Alkalien aus der Gesteinskörnung stark überhöht ist und damit nicht direkt für die Beurteilung der Eindringtiefe der eingewirkten  $NaCl$ -Lösung herangezogen werden kann. Für die aus den wasserlöslichen Anteilen berechneten  $NaCl$ -Gehalte liegt der aus dem  $Cl^-$ -Gehalt berechnete  $NaCl$ -Gehalt bis in eine Tiefe von 22 mm über dem aus dem  $Na_2O$ -Gehalt berechneten  $NaCl$ -Gehalt (Bild 3.40). Grundsätzlich zeigt sich damit, ähnlich wie für den aus dem  $Cl^-$ -Gesamtgehalt berechneten  $NaCl$ -Gehalt, dass der  $Cl^-$ -Gehalt bis in eine Tiefe von 22 mm höher ist als unter Einwirkung von Wasser, was damit auf das Eindringen von  $Cl^-$ -Ionen bis in diese Tiefe infolge der eingewirkten  $NaCl$ -Lösung zurückgeführt werden kann. Die deutlich geringeren, aus dem wasserlöslichen  $Na_2O$ -Gehalt berechneten  $NaCl$ -Gehalte deuten darauf hin, dass die  $Cl^-$ -Ionen aus der eingewirkten  $NaCl$ -Lösung entweder tiefer in den Beton eingedrungen sind als die  $Na^+$ -Ionen, oder aber, dass ein größerer Anteil der  $Na^+$ -Ionen in wasserunlöslicher Form gebunden wurde. Der Vergleich zwischen wasserlöslichem und gesamten  $Cl^-$ -Gehalt bzw. den daraus berechneten  $NaCl$ -Gehalten weist außerdem darauf hin, dass ein Teil der aus der  $NaCl$ -Lösung stammenden  $Cl^-$ -Ionen in wasserunlöslicher Form gebunden wurde bzw. auch ein Teil des  $Cl^-$ -Gesamtgehaltes aus der Gesteinskörnung stammt. Wie bereits unter Einwirkung von Wasser, nimmt auch hier der wasserlösliche  $K_2O$ -Gehalt auslaugungsbedingt von der Balkenmitte (52 mm) in Richtung Oberfläche von 0,15 M.-% auf 0,11 M.-% leicht ab (Bild 3.38).

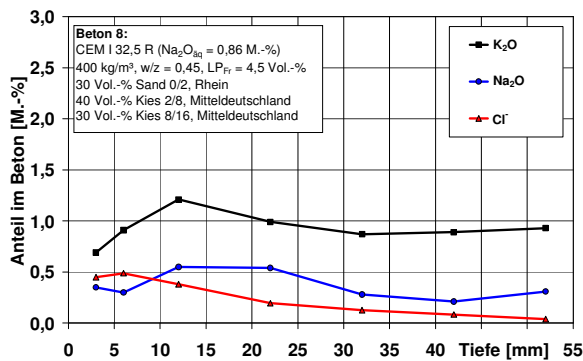
Unter Einwirkung der  $KAc$ -Lösung zeigt sich gegenüber der Einwirkung von Wasser kaum ein Unterschied im  $K_2O$ -Gehalt, auch nicht im oberflächennahen Bereich (Bild 3.41, Bild 3.42).  $K^+$ -Ionen aus der  $KAc$ -Lösung sind demnach nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil in den Beton eingedrungen. Hinweise auf eine Auslaugung ergeben sich in diesem Fall für Kalium nicht, vermutlich da  $K^+$ -Ionen bereits in der  $KAc$ -Lösung enthalten waren und somit kein ausreichendes Konzentrationsgefälle vorhanden war, das die  $K^+$ -Ionen aus dem Beton in die Lösung hätte diffundieren lassen. Diese Annahme wird gestützt durch die tendenziell erkennbare Abnahme des  $Na_2O$ -Gehalts, denn die aufgebrachte  $KAc$ -Lösung war frei von  $Na^+$ -Ionen. Der  $Cl^-$ -Gehalt ist mit dem unter Einwirkung von Wasser vergleichbar und ändert sich mit der Balkenhöhe praktisch nicht.



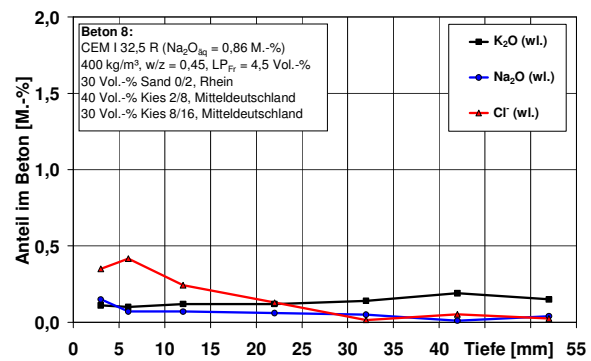
**Bild 3.35:** Beton 8, Einwirkung  $\text{H}_2\text{O}$  (9 Monate NKL), gesamter Alkali- und Chloridgehalt



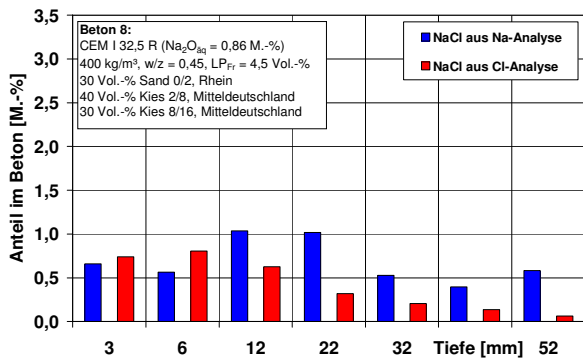
**Bild 3.36:** Beton 8, Einwirkung  $\text{H}_2\text{O}$  (9 Monate NKL), wasserlöslicher Alkali- und Chloridgehalt



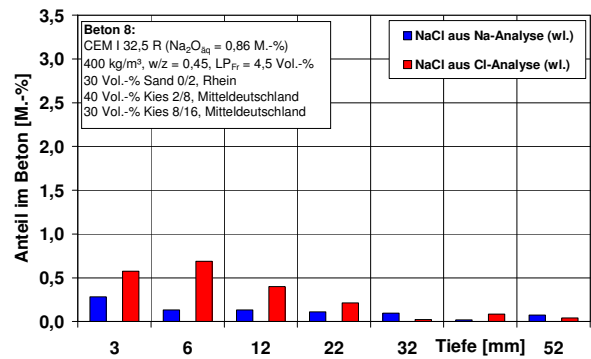
**Bild 3.37:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), gesamter Alkali- und Chloridgehalt



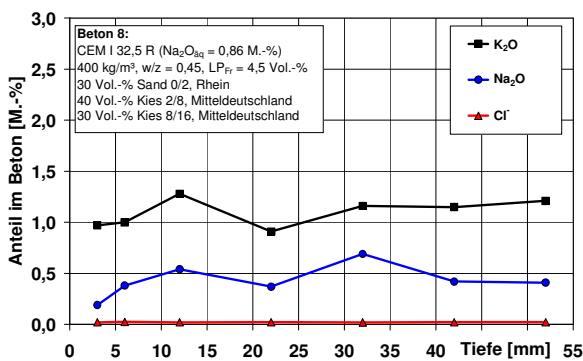
**Bild 3.38:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), wasserlöslicher Alkali- und Chloridgehalt



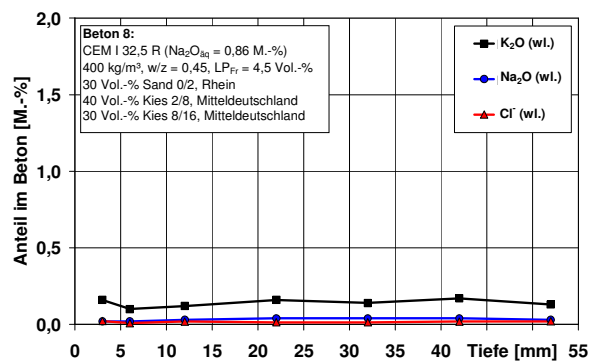
**Bild 3.39:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), aus den  $\text{Na}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{Cl}^-$ -Gesamtgehalten berechneter NaCl-Gehalt



**Bild 3.40:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Monate NKL), aus den wasserlöslichen  $\text{Na}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{Cl}^-$ -Gehalten berechneter NaCl-Gehalt



**Bild 3.41:** Beton 8, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), gesamter Alkali- und Chloridgehalt



**Bild 3.42:** Beton 8, Einwirkung KAc-Lösung (9 Monate NKL), wasserlöslicher Alkali- und Chloridgehalt

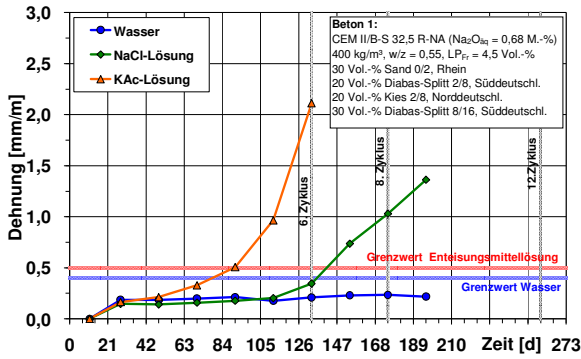
### 3.3.4 FIB-Klimawechsellagerung

Für die Betone 1 bis 8, sowie für den Beton 12, mit jeweils einem der drei Praxiszemente (Tabelle 3.2), wurde vergleichend zur Nebelkammerlagerung die FIB-Klimawechsellagerung (Abschnitt 2.2.6) unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-Lösung, KAc-Lösung) durchgeführt. Insgesamt ergab sich im deutlichen Gegensatz zur Nebelkammerlagerung, dass jede Betonzusammensetzung ein individuelles Dehnungsverhalten zeigte und dass ein signifikanter Unterschied zwischen den eingewirkten Prüflösungen besteht.

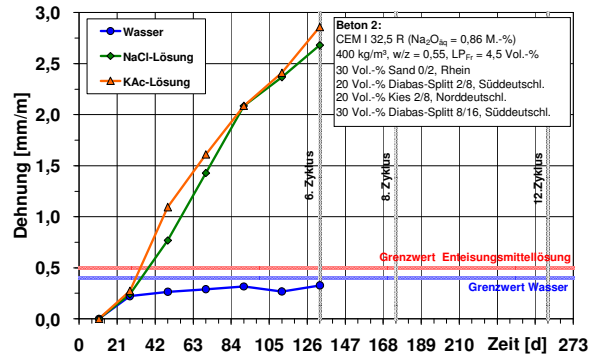
Unter Einwirkung von Wasser kam es im Untersuchungszeitraum nur für den Beton 7 nach dem 5. Zyklus zur Überschreitung des Grenzwertes von 0,4 mm/m (Bild 3.49). Alle anderen Betone blieben bis zum Abschluss der Untersuchungen unterhalb des Grenzwertes. Es soll angemerkt werden, dass die Dehnung für den Beton 2 nach 6 Zyklen nur knapp unterhalb des Grenzwertes liegt (Bild 3.44). Zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung war die erforderliche Zyklenanzahl aber noch nicht genau festgelegt. Aus heutiger Sicht ist die FIB-Klimawechsellagerung für den Beton 2 unter Einwirkung von Wasser zu früh beendet wurden und im weiteren Verlauf (> 6. Zyklus) ist von einer Grenzwertüberschreitung auszugehen.

Unter Einwirkung der NaCl-Lösung kam es im Untersuchungs- und Beurteilungszeitraum, d.h. spätestens bis zum 8. Zyklus, für die Betone 1, 2, 7 und 8 zur Überschreitung des Grenzwertes von 0,5 mm/m (Bild 3.43, Bild 3.44, Bild 3.49, Bild 3.50). Für den Beton 4 kam es erst nach dem 10. Zyklus zur Grenzwertüberschreitung, die sich aber bereits anhand des Dehnungsanstieges zwischen dem 6. und 8. Zyklus angedeutet hat (Bild 3.46). Anfänglich überraschend, wurde für den Beton 6 mit dem Diabas-Splitt aus Süddeutschland der Grenzwert nach Abschluss des 12. Zyklus überschritten (Bild 3.48). Eine Erklärung dafür konnte erst nach Durchsicht der Dünnschliffe gefunden werden, worauf weiter unten noch ausführlich eingegangen wird. Für die Betone 3, 5 und 12 wird der Grenzwert von 0,5 mm/m unter Einwirkung der NaCl-Lösung bis zum 12. Zyklus nicht überschritten (Bild 3.45, Bild 3.47, Bild 3.51, Bild 3.52).

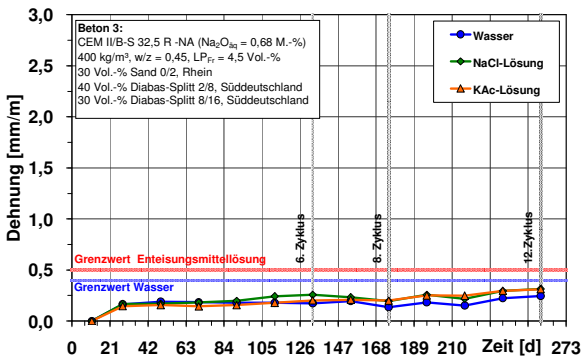
Unter Einwirkung der KAc-Lösung lässt sich zuerst feststellen, dass die Dehnungen für alle Betone mit den nachweislich (Abschnitt 3.3.2 und 3.3.3) alkalireaktiven Gesteinskörnungen generell deutlich schneller und stärker ansteigen als unter Einwirkung der NaCl-Lösung. Im Beurteilungszeitraum kam es für die Betone 1, 2, 4, 7 und 8 eindeutig zur Überschreitung des Grenzwertes von 0,5 mm/m (Bild 3.43, Bild 3.44, Bild 3.46, Bild 3.49, Bild 3.50). Besonders schnell, bereits nach dem 2. Zyklus bzw. nach einer Prüfdauer von nur 49 Tagen, kam es für den Beton 2 zur Grenzwertüberschreitung (Bild 3.44). Der Beton 8 wurde exemplarisch auch unter Einwirkung einer NaAc-Lösung geprüft. Dabei zeigte sich, dass sich der Dehnungsverlauf praktisch nicht von dem unter Einwirkung der KAc-Lösung unterscheidet, die Dehnungen nach dem 6. Zyklus aber etwas geringer sind. Für den Beton 6 kommt es, wie schon unter Einwirkung der NaCl-Lösung, nach 12 Zyklen zur Grenzwertüberschreitung (Bild 3.48). Selbst für den Beton 12, mit dem Zement mit dem sehr niedrigen (0,42 M.-%) Na<sub>2</sub>O-Äquivalent, wird der Grenzwert nach dem 11. Zyklus überschritten (Bild 3.51, Bild 3.52). Nur für die Betone 3 und 5 wird der Grenzwert von 0,5 mm/m bis zum Untersuchungsende (12. Zyklus) nicht überschritten (Bild 3.45, Bild 3.47).



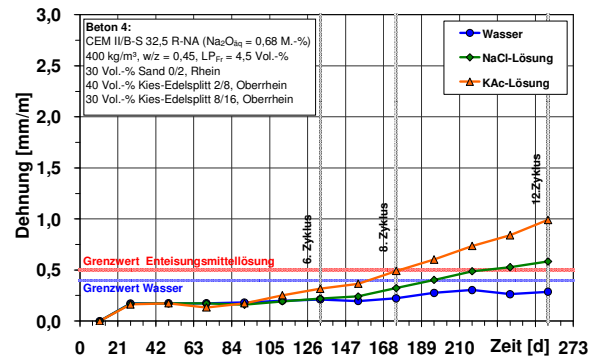
**Bild 3.43:** Beton 1, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellaagerung



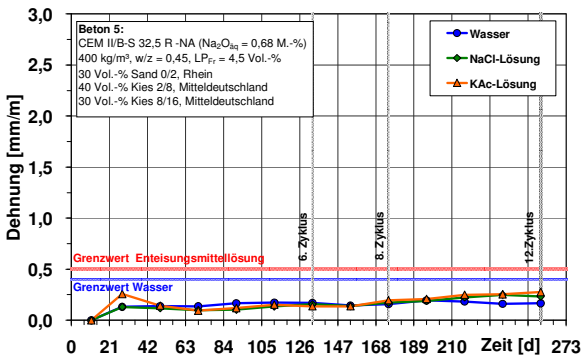
**Bild 3.44:** Beton 2, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellaagerung



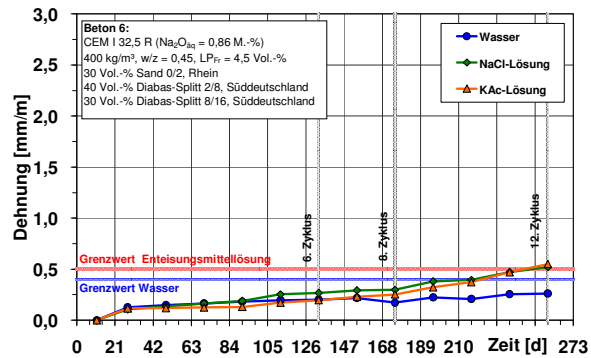
**Bild 3.45:** Beton 3, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellaagerung



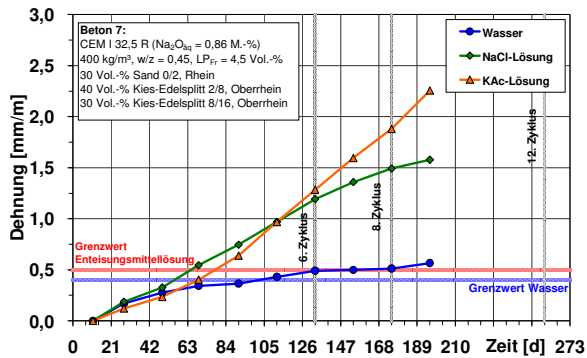
**Bild 3.46:** Beton 4, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellaagerung



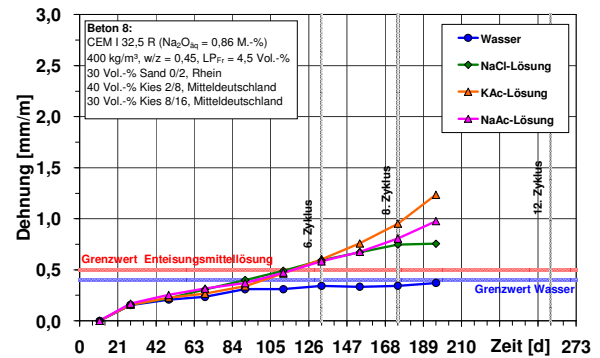
**Bild 3.47:** Beton 5, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellaagerung



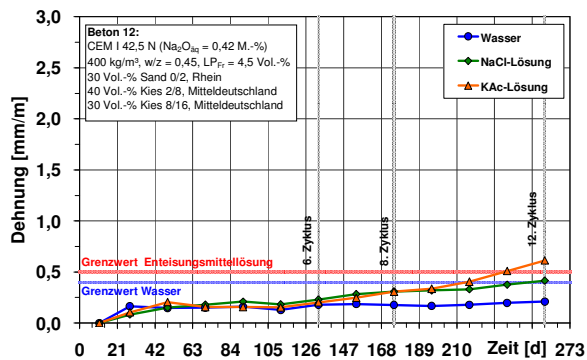
**Bild 3.48:** Beton 6, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellaagerung



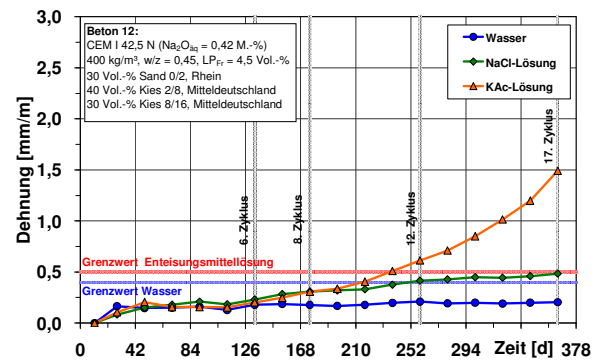
**Bild 3.49:** Beton 7, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellagerung



**Bild 3.50:** Beton 8, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der vier Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-/NaAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellagerung



**Bild 3.51:** Beton 12, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellagerung



**Bild 3.52:** Beton 12 (verlängerte Prüfdauer), Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der FIB-Klimawechsellagerung

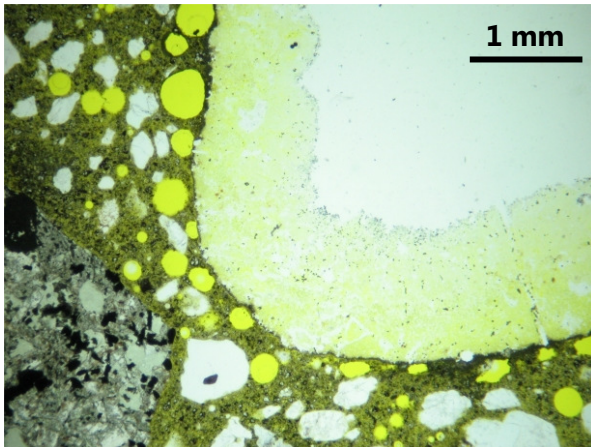
Von den Betonen 2, 7 und 8 wurde in Abhängigkeit vom Dehnungsverlauf während der FIB-Klimawechsellagerung (KWL) ein Balken je Prüflösung entnommen und für lichtmikroskopische Untersuchungen am Dünnschliff verwendet. Für den Beton 2 zeigte sich nach 4 Zyklen, dass unter Einwirkung von Wasser von einer beginnenden AKR auszugehen ist. Bis auf vereinzelte Mikrorisse und nur sehr geringe Mengen an AKR-Gel (Bild 3.53, Bild 3.54), lag ein intaktes Betongefüge vor. Unter Einwirkung von NaCl-Lösung zeigten sich bereits mehr AKR-Merkmale in Form von Mikrorissen und AKR-Gel (Bild 3.55, Bild 3.56). Noch deutlich mehr Mikrorisse, gerissene Gesteinskörner und AKR-Gel zeigten sich unter Einwirkung der KAc-Lösung (Bild 3.57-Bild 3.60). Für den Beton 2 ist es damit unter Einwirkung der beiden Enteisungsmittellösungen eindeutig zu einem beschleunigten AKR-Verlauf mit betonschädigendem Charakter gekommen.

Für den Beton 7 ergaben sich nach 8 Zyklen unter Einwirkung von Wasser Hinweise auf den Ablauf einer AKR (Bild 3.61, Bild 3.62). Unter Einwirkung der NaCl-Lösung zeigten sich mehr Mikrorisse im Betongefüge und auch deutlich mehr AKR-Gel als unter Einwirkung von Wasser (Bild 3.63, Bild 3.64). Unter Einwirkung der KAc-Lösung zeigten sich deutlich mehr Mikrorisse und erheblich größerer Mengen an AKR-Gel als unter Einwirkung von Wasser und NaCl-Lösung (Bild 3.65-Bild 3.68). Damit stimmt die in der Reihenfolge Wasser – NaCl-Lösung – KAc-Lösung deutlich zunehmende Häufigkeit der AKR-Merkmale mit den auch jeweils höheren Dehnungen in der FIB-Klimawechsellagerung überein. Anhand der Dünnschliffuntersuchungen bestätigt sich damit der Ablauf einer betonschädigenden AKR für den Beton 7 unter

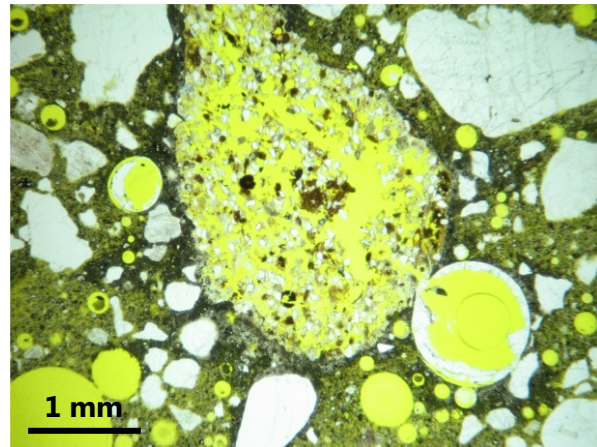
Einwirkung aller drei Prüflösungen. Besonders deutliche AKR-Merkmale und damit Hinweise auf einen beschleunigten AKR-Verlauf zeigten sich aber unter Einwirkung der beiden Enteisungsmittellösungen, besonders unter Einwirkung der KAc-Lösung.

Für den Beton 8 ergab sich nach 8 Zyklen, dass es unter Einwirkung von Wasser praktisch nicht zum Ablauf einer AKR gekommen ist. Das Betongefüge zeigte sich intakt und es fanden sich nur geringe Spuren von AKR-Gel (Bild 3.69, Bild 3.70). Unter Einwirkung der NaCl-Lösung hingegen zeigten sich bereits Mikrorisse und deutlich mehr Stellen mit AKR-Gel (Bild 3.71, Bild 3.72). Noch deutlich stärker ausgeprägte AKR-Merkmale zeigten sich unter Einwirkung der KAc-Lösung (Bild 3.73, Bild 3.74) sowie der NaAc-Lösung (Bild 3.75-Bild 3.78). Es zeigten sich deutliche Mikrorisse, gerissene Gesteinskörner und AKR-Gel. Für den Beton 8 ist es damit in Übereinstimmung mit den während der FIB-Klimawechsellagerung aufgetretenen Dehnungen unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen eindeutig zum Ablauf einer betonschädigenden AKR gekommen.

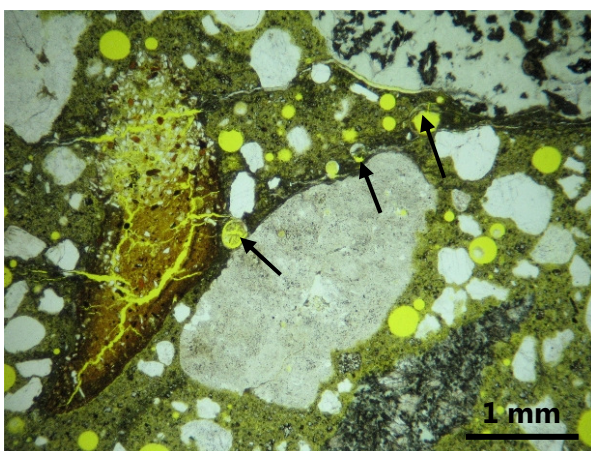
Hinweise auf andere Schadensmerkmale wie Mikrorisse infolge der Frost-Tau-Wechsel oder andere Phasenneubildungen (z.B. Ettringit) fanden sich in keinem der für die drei Betone 2, 7 und 8 bemusterten Dünnschliffe.



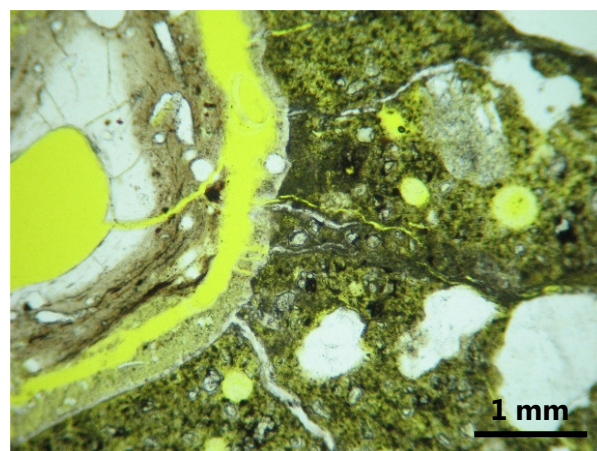
**Bild 3.53:** Beton 2, Einwirkung H<sub>2</sub>O (4 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren ohne AKR-Gel neben angelöstem Flintkorn, einfach Pol.



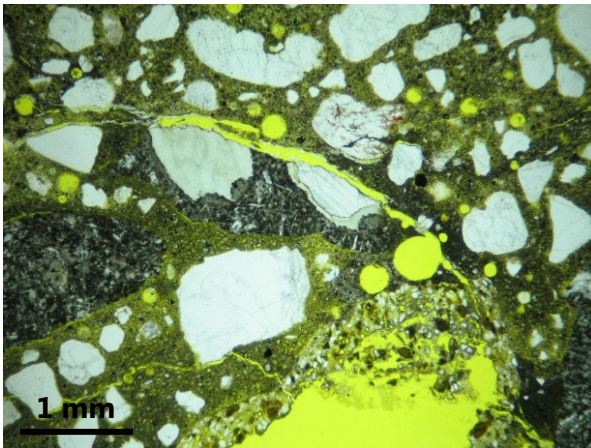
**Bild 3.54:** Beton 2, Einwirkung H<sub>2</sub>O (4 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben einem Opalsandsteinkorn, einfach Pol.



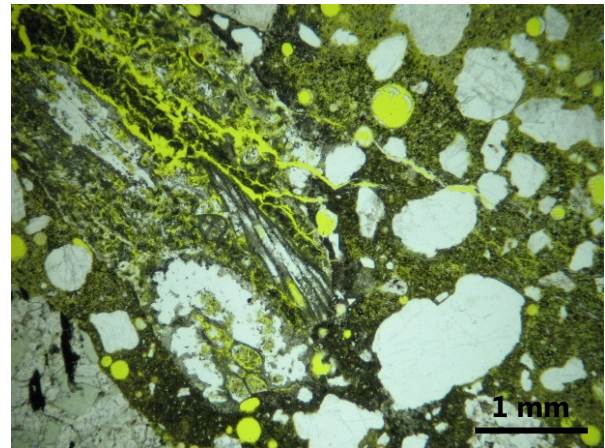
**Bild 3.55:** Beton 2, Einwirkung NaCl-Lösung (4 Zyklen KWL), Kernbereich: gerissenes Opalsandsteinkorn und Poren mit AKR-Gel (Pfeile), einfach Pol.



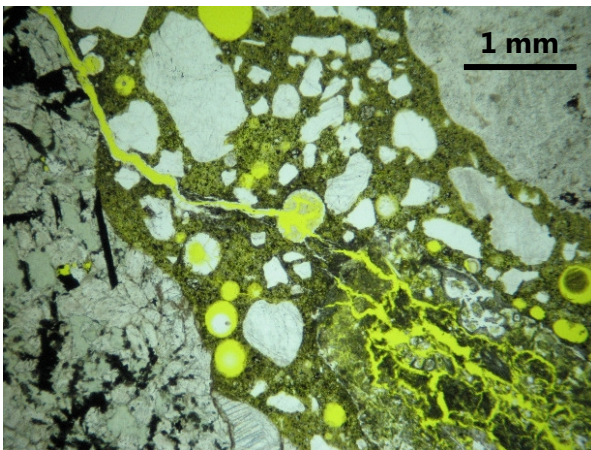
**Bild 3.56:** Beton 2, Einwirkung NaCl-Lösung (4 Zyklen KWL), Kernbereich: stark angelöstes und gerissenes Kieselschieferkorn, einfach Pol.



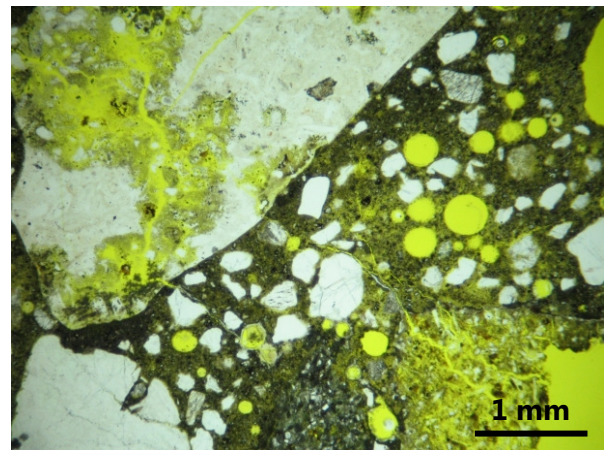
**Bild 3.57:** Beton 2, Einwirkung KAc-Lösung (4 Zyklen KWL), Oberflächenbereich: angelöstes und gerissenes Opalsandsteinkorn, AKR-Gel und deutliche Mikrorisse, einfach Pol.



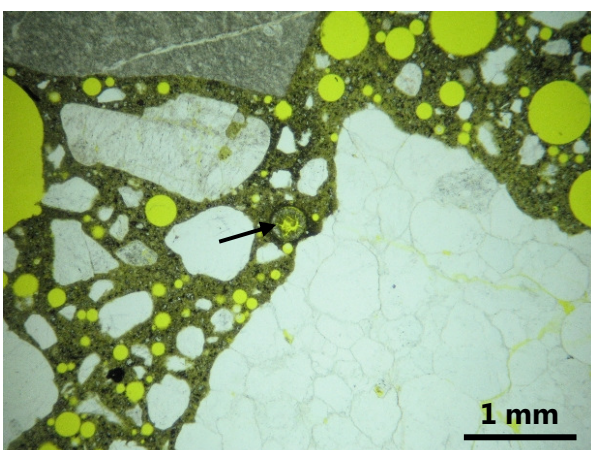
**Bild 3.58:** Beton 2, Einwirkung KAc-Lösung (4 Zyklen KWL), Kernbereich: stark gerissenes Kieselkalkkorn und Poren mit AKR-Gel, einfach Pol.



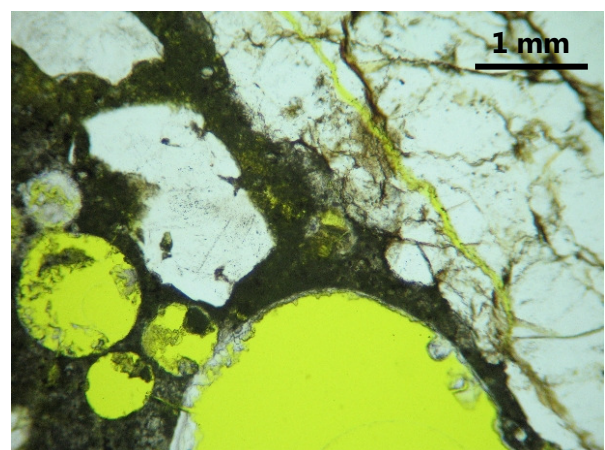
**Bild 3.59:** Beton 2, Einwirkung KAc-Lösung (4 Zyklen KWL), Kernbereich: stark gerissenes Kieselkalkkorn und Poren mit AKR-Gel, einfach Pol.



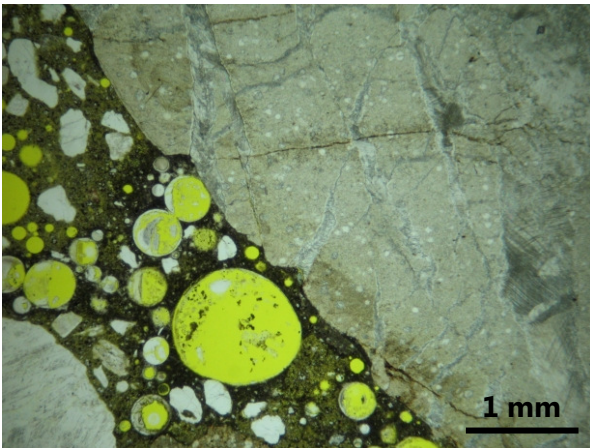
**Bild 3.60:** Beton 2, Einwirkung KAc-Lösung (4 Zyklen KWL), Kernbereich: gerissenes Flint- bzw. Opalsandsteinkorn, Poren und Risse mit AKR-Gel, einfach Pol.



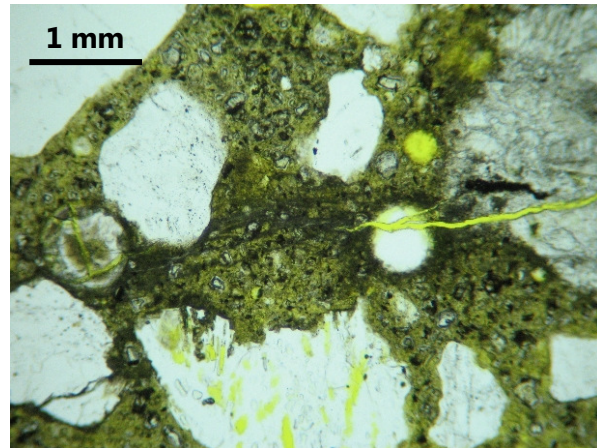
**Bild 3.61:** Beton 7, Einwirkung H<sub>2</sub>O (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gel (Pfeil) neben einem Quarzitkorn, einfach Pol.



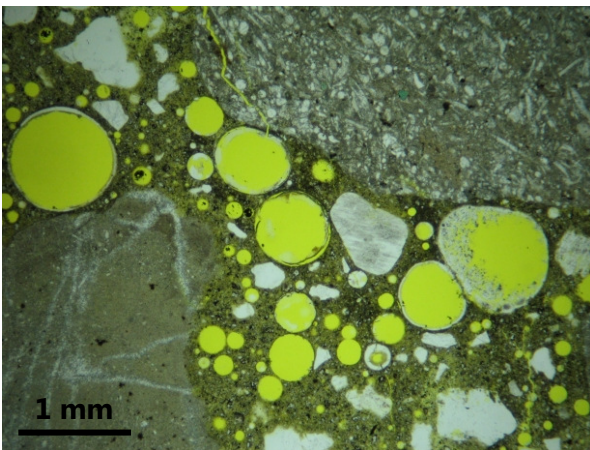
**Bild 3.62:** Beton 7, Einwirkung H<sub>2</sub>O (8 Zyklen KWL), Kernbereich: gerissenes Rhyolithkorn und Poren mit AKR-Gel, einfach Pol.



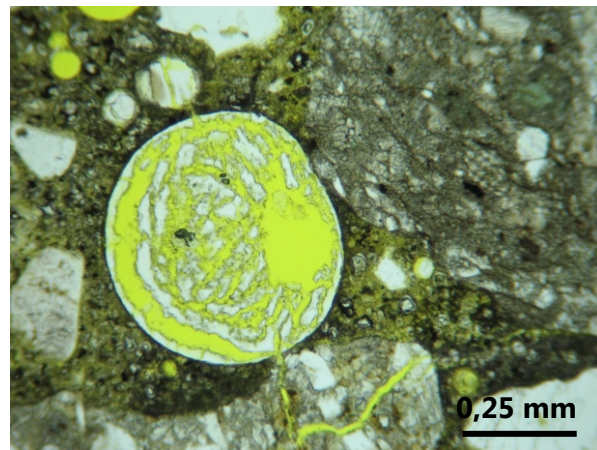
**Bild 3.63:** Beton 7, Einwirkung NaCl-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben einem Kieselkalkkorn, einfach Pol.



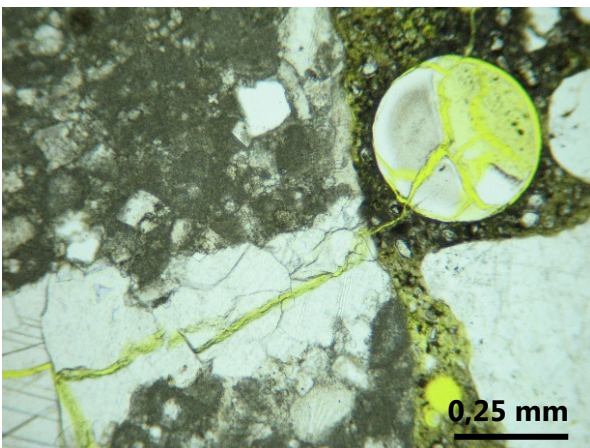
**Bild 3.64:** Beton 7, Einwirkung NaCl-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Riss in Kieselkalkkorn und Matrix und Poren mit AKR-Gel, einfach Pol.



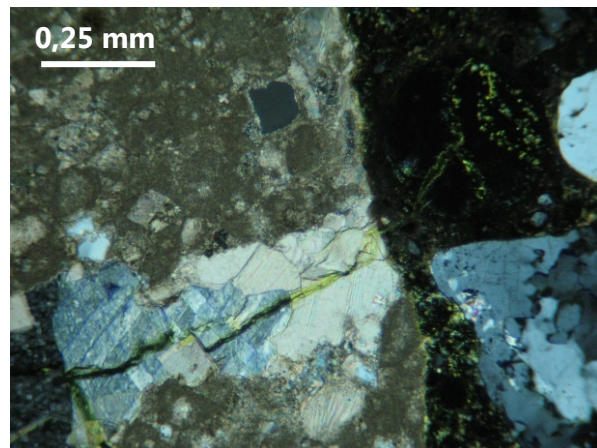
**Bild 3.65:** Beton 7, Einwirkung KAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben gerissem Kieselkalkkorn, einfach Pol.



**Bild 3.66:** Beton 7, Einwirkung KAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gel, einfach Pol.

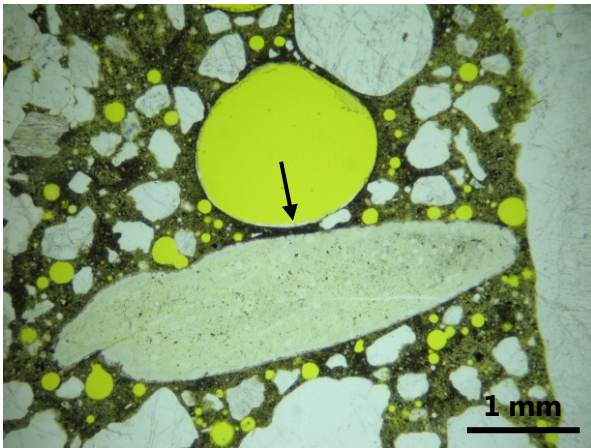


**Bild 3.67:** Beton 7, Einwirkung KAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gel neben gerissem Kieselkalkkorn mit Feinquarzader, einfach Pol.



**Bild 3.68:** Beton 7, Einwirkung KAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Pore mit AKR-Gel neben gerissem Kieselkalkkorn mit Feinquarzader,  $\times$  Pol. (Bild 3.67)

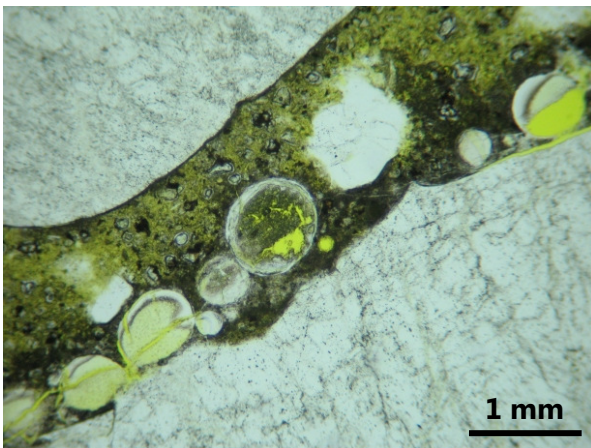




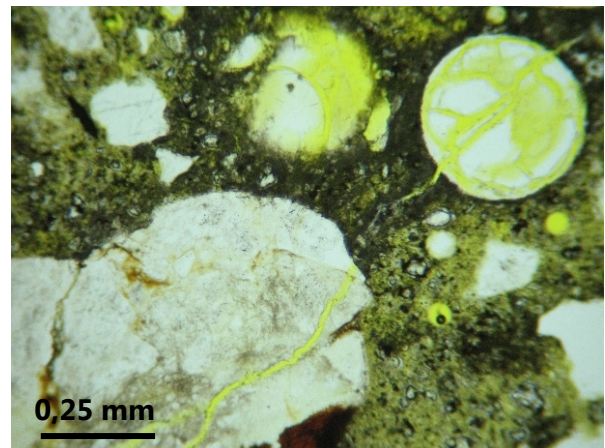
**Bild 3.69:** Beton 8, Einwirkung  $H_2O$  (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Pore mit Spuren von AKR-Gel (Pfeil) neben einem Flintkorn, einfach Pol.



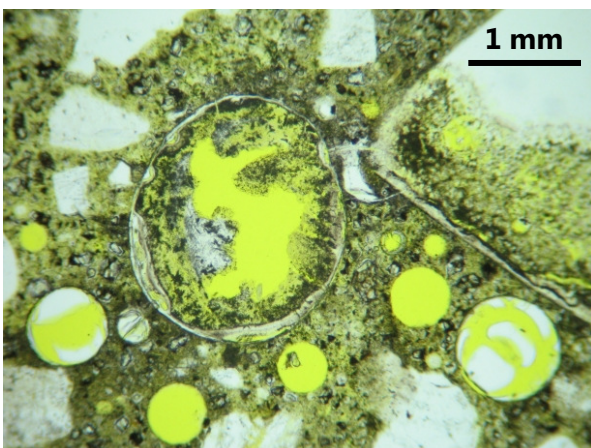
**Bild 3.70:** Beton 8, Einwirkung  $H_2O$  (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Pore mit Spuren von AKR-Gel (Pfeil), einfach Pol.



**Bild 3.71:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben gestresstem Quarzkorn, einfach Pol.



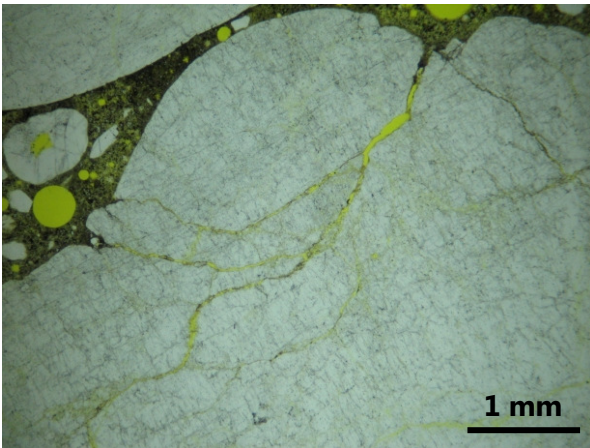
**Bild 3.72:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben gerissem Gesteinskorn, einfach Pol.



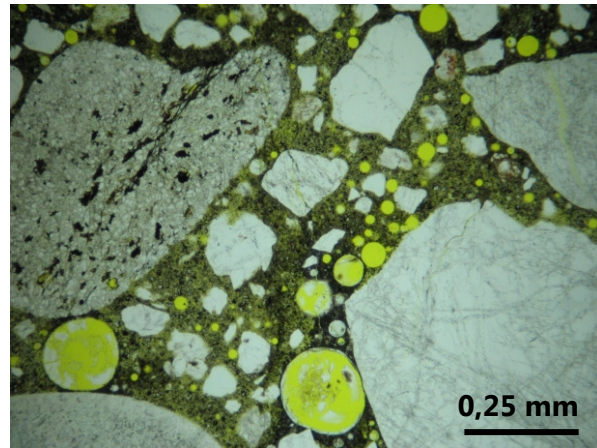
**Bild 3.73:** Beton 8, Einwirkung KAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben angelöstem Flintkorn, einfach Pol.



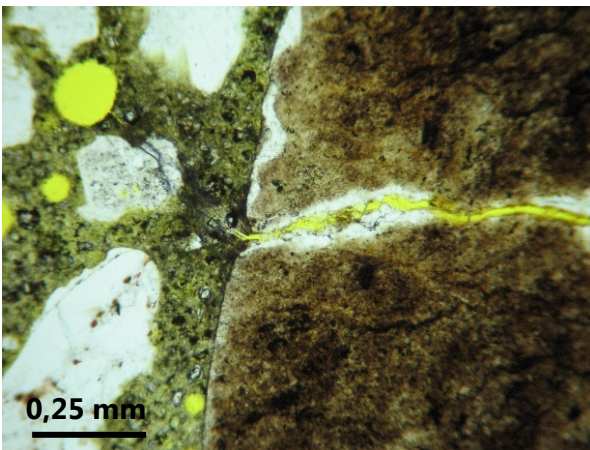
**Bild 3.74:** Beton 8, Einwirkung KAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel neben gerissem Kieselschieferkorn, einfach Pol.



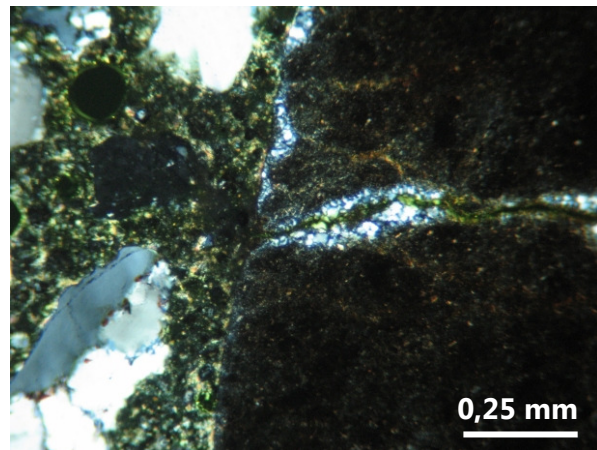
**Bild 3.75:** Beton 8, Einwirkung NaAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: gestresstes Quarzkorn mit Mikrorissen und Spuren von AKR-Gel, einfach Pol.



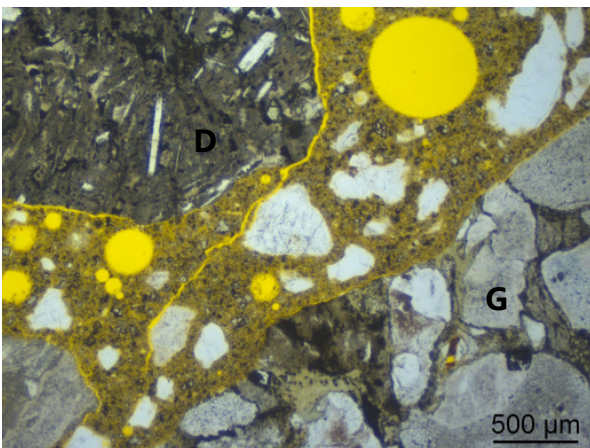
**Bild 3.76:** Beton 8, Einwirkung NaAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Poren mit AKR-Gel, einfach Pol.



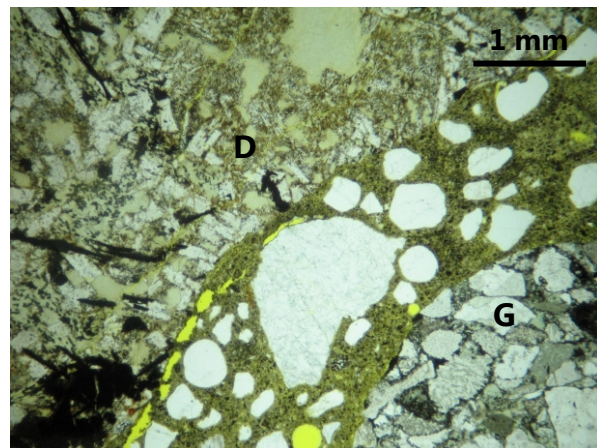
**Bild 3.77:** Beton 8, Einwirkung NaAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Kieselschieferkorn mit Riss entlang eines Quarzgangs und AKR-Gel, einfach Pol.



**Bild 3.78:** Beton 8, Einwirkung NaAc-Lösung (8 Zyklen KWL), Kernbereich: Kieselschieferkorn mit Riss entlang eines Quarzgangs und AKR-Gel, x Pol. (Bild 3.77)



**Bild 3.79:** Beton mit den innerhalb dieser Arbeit eingesetzten Diabas-Splitten aus Süddeutschland (gleiche Liefercharge) zeigt neben Diabas- (D) auch Grauwackekörner (G), einfach Pol.

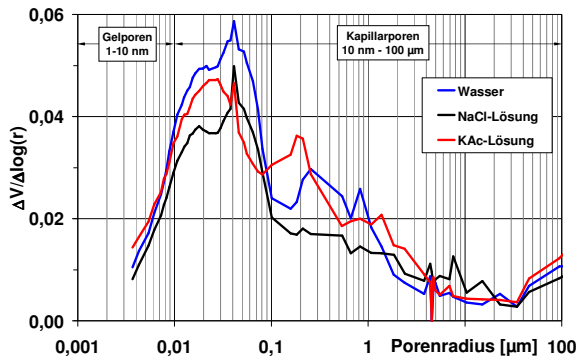


**Bild 3.80:** Beton mit den innerhalb dieser Arbeit eingesetzten Diabas-Splitten aus Süddeutschland (gleiche Liefercharge) zeigt neben Diabas- (D) auch Grauwackekörner (G), einfach Pol.

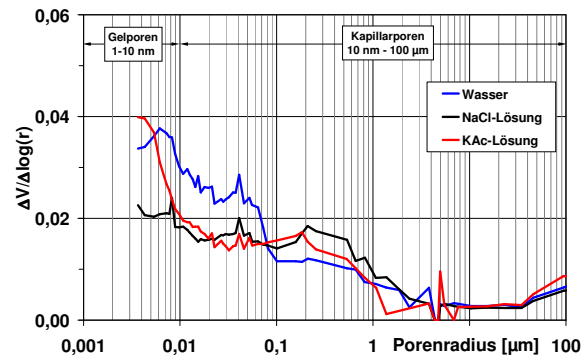
Im Rahmen einer außerhalb dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung mit der gleichen Liefercharge der hier eingesetzten Diabas-Splitt aus Süddeutschland wurde anhand von Dünnschliffuntersuchungen festgestellt, dass es sich bei ca. 10-20 % der im Diabas-Splitt enthaltenen Körner um eine konglomeratische (grobkörnige) Grauwacke handelt (Bild 3.79, Bild 3.80). Aus geologischer Sicht können in einer Diabas-Lagerstätte wechselgelagerte Sedimente wie Grauwacken vorkommen, so dass von einem geogen bedingten Grauwackeanteil ausgegangen werden kann. Damit ergibt sich nachträglich, dass der späte (> 8. Zyklus) und anfänglich überraschende Dehnungsanstieg für den Beton 6 unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen (Bild 3.48) mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den enthaltenen Grauwackeanteil verursacht wurde. Auch wenn eine Aussage zur Alkalireaktivität der Grauwacke selbst nicht möglich ist, wird diese Vermutung durch die für einen Diabas vergleichsweise hohen Dehnungen im Mörtelschnelltest im Bereich von 1 mm/m unterlegt (Bild 3.12).

Für die Betone 2 und 4 wurde orientierend die Porosität und die Porengrößenverteilung nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung in Abhängigkeit von der Prüflösung mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie (Abschnitt 3.2.8) bestimmt. Verfahrensbedingt gelten die ermittelten Kennwerte nur für die Mörtelmatrix, da nur kleine Proben mit einer Korngröße von ca. 5 mm in die Probenkammer des Porosimeters eingebracht werden können. Der Beton 2 mit CEM I-Zement zeigte einen deutlich ausgeprägten Kapillarporenanteil im Bereich von 0,01-1 µm mit einem mittleren Porenradius von 0,031 µm (Bild 3.81). Ein Unterschied zwischen den Prüflösungen deutet sich im Porenradienbereich von 0,01-0,08 µm an, hier ist der Porenanteil unter Einwirkung von Wasser etwas höher als unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen. Unter Beachtung der in den Dünnschliffen festgestellten AKR-Gelbildung für den Beton 2 unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen liegt nahe, dass sich gebildetes AKR-Gel bevorzugt in diesem Bereich des Kapillarporenraumes angesammelt hat. Neben möglichen präparativen Einflüssen könnte es sich hierbei auch um auskristallisiertes Enteisungsmittel (NaCl, KAc) handeln, die Auswertung der Dünnschliffe lieferte dafür aber keine Anhaltspunkte. Weiterhin wird deutlich, dass sich in dem für den Frost-Tausalz-Widerstand wirksamen Porengrößenbereich (Porenradius 5-150 µm) keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Prüflösungen ergeben. Ein möglicher Einfluss der AKR-Gelbildung auf den Frost-Tausalz-Widerstand infolge durch AKR-Gel verschlossener Poren kann damit nicht festgestellt werden.

Für den Beton 4 mit CEM II/B-S-Zement zeigt sich ein dichteres Gefüge im Vergleich zum Beton 2 mit CEM I-Zement in Form eines deutlich geringeren Kapillarporen- und gleichzeitig höheren Gelporenanteils im Bereich < 0,01 µm (Bild 3.82). Dementsprechend ist hier der mittlere Porenradius mit 0,016 µm deutlich kleiner als für Beton 2. Für die dichtere Matrix ist neben dem enthaltenen Hüttsand allerdings auch der um 0,1 geringere w/z-Wert von Bedeutung, so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Unabhängig davon zeigt sich aber auch hier ganz ähnlich wie bei Beton 2, dass der Kapillarporenanteil im Bereich von 0,01-0,07 µm unter Einwirkung von Wasser etwas höher ist als unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen. Auch hier lässt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Dünnschliffuntersuchung vermuten, dass sich dieser Porenbereich bevorzugt mit AKR-Gel gefüllt hat. Ein direkter Nachweis bleibt allerdings aus. Auch bei Beton 4 zeigt sich, dass es in dem für den Frost-Tausalz-Widerstand wirksamen Porengrößenbereich (Porenradius 5-150 µm) keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Prüflösungen gibt, so dass nicht von einem Einfluss der AKR-Gelbildung auf den Frost-Tausalz-Widerstand infolge durch AKR-Gel verschlossener Poren ausgegangen werden kann.



**Bild 3.81:** Beton 2, Porenradienverteilung nach der FIB-Klimawechsellagerung (6. Zyklus) in Abhängigkeit von den eingesetzten Prüflösungen

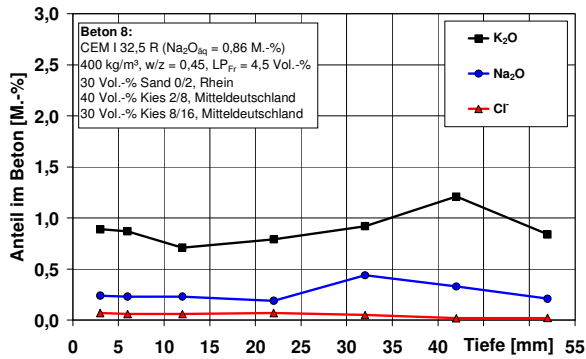


**Bild 3.82:** Beton 4, Porenradienverteilung nach der FIB-Klimawechsellagerung (12. Zyklus) in Abhängigkeit von den eingesetzten Prüflösungen

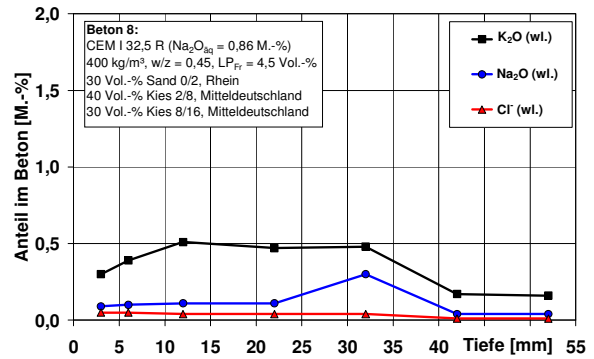
Für den Beton 8 wurden nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung (9. Zyklus) aus einem Balken je Prüflösung Betonpulverproben gewonnen (Abschnitt 3.2.7) und die darin enthaltenen Anteile an Kalium ( $K_2O$ ), Natrium ( $Na_2O$ ) und Chlorid ( $Cl^-$ ), jeweils getrennt nach gesamten und wasserlöslichen Anteilen bestimmt. Unter Einwirkung von Wasser zeigte sich wie für den Beton 8 aus der Nebelkammerlagerung, dass der  $K_2O$ -Gehalt zementbedingt über dem  $Na_2O$ -Gehalt liegt und dass die Gesamtalkaligehalte (Bild 3.83) aufgrund des darin enthaltenen Alkalianteils aus der Gesteinskörnung (i.W. aus Feldspäten) gegenüber den wasserlöslichen Alkaligehalten (Bild 3.84) deutlich höher sind. Der wasserlösliche  $K_2O$ -Gehalt nimmt nur im oberflächennahen Bereich, ausgehend von 0,51 M.-% in 12 mm Tiefe auf 0,30 M.-% bis zur Oberfläche ab, was einer geringeren Auslaugung als in der Nebelkammerlagerung entspricht. Für den  $Na_2O$ -Gehalt ist eine Abnahme nicht feststellbar. Der  $Cl^-$ -Gehalt ist insgesamt nur sehr gering und ändert sich über die Balkenhöhe nicht.

Unter Einwirkung der NaCl-Lösung zeigte sich gegenüber der Einwirkung von Wasser ein bis zu 20-mal (3 mm Tiefe, wasserlöslicher Anteil) höherer und bis zu einer Tiefe von 52 mm deutlich erhöhter  $Cl^-$ -Gehalt (Bild 3.85, Bild 3.86). Der  $Na_2O$ -Gehalt ist bis zu 9-mal (3 mm Tiefe, wasserlöslicher Anteil) höher und ebenfalls bis zu einer Tiefe von 52 mm erhöht. Eine Umrechnung der jeweils gesamten und wasserlöslichen  $Na_2O$ - und  $Cl^-$ -Gehalte in einen theoretischen NaCl-Gehalt zeigt, dass der aus dem  $Na_2O$ -Gesamtgehalt berechnete NaCl-Gehalt außer im oberflächennahen Bereich (0-6 mm) immer größer ist als der aus dem  $Cl^-$ -Gesamtgehalt berechnete NaCl-Gehalt (Bild 3.87). Der Grund dafür ist der im  $Na_2O$ -Gesamtgehalt enthaltene Alkalianteil aus der Gesteinskörnung. Für die aus den wasserlöslichen  $Na_2O$ - und  $Cl^-$ -Gehalten berechneten NaCl-Gehalte liegt der aus dem  $Cl^-$ -Gehalt berechnete NaCl-Gehalt bis auf einen Fall (6 mm) über oder im Bereich des aus dem  $Na_2O$ -Gehalt berechneten NaCl-Gehalts (Bild 3.88). Insgesamt zeigt sich damit, dass der  $Cl^-$ -Gehalt bis in eine Tiefe von 52 mm höher ist als unter Einwirkung von Wasser, was damit auf das Eindringen von  $Cl^-$ -Ionen bis in diese Tiefe aus der eingewirkten NaCl-Lösung zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zum Beton 8 aus der Nebelkammerlagerung sind die berechneten NaCl-Gehalte deutlich höher und die aus dem wasserlöslichen  $Na_2O$ - und  $Cl^-$ -Gehalt berechneten NaCl-Gehalte stimmen besser überein. Die NaCl-Lösung ist damit während der FIB-Klimawechsellagerung mindestens bis zu einer Tiefe von 52 mm in den Beton eingedrungen, deutlich tiefer als während der Nebelkammerlagerung. Ebenfalls deutlicher als bei der Nebelkammerlagerung ist der Unterschied zwischen wasserlöslichem und gesamten  $Cl^-$ -Gehalt bzw. den daraus berechneten NaCl-Gehalten. Dass der hier im Vergleich zum wasserlöslichen  $Cl^-$ -Gehalt z.T. deutlich höhere  $Cl^-$ -Gesamtgehalt allein von  $Cl^-$ -Anteilen aus der Gesteinskörnung verursacht

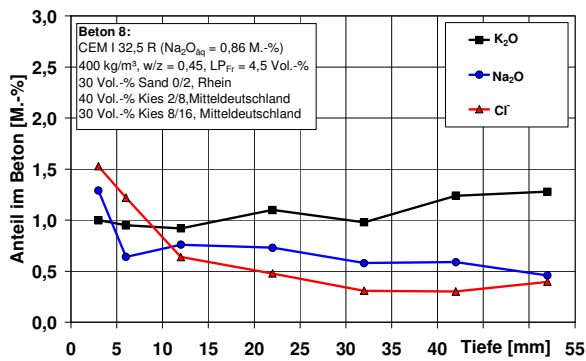
wird, erscheint unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist, dass ein Teil der aus der NaCl-Lösung stammenden Cl<sup>-</sup>-Ionen in wasserunlöslicher Form gebunden wurde. Eine Abnahme des K<sub>2</sub>O-Gehalts in Richtung der Oberfläche ist praktisch nicht feststellbar, was auf eine deutlich geringere Auslaugung als bei der Nebelkammerlagerung hinweist.



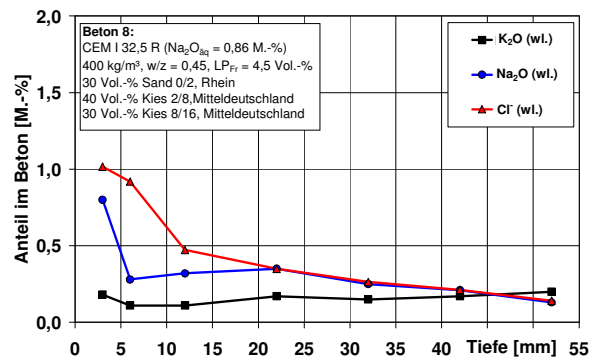
**Bild 3.83:** Beton 8, Einwirkung H<sub>2</sub>O (9 Zyklen KWL), gesamter Alkali- und Chloridgehalt



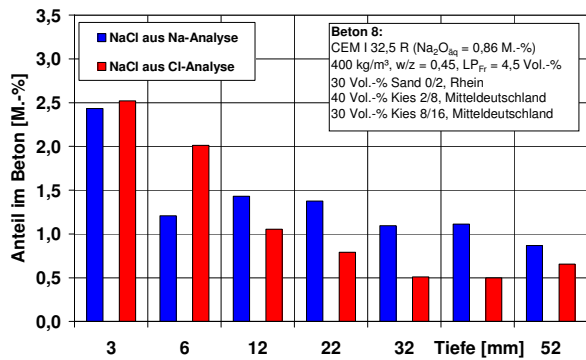
**Bild 3.84:** Beton 8, Einwirkung H<sub>2</sub>O (9 Zyklen KWL), wasserlöslicher Alkali- und Chloridgehalt



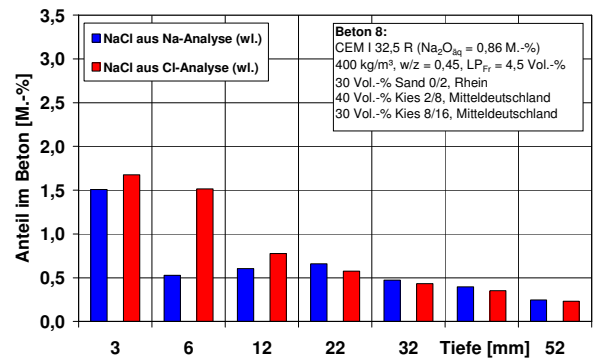
**Bild 3.85:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Zyklen KWL), gesamter Alkali- und Chloridgehalt



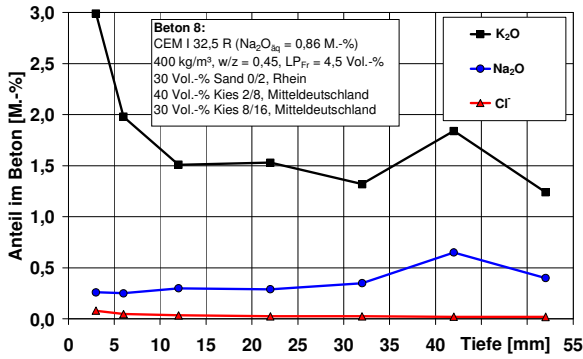
**Bild 3.86:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Zyklen KWL), wasserlöslicher Alkali- und Chloridgehalt



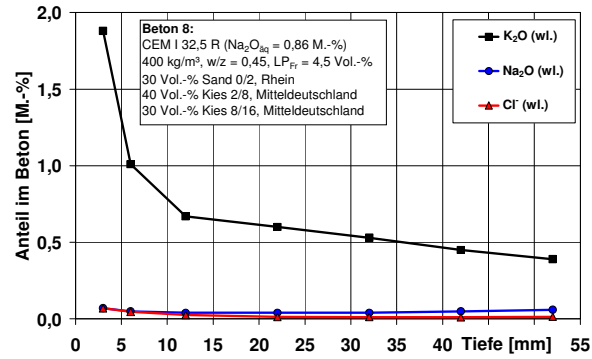
**Bild 3.87:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Zyklen KWL), aus den Na<sub>2</sub>O- bzw. Cl<sup>-</sup>-Gesamtgehalten berechneter NaCl-Gehalt



**Bild 3.88:** Beton 8, Einwirkung NaCl-Lösung (9 Zyklen KWL), aus den wasserlöslichen Na<sub>2</sub>O- bzw. Cl<sup>-</sup>-Gehalten berechneter NaCl-Gehalt



**Bild 3.89:** Beton 8, Einwirkung KAC-Lösung (9 Zyklen KWL), gesamter Alkali- und Chloridgehalt



**Bild 3.90:** Beton 8, Einwirkung KAC-Lösung (9 Zyklen KWL), wasserlöslicher Alkali- und Chloridgehalt

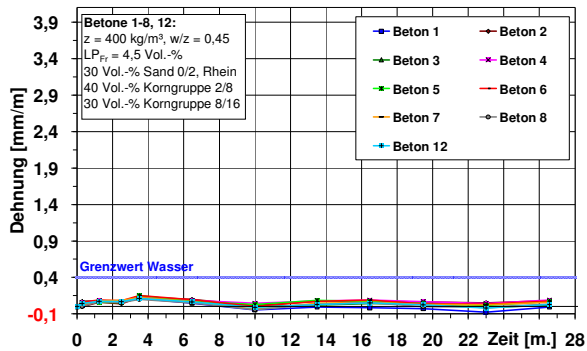
Unter Einwirkung der KAC-Lösung zeigte sich gegenüber der Einwirkung von Wasser ein um bis zu 6-mal (3 mm Tiefe, wasserlöslicher Anteil) höherer und bis zu einer Tiefe von 52 mm deutlich erhöhter  $K_2O$ -Gehalt (Bild 3.89, Bild 3.90). Die KAC-Lösung ist hier, im Gegensatz zur Nebelkammerlagerung, demnach deutlich in den Beton eingedrungen. Dementsprechend kann es hier auch nicht zu einer Auslaugung von  $K^+$ -Ionen aus dem Beton kommen. Für den  $Na_2O$ -Gehalt ist praktisch keine Abnahme und damit auch keine Auslaugung feststellbar. Der  $Cl^-$ -Gehalt ist erwartungsgemäß mit dem unter Einwirkung von Wasser vergleichbar und ändert sich über die Balkenhöhe praktisch nicht.

### 3.3.5 Freilandlagerung

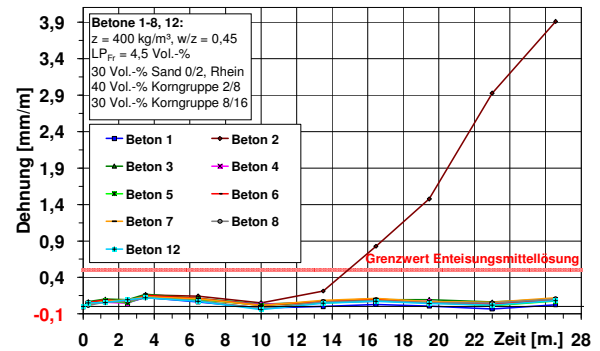
Für die Betone 1 bis 8, sowie für den Beton 12, mit jeweils einem der drei Praxiszemente (Tabelle 3.2), wurde vergleichend zur Nebelkammer- und FIB-Klimawechsellagerung eine Freilandlagerung (Abschnitt 2.2.7) unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-Lösung, KAC-Lösung) durchgeführt. Durch die erforderliche Aufgabe der Lagerflächen musste die Freilandlagerung aber bereits nach 2 Jahren abgebrochen werden. Aufgrund dieser, für eine Freilandlagerung nur kurzen Prüfdauer, sind damit nur wenige Aussagen zum Praxisverhalten der Betone möglich.

Insgesamt ergaben sich nach etwas mehr als 2 Jahren Freilandlagerung nur für den Beton 2 unter Einwirkung der NaCl- und KAC-Lösung deutliche Hinweise auf den Ablauf einer AKR (Bild 3.91-Bild 3.94). Unter Einwirkung der NaCl-Lösung begann die Dehnung bereits nach ca. 1 Jahr deutlich anzusteigen und an den Balken sowie am Würfel (nach 16 Monaten) zeigten sich Risse. Nach 2 Jahren lagen die Rissweiten am Würfel deutlich über 0,2 mm und es zeigten sich AKR-typische Ausplatzungen. Unter Einwirkung der KAC-Lösung zeigten sich nach etwas mehr als 1 Jahr erhöhte (nach 16 Monaten) und schließlich auch kritische (nach 19 Monaten) Dehnungen, die ebenfalls auf den Ablauf einer AKR hindeuten. Für den Beton 2 ergab sich damit ein erhebliches AKR-Schädigungspotential, das durch die FIB-Klimawechsellagerung korrekt und schnell vorhergesagt wurde, indem hier nach nur 2 Zyklen (49 Tage) unter Einwirkung der beiden Enteisungsmittellösungen bereits kritische Dehnungen auftraten (Bild 3.44). Im Gegensatz dazu lieferte die Nebelkammerlagerung für den Beton 2 erst nach 9 Monaten (270 Tage) und nur anhand der Rissbildung am Würfel Hinweise auf ein vorhandenes AKR-Schädigungspotential.

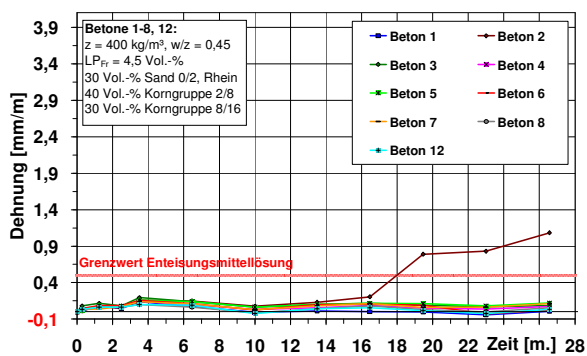
Für alle anderen Betone ergaben sich nach 2 Jahren Freilandlagerung noch keine Hinweise auf den Ablauf einer AKR. Die Dehnungen lagen in allen Fällen unter 0,4 bzw. 0,5 mm/m und damit im unkritischen Bereich. Auch an den Würfeln (Einwirkung NaCl-Lösung) konnten keine Risse oder Ausplatzungen festgestellt werden.



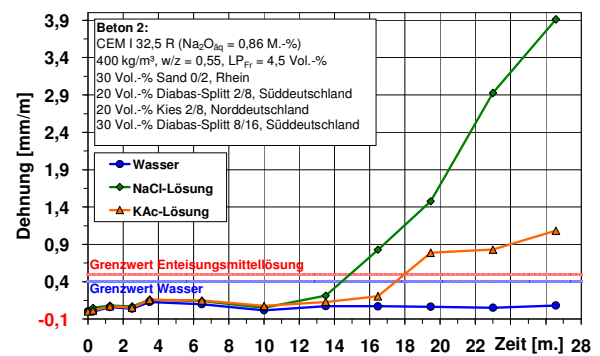
**Bild 3.91:** Beton 1 bis 8 und 12, Dehnungsverläufe unter Einwirkung von Wasser während der Freilandlagerung



**Bild 3.92:** Beton 1 bis 8 und 12, Dehnungsverläufe unter Einwirkung von NaCl-Lösung während der Freilandlagerung



**Bild 3.93:** Beton 1 bis 8 und 12, Dehnungsverläufe unter Einwirkung von KAc-Lösung während der Freilandlagerung



**Bild 3.94:** Beton 2, Dehnungsverläufe unter Einwirkung der drei Prüflösungen (Wasser, NaCl-, KAc-Lösung) während der Freilandlagerung

### 3.4 Diskussion

Die Mörtelschnelltestergebnisse (Abschnitt 3.3.2) ergaben, dass die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein sowie die Kiese aus Mitteleuropa als alkalireaktiv und die Diabas-Splitte aus Süddeutschland als ausreichend alkaliunempfindlich einzustufen sind. Diese Aussagen werden durch den Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C mit Standardrezeptur und ohne äußere Alkalizufuhr bestätigt. Der Mörtelschnelltest lieferte damit in kurzer Zeit (4 Wochen) eine zur deutlich längeren Nebelkammerlagerung (36 Wochen) äquivalente Aussage zur Alkalireaktivität dieser Gesteinskörnungen, was ursprünglich auch das Ziel bei der Entwicklung des Mörtelschnelltests war [189]. Spätere Untersuchungen zeigten aber auch, dass nicht in allen Fällen von einer Übereinstimmung zwischen Mörtelschnelltest und Nebelkammerlagerung ausgegangen werden kann (Abschnitt 6). Es zeigte sich weiterhin, dass der Kies aus Norddeutschland mit schnell reagierenden Bestandteilen (E III-O, E III-OF) mit dem Mörtelschnelltest nicht als alkalireaktiv erkannt wurde, womit sich dahingehende internationale Erfahrungen mit anderen Mörtelschnelltests bestätigen [165, 171, 172]. Die Anwendbarkeit des Mörtelschnelltests begrenzt sich daher auf Gesteinskörnungen mit überwiegend langsam und spät reagierenden Bestandteilen.

Mit der Nebelkammerlagerung bei 40 °C unter äußerer Alkalizufuhr (Abschnitt 3.3.3) zeigten sich für alle untersuchten acht Betone auch nach 2 Jahren weder kritische Dehnungen noch signifikante Unterschiede im Dehnungsverhalten zwischen den einzelnen Betonen und den aufgetragenen Prüflösungen. An den Würfeln (300×300×300 mm) unter der Einwirkung der

NaCl-Lösung ergaben sich nach 9 Monaten Nebelkammerlagerung nur für den Beton 2 mit dem alkalireaktiven Kies aus Norddeutschland Rissweiten im kritischen Bereich. Die Dünnschliffuntersuchungen ergaben für die Betone 2, 7 und 8 mit den alkalireaktiven Gesteinskörnungen und dem CEM I-Zement unabhängig von der eingewirkten Prüflösung Hinweise auf eine abgelaufene AKR. Die Intensität der festgestellten AKR-Merkmale (Gel, Mikrorisse) deutete aber in allen Fällen nicht auf eine AKR mit betonschädigendem Charakter hin. Die Betone 4 und 5 mit den alkalireaktiven Gesteinskörnungen und dem CEM II/B-S-Zement zeigten anhand der Dünnschliffuntersuchungen nur geringe Spuren von AKR-Gel und damit keine Hinweise auf den Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter. Insgesamt müsste daraus geschlossen werden, dass mit Ausnahme von Beton 2 mit dem alkalireaktiven Kies aus Norddeutschland und dem CEM I-Zement, von allen übrigen sieben Betonzusammensetzungen kein AKR-Schädigungspotential ausgeht und die Enteisungsmittel darüber hinaus keinen Einfluss auf die AKR haben. Diese Schlussfolgerungen stehen aber im klaren Widerspruch zu den Praxiserfahrungen mit den Kies-Edelsplitten vom Oberrhein (AKR-Schäden an Fahrbahndecken aus Beton [14, 187, 188, 204]) und den Kiesen aus Mitteldeutschland (am Finger-Institut untersuchte AKR-Schäden an Brücken und Fahrbahndecken aus Beton). Unter weiterer Berücksichtigung der dazu aus der Literatur bekannten Untersuchungen, die in der Mehrzahl von einer AKR-fördernden Wirkung durch eine äußere Alkalizufuhr ausgehen (Abschnitt 2.1.5), müssen die aus den Ergebnissen der Nebelkammerlagerung unter äußerer Alkalizufuhr abzuleitenden Schlussfolgerungen infrage gestellt werden.

Die Analyse von Betonpulverproben für Aussagen zum Eindringverhalten der Enteisungsmittellösungen während der Nebelkammerlagerung ergab, dass es grundsätzlich zu einer Auslaugung betoneigener Alkalien gekommen ist, besonders von Kalium. Für eine Aussage zum Grad der Auslaugung sind die hier durchgeführten Untersuchungen aber nicht geeignet. Aus anderen Untersuchungen dazu ist bekannt, dass nach 9 Monaten Nebelkammerlagerung mit einer Auslaugung der betoneigenen Alkalien von etwa 30 %, nach 2 Jahren sogar mit etwa 50 % gerechnet werden muss [175]. Die auch für andere, international gebräuchliche Betonversuche wie z.B. nach ASTM C 1293 auftretende Auslaugung betoneigener Alkalien wird als der maßgebliche Grund für mögliche Fehleinschätzungen bei der Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen angesehen [166, 183]. Es zeigte sich weiter, dass  $\text{Na}^+$ -Ionen aus der auf die Probekörper aufgebrachten NaCl-Lösung nicht tiefer als ca. 20 mm in den Beton eingedrungen sind. Im Fall der KAc-Lösung ließ sich ein Eindringen von  $\text{K}^+$ -Ionen überhaupt nicht nachweisen. Unter den konstantklimatischen Bedingungen in der Nebelkammer ist maßgeblich von einem diffusionsgesteuerten Eindringen der Ionen in den Beton auszugehen. Da die  $\text{K}^+$ -Konzentration in der Porenlösung mit Werten von bis zu 0,9 mol/l [217] generell sehr hoch ist und die Konzentration der aufgebrachten KAc-Lösung 0,6 mol/l betrug, ist das Bestreben der  $\text{K}^+$ -Ionen aus der KAc-Lösung in den Beton einzudringen nur gering. Im Gegensatz dazu ist die  $\text{Na}^+$ -Konzentration in der Porenlösung mit Werten von bis zu 0,2 mol/l [217] deutlich geringer, womit das Bestreben der  $\text{Na}^+$ -Ionen aus der aufgebrachten NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 0,6 mol/l in den Beton einzudringen entsprechend größer ist. Insgesamt lässt sich daraus ableiten, dass die Nebelkammerlagerung einerseits aufgrund der Auslaugung betoneigener Alkalien und andererseits aufgrund der nur geringen Eindringtiefe der aufgebrachten Enteisungsmittellösungen nicht als Performance-Prüfverfahren zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials praxisrelevanter Betonzusammensetzungen unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr geeignet ist.

Mit der FIB-Klimawechsellagerung (Abschnitt 3.3.4) ergaben sich für die neun untersuchten Betone sowohl in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung als auch von der Prüflösung deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Für die vier Betone (Beton 2, 7, 8, 12) mit den alkalireak-



tiven Gesteinskörnungen und CEM I-Zement, kam es unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen und grundsätzlich unabhängig vom Alkaligehalt des Zements zum Ablauf einer betonschädigenden AKR. Dies zeigte sich nach einer Prüfdauer von 2 (Beton 2) bis 11 (Beton 12) Zyklen bzw. nach 5-33 Wochen anhand kritischer Dehnungen und deutlicher AKR-Merkmale in den Dünnschliffen. Hinweise auf andere Schadensmerkmale wie frostbedingte Mikrorisse oder andere Phasen Neubildungen (z.B. Ettringit) ergaben sich nicht. Unter Einwirkung der KAc-Lösung konnte ein niedriger Alkaligehalt des Zementes (Beton 12) den Ablauf der AKR zwar verzögern, aber nicht dauerhaft verhindern. Unter Einwirkung von Wasser kam es nur für den Beton 7 mit den Kies-Edelsplitten vom Oberrhein zum Ablauf einer betonschädigenden AKR, wobei für Beton 8 und besonders für Beton 2 bei längerer Prüfdauer ebenfalls mit einer Grenzwertüberschreitung unter Einwirkung von Wasser gerechnet werden muss. Damit ist der Alkaligehalt der Betone 2, 7 und 8 mit  $3,44 \text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}})/\text{m}^3$  auch ohne äußere Alkalizufuhr bereits als zu hoch bzw. AKR-auslösend für die betreffenden Gesteinskörnungen einzuschätzen. Für die drei Betone (Beton 1, 4, 5) mit den alkalireaktiven Gesteinskörnungen und dem CEM II/B-S-Zement sind die Dehnungen unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen deutlich geringer als bei Verwendung der CEM I-Zemente. Im Fall von Beton 1 und Beton 4 konnte das Auftreten kritischer Dehnungen und damit der Ablauf einer betonschädigenden AKR zwar nicht verhindert werden, es dauerte aber bereits deutlich länger bis der Grenzwert überschritten wurde. Für den Beton 5 mit dem Kies aus Mitteldeutschland und CEM II/B-S-Zement konnte der Ablauf einer AKR sogar vollständig verhindert werden. Daraus ergibt sich eine deutliche Verringerung des AKR-Risikos durch den Einsatz des CEM II/B-S-Zementes, auch unter einer äußeren Alkalizufuhr. Unter Einwirkung von Wasser zeigten sich für die drei Betone (Beton 1, 4, 5) mit dem CEM II/B-S-Zement zu keinem Zeitpunkt kritische Dehnungen, wofür aber nicht allein der geringere Alkaligehalt von  $2,72 \text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}})/\text{m}^3$  der Betone, sondern auch weitere Einflüsse aus der Hydratation des Hüttensandes verantwortlich sind (Abschnitt 2.1.7). Für den Beton 3 mit den Diabas-Splitten aus Süddeutschland ergaben sich sowohl unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen als auch unter Einwirkung von Wasser keine kritischen Dehnungen und damit auch keine Hinweise auf den Ablauf einer betonschädigenden AKR. Die für den Beton 6 mit den Diabas-Splitten aus Süddeutschland nach 12 Zyklen aufgetretene kritische Dehnung unter Einwirkung der KAc-Lösung konnte nachträglich auf einen geogen bedingten Grauwackeanteil von ca. 10-20 % im Diabas zurückgeführt werden. Im Ergebnis der FIB-Klimawechsellagerung zeigt sich damit insgesamt, dass alle neun Betonzusammensetzungen ein individuelles AKR-Schädigungspotential aufweisen und dass eine AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen unter äußerer Alkalizufuhr ausgelöst und stark beschleunigt werden kann. Diese Feststellungen korrespondieren sowohl mit den vorliegenden Praxiserfahrungen für die Kies-Edelsplitte vom Oberrhein und die Kiese aus Mitteldeutschland als auch mit der Mehrzahl der aus der Literatur bekannten Aussagen zum Einfluss alkalihaltiger Enteisungsmittel auf die AKR (Abschnitt 2.1.5). Dabei zeigte sich weiter, dass sich die untersuchten Enteisungsmittellösungen trotz gleicher Konzentration deutlich in ihrer Wirkung unterscheiden. In der Reihenfolge Natriumchlorid – Natrium-/Kaliumacetat nimmt die AKR-fördernde Wirkung deutlich zu [234]. In weiteren Untersuchungen dazu ergab sich später für die Alkaliformiate eine nochmals erhöhte AKR-fördernde Wirkung [207]. Auf die jeweils AKR-fördernden Mechanismen der einzelnen Enteisungsmittel wird in Abschnitt 4 und 5 noch genauer eingegangen.

Die Analyse von Betonpulverproben für Aussagen zum Eindringverhalten der Enteisungsmittellösungen während der FIB-Klimawechsellagerung ergab, dass sowohl  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ - als auch  $\text{Cl}^-$ -Ionen deutlich tiefer in die Betonprobekörper eingedrungen sind als während der Nebelkammerlagerung.  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen aus der aufgetragenen NaCl- bzw. KAc-Lösung

ließen sich bis in eine Tiefe von ca. 50 mm, d.h. bis zum Kern der Probekörper nachweisen. Besonders im Fall der KAc-Lösung ist sogar mit einer über den Analysebereich (> 52 mm) hinausgehenden Eindringtiefe zu rechnen. Im Gegensatz zum maßgeblich diffusionsgesteuerten Eindringen der Ionen während der Nebelkammerlagerung, kommt es durch den wirksameren Kapillartransport infolge der Feucht-Trocken-Wechsel sowie durch den Mechanismus der Mikroelinspumpen infolge der Frost-Tau-Wechsel zu einem deutlich schnelleren und tieferen Eindringen der Enteisungsmittellösungen [235, 236]. Außerdem wird der Transport und die Eindringtiefe durch Mikrorisse, wie sie infolge von Temperaturspannungen entstehen können, zusätzlich begünstigt [237]. Anders als bei der Nebelkammerlagerung, ist eine Auslaugung betoneigener Alkalien während der FIB-Klimawechsellagerung praktisch nicht feststellbar. Ein Grund dafür ist, dass die Prüflösungen (Wasser bzw. Enteisungsmittellösung) während der FIB-Klimawechsellagerung nicht entfernt, sondern nur eingetrocknet werden. Damit bleiben aus dem Beton in die Prüflösungen diffundierte Ionen auf der Betonoberfläche zurück und werden beim Auftrag neuer Prüflösung wieder gelöst. Durch den zyklischen Auftrag neuer Prüflösungen kommt es im Fall der Enteisungsmittellösungen außerdem zu einer schrittweisen Erhöhung der Alkalikonzentration in der resultierenden, auf die Probekörper einwirkenden Lösung. Damit übersteigt die Alkalikonzentration im Fall der Enteisungsmittellösungen schnell die Alkalikonzentration in der Porenlösung des Betons, wodurch der diffusionsbedingte Transport von Alkalien aus dem Beton in die Enteisungsmittellösungen unterbunden wird. Schließlich wirkt sich auch die schonende Lagerung der Probekörper während der Nebelphase über dem temperierten Taupunktwasserbad vorteilhaft auf die Vermeidung einer Auslaugung aus. Spätere Untersuchungen mittels mXRF-XSI<sup>17</sup> bestätigten, dass eine Enteisungsmittellösung auf Basis von Kaliumformiat nach 8 Zyklen der FIB-Klimawechsellagerung nahezu über die gesamte Probekörperhöhe (100 mm) in einen Fahrbahndeckenbeton mit CEM I-Zement eingedrungen ist [238]. Insgesamt lässt sich daraus ableiten, dass die FIB-Klimawechsellagerung aufgrund des deutlich schnelleren und tieferen Eindringens der auf die Probekörper aufgetragenen Enteisungsmittellösungen bei gleichzeitig reduzierter Auslaugung als Performance-Prüfverfahren zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials praxisrelevanter Betonzusammensetzungen unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr geeignet ist.

Die Ergebnisse der flankierenden Porositätsuntersuchungen lieferten Hinweise darauf, dass sich bevorzugt in den Kapillarporen mit einem Radius von 0,01-0,08  $\mu\text{m}$  und unabhängig vom verwendeten Zement (Beton 2: CEM I, Beton 4: CEM II/B-S) AKR-Gel angesammelt haben könnte. Weiterhin deutete sich an, dass in dem für den Frost-Tausalz-Widerstand wirksamen Porengrößenbereich (Porenradius 5-150  $\mu\text{m}$ ) keine Anreicherung von AKR-Gel stattgefunden hat und damit auch nicht von einem Einfluss der AKR-Gelbildung auf den Frost-Tausalz-Widerstand ausgegangen werden sollte. In anderen Untersuchungen dazu wurde berichtet, dass künstlich eingeführte Luftporen als Expansionsraum für AKR-Gel dienen können und dadurch geringere Dehnungen auftreten [239]. Bei diesen Untersuchungen, durchgeführt an Mörtelprismen mit alkalireaktiven Sanden, führte ein Luftgehalt von 4 Vol.-% zu ca. 40 % geringeren Dehnungen. In Untersuchungen an Betonen mit einem Luftgehalt von bis zu 4 Vol.-% wurden zwar ebenfalls geringere Dehnungen im Vergleich zu Betonen ohne künstlich eingeführte Luftporen festgestellt, die Dehnungen lagen in allen Fällen aber über dem Grenzwert [8]. An anderer Stelle wird nur von einem sehr geringen [240] oder sogar von einem gesteinskörnungsabhängigen Einfluss künstlich eingeführter Luftporen auf die Dehnungen berichtet [46]. Sowohl anhand der hier, als auch anhand später durchgeführter Unter-

---

<sup>17</sup> milli X-ray fluorescence with X-ray spectrum imaging

suchungen mit der FIB-Klimawechsellaagerung, konnte keine Verringerung der Dehnungen durch künstlich eingeführte Luftporen festgestellt werden. Auch auf eine Verringerung des Frost-Tausalz-Widerstandes durch möglicherweise mit AKR-Gel gefüllte und damit hinsichtlich des Frost-Tausalz-Widerstandes unwirksame Poren, ergaben sich bislang keine Hinweise. Es zeigte sich weiter, dass der Einsatz des CEM II/B-S-Zementes (Beton 4) zur Ausbildung einer deutlich dichteren Matrix führte als der Einsatz des CEM I-Zementes (Beton 2). Weiterführende Untersuchungen dazu bestätigten später, dass in hüttensandhaltigen Betonen neben einem verringerten wirksamen Alkaligehalt (Verdünnungseffekt), vor allem durch die Ausbildung einer deutlich dichteren Matrix und die damit verbundene Verringerung der Permeabilität des Betons sowohl das Eindringen alkalihaltiger Lösungen als auch Transportprozesse im Beton stark behindert werden. Dies wird als der maßgebliche Grund für die Wirksamkeit von Hüttensand bei der Verringerung des AKR-Schädigungspotentials von Betonen unter äußerer Alkalizufuhr angesehen [241, 242, 243]. Berücksichtigt werden muss dabei jedoch, dass durch die Lagerung der Probekörper bei erhöhten Temperaturen, wie z.B. bei der FIB-Klimawechsellaagerung mit einer Durchschnittstemperatur von 38 °C, die Hydratation des Hüttensandes gegenüber einer Lagerung bzw. Nutzung des Betons unter Praxisbedingungen beschleunigt wird. Dies muss bei der Prüfung und Beurteilung von Betonzusammensetzungen mit puzzolanschen bzw. latent-hydraulischen Zusatzstoffen grundsätzlich berücksichtigt werden [243].

Die Freilandlagerung (Abschnitt 3.3.5) ergab, dass nur der Beton 2 mit dem alkalireaktiven Kies aus Norddeutschland nach ca. 2-jähriger Einwirkung der Enteisungsmittellösungen erhöhte Dehnungen zeigte. Für den Beton 2 ergibt sich damit ein deutliches AKR-Schädigungspotential, das durch die FIB-Klimawechsellaagerung korrekt und schnell vorhergesagt wurde, indem hier nach nur 2 Zyklen (ca. 50 Tage) unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen kritische Dehnungen auftraten. Im Gegensatz dazu lieferte die Nebelkammerlagerung für den Beton 2 erst nach 9 Monaten (ca. 270 Tage) und nur anhand der Rissbildung am Würfel Hinweise auf ein vorhandenes AKR-Schädigungspotential. Da erste AKR-Schäden an Betonen für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen in der Praxis oftmals erst nach ca. 10 Jahren auftreten, war die hier für nur ca. 2 Jahre durchführbare Freilandlagerung für alle übrigen Betone mit den langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen deutlich zu kurz. Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der Nebelkammer- bzw. FIB-Klimawechsellaagerung mit denen aus der Freilandlagerung kann für diese Betone nicht zu aussagekräftigen Schlussfolgerungen führen und wird daher auch nicht angestellt.

### **3.5 Zusammenfassung**

Die Alkalireaktivität der hier untersuchten langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen (Kies-Edelsplitte vom Oberrhein, Kiese aus Mitteldeutschland) wurde mit dem Mörtelschnelltest und dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C als Gesteinskörnungsprüfung, d.h. mit Standardrezeptur und ohne äußere Alkalizufuhr, gleichlautend beurteilt. Die in der Praxis aufgetretenen AKR-Schäden mit diesen Gesteinskörnungen wären demnach vermeidbar gewesen, wenn deren Alkalireaktivität mit einem dieser Prüfverfahren hätte geprüft werden müssen. Aufgrund der kurzen Prüfdauer eignet sich der Mörtelschnelltest für eine erste, kurzfristige und orientierende Beurteilung der Alkalireaktivität langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen. Für schnell reagierende Gesteinskörnungen nach Alkali-Richtlinie, T.2 ist der Mörtelschnelltest aber nicht geeignet.

Im Vergleich zu den vorliegenden Praxiserfahrungen mit den hier untersuchten Gesteinskörnungen und den aus der Literatur bekannten Aussagen zum Einfluss alkalihaltiger Enteisungsmittel auf die AKR zeigte sich, dass die Nebelkammerlagerung als AKR-Performance-Prüfung für Fahrbahndecken- und Flugbetriebsflächenbetone, d.h. zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials von praxisrelevanten bzw. projektspezifischen Betonzusammensetzungen unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr, nicht geeignet ist. Die Gründe dafür sind vor allem in der deutlichen Auslaugung betoneigener Alkalien und in den nur geringen Eindringtiefen der Enteisungsmittellösungen zu sehen.

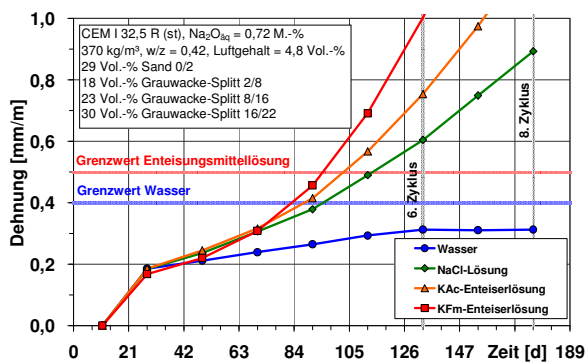
Die Ergebnisse der FIB-Klimawechsellagerung zeigen grundsätzlich, dass eine äußere Alkalizufuhr den Ablauf einer AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen auslösen bzw. stark beschleunigen kann. Dies entspricht der Mehrzahl der dazu aus der Literatur bekannten Aussagen. Dabei unterscheiden sich Enteisungsmittel in ihrer Wirkung auf die AKR deutlich voneinander. In der Reihenfolge Natriumchlorid – Alkaliacetate – Alkaliformiate nimmt die AKR-fördernde Wirkung erheblich zu. Der Einfluss des Alkaligehaltes des Zementes tritt hierbei in den Hintergrund, denn selbst der Einsatz von NA-Zement (CEM I) konnte eine AKR unter äußerer Alkalizufuhr zeitlich nur verzögern, nicht aber dauerhaft verhindern. Durch den Einsatz eines CEM II/B-S-Zementes, d.h. durch den Einsatz von Hüttensand, konnte das AKR-Schädigungspotential der Betone aber bereits deutlich verringert werden. Für die hier geprüften Betonzusammensetzungen lieferte nur die FIB-Klimawechsellagerung jeweils individuelle und trennscharfe Ergebnisse, die mit den vorliegenden Erfahrungen zu den aus AKR-Praxischäden bekannten Gesteinskörnungen in Einklang gebracht werden können und plausibel erklärbar sind. Die FIB-Klimawechsellagerung ist damit als AKR-Performance-Prüfung für Fahrbahndecken- und Flugbetriebsflächenbetone geeignet, d.h. zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials von praxisrelevanten bzw. projektspezifischen Betonzusammensetzungen unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr.

Für Betone zum Bau von Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen ergibt sich im Ergebnis der hier durchgeführten Untersuchungen ein erhöhtes AKR-Risiko aufgrund der Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel. Um zukünftig weitere, dadurch bedingte AKR-Schäden in der Praxis zu vermeiden, sollte die Eignung grundsätzlich aller für den Bau von Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen aus Beton vorgesehenen Gesteinskörnungen bzw. Betonzusammensetzungen geprüft werden. Neben einer Vorbeurteilung der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen mittels Mörtelschnelltest und petrographischer sowie mineralogischer Charakterisierung, eignet sich dafür besonders die FIB-Klimawechsellagerung, mit der das AKR-Schädigungspotential einer praxisrelevanten bzw. der projektspezifischen Betonzusammensetzung unter Einwirkung des nutzungsspezifischen Enteisungsmittels beurteilt werden kann.

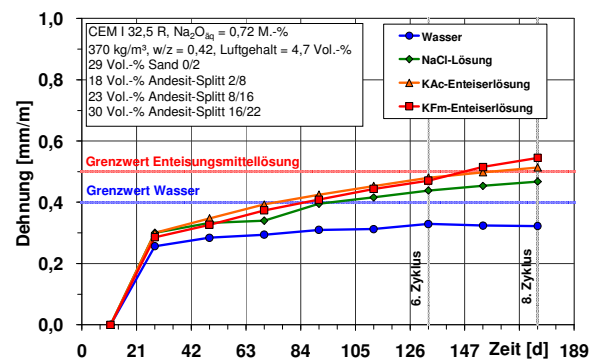
## 4 Einfluss von Alkaliacetaten und -formiaten auf die AKR

### 4.1 Hintergrund

Aus den Untersuchungen in Abschnitt 3 hat sich klar gezeigt, dass die untersuchten Enteisungsmittel eine AKR auslösen und stark beschleunigen können. In späteren Untersuchungen mit der FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung hat sich immer wieder bestätigt, dass die AKR-fördernde Wirkung in der Reihenfolge NaCl – Alkaliacetate – Alkaliformiate deutlich zunimmt (Bild 4.1, Bild 4.2). In einem nächsten Schritt sollte daher genauer untersucht werden, warum besonders die Enteisungsmittel auf Basis der Alkaliacetate und Alkaliformiate den Ablauf einer AKR so stark beschleunigen können und wie wirksam hierbei der Einsatz von NA-Zement ist. Um die dabei ablaufenden Mechanismen zu klären, wurden neben AKR-Performance-Prüfungen mittels FIB-Klimawechsellagerung Versuche an Modellporenlösungen und Zementsteinproben sowie begleitende thermodynamische Berechnungen durchgeführt.



**Bild 4.1:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechsellagerung für einen Beton mit einer stark alkalireaktiven Grauwacke unter Einwirkung verschiedener Enteisungsmittellösungen und Wasser



**Bild 4.2:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechsellagerung für einen Beton mit einem alkalireaktiven Andesit unter Einwirkung verschiedener Enteisungsmittellösungen und Wasser

## 4.2 Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

### 4.2.1 AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechsellagerung

Mit der FIB-Klimawechsellagerung (Abschnitt 2.2.6) wurde das AKR-Schädigungspotential von drei Betonzusammensetzungen für den Bau von Flugbetriebsflächen unter Einwirkung eines kommerziellen Bewegungsflächenenteisers auf der Basis von Kaliumacetat (KAc) geprüft. Für alle drei Betonzusammensetzungen wurde eine bekanntermaßen alkalireaktive Grauwacke (2/8, 8/16, 16/22) aus Westdeutschland und ein alkalienempfindlicher Sand (0/2) aus Mitteldeutschland in Kombination mit jeweils einem von drei CEM I-Zementen (Tabelle 4.1) mit unterschiedlichem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent (0,90, 0,68 und 0,54 M.-%) eingesetzt. Der Zementgehalt lag bei  $370 \text{ kg/m}^3$ , der w/z-Wert bei 0,42 und der Luftgehalt bei 4,6-4,7 Vol.-% (Tabelle 4.2).

Die Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen wurde im Vorfeld mit dem Mörtelschnelltest (Abschnitt 2.2.3) charakterisiert. Im Ergebnis erwiesen sich die Grauwacke-Splitt (Bild 4.3) als deutlich alkalireaktiv, der Sand 0/2 (Bild 4.4) hingegen als ausreichend alkalienempfindlich anhand der für Sande am Finger-Institut vorliegenden Erfahrungen.

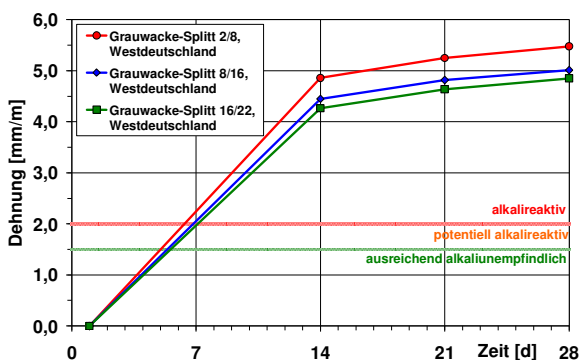
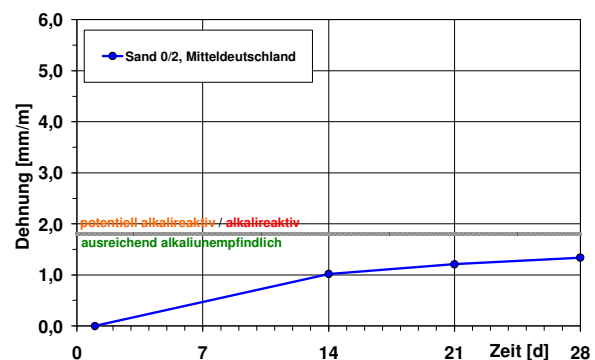
**Tabelle 4.1:** Kennwerte der verwendeten Zemente für die FIB-Klimawechselagerung

Kennwert	Einheit	Zement			
		CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 N	CEM I 42,5 N-NA	
Zementart	[-]	CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 N	CEM I 42,5 N-NA	
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,12	3,14	3,19	
spezifische Oberfläche	[cm <sup>2</sup> /g]	2.910	3.190	3.330	
Erstarrungsbeginn	[min]	255	200	260	
Wasseranspruch	[M.-%]	27,0	26,0	27,5	
Raumbeständigkeit	[mm]	0,5	1,5	0,5	
Druckfestigkeit	R <sub>D</sub> 2d	[N/mm <sup>2</sup> ]	24,9	26,7	26,0
	R <sub>D</sub> 28d	[N/mm <sup>2</sup> ]	48,6	55,9	55,6
Glühverlust (1.000 °C)	[M.-%]	2,5	2,1	1,3	
SiO <sub>2</sub>	[M.-%]	20,8	20,9	21,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M.-%]	5,0	4,9	3,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M.-%]	2,2	2,1	4,6	
CaO	[M.-%]	62,3	63,5	63,4	
MgO	[M.-%]	2,3	2,0	1,0	
K <sub>2</sub> O	[M.-%]	0,94	0,63	0,63	
Na <sub>2</sub> O	[M.-%]	0,28	0,27	0,13	
SO <sub>3</sub>	[M.-%]	2,8	2,8	2,9	
C <sub>3</sub> S*	[M.-%]	49,2	51,7	55,5	
C <sub>2</sub> S*	[M.-%]	22,6	21,0	19,8	
C <sub>3</sub> A*	[M.-%]	9,5	9,4	1,5	
C <sub>4</sub> AF*	[M.-%]	6,7	6,4	14,0	
Na <sub>2</sub> O-Äquivalent	[M.-%]	0,90	0,68	0,54	

\*nach BOGUE

**Tabelle 4.2:** Übersicht der drei Betonzusammensetzungen (w/z-Wert = 0,42, Luftgehalt = 4,6-4,7 Vol.-%)

Zement [kg/m <sup>3</sup> ]	FB 1	FB 2	FB 3
CEM I 32,5 R (Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,90 M.-%)	370	---	---
CEM I 42,5 N (st) (Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,68 M.-%)	---	370	---
CEM I 42,5 N-NA (Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,54 M.-%)	---	---	370
<b>Gesteinskörnung [Vol.-%]</b>			
Sand 0/2, Mitteldeutschland	31	31	31
Grauwacke 2/8, Westdeutschland	15	15	15
Grauwacke 8/16, Westdeutschland	18	18	18
Grauwacke 16/22, Westdeutschland	36	36	36
<b>Alkaligehalt [kg(Na<sub>2</sub>O<sub>äq</sub>)/m<sup>3</sup>]</b>	<b>3,33</b>	<b>2,52</b>	<b>2,00</b>

**Bild 4.3:** Dehnungsverläufe für die Grauwacke-Splittte aus Westdeutschland während der Mörtelschnelltests**Bild 4.4:** Dehnungsverlauf für den Sand aus Mitteldeutschland während des Mörtelschnelltests

Der kommerzielle Bewegungsflächenenteiser enthält nach Herstellerangaben ca. 50 M.-% des Wirkstoffs KAc und hat damit eine Konzentration von ca. 6,5 mol/l. Um an die Untersuchungen aus Abschnitt 3 anzuknüpfen, die Wirkung verschiedener Enteisungsmittelwirkstoffe direkt miteinander vergleichen zu können und mit der Praxis vergleichbare Auftragsmengen zu realisieren, wurde der Bewegungsflächenenteiser vor dem Auftrag auf die Betonprobekörper mit entionisiertem Wasser auf eine Konzentration von ca. 0,6 mol/l verdünnt. Dazu wurden 123 g des Bewegungsflächenenteisers, mit demzufolge ca. 61,5 g darin gelöstem KAc, mit entionisiertem Wasser zu 1,0 l ergänzt. Bei einer molaren Masse von 98,1 g/mol für KAc ergibt sich damit eine Konzentration von ca. 0,6 mol/l (Gl. 4.1):

$$n_{\text{CH}_3\text{COOK}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOK}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOK}}} = \frac{61,5 \text{ g/l}}{98,1 \text{ g/mol}} \approx 0,6 \text{ mol/l} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Eine chemische Analyse des Bewegungsflächenenteisers mittels ICP-OES ergab, dass neben Kalium auch noch geringe Mengen an Natrium, Magnesium, Phosphor und Schwefel enthalten sind. Bei dem kommerziellen Bewegungsflächenenteiser handelt es sich also nicht um eine chemisch reine KAc-Lösung, so dass die berechnete Konzentration der daraus hergestellten Prüflösung für die FIB-Klimawechsellagerung als Näherung zu verstehen ist.

Während der FIB-Klimawechsellagerung wurden von der verdünnten Enteisungsmittellösung 400 g je Zyklus und Probekörper aufgebracht, woraus sich eine Flächenbelastung der Probekörper (100×100×400 mm) mit dem Bewegungsflächenenteiser von 1.200 g/m<sup>2</sup> bzw. mit dem Wirkstoff KAc von ca. 600 g/m<sup>2</sup> ergibt (Tabelle 4.3). Mit den Betrachtungen aus Abschnitt 3.2.4 und 3.2.5 ergibt sich damit, dass in 2-3 Zyklen der FIB-Klimawechsellagerung in etwa so viel Enteisungsmittel (KAc) aufgebracht wird, wie im Mittel während einer durchschnittlichen Winterperiode auf Flugbetriebsflächen. Da die Anzahl der Einsatztage und der Aufträge pro Einsatztag in Abhängigkeit von Witterung und Flughafen je Wintersaison erheblich variieren kann, ist diese Betrachtung nur eine grobe Orientierung zur besseren Einordnung der Auftragsmenge des Bewegungsflächenenteisers während der FIB-Klimawechsellagerung im Vergleich zur Praxis.

**Tabelle 4.3:** Übersicht der aufgebrachten Enteisungsmittelmengen während der FIB-Klimawechsellagerung

Typ des Enteisungsmittels	[-]	kommerzieller Bewegungsflächenenteiser
Wirkstoffbasis	[-]	CH <sub>3</sub> COOK (KAc)
Konzentration (unverdünnt)	[mol/l]	6,5
Empfohlene Auftragsmenge Praxis	[g/m <sup>2</sup> ]	20-60
Konzentration Prüflösung (verdünnt)	[mol/l]	0,6
Auftragsmenge Prüflösung je Balken	[g/Zyklus]	400
Enteisungsmittelmenge je Balken	[g/Zyklus]	48
Wirkstoffmenge je Balken	[g/Zyklus]	24
Wirkstoffmenge	[g/m <sup>2</sup> ·Zyklus]	600
nach 6 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	3.600
nach 8 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	4.800
nach 12 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	7.200
nach 16 Zyklen	[g/m <sup>2</sup> ]	9.600

Vergleichend zu den Probekörpern unter Einwirkung der Enteisungsmittellösung, wurden mit der FIB-Klimawechselagerung parallel drei weitere Probekörper je Betonzusammensetzung unter Einwirkung von Wasser geprüft. Nach Abschluss der FIB-Klimawechselagerung (16. Zyklus) wurde für jede Betonzusammensetzung und für jede Prüflösung aus einem ausgewählten Probekörper ein Dünnschliff hergestellt und bemustert (Abschnitt 3.2.6). Flankierend dazu wurden ausgewählte Betonproben im Rasterelektronenmikroskop (ESEM/EDS) genauer untersucht (Abschnitt 4.2.8).

#### 4.2.2 Löseversuche

Es wurden Löseversuche mit chemisch reinem  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (Kaliumacetat, KAc),  $\text{HCOOK}$  (Kaliumformiat, KfM),  $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$  (Calciumacetat, CaAc) und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips) durchgeführt. Das dafür eingesetzte Wasser wurde zweifach destilliert und zusätzlich gekocht, um gelöstes  $\text{CO}_2$  zu entfernen.  $\text{CH}_3\text{COOK}$  und  $\text{HCOOK}$  wurden jeweils in unterschiedlichen Konzentrationen (0,05, 0,3, 1,5 und 2,5 mol/l) in gesättigte Lösungen (200 ml) von  $\text{Ca(OH)}_2$  gegeben, jeweils mit festem  $\text{Ca(OH)}_2$  im Überschuss (2,0 g). Die Versuche wurden in einer glove-box mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt, um eine mögliche Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{HCOO}^-$  durch den Kontakt mit Sauerstoff [244, 245], sowie eine mögliche Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  zu vermeiden. Zusätzlich wurde exemplarisch in einer gegenüber Gips gesättigten Lösung (200 ml) mit Gips im Überschuss (2,0 g),  $\text{CH}_3\text{COOK}$  in verschiedenen Konzentrationen (0,05, 0,3, 1,5, 2,5 mol/l) zugegeben. Für Vergleichszwecke wurde außerdem eine  $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$ -Lösung (2,5 mol/l) hergestellt.

Alle Ansätze wurden für ca. 24 Stunden luftdicht verschlossen in Kunststoffbehältern bei 20 °C in der glove-box gelagert. Im Anschluss wurden die Ansätze in der glove-box filtriert (0,45  $\mu\text{m}$ ) und ausgeschleust. Die Lösungen wurden mittels ICP-OES (Abschnitt 4.2.5) analysiert und deren pH-Werte mit einer alkalibeständigen Glaselektrode (Thermo Scientific, ORION ROSS 81-08) gemessen. Ausgewählte Bodensätze wurden mittels XRD (Abschnitt 4.2.6), FT-IR (Abschnitt 4.2.7) und ESEM/EDS (Abschnitt 4.2.8) untersucht. Begleitend dazu wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt (Abschnitt 4.2.9).

#### 4.2.3 Untersuchungen an Zementsteinproben

Aus zwei CEM I-Zementen (Tabelle 4.4) mit unterschiedlichem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent (0,82 und 0,44 M.-%) wurden Zementsteinproben mit einem w/z-Wert von 0,42 hergestellt. Nach einer 7-tägigen Vorlagerung bei 20 °C in luftdicht verschlossenen Kunststoffbehältern, wurden die erhärteten Proben ( $\varnothing$  30 mm, l = 30 mm) zyklisch, alle 14 Tage, in zwei kommerziellen, unverdünnten Bewegungsflächenenteisern auf Basis von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  bzw.  $\text{HCOOK}$  sowie in Wasser (Referenz) vakuumgetränkt. Die Vakuumtränkung wurde in einem Exsikkator in Form eines 5-maligen Wechsels zwischen Evakuierung und Belüftung durchgeführt, wobei das Vakuum (Grobvakuum) für ca. 15 min gehalten wurde.

Nach der Vakuumtränkung wurden die Proben wieder luftdicht verpackt und für weitere 14 Tage bei 40 °C gelagert. Alle 14 Tage wurde die Porenlösung aus Zementsteinproben ausgepresst (Abschnitt 4.2.4), mittels ICP-OES (Abschnitt 4.2.5) analysiert und der pH-Wert mit einer alkalibeständigen Glaselektrode (Thermo Scientific, ORION ROSS 81-08) gemessen. Der Zementstein selbst wurde mittels XRD (Abschnitt 4.2.6) und ESEM/EDS (Abschnitt 4.2.8) untersucht.



**Tabelle 4.4:** Kennwerte der verwendeten Zemente für die Löseversuche

Kennwert		Einheit	Zement	
Zementart		[-]	CEM I 42,5 N (sd)	CEM I 42,5 N-NA
Dichte		[g/cm <sup>3</sup> ]	3,15	3,14
spezifische Oberfläche		[cm <sup>2</sup> /g]	3.220	3.100
Erstarrungsbeginn		[min]	125	180
Wasseranspruch		[M.-%]	24,5	27,0
Raumbeständigkeit		[mm]	2,5	1,0
Druckfestigkeit	R <sub>D</sub> 2d	[N/mm <sup>2</sup> ]	23,1	24,2
	R <sub>D</sub> 28d	[N/mm <sup>2</sup> ]	54,3	59,7
Glühverlust (1.000 °C)		[M.-%]	2,0	1,5
SiO <sub>2</sub>		[M.-%]	20,5	20,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[M.-%]	5,7	6,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[M.-%]	2,6	2,9
CaO		[M.-%]	61,6	63,7
MgO		[M.-%]	3,2	1,1
K <sub>2</sub> O		[M.-%]	0,92	0,48
Na <sub>2</sub> O		[M.-%]	0,21	0,12
SO <sub>3</sub>		[M.-%]	2,9	3,2
C <sub>3</sub> S*		[M.-%]	39,0	52,1
C <sub>2</sub> S*		[M.-%]	29,4	18,1
C <sub>3</sub> A*		[M.-%]	10,7	11,0
C <sub>4</sub> AF*		[M.-%]	7,9	8,8
Na <sub>2</sub> O-Äquivalent		[M.-%]	0,82	0,44

\*nach BOGUE

#### 4.2.4 Auspressen der Porenlösung aus Zementsteinproben

In einem Pressgesenk aus hochfestem Stahl wurde unter einem Druck von bis zu 285 MPa die Porenlösung aus den Zementsteinproben (Ø 30 mm, l = 30 mm) ausgepresst [123, 217]. Die Auspressdauer wurde für die Gewinnung der erforderlichen Mindestmenge an Porenlösung von 2 ml in Abhängigkeit vom Alter der Proben variiert und lag zwischen 15-45 Minuten. Die ausgepressten Porenlösungen wurden filtriert (0,45 µm) und für die weitere Analyse in luftdicht verschließbare Kunststoffbehälter abgefüllt.

#### 4.2.5 Optische Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)

Die zu analysierenden Lösungen (2-20 ml) wurden noch in der glove-box (soweit zutreffend) abgefiltert (0,45 µm), luftdicht verschlossen in einem Kunststoffbehälter ausgeschleust und mit 1 %-iger Salpetersäure im Verhältnis 1:100 verdünnt. Anschließend wurden etwa 100 µl von den so vorbereiteten Lösungen im Argonplasma des Spektrometers (Perkin-Elmer, OPTIMA 3000) zerstäubt und die Konzentrationen der interessierenden Elemente (K, Na, Ca, Si, S, Al) bestimmt. Die geräte- und elementspezifischen Nachweisgrenzen liegen zwischen 0,02 (Ca) und 30 (S) µg/l [246].

#### 4.2.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Ausgewählte Bodensätze aus den Löseversuchen wurden noch in der glove-box (soweit zutreffend) mit einer Glasfritte (40 µm) von der Lösung getrennt, dann ausgeschleust, mit Isopropanol und Aceton gespült und für ca. 30 min bei 40 °C getrocknet. Für die Analyse noch zu grobe Proben, wie Zementsteinproben, wurden weiter per Hand mit Hammer und Meißel zerkleinert und in einem Mörser aus Sinterkorund auf eine Korngröße von ≤ 40 µm

aufgemahlen. Etwa 1 g des so vorbereiteten Pulvers wurde auf einem Probenhalter aus Polyethylen aufgebracht und im Diffraktometer (Siemens, D-5000) bei Cu-K $\alpha$  Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm im Bereich von 4-60° 2 $\theta$  bei einer Schrittweite von 0,05° 2 $\theta$  und einer Zähldauer von 2,5 s pro Schritt analysiert.

#### 4.2.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Ausgewählte Bodensätze aus den Löseversuchen wurden in der glove-box vorbereitet, indem sie mit einer Glasfritte (40  $\mu$ m) von der Lösung getrennt und kurz mit Isopropanol und Aceton gespült wurden. Die Rückstände wurden dann ausgeschleust, für 30 min bei 40 °C getrocknet und anschließend im Spektrometer (BioRad, FTS 175L) untersucht.

Lösungen wurden in der glove-box gefiltert (0,45  $\mu$ m) und anschließend luftdicht verschlossen in einem Kunststoffbehälter ausgeschleust. Sie wurden dann im Spektrometer appliziert und die Absorption wurde im Bereich von 400-4000 cm $^{-1}$  bestimmt. Zur besseren Auswertung wurde eine Wasserprobe aufgenommen und von den Spektren der Lösungen subtrahiert.

#### 4.2.8 Atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (ESEM/EDS)

Ein atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (Philips, XL 30 ESEM-FEG) mit einer Auflösung von 2 nm und EDS-Detektor (energiedispersives Röntgenspektrometer) wurde verwendet, um einzelne Phasen und deren chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Da die Proben dafür nicht beschichtet werden müssen, können sie in-situ und ohne Artefaktbildung untersucht werden. Bei der EDS-Analyse wird immer auch ein gewisser Anteil des umgebenden Bereichs der zu analysierenden Phase mit erfasst, so dass besonders bei nur geringen Mengen der zu analysierenden Phase von einer Mischanalyse auszugehen ist.

#### 4.2.9 Thermodynamische Modellierung

In den betrachteten Lösungen wurde im Rahmen der thermodynamischen Modellierung vor allem die Speciesverteilung (Abschnitt 2.3.3) unter Verwendung von PHREEQC [48] berechnet. Zur Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen in den Lösungen wurden die Aktivitäten mit Aktivitätskoeffizienten auf Grundlage der Ionendissoziationstheorie mit der DAVIES-Gleichung (Abschnitt 2.3.2) berechnet. Dazu wurden die Datenbank *wateq4f.dat* und die zusätzlichen Daten in Tabelle 4.5 verwendet.

**Tabelle 4.5:** Zusätzliche thermodynamische Daten für die Berechnung der Speciesverteilung bei 25 °C

Formel	Reaktion	log $K^*$	Quelle
Ca(OH) $_2$ (s)	Ca $^{2+}$ + 2OH $^-$	-5,19	[48]
CH $_3$ COOH (aq)	H $^+$ + CH $_3$ COO $^-$	-4,76	[212]
CH $_3$ COOK (aq)	K $^+$ + CH $_3$ COO $^-$	0,34	[212, 247]
CH $_3$ COONa (aq)	Na $^+$ + CH $_3$ COO $^-$	0,10	[212, 247]
CaCH $_3$ COO $^+$ (aq)	Ca $^{2+}$ + CH $_3$ COO $^-$	-0,85	[212, 247]
Ca(CH $_3$ COO) $_2$ (aq)	Ca $^{2+}$ + 2CH $_3$ COO $^-$	-1,25	[212, 247]
HCOOH (aq)	H $^+$ + HCOO $^-$	-3,75	[212]
HCOOK (aq)	K $^+$ + HCOO $^-$	-0,03	[212, 248]
HCOONa (aq)	Na $^+$ + HCOO $^-$	-0,05	[212, 248]
CaHCOO $^+$ (aq)	Ca $^{2+}$ + HCOO $^-$	-1,40	[212, 248]
Ca(HCOO) $_2$ (aq)	Ca $^{2+}$ + 2HCOO $^-$	-2,24	[212, 248]

\*berechnet mit  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  auf Grundlage der Daten aus den angegebenen Quellen (Abschnitt 2.3.4)

Da die Zuverlässigkeit der Ionendissoziationstheorie mit steigender Ionenstärke (bereits oberhalb von 0,5 mol/kg) sinkt, wäre der Einsatz des Ionenwechselwirkungsmodells nach PITZER zu bevorzugen. Jedoch waren nicht alle der dafür erforderlichen Parameter für die interessierenden Ionenwechselwirkungen in der zugänglichen Literatur verfügbar.

## 4.3 Ergebnisse

### 4.3.1 AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechselagerung

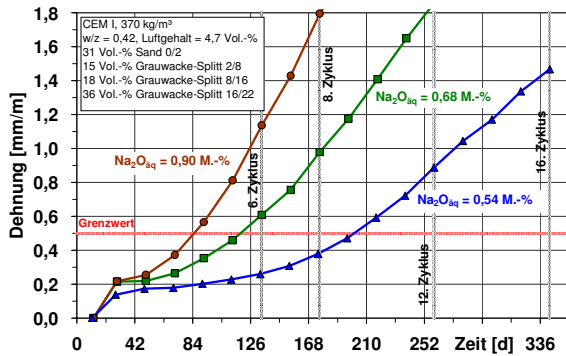
Für den Beton FB 1 mit dem alkalireichen CEM I-Zement ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,90 \text{ M.-%}$ ), zeigte sich unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung eine sehr schnell ansteigende Dehnung, die den Grenzwert von 0,5 mm/m bereits nach 4 Zyklen überschritt und bis zum Untersuchungsende weiter stark anstieg (Bild 4.5). Unter Einwirkung von Wasser überschritt die Dehnung den Grenzwert von 0,4 mm/m ebenfalls nach 4 Zyklen, wobei die Dehnung bis zum Untersuchungsende insgesamt deutlich langsamer anstieg (Bild 4.6).

Für den Beton FB 2 mit dem CEM I-Zement mit mittlerem Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,68 \text{ M.-%}$ ), zeigte sich unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung eine deutlich ansteigende Dehnung, die den Grenzwert von 0,5 mm/m nach 6 Zyklen überschritt (Bild 4.5). Unter Einwirkung von Wasser stieg die Dehnung nur sehr langsam an und überschritt den Grenzwert von 0,4 mm/m bis zum Untersuchungsende nicht (Bild 4.6).

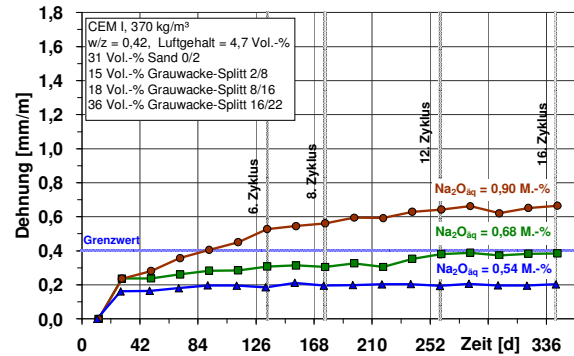
Für den Beton FB 3 mit dem CEM I-Zement mit NA-Charakter ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,54 \text{ M.-%}$ ), zeigte sich unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung ein anfänglich nur geringer Dehnungsanstieg, der aber im weiteren Verlauf immer weiter zunahm. Schließlich wurde der Grenzwert von 0,5 mm/m nach dem 10. Zyklus überschritten (Bild 4.5). Unter Einwirkung von Wasser zeigte sich bis zum Untersuchungsende kein Dehnungsanstieg und der Grenzwert von 0,4 mm/m wurde nicht überschritten (Bild 4.6).

Nach Ende der FIB-Klimawechselagerung (16. Zyklus) zeigten sich an allen Probekörpern, die unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung standen, augenscheinlich sichtbare Mikrorisse, nicht jedoch an den Probekörpern, die unter Einwirkung von Wasser standen. Die Auswertung der Dünnschliffe aus den Probekörpern unter Einwirkung von Wasser ergab nur für den Beton FB 1 mit dem alkalireichen CEM I-Zement Hinweise auf eine abgelaufene AKR. Für den Beton FB 2 und FB 3 zeigten sich unter Einwirkung von Wasser weder Hinweise auf eine AKR, noch auf andere Schädigungsmechanismen (Bild 4.7). Dagegen fanden sich in den Dünnschliffen aus den Probekörpern der Betone FB 1, FB 2 und FB 3, die unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung standen, eindeutige Hinweise auf eine AKR (Bild 4.8), wobei Häufigkeit und Intensität der AKR-Merkmale (Gel, Mikrorisse) mit der Höhe der für die Betone jeweils erreichten Dehnung in der FIB-Klimawechselagerung korrespondierten.

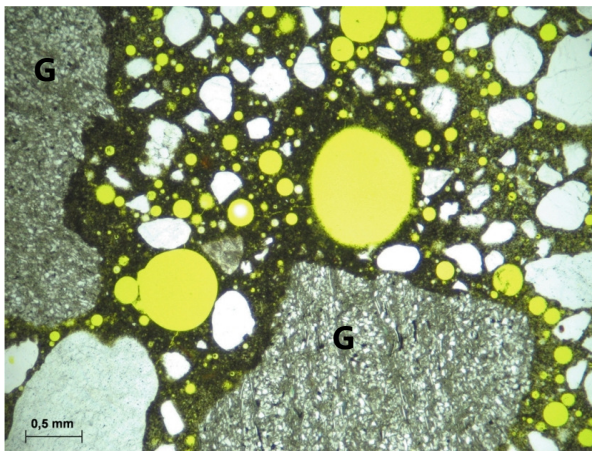
Die flankierende ESEM/EDS-Untersuchung zeigte, dass die Zusammensetzung der gebildeten AKR-Gele eindeutig durch die Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung beeinflusst wurde. AKR-Gele in den Probekörpern unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung (KAc) wiesen einen signifikant höheren K-Gehalt ( $\text{K}_2\text{O}$ : 8-25 M.-%) auf, als AKR-Gele ( $\text{K}_2\text{O}$ : 3-10 M.-%) in den nur mit Wasser beaufschlagten Probekörpern.



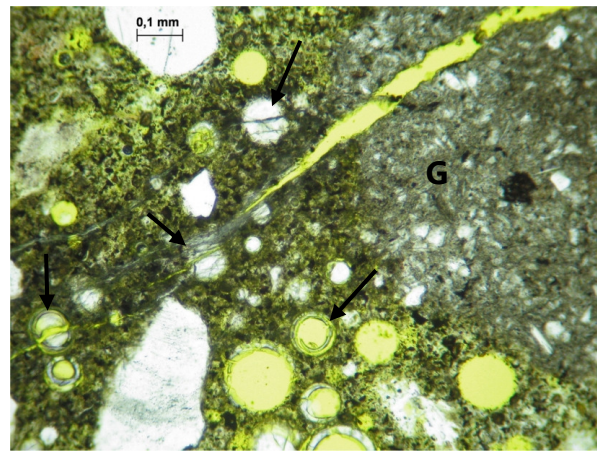
**Bild 4.5:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechsellagerung für die Betone FB 1, 2 und 3 unter Einwirkung der KAC-Bewegungsflächenenteislerlösung



**Bild 4.6:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechsellagerung für die Betone FB 1, 2 und 3 unter Einwirkung von Wasser



**Bild 4.7:** Beton FB 3 unter Einwirkung von Wasser (16. Zyklus), intakte Grauwackekörner (G) und Matrix ohne AKR-Merkmale, einfach Pol.



**Bild 4.8:** Beton FB 3 unter Einwirkung der KAC-Enteislerlösung (16. Zyklus), Mikroriss in Grauwackekorn (G) und Matrix sowie AKR-Gel (Pfeile) in angrenzenden Poren, einfach Pol.

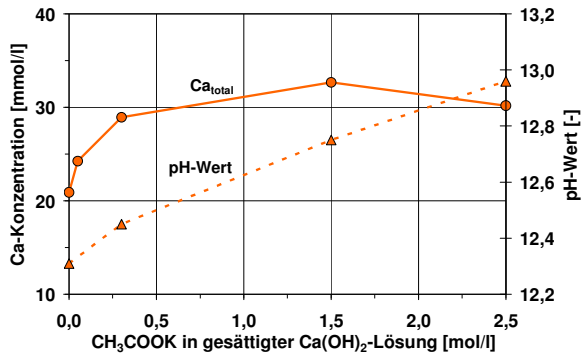
### 4.3.2 Löseversuche

Die chemische Analyse der hergestellten Lösungen ergab, dass der pH-Wert und die Ca-Konzentration in den gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  bzw.  $\text{HCOOK}$  deutlich anstieg (Bild 4.9, Bild 4.10). Der pH-Wert in der gesättigten  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung stieg nach Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  in den nur schwach basischen Bereich an, die Ca-Konzentration nahm dabei aber ebenfalls deutlich zu (Bild 4.11).

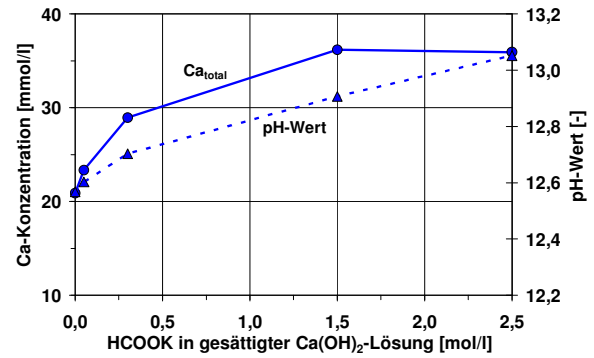
Die Ergebnisse der XRD-, FT-IR- und ESEM/EDS-Untersuchungen zeigten insgesamt keine Hinweise auf neu entstandene Reaktionsprodukte. Die FT-IR-Analyse einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (2,5 mol/l) zeigte praktisch das gleiche Spektrum wie die  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -Lösung (2,5 mol/l) allein und wie eine zum Vergleich hergestellte  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (Bild 4.12). Die XRD-Analysen ausgewählter Bodensätze zeigten neben Portlandit lediglich geringe Mengen an Calcit, die in gleicher Intensität aber schon im Ausgangsmaterial nachgewiesen wurden (Bild 4.13). Im ESEM zeigte sich ebenfalls nur Portlandit, teilweise mit Rückständen (EDS-Analyse) von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  bzw.  $\text{HCOOK}$  (Bild 4.14).

Die thermodynamische Modellierung ergab, dass der Anstieg des pH-Wertes in der gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung nach Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  bzw.  $\text{HCOOK}$  im deutlichen Zusammenhang mit der Bildung von Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexen steht (Bild 4.15, Bild 4.16). Bei niedrigen Konzentrationen dominiert noch der  $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ - bzw.  $\text{CaHCOO}^+$ -Komplex, mit

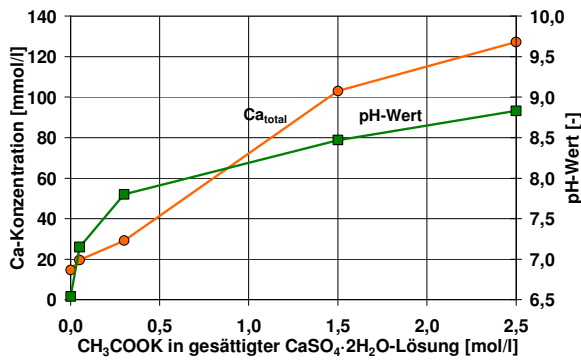
steigender  $\text{CH}_3\text{COOK}$ - bzw.  $\text{HCOOK}$ -Konzentration kommt es aber zunehmend zur Bildung des  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - bzw.  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ -Komplexes. Dabei nimmt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration bei gleichzeitig steigender Ca-Gesamtkonzentration und mit steigendem pH-Wert ab. Im Vergleich zur Gesamtkonzentration der  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ - bzw.  $\text{HCOO}^-$ -Ionen (in Bild 4.15 und Bild 4.16 nicht dargestellt), bildet nur ein geringer Anteil davon Ca-Komplexe. Es fällt außerdem auf, dass sich bei der Zugabe von  $\text{HCOOK}$  bei jeweils gleicher Konzentration ein deutlich höherer pH-Wert als bei der Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  einstellt.



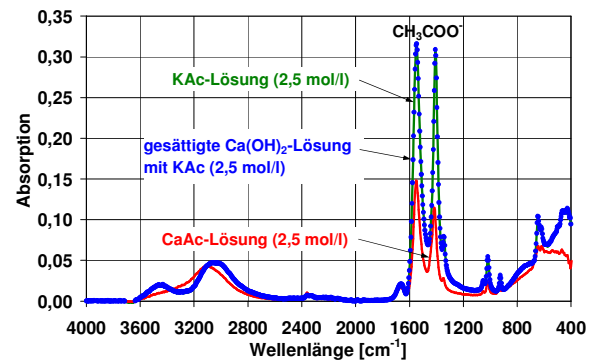
**Bild 4.9:** Ca-Konzentration und pH-Wert in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (KAc)



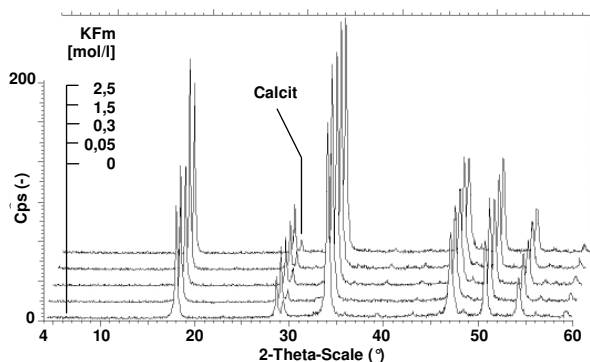
**Bild 4.10:** Ca-Konzentration und pH-Wert in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{HCOOK}$  (KFm)



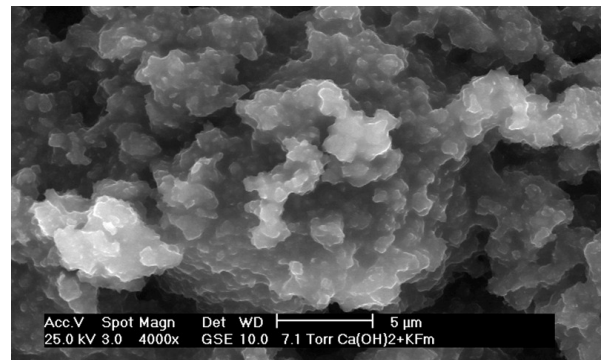
**Bild 4.11:** Ca-Konzentration und pH-Wert in gesättigter  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (KAc)



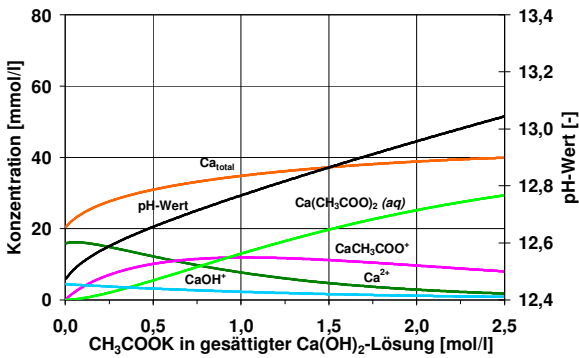
**Bild 4.12:** FT-IR-Spektren (abzüglich Wasser) einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (KAc) und von  $\text{CH}_3\text{COOK}$ - bzw.  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (CaAc)-Lösungen



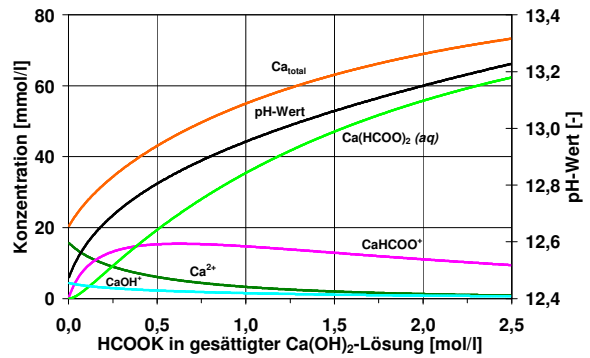
**Bild 4.13:** XRD-Diagramme der Rückstände in den gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen mit  $\text{HCOOK}$ -Zugabe zeigen Portlandit mit geringem Calcit-Anteil



**Bild 4.14:** Rückstand der gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit  $\text{HCOOK}$  (KFm, 2,5 mol/l) zeigt Portlandit mit geringem K-Anteil aus  $\text{HCOOK}$ -Rückständen (EDS)



**Bild 4.15:** Speciesverteilung (25 °C) in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (KAc)

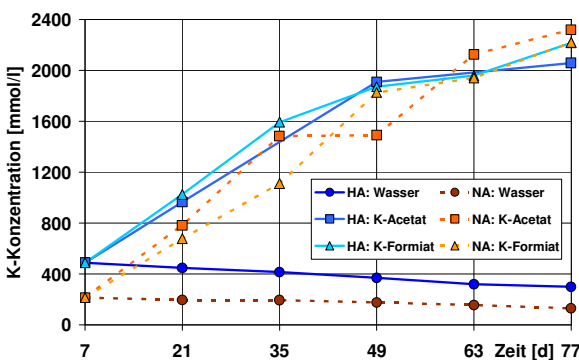


**Bild 4.16:** Speciesverteilung (25 °C) in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{HCOOK}$  (KFM)

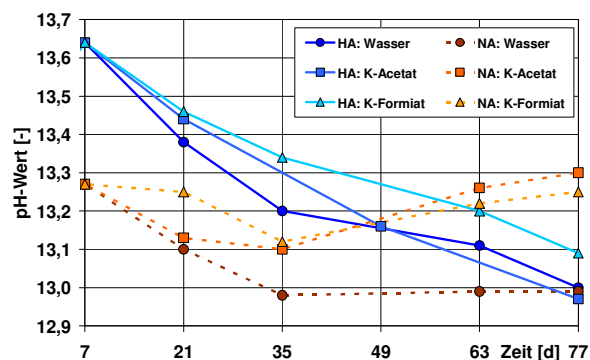
### 4.3.3 Untersuchungen an Zementsteinproben

Die Analyse der Porenlösungen aus den vakuumgetränkten Zementsteinproben zeigte einen deutlichen Anstieg der K-Konzentration für die in den Enteisungsmittellösungen gelagerten Proben (Bild 4.17). Für die in Wasser gelagerten Proben sank die K-Konzentration im Gegensatz dazu ab. Der pH-Wert sank in allen Proben vorerst deutlich ab, stieg aber später (> 35 d) für die in den Enteisungsmittellösungen gelagerten Zementsteinproben aus dem NA-Zement wieder deutlich an. Der pH-Wert und auch die Ca-Konzentration in den Porenlösungen der in den Enteisungsmittellösungen gelagerten Proben liegen dabei stets über den in Wasser gelagerten Proben (Bild 4.18). Zu späteren Zeitpunkten (> 35 d) steigt die Ca-Konzentration speziell für die in der KAc-Lösung gelagerten Zementsteinproben deutlich an (Bild 4.19). Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration steigt für alle in den Enteisungsmittellösungen gelagerten Proben an, besonders aber für die in der KFM-Lösung gelagerten Proben (Bild 4.20).

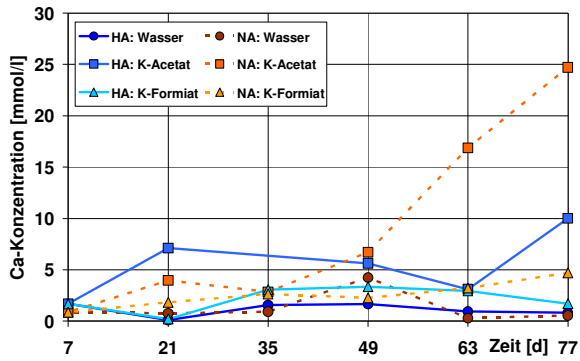
Die XRD-Analyse der vakuumgetränkten Zementsteinproben ergab als einzige Besonderheit, dass sich Ettringit in allen Zementsteinproben sowohl während der Lagerung in den Enteisungsmittellösungen als auch in Wasser zersetzte. Dabei zeigte sich eine allmähliche Bildung von Monosulfat, besonders in den Proben aus dem alkalireichen Zement (Bild 4.21, Bild 4.22). Hinweise auf andere Phasenneubildungen ergaben sich nicht.



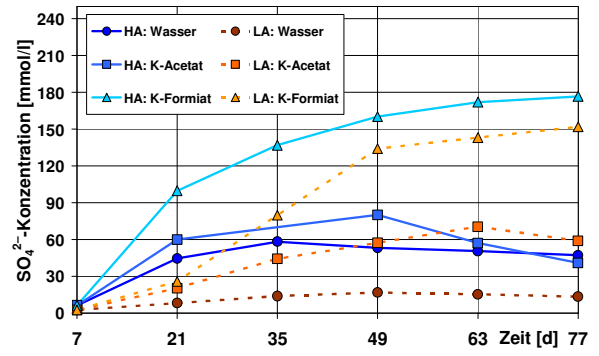
**Bild 4.17:** K-Konzentration in der Porenlösung der Zementsteinproben ( $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung (HA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81 \text{ M.-%}$ , NA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,44 \text{ M.-%}$ )



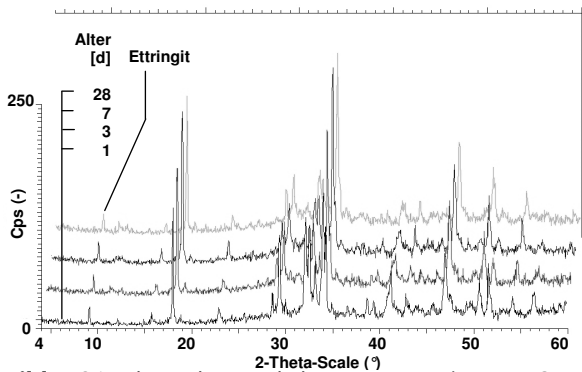
**Bild 4.18:** pH-Wert der Porenlösung der Zementsteinproben ( $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung (HA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81 \text{ M.-%}$ , NA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,44 \text{ M.-%}$ )



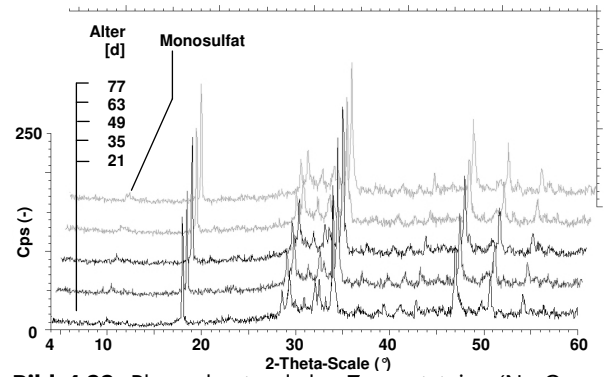
**Bild 4.19:** Ca-Konzentration in der Porenlösung der Zementsteinproben ( $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung (HA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81$  M.-%, NA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,44$  M.-%)



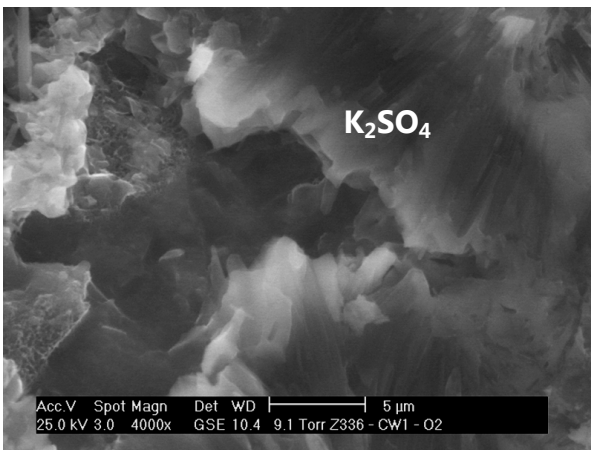
**Bild 4.20:**  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration in der Porenlösung der Zementsteinproben ( $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung (HA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81$  M.-%, NA:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,44$  M.-%)



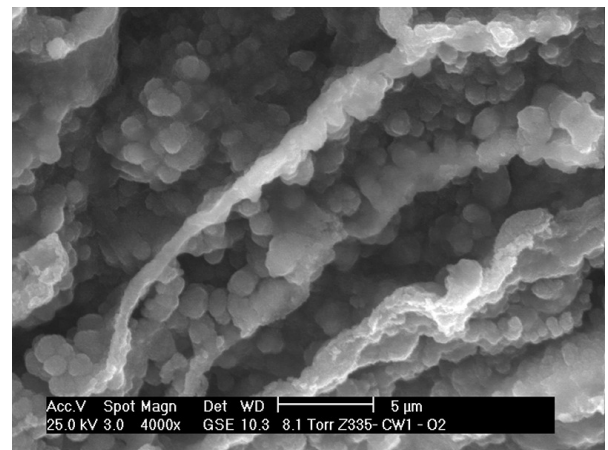
**Bild 4.21:** Phasenbestand des Zementsteins ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81$  M.-%,  $w/z = 0,42$ ) ohne Vakuumtränkung (Referenzlagerung 20 °C, > 95 % rel. F.) bis zum 28. Tag



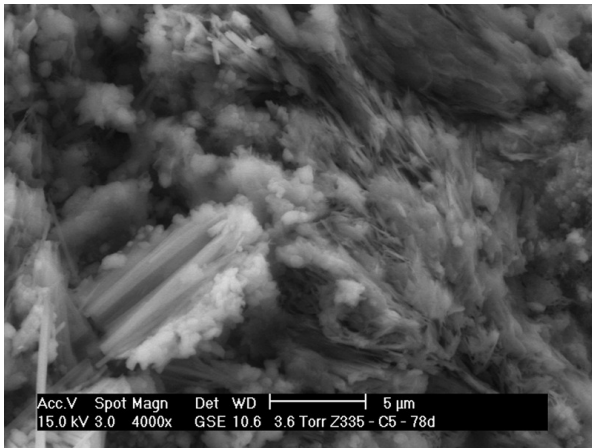
**Bild 4.22:** Phasenbestand des Zementsteins ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81$  M.-%,  $w/z = 0,42$ ) im Verlauf der Vakuumtränkung in der KfM-Lösung (ähnlich für KAc-Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$ )



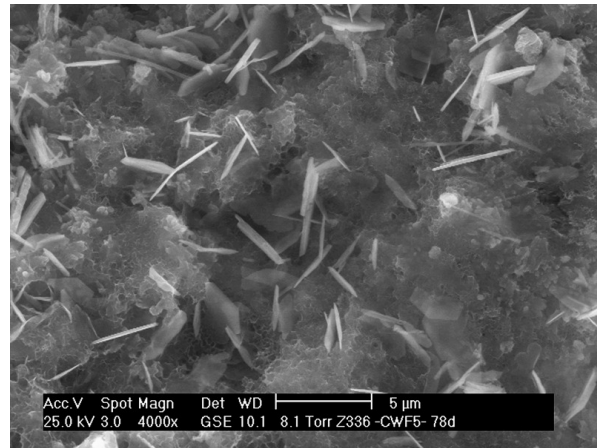
**Bild 4.23:** Zementstein ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,44$  M.-%,  $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung in der KAc-Lösung mit Kaliumsulfat



**Bild 4.24:** Zementstein ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81$  M.-%,  $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung in der KAc-Lösung mit Calciumphosphatphasen



**Bild 4.25:** Zementstein ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,81 \text{ M.-%}$ ,  $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung in der KFM-Lösung mit angelöstem/carbonatisiertem Ettringit



**Bild 4.26:** Zementstein ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,44 \text{ M.-%}$ ,  $w/z = 0,42$ ) nach Vakuumtränkung in der KFM-Lösung mit Monosulfat

Die ESEM/EDS-Untersuchungen ergaben als Besonderheit, dass sich in allen Zementsteinproben nach der Vakuumtränkung in den Enteisungsmittellösungen stellenweise Kaliumsulfat und Calciumphosphat gebildet haben (Bild 4.23, Bild 4.24). Vorhandene Ettringitkristalle erschienen häufig angelöst und stellenweise auch karbonatisiert (Bild 4.25). In den Zementsteinproben aus dem NA-Zement fand sich nach der Lagerung in den Enteisungsmittellösungen korrespondierend zur XRD-Analyse auch Monosulfat (Bild 4.26).

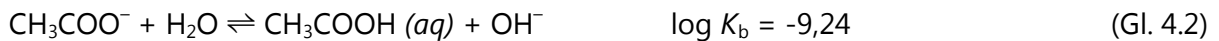
## 4.4 Diskussion

Die Ergebnisse der FIB-Klimawechselagerung (Abschnitt 4.3.1) zeigten, dass es unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung (KAc) in allen drei Betonzusammensetzungen mit den alkalireaktiven Grauwacke-Splitten und damit unabhängig vom Alkaligehalt des eingesetzten Zementes zu einer betonschädigenden AKR gekommen ist. Unterschiedlich war allein der Zeitpunkt, zu dem der Dehnungsgrenzwert überschritten wurde. Je höher der Alkaligehalt des eingesetzten Zementes war, desto schneller stieg auch die Dehnung an. Für die Betonzusammensetzung mit dem NA-Zement ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,54 \text{ M.-%}$ ) bzw. mit einem Alkaligehalt von ursprünglich  $2,00 \text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}})/\text{m}^3$ , zeigte sich anfänglich zwar nur ein geringer Dehnungsanstieg, im weiteren Verlauf beschleunigte sich die AKR aber deutlich und führte schließlich ebenfalls zu kritischen Dehnungen. Anhand des höheren K-Gehaltes der AKR-Gele in den Probekörpern unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiserlösung zeigte sich außerdem eindeutig, dass sich die  $\text{K}^+$ -Ionen aus der Bewegungsflächenenteiserlösung aktiv an der AKR-Gelbildung beteiligt haben müssen. Unter Einwirkung von Wasser zeigte sich nur für die Betonzusammensetzung mit dem alkalireichen Zement ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,90 \text{ M.-%}$ ) bzw. mit einem Alkaligehalt von  $3,33 \text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}})/\text{m}^3$  eine grenzwertüberschreitende Dehnung. Für die Betonzusammensetzung mit dem Zement mit dem mittleren Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} = 0,68 \text{ M.-%}$ ) sowie mit dem NA-Zement, d.h. bei einem Alkaligehalt im Beton von  $\leq 2,52 \text{ kg}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}})/\text{m}^3$ , kam es ohne äußere Alkalizufuhr mit den alkalireaktiven Grauwacke-Splitten nicht zum Ablauf einer betonschädigenden AKR.

Anhand der Löseversuche (Abschnitt 4.3.2) zeigte sich in Kombination mit den thermodynamischen Berechnungen, dass für die stark AKR-fördernde Wirkung der Alkaliacetate und Alkaliformiate nicht allein die Alkalien, sondern auch die organischen Anionen eine entscheidende Rolle spielen. Alkaliacetate und -formiate, besonders die jeweiligen K-Varianten, sind



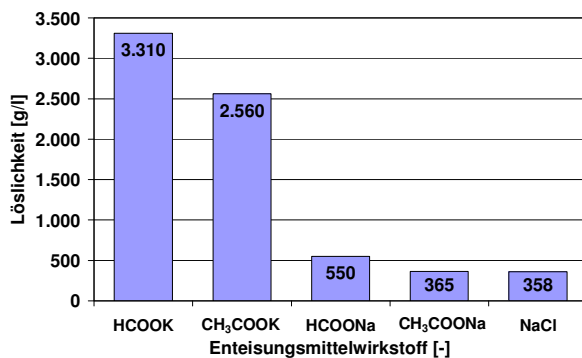
in Wasser sehr gut lösliche Salze (Bild 4.27) der Ethan-/Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bzw. der Methan-/Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ). In Wasser gelöst, verhalten sich die Acetat- (Gl. 4.2) und Formiat-Ionen (Gl. 4.3) nach der Säure-Base-Theorie von BRØNSTED-LOWRY als Basen, weshalb ein Teil von ihnen Protonen des Wassers absorbiert [74]. Je kleiner die Basekonstante ( $\text{p}K_b$ ) desto stärker die Base, d.h. umso größer das Bestreben Protonen aufzunehmen. Wässrige Lösungen der Alkaliacetate und -formiate sind daher grundsätzlich schwach alkalisch (Gl. 4.4). In Bezug auf eine AKR sind die damit erreichbaren pH-Werte (Bild 4.28) aber zu gering und kommen damit als Erklärung für die stark AKR-fördernde Wirkung der Alkaliacetate und Alkaliformiate nicht infrage. In kommerziellen Bewegungsflächenenteisern auf Basis von Kaliumacetat bzw. Kaliumformiat mit üblichen Konzentrationen im Bereich von 6-8 mol/l liegt der pH-Wert zwischen 9-11.



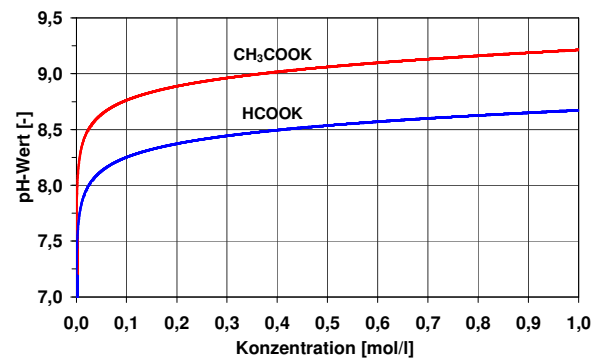
$$\text{pH} = 14,0 - 0,5 \cdot (\text{p}K_b - \log c) \quad (\text{Gl. 4.4})$$

mit:  $\text{p}K_b = -\log K_b = \text{Basekonstante} [-]$

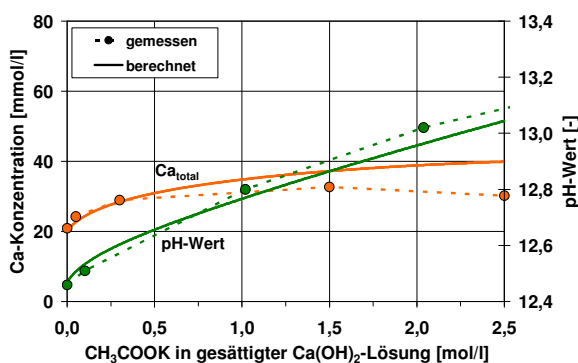
$c = \text{Konzentration der Acetat- bzw. Formiat-Ionen [mol/l]}$



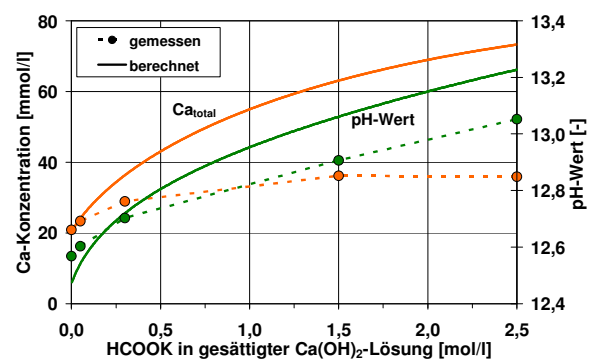
**Bild 4.27:** Löslichkeit verschiedener Enteisungsmittelwirkstoffe bei 20 °C in Wasser [74, 132, 221]



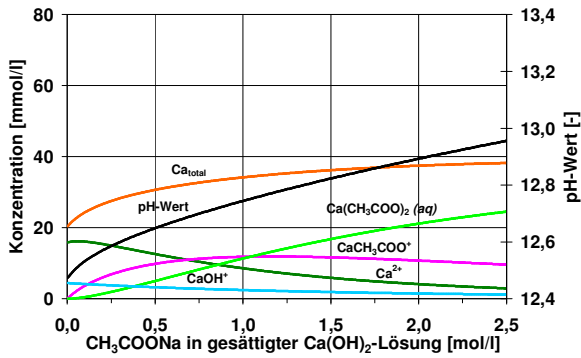
**Bild 4.28:** Berechnete pH-Werte wässriger KAc- bzw. KFM-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration



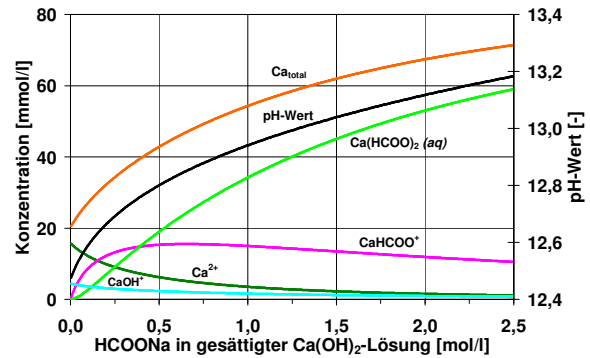
**Bild 4.29:** Berechnete und gemessene Werte für pH-Wert und Ca-Gesamtkonzentration in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (KAc)



**Bild 4.30:** Berechnete und gemessene Werte für pH-Wert und Ca-Gesamtkonzentration in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von HCOOK (KFM)



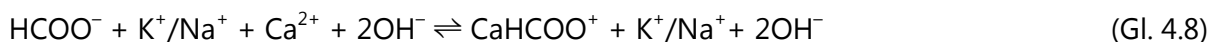
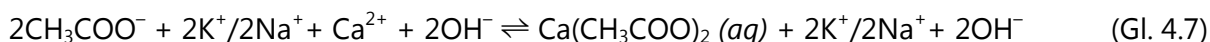
**Bild 4.31:** Speciesverteilung (25 °C) in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (NaAc)



**Bild 4.32:** Speciesverteilung (25 °C) in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{HCOONa}$  (NaFm)

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung für die gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. In beiden Fällen kommt es unter Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  zu einem Anstieg des pH-Wertes, der weit über den sich in einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung einstellenden pH-Wert von etwa 12,5 hinausgeht (Bild 4.29). Der tendenzielle Anstieg der Ca-Konzentration bestätigt sich ebenfalls rechnerisch, wobei der Unterschied zu den experimentellen Werten oberhalb einer  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -Konzentration von 1,5 mol/l zunehmend größer wird. Diese Abweichungen lassen sich hier auf die hohen Ionenstärken von über 1,0 mol/kg zurückführen, die damit bereits außerhalb des empfohlenen Anwendungsbereichs der Ionendissoziationstheorie liegen. Ein Anstieg von pH-Wert und Ca-Konzentration wurde in entsprechenden Untersuchungen mit  $\text{CH}_3\text{COOK}$  auch von DIAMOND et al. [128] und RANGARAJU et al. [129] festgestellt (Abschnitt 2.1.5). Im Fall von  $\text{HCOOK}$  ergeben sich auffallend größere Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten (Bild 4.30). Grundsätzlich bestätigt sich auch hier der Anstieg des pH-Wertes eindeutig, aber besonders für die Ca-Konzentration stimmen experimentelle und berechnete Werte bereits oberhalb einer  $\text{HCOOK}$ -Konzentration von 0,3 mol/l nicht mehr überein. Aufgrund der hier noch unter 0,5 mol/kg liegenden Ionenstärken kann davon ausgegangen werden, dass für diese Abweichungen nicht allein die Einschränkungen der Ionendissoziationstheorie, sondern vor allem die zugrunde gelegten thermodynamischen Daten verantwortlich sind. Ursachen auf experimenteller Seite können für die Unterschiede weitgehend ausgeschlossen werden, da sich die Ergebnisse in Wiederholungsversuchen bestätigten.

Anhand der berechneten Speciesverteilungen lässt sich der Anstieg des pH-Wertes und der Ca-Konzentration in den Lösungen grundsätzlich auf die Bildung von Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexen zurückführen. Dies gilt gleichermaßen auch für  $\text{CH}_3\text{COONa}$  bzw.  $\text{HCOONa}$ , wie die dazu angeschlossenen Berechnungen zeigen (Bild 4.31, Bild 4.32). In einer gegenüber  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gesättigten Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen dem ungelösten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und den gelösten  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen (Gl. 4.5). Durch die Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{Na}$  bzw.  $\text{HCOOK}/\text{Na}$  wird dieses Gleichgewicht gestört, da für die Bildung der Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexe ein Teil der in Lösung befindlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen verbraucht wird (Gl. 4.6-4.9). Zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes wird festes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nachgelöst, denn das in den Komplexen gebundene  $\text{Ca}^{2+}$  steht für die Löslichkeitsbilanz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nicht mehr zur Verfügung. Dadurch werden schließlich zusätzliche  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen freigesetzt und die Ca-Gesamtkonzentration und der pH-Wert in der Lösung steigen an. Da die Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aber andererseits mit steigendem pH-Wert abnimmt, können schließlich nicht genügend  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen freigesetzt werden, um festes, ebenfalls gut lösliches Ca-Acetat (374 g/l) bzw. Ca-Formiat (160 g/l) auszufällen. Aus diesem Grund konnten bei den Löseversuchen auch keine entsprechenden Phasen Neubildungen festgestellt werden [249].



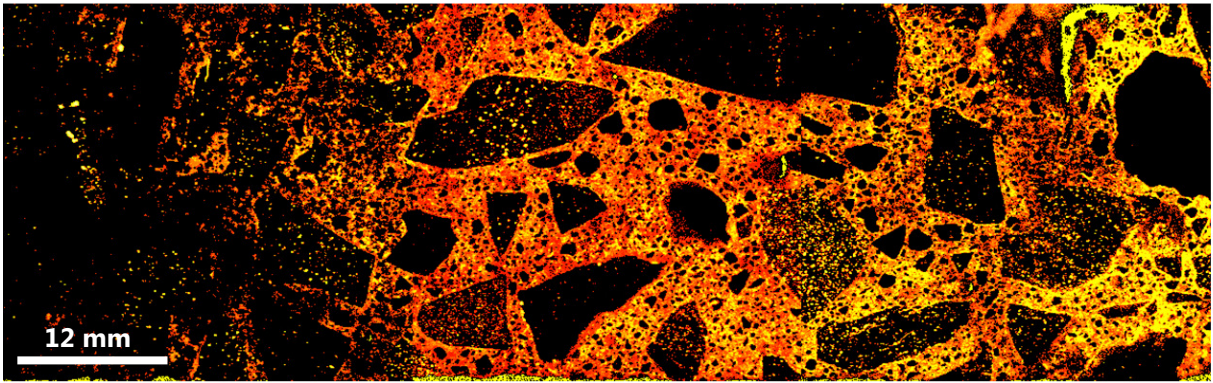
Ein direkter, experimenteller Nachweis der Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexe gelang allerdings nicht. Die FT-IR-Analyse ergab keine Hinweise auf Peak-Verschiebungen oder neue Banden, die mit den Ca-Komplexen in Verbindung gebracht werden könnten. Jedoch zeigt die thermodynamische Berechnung, dass im Vergleich zur Gesamtkonzentration an Acetat- bzw. Formiat-Ionen nur geringe Anteile davon in Form der Ca-Komplexe vorliegen, was eine Detektion erschweren dürfte. Zudem ist die FT-IR-Analyse zwar geeignet, um die organischen Komponenten zu identifizieren, sie liefert aber keine sicheren Hinweise darauf, zu welchen anorganischen Species sie in Beziehung stehen. Ein indirekter Nachweis für die Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexbildung ist die erhöhte Löslichkeit von Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in Wasser nach Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . In Wasser ist die Löslichkeit von Gips (2,0 g/l bei 20 °C) mit der von Portlandit (1,7 g/l bei 20 °C) vergleichbar. In der  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -Lösung (2,5 mol/l) stieg die Löslichkeit von Portlandit um das ca. 1,5-fache, die Löslichkeit von Gips aber um das ca. 9-fache an. Der Grund dafür ist ebenfalls die Bildung von Ca-Acetatkomplexen. Anders als bei Portlandit, wird im Fall von Gips aber eine deutlich höhere Ca-Konzentration erreicht, denn Gips setzt keine  $\text{OH}^-$ -Ionen, sondern  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen frei. Dadurch kann sich kein  $\text{Ca(OH)}_2$  bilden und die Ca-Konzentration in der Lösung kann deutlich höhere Werte erreichen. Der Anstieg des pH-Wertes in den schwach alkalischen Bereich wird im Fall von Gips ausschließlich infolge der Deprotonierung des Wassers durch die Wirkung der Acetat-Ionen als Protonenakzeptoren verursacht (Gl. 4.2).

DRUMMOND und PALMER schlussfolgerten aus geochemischen Betrachtungen heraus, dass Metallionen durch die Bildung von Acetatkomplexen mobilisiert werden können [250]. In Untersuchungen von FRANTZ ergaben sich mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie Hinweise auf die Existenz von Ca-Acetatkomplexen [251]. Dabei zeigte sich, dass die Konzentration des Komplexes  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (aq)$  mit Zugabe von  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  und mit steigender Temperatur zunahm, ein direkter Nachweis aber erst in über 1-molal konzentrierten Lösungen zu erwarten ist. Die Löslichkeit von  $\text{Ca(OH)}_2$  in Acetatlösungen bei hohen Drücken und Temperaturen wurde von SEEWALD et al. untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von  $\text{Ca(OH)}_2$  in Acetatlösungen ansteigt. Erst als die Bildung des Komplexes  $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$  in den dort durchgeführten Berechnungen berücksichtigt wurde, korrelierten experimentelle und berechnete Ergebnisse [252]. Auch TAYLOR vermutete grundsätzlich, dass organische Verbindungen in der Lage sind Beton anzugreifen, indem  $\text{Ca}^{2+}$  komplexiert und folglich  $\text{Ca(OH)}_2$  gelöst wird [44]. Dabei wird auch auf die Möglichkeit des Angriffs silicatischer und aluminatischer Phasen hingewiesen. In einer Untersuchung von DRAMÉ et al. wurden deutliche Auslaugungs- und Lösungsvorgänge an C-S-H-Phasen festgestellt, die in Ca-Mg-Acetatlösungen gelagert wurden [253]. Von Zersetzungs- und Umwandlungsprozessen an Zementsteinproben nach Lagerung in acetathaltigen Lösungen wird auch in anderen Studien berichtet [254, 255].

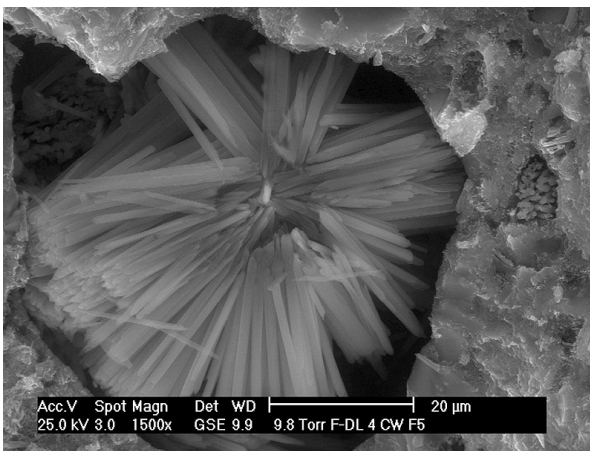
Insgesamt liefert damit die Bildung von Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexen eine grundlegende Erklärung für den festgestellten Anstieg des pH-Wertes und der Ca-Konzentration und damit für die stark AKR-fördernde Wirkung der Alkaliacetate und -formiate.

Die Zementsteinversuche (Abschnitt 4.3.3) ergaben anhand der K-Konzentration in den Porenlösungen, dass es unter Einwirkung von Wasser zu einer Auslaugung, unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiser (KAc bzw. Kfm) aber eindeutig zum Eindringen von  $K^+$ -Ionen gekommen ist. Der pH-Wert sank aber auch unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiser anfänglich ab und stieg erst später, gemeinsam mit der Ca-Konzentration, und nur für die Proben aus dem NA-Zement wieder an. Ein Problem bei der Vakuumtränkung ist die parallel ablaufende Auslaugung der Proben, besonders bei kleinen Proben mit entsprechend großer spezifischer Oberfläche, wie es hier der Fall war. Vor diesem Hintergrund ist davon auszugehen, dass zu Versuchsbeginn zementeigene Alkalien und  $OH^-$ -Ionen aus den Proben ausgelaugt wurden und dadurch der pH-Wert sank. Erst nachdem Acetat- bzw. Formiat-Ionen in ausreichender Menge in die Proben eingedrungen waren und mit dem Portlandit reagieren konnten, wurden zusätzliche  $OH^-$ -Ionen freigesetzt und der pH-Wert stieg wieder an. Unklar bleibt aber, warum in den Proben aus dem alkalireichen Zement ein Anstieg des pH-Wertes ausblieb. Im Vergleich zu den in Wasser vakuumgetränkten Proben sind pH-Wert und Ca-Konzentration für die in den Bewegungsflächenenteisern getränkten Proben aber durchweg höher. Der Anstieg der  $SO_4^{2-}$ -Konzentration in den Zementsteinproben unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteiser, besonders der auf HCOOK-Basis, deutet auf eine Mobilisierung von  $SO_4^{2-}$ -Ionen hin. Korrespondierend dazu wurde in späteren Untersuchungen an einer Betonprobe nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung einer Bewegungsflächenenteiserlösung auf HCOOK-Basis mittels mXRF-XSI-Untersuchungen eine Auslaugung von  $SO_4^{2-}$ -Ionen ( $SO_3$ ) in der oberflächennahen Randzone festgestellt (Bild 4.33). Analoge Feststellungen machten auch RANGARAJU et al. [129] im Ergebnis dazu durchgeführter Untersuchungen (Abschnitt 2.1.5).

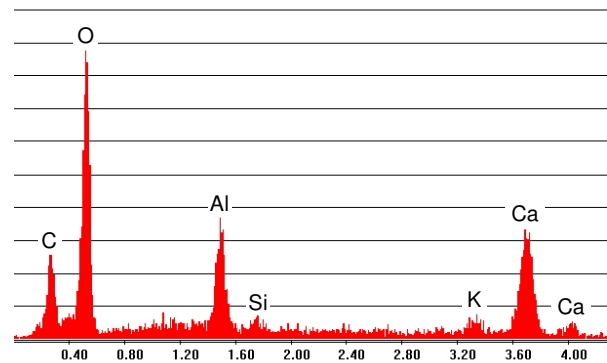
In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen von ESEM/EDS-Untersuchungen an Betonproben nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von Bewegungsflächenenteiserlösungen auf HCOOK-Basis immer wieder festgestellt, dass in der Betonrandzone ( $\leq 10$  mm) eine augenscheinlich dem Ettringit ähnliche, aber vollständig schwefelfreie Phase vorlag (Bild 4.34, Bild 4.35). Angeschlossene, orientierende Versuche dazu zeigten, dass sich synthetischer Ettringit bereits nach einer 14-tägigen Lagerung in einer HCOOK-Lösung (6,0 mol/l) bei 40 °C vollständig zersetzt und in eine oder auch mehrere neue Phasen umgewandelt hatte (Bild 4.36, Bild 4.37). Wie sich auch in den hier durchgeführten ESEM/EDS-Untersuchungen zeigte, wurde röntgendiffraktometrisch  $K_2SO_4$  nachgewiesen. Es zeigten sich aber auch viele bislang nicht zuordenbare Peaks. Besonders auffällig war dabei ein charakteristischer Peak bei  $13^\circ 2\theta$ , der bei vergleichbaren Versuchen immer wieder auffiel, sich aber keiner bekannten Phase zuordnen ließ. Es wird inzwischen davon ausgegangen, dass es sich dabei um die im ESEM vorgefundene ettringitähnliche Phase handelt. Unter Einwirkung von Bewegungsflächenenteiserlösungen auf  $CH_3COOK$ -Basis zeigte sich diese Phase hingegen nicht und Ettringit blieb stabil. Dennoch lässt sich daraus insgesamt ableiten, dass nicht nur Portlandit oder Gips bzw.  $Ca^{2+}$ -Ionen mit den Acetat- bzw. Formiat-Ionen Komplexe bilden, sondern dass dafür sehr wahrscheinlich auch andere Phasen wie Ettringit bzw. auch andere Metallionen infrage kommen. Die dazu aus der Literatur vorliegenden Angaben unterstützen diese Sichtweise [247, 248, 250-255].



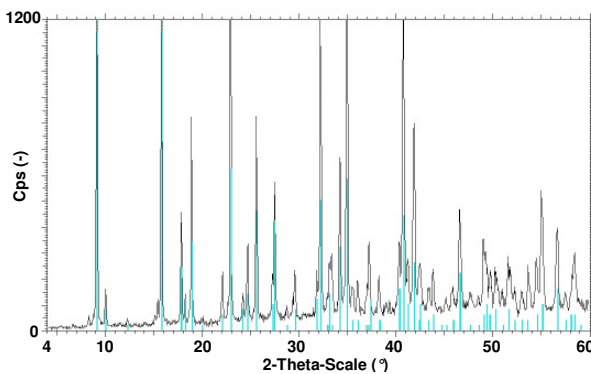
**Bild 4.33:** Verteilung (X-ray mapping) der  $\text{SO}_3$ -Konzentration (schwarz < 1 %, gelb > 3 %) über die gesamte Höhe (96 mm) eines Betonprobekörpers nach Abschluss (8. Zyklus) der FIB-Klimawechsellaagerung unter Einwirkung (Einwirkungsseite links) einer Bewegungsflächenenteisung auf Basis von HCOOK (KfM) [238]



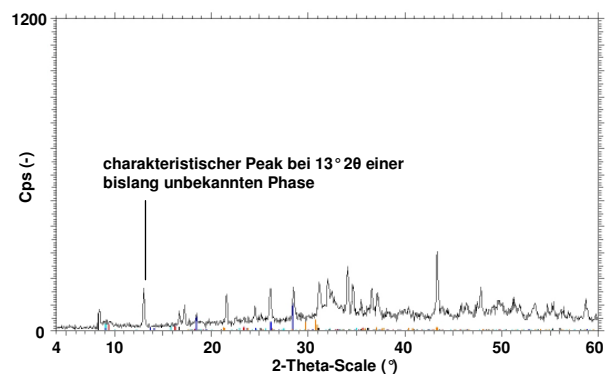
**Bild 4.34:** Pore mit ettringitähnlicher, sulfatfreier Phase im Oberflächenbereich (< 5 mm) einer Betonprobe nach der FIB-Klimawechsellaagerung (6. Zyklus) unter Einwirkung einer KfM-Bewegungsflächenenteisung



**Bild 4.35:** EDS-Spektrum der Phase in Bild 4.34



**Bild 4.36:** XRD-Spektrum von synthetischem Ettringit vor einem Löseversuch in KfM-Enteisungsmittellösung



**Bild 4.37:** XRD-Spektrum des Rückstands nach der Lagerung von synthetischen Ettringit (Bild 4.36) in einer KfM-Enteisungsmittellösung bei 40 °C für 14 Tage

Das in den Zementsteinproben außerdem nachgewiesene Calciumphosphat bildete sich sehr wahrscheinlich aus den phosphathaltigen Bestandteilen der Bewegungsflächenenteisung, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um zugesetzte Korrosionsinhibitoren handelt. Calciumphosphat besitzt nur eine sehr geringe Löslichkeit (0,02 g/l bei 20 °C) und wird daher beim Kontakt phosphathaltiger Bestandteile mit der Ca-haltigen Porenlösung des Betons bzw. Zementsteins entsprechend schnell ausfallen.

## 4.5 Zusammenfassung

Im Ergebnis der durchgeführten FIB-Klimawechsellagerung zeigte sich, dass der Einsatz eines NA-Zementes (CEM I) keine ausreichende Maßnahme ist, um eine AKR in Betonen mit alkali-reaktiven Gesteinskörnungen unter Einwirkung von Bewegungsflächenenteisern auf Basis der Alkaliacetate und -formiate zu vermeiden. Der Ablauf der AKR kann dadurch zwar verzögert, nicht aber dauerhaft verhindert werden. Kommt es jedoch nicht zu einer äußeren Alkalizufuhr, kann der Ablauf einer betonschädigenden AKR durch den Einsatz eines NA-Zementes bzw. durch einen ausreichend geringen Alkaligehalt des Betons auch bei Verwendung grundsätzlich alkalireaktiver Gesteinskörnungen verhindert werden.

Anhand der durchgeführten Löseversuche konnte in Kombination mit thermodynamischen Berechnungen erstmals eine Erklärung für die stark AKR-fördernde Wirkung der Alkaliacetate und -formiate gefunden werden [256, 257, 258, 259]. Neben der Zufuhr von Alkalien kommt es durch die Bildung stabiler Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexe zu einem Anstieg der Löslichkeit von Portlandit. Dadurch werden zusätzliche  $\text{OH}^-$ -Ionen freigesetzt und der pH-Wert in der Porenlösung steigt an. Folglich wird der Angriff auf alkalireaktive Gesteinskörnungen durch die mit zunehmendem pH-Wert ansteigende Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  beschleunigt und damit in Kombination mit den zugeführten Alkalien eine AKR begünstigt. Damit kann erklärt werden, warum mit NA-Zementen (CEM I) eine AKR nicht dauerhaft verhindert werden kann, sofern der Beton alkalireaktive Gesteinskörnungen enthält und Bewegungsflächenenteisern ausgesetzt ist. Auch mit NA-Zement hergestellter Beton enthält Portlandit, von dem unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteisern nach und nach zusätzliche  $\text{OH}^-$ -Ionen freigesetzt werden. Mit den gleichzeitig eingetragenen Alkalien kommt es früher oder später, d.h. mit Erreichen AKR-kritischer Konzentrationen, ebenfalls zum Ablauf einer AKR, wie es sich im Ergebnis der FIB-Klimawechsellagerung für die Betonzusammensetzung mit dem NA-Zement gezeigt hat. Darüber hinaus deutet sich aber auch an, dass von einer Komplexbildung mit den Acetat- und Formiationen nicht nur Portlandit, sondern auch andere Phasen wie Ettringit betroffen sein können. Inwieweit sich solche Reaktionen auf die Dauerhaftigkeit von Beton auswirken ist noch unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Aufgrund dieses, unter Einwirkung der Bewegungsflächenenteisern auf Basis der Alkaliacetate und -formiate speziell ablaufenden AKR-Mechanismus wird deutlich, dass für den Bau von Flugbetriebsflächen eine gesonderte Auswahl ausreichend alkaliunempfindlicher Gesteinskörnungen erforderlich ist. Damit sind Gesteinskörnungen, die sich bisher als ausreichend alkaliunempfindlich erwiesen haben, z.B. nach Alkali-Richtlinie für die Feuchtigkeitsklassen WO, WF, WA oder auch für den Bau von Fahrbahndecken (WS) nach ARS 12/2006, nicht zwangsläufig auch für den Bau von Flugbetriebsflächen geeignet. Für eine zuverlässige Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials praxisrelevanter bzw. projektspezifischer Betonzusammensetzungen ist die FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung besonders gut geeignet, da hier die speziellen, von den Bewegungsflächenenteisern ausgelösten Mechanismen in ihrer Wirkung auf die AKR berücksichtigt werden. Das bestätigen die inzwischen langjährigen am Finger-Institut vorliegenden Erfahrungen mit der FIB-Klimawechsellagerung im Rahmen der Prüfung von Betonzusammensetzungen für den Bau von Flugbetriebsflächen (Abschnitt 6.4).

## 5 Einfluss von Natriumchlorid auf die AKR

### 5.1 Hintergrund

In Abschnitt 4 konnte gezeigt werden, warum Enteisungsmittel auf Basis der Alkaliacetate und -formiate eine AKR in besonderem Maße beschleunigen können. Das weltweit am häufigsten eingesetzte Enteisungsmittel ist aber nach wie vor Natriumchlorid (NaCl) und in Abschnitt 3 zeigte sich deutlich, dass eine AKR auch unter Einwirkung von NaCl ausgelöst und beschleunigt werden kann. In der Vergangenheit wurden bereits viele Untersuchungen zum Einfluss von NaCl auf den Ablauf einer AKR durchgeführt, allerdings mit z.T. nicht in Einklang zu bringenden Ergebnissen zu Wirkung und Mechanismus (Abschnitt 2.1.5). Die hier zum Einfluss von NaCl auf die AKR durchgeführten Untersuchungen sollten an dem bereits vorliegenden Wissensstand zum Mechanismus einer AKR unter NaCl-Einfluss anknüpfen und diesen erweitern. Dazu wurden im Rahmen des DFG-Forschungsvorhabens STA 353/41-1 umfangreiche Löseversuche an Betoneinzelsystemen und Zementsteinproben sowie begleitende thermodynamische Berechnungen durchgeführt [260].

### 5.2 Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

#### 5.2.1 Löseversuche an Betoneinzelsystemen

Das System Beton wurde modellhaft in mehrere Einzelsysteme zerlegt, um den Einfluss von NaCl auf jedes einzelne System getrennt untersuchen zu können (Tabelle 5.1). Dafür wurden die Ansätze mit den Modellzementsteinsystemen (Portlandit, Ettringit, C-S-H-Phasen bzw. realer Zementstein) so hergestellt, dass 2,0 g Feststoff mit 40 ml destilliertem Wasser gemischt wurden und der Feststoff damit jeweils im Überschuss vorlag. Für die Ansätze mit den Modellgesteinskörnungen (amorphes SiO<sub>2</sub>, gestresster Quarz) wurden ebenfalls 2,0 g des Feststoffs mit 40 ml einer 0,85 molaren KOH-Lösung (pH-Wert = 13,9) gemischt. Für jeden Untersuchungstermin und jede NaCl-Konzentration (0, 0,05, 0,3, 1,5 und 2,5 mol/l) wurde ein separater Ansatz hergestellt. Um den Einfluss von Ca(OH)<sub>2</sub> auf mögliche Reaktionen beurteilen zu können, wurden alle Ansätze außer für die Systeme „CH“, „C-S-H“, „CEM I<sub>high</sub>“ und „CEM I<sub>low</sub>“ jeweils mit (1,0 g) und ohne Ca(OH)<sub>2</sub> hergestellt.

**Tabelle 5.1:** Übersicht der untersuchten Betoneinzelsysteme

System	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ettringit	C-S-H	SiO <sub>2</sub> (am.)	Quarz*	dest. H <sub>2</sub> O	KOH-Lösung (0,85 mol/l)	NaCl** (0-2,5 mol/l)
<i>Einzelsysteme „Zementstein“</i>								
CH	x	---	---	---	---	x	---	x
Ettringit+CH	x	x	---	---	---	x	---	x
Ettringit	---	x	---	---	---	x	---	x
C-S-H	x	---	x	---	---	x	---	x
<i>Gesamtsysteme „Zementstein“ (w/z = 0,50)</i>								
CEM I <sub>high</sub>	realer Zementstein***			---	---	x	---	x
CEM I <sub>low</sub>	realer Zementstein***			---	---	x	---	x
<i>Einzelsysteme „Gesteinskörnung“</i>								
Silica+CH	x	---	---	x	---	---	x	x
Silica	---	---	---	x	---	---	x	x
Quarz+CH	x	---	---	---	x	---	x	x
Quarz	---	---	---	---	x	---	x	x

\*überwiegend gestresster Quarz \*\*jeweils 0, 0,05, 0,3, 1,5 und 2,5 mol/l \*\*\*siehe Tabelle 5.2

**Tabelle 5.2:** Kennwerte der verwendeten Zemente für die Löseversuche

Kenngröße	Einheit	Zement	
		CEM I <sub>high</sub>	CEM I <sub>low</sub>
Kurzzeichen	[-]	CEM I 42,5 N (sd)	CEM I 42,5 N-NA
Zementart	[-]	CEM I 42,5 N (sd)	CEM I 42,5 N-NA
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,12	3,19
spezifische Oberfläche	[cm <sup>2</sup> /g]	3.350	3.330
Erstarrungsbeginn	[min]	115	260
Wasseranspruch	[M.-%]	27,5	27,5
Raumbeständigkeit	[mm]	2,75	0,50
Druckfestigkeit	R <sub>D</sub> 2d	[N/mm <sup>2</sup> ]	22,6
	R <sub>D</sub> 28d	[N/mm <sup>2</sup> ]	56,0
Glühverlust (1.000 °C)	[M.-%]	2,3	1,3
SiO <sub>2</sub>	[M.-%]	20,2	21,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M.-%]	4,5	3,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M.-%]	2,5	4,6
CaO	[M.-%]	64,2	63,4
MgO	[M.-%]	1,2	1,0
K <sub>2</sub> O	[M.-%]	0,92	0,63
Na <sub>2</sub> O	[M.-%]	0,15	0,13
SO <sub>3</sub>	[M.-%]	3,0	2,9
C <sub>3</sub> S*	[M.-%]	63,8	55,5
C <sub>2</sub> S*	[M.-%]	9,8	19,8
C <sub>3</sub> A*	[M.-%]	7,7	1,5
C <sub>4</sub> AF*	[M.-%]	7,6	14,0
Na <sub>2</sub> O-Äquivalent	[M.-%]	0,76	0,54

\*nach BOGUE

Bei der Durchführung der Löseversuche wurde soweit wie möglich in einer glove-box unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um Effekte infolge einer Carbonatisierung auszuschließen. Alle Ansätze wurden in luftdicht verschließbare Kunststoffbehälter gefüllt, aus der glove-box ausgeschleust und im Anschluss für bis zu 3 Monate bei 45 °C über Wasser (> 95 % rel. Feuchte) gelagert und 5-mal pro Woche per Hand aufgeschüttelt.

Die Ausgangsstoffe Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH und NaCl wurden jeweils in chemisch reiner Form eingesetzt. Das Wasser wurde zweifach destilliert und gekocht um darin gelöstes CO<sub>2</sub> zu entfernen. Ettringit wurde in Form eines synthetisch hergestellten, industriellen Produktes eingesetzt. Die XRD-Analyse ergab, dass in dem Ettringitpulver in geringer Menge die Hydrogranatphase C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (Katoit) als Nebenbestandteil enthalten ist, weshalb für das zu verwendende Probenmaterial 2-mal eine 3-tägige Wasserlagerung mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10 mit anschließender Spülung und Trocknung bei 40 °C durchgeführt wurde. Die danach durchgeführte XRD-Analyse des so vorbereiteten Ettringits zeigte, dass Katoit vollständig aus der Probe entfernt werden konnte und als Verunreinigung lediglich noch geringe Mengen an Calcit enthalten waren.

Die C-S-H-Phasen wurden durch Hydratation von am Finger-Institut labortechnisch aus chemisch reinem CaCO<sub>3</sub> und amorphem SiO<sub>2</sub> gebranntem C<sub>3</sub>S hergestellt. Das C<sub>3</sub>S-Pulver wurde mit destilliertem Wasser (w/b = 0,50) angemischt und zur Hydratation für 28 Tage auf einer Glasplatte vor Verdunstung geschützt in der glove-box vorgelagert. Die hydratisierten Proben wurden anschließend in der glove-box per Hand auf eine Korngröße von ca. 5 mm zerkleinert und in dieser Form für die Löseversuche verwendet. Die XRD-Analyse der C-S-H-Phasen im Alter von 28 Tagen zeigte Portlandit und unhydratisiertes C<sub>3</sub>S. Die C-S-H-Phasen selbst sind röntgenamorph und daher mittels XRD-Analyse nicht direkt nachweisbar.



Die Zementsteinproben wurden aus zwei Zementen (Tabelle 5.2) mit unterschiedlichem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent (0,76 und 0,54 M.-%) hergestellt. Mit den beiden Zementen und destilliertem Wasser wurde dazu Zementleim ( $w/z = 0,50$ ) angemischt, auf eine Glasplatte aufgebracht und für 28 Tage vor Verdunstung geschützt bei 20 °C in der glove-box vorgelagert. Die erhärteten Zementsteinproben wurden am 28. Tag per Hand auf eine Korngröße von ca. 5 mm gebracht und so für die Löseversuche verwendet. Die XRD-Analyse an den 28 Tage alten Zementsteinproben ergab einen typischen Phasenbestand mit Portlandit, Ettringit und unhydratisiertem  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  ohne signifikante Unterschiede zwischen beiden Zementen.

Als amorphes  $\text{SiO}_2$  kam ein industriell hergestelltes Kieselgel-Granulat mit hoher Reinheit ( $\text{SiO}_2 \geq 93$  M.-%) und einer Korngröße von 2,5-5,0 mm zum Einsatz. Der gestresste Quarz stammte aus einem bekannten, alkalireaktiven Kies 2/8. Dabei wurden einzelne Quarzkörner, die augenscheinlich aus gestresstem Quarz bestanden, aus dem Kies herausgelesen und mit einem Backenbrecher auf eine Korngröße von 2,5-5,0 mm zerkleinert. Eine angeschlossene XRD-Analyse ergab, dass in den herausgelesenen Körnern neben Quarz geringe Mengen an Muskovit, Orthoklas und Calcit enthalten waren.

In Abhängigkeit von der Art des Einzelsystems, wurden die luftdicht verschlossenen Kunststoffbehälter nach einer Lagerungsdauer von 28, 56 bzw. 84 Tagen bei 45 °C wieder in die glove-box eingeschleust, um Lösung und Bodensatz für die Folgeuntersuchungen zu entnehmen. Die Lösungen wurden mittels ICP-OES (Abschnitt 4.2.5) analysiert, der pH-Wert wurde mit einer alkaliresistenten Glaselektrode gemessen und die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration wurde mittels IC (Abschnitt 5.2.2) bestimmt. Die Bodensätze wurden mittels XRD (Abschnitt 4.2.6), ESEM/EDS (Abschnitt 4.2.8) sowie NanoSEM/EDS (Abschnitt 5.2.3) untersucht. Begleitend dazu wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt (Abschnitt 5.2.4).

### 5.2.2 Ionenchromatographie (IC)

Für die Bestimmung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration in den Lösungen kam die Ionenchromatographie (Dionex, AS50) zum Einsatz, da dies mit der ICP-OES nicht ohne Weiteres möglich ist. Dazu wurde ein Teil der bereits für die ICP-OES vorbereiteten Lösungen verwendet. Bei hohen  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen ( $> 1,5$  mol/l) muss aber aufgrund der starken erforderlichen Verdünnung der Lösungen bereits mit größeren Ungenauigkeiten gerechnet werden.

### 5.2.3 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (NanoSEM/EDS)

Unterstützend zur Untersuchung mittels ESEM/EDS kam ein ultrahochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (Fei, NOVA<sup>TM</sup> NanoSEM 230) mit EDS-Detektor zum Einsatz. Im Vergleich zum ESEM sind detailliertere Abbildungen von Mikrostrukturen unter geringer Anregungsspannung im Hoch- und Niedrigvakuum möglich.

### 5.2.4 Thermodynamische Modellierung

Für die betrachteten Lösungen wurden im Rahmen der thermodynamischen Modellierung vor allem Sättigungsindizes (Abschnitt 2.3.4) interessierender Phasen unter Verwendung von PHREEQC [48] berechnet. Zur Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen in den Lösungen wurden Aktivitäten mit Aktivitätskoeffizienten auf Grundlage des Ionenwechselwirkungsmodells nach PITZER (Abschnitt 2.3.2) berechnet. Dazu wurden die Datenbank *pitzer.dat* und die zusätzlichen Daten in Tabelle 5.3-Tabelle 5.7 verwendet.

**Tabelle 5.3:** Zusätzliche thermodynamische Daten für die Berechnung von Sättigungsindizes bei 25 °C

Formel	Reaktion	log $K^*$	Quelle
$\text{Al(OH)}_4^-$	$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	22,7	[48]**
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - \text{H}^+$	9,83	[48]**
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 2\text{H}^+$	23,0	[48]**
$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$	$2\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + \text{OH}^- - 2\text{H}_2\text{O}$	8,5	[261]
$\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$	$2\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 2\text{OH}^- - 3\text{H}_2\text{O}$	19,4	[261]
$\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$	$3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 3\text{OH}^- - 6\text{H}_2\text{O}$	29,3	[261]
$\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$	$3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 3\text{OH}^- - 5\text{H}_2\text{O}$	29,4	[261]
$\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_6^{4-}$	$4\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 4\text{OH}^- - 7\text{H}_2\text{O}$	39,1	[261]
$\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$	$4\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 4\text{OH}^- - 8\text{H}_2\text{O}$	39,1	[261]
$\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$	$4\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 2\text{OH}^- - 6\text{H}_2\text{O}$	15,6	[261]
$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$	$6\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 6\text{OH}^- - 15\text{H}_2\text{O}$	61,8	[261]
$\text{CaCl}_2 (s)$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	11,79	[48]***
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (s)$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	7,85	[262]
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (s)$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	7,95	[262]
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (s)$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	5,36	[262]
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (s)$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	3,94	[262]
$\text{CaCl(OH)} (s)$ (Calciumoxychlorid „1“)	$\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	-0,67	[262]
$\text{CaCl(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O} (s)$ (Calciumoxychlorid „2“)	$\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-2,51	[262]
$\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (s)$ (Calciumoxychlorid „3“)	$2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-1,47	[263]
$\text{Ca}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O} (s)$ (Calciumoxychlorid „4“)	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{OH}^- + 13\text{H}_2\text{O}$	-15,29	[263]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} (s)$ (Katoit)	$3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 4\text{OH}^-$	-19,95	[56]
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} (s)$ (Ettringit)	$6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$	-44,91	[264]
$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} (s)$ (Monosulfat)	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-29,43	[265]
$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{Cl})_2(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} (s)$ (FRIEDEL'sches Salz)	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 2\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-28,2	[266]
$\text{Ca}_{0,8}\text{SiO}_{2,8} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O} (s)$	$0,8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 1,6\text{H}^+ - 0,9\text{H}_2\text{O}$	11,06	[267]
$\text{Ca}_{1,1}\text{SiO}_{3,1} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O} (s)$	$1,1\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 2,2\text{H}^+ - 0,3\text{H}_2\text{O}$	17,21	[267]
$\text{Ca}_{1,4}\text{SiO}_{3,4} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O} (s)$	$1,4\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 0,3\text{H}_2\text{O} - 2,8\text{H}^+$	23,74	[267]
$\text{Ca}_{1,8}\text{SiO}_{3,8} \cdot 1,3\text{H}_2\text{O} (s)$	$1,8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 1,1\text{H}_2\text{O} - 1,6\text{H}^+$	9,74	[267]
$\text{SiO}_2 (s)$ (Quarz)	$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 2\text{H}_2\text{O}$	-3,98	[48]**
$\text{SiO}_2 (s)$ (amorph)	$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 2\text{H}_2\text{O}$	-2,71	[48]**

\*direkt oder über  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  aus der angegebenen Quelle (Abschnitt 2.3.4) \*\*wateq4f.dat \*\*\*lnl.dat

**Tabelle 5.4:** Zusätzliche binäre PITZER-Parameter (Kation-Anion)

Kation	Anion	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^\phi$	Quelle
H <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2106	0,5320	0	0	[56]
Na <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0454	0,3980	0	0	[56]
K <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,0003	0,1735	0	0	[56]
Ca <sup>2+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2145	2,5300	0	0	[56]
Mg <sup>2+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,4746	1,7290	0	0	[56]
H <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2106	0,5320	0	0	[56]
Na <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0454	0,3980	0	0	[56]
K <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,0003	0,1735	0	0	[56]
Ca <sup>2+</sup>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2145	2,5300	0	0	[56]
Mg <sup>2+</sup>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,4746	1,7290	0	0	[56]
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0217	0	0	0,0411	[56]
Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0196	1,1130	0	0,0050	[56]
K <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0499	0,7793	0	0	[56]
Ca <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,2000	3,1973	-54,24	0	[56]
Mg <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,2210	3,3430	-37,23	0,0250	[56]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,13	1,5	0	0	[261]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0,49	4,0	0	0	[261]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>3-</sup>	0,52	4,0	0	0	[261]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	1,2	11,0	0	0	[261]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	0,1	1,5	0	0	[261]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1,2	11,0	0	0	[261]
Na <sup>+</sup>	Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> <sup>6-</sup>	4,4	30,0	0	0	[261]

**Tabelle 5.5:** Zusätzliche ternäre PITZER-Parameter (Kation-Kation-Anion)

Kation	Kation	$\Psi$			Quelle
		Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	0	0	0	[56]
H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	-0,0178	-0,1780	0	[56]
Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	-0,0129	-0,0129	0	[56]
Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	0	0	-0,0100	[56]
Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	0	0	-0,0550	[56]
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	0	0	-0,0150	[56]
K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	-0,0265	-0,0265	0,1970	[56]
K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	0	0	-0,0840	[56]
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	0	0	0,0240	[56]

**Tabelle 5.6:** Zusätzliche ternäre PITZER-Parameter (Anion-Anion bzw. Anion-Anion-Kation)

Anion	Anion	$\Theta$	$\Psi$					Quelle
			H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	-0,006	0,0130	-0,0060	0	0	0	[56]
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	0	-0,0094	-0,0677	0	-0,0425	[56]
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	0	-0,0094	-0,0677	0	-0,0425	[56]
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	0	0	0,0014	0	-0,0180	-0,0040	[56]
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	0	0	-0,0090	-0,0500	0	0	[56]
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	0	-0,0094	-0,0667	0	-0,0425	[56]
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	-0,006	0,0130	-0,0060	0	0	0	[56]
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	0	-0,0094	-0,0677	0	-0,0425	[56]

**Tabelle 5.7:** Zusätzliche PITZER-Parameter (neutrale Species-Kation/Anion)

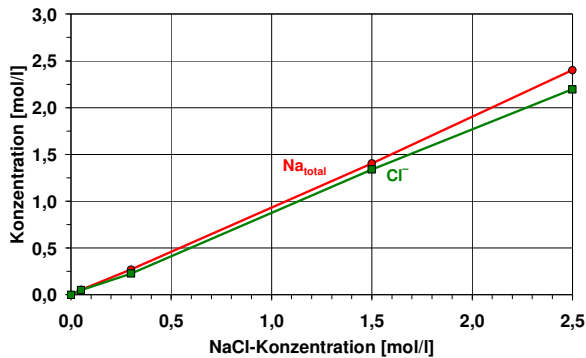
Species	Kation/Anion	$\lambda$	Quelle
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>	Na <sup>+</sup>	0,1000	[56]
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>	K <sup>+</sup>	0,0510	[56]
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>	Ca <sup>2+</sup>	0,1830	[56]
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>	Mg <sup>2+</sup>	0,1830	[56]
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>	Cl <sup>-</sup>	-0,0050	[56]
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0970	[56]

## 5.3 Ergebnisse

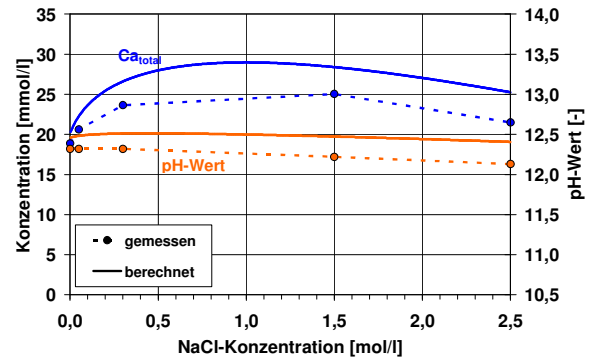
### 5.3.1 Löseversuche für die Einzelsysteme „Zementstein“

Die Ergebnisse für das System „CH“ (Tabelle 5.1) zeigen, dass die nach 28 Tagen gemessenen Na- und Cl-Konzentrationen gut mit den angestrebten Ausgangswerten übereinstimmen (Bild 5.1). Tendenziell nimmt die Ca-Konzentration mit steigender NaCl-Konzentration bis ca. 1,5 mol/l leicht zu und dann wieder ab, während der pH-Wert leicht abnimmt (Bild 5.2). Dieser Verlauf wird durch die thermodynamische Berechnung grundsätzlich bestätigt, auch wenn die berechneten Werte immer etwas höher liegen (Bild 5.2). Das Maximum der Ca-Konzentration wird anhand der berechneten Werte bereits bei einer NaCl-Konzentration von 1,0 mol/l erreicht. Die Ursache für den anfänglichen Anstieg und späteren Abfall der Ca-Konzentration liegt in dem Einfluss der NaCl-Zugabe auf die Aktivitäten der Ca<sup>2+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen begründet. Mit beginnender NaCl-Zugabe wird die Aktivität der Ca<sup>2+</sup>-Ionen zunächst verringert, wodurch festes Ca(OH)<sub>2</sub> aus dem Bodensatz nachgelöst wird, um das Gleichgewicht mit der Lösung wieder herzustellen. Mit weiterer NaCl-Zugabe nimmt die Aktivität aber wieder zu, wodurch Ca(OH)<sub>2</sub> ausfällt und die Ca-Konzentration wieder sinkt. Genau entgegengesetzt dazu steigt die Aktivität der OH<sup>-</sup>-Ionen zuerst leicht an, fällt dann aber kontinuierlich ab, was sich insgesamt mit einer leichten Abnahme des pH-Wertes mit steigender NaCl-Zugabe bemerkbar macht (Bild 5.3). Dieser Zusammenhang ist allgemein auch als „Salzeffekt“ in der Literatur bekannt, bei dem es durch den Zusatz einer fremdionigen Verbindung (hier NaCl) zu einer gesättigten Lösung mit einer schwerlöslichen Verbindung (hier Ca(OH)<sub>2</sub>) zum leichten Anstieg deren Löslichkeit kommt [74, 213].

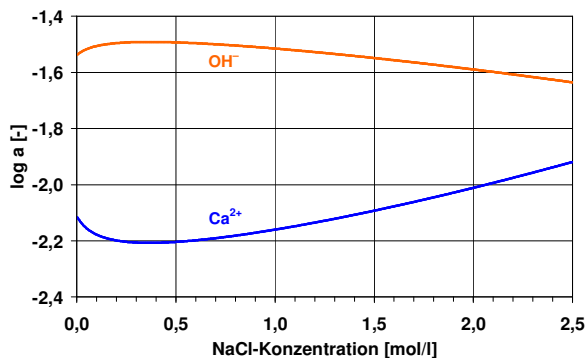
Eine Bildung aller hier betrachteter Ca/Cl-haltiger Verbindungen ist anhand der berechneten Sättigungsindizes ( $SI < 0$ ) aus thermodynamischer Sicht nicht möglich (Bild 5.4), wobei sich die vergleichsweise höchsten Werte für die Calciumoxychloride (Tabelle 5.3: im Bild 5.4 ist exemplarisch  $\text{CaCl}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dargestellt) ergaben. Erwartungsgemäß sind die Lösungen gegenüber  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stets gesättigt ( $SI \approx 0$ ). Die XRD-Analyse ergab, dass im Bodensatz neben  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nur bei den höheren NaCl-Konzentrationen von 1,5 und 2,5 mol/l auch geringe Mengen an NaCl (Halit) vorhanden waren. Eine Bildung neuer Phasen, z.B. Calciumoxychloride, konnte nicht nachgewiesen werden. Auf eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung wurde für das System „CH“ verzichtet.



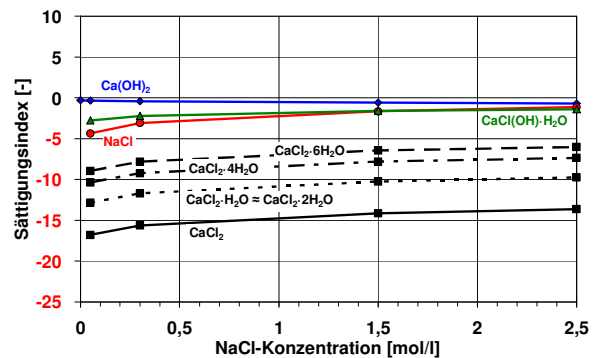
**Bild 5.1:** Na- und Cl-Konzentration im System „CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.2:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.3:**  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionenaktivität im System „CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

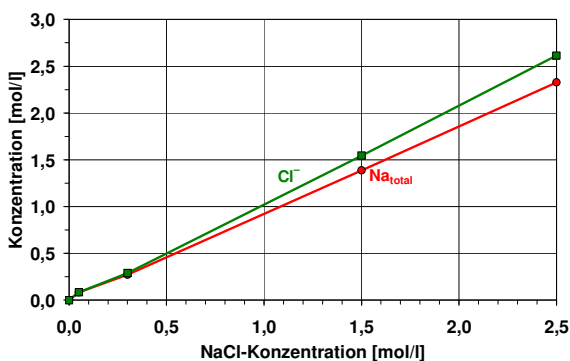


**Bild 5.4:** Sättigungsindizes der betrachteten Phasen im System „CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

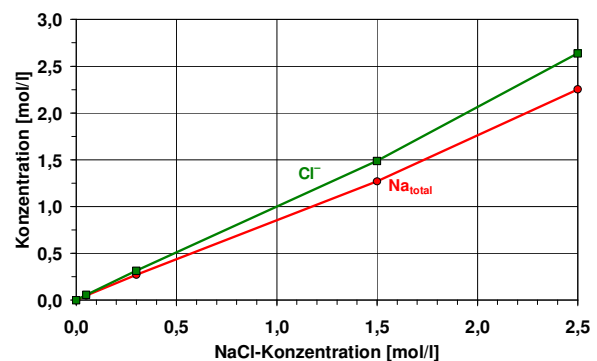
Die Ergebnisse für die Systeme „Ettringit+CH“ und „Ettringit“ (Tabelle 5.1) zeigen, dass die nach 28 Tagen gemessenen Na- und Cl-Konzentrationen gut mit den angestrebten Ausgangswerten übereinstimmen (Bild 5.5, Bild 5.6). Wie sich schon für das System „CH“ gezeigt hat, nimmt die Ca-Konzentration für das System „Ettringit+CH“ tendenziell mit steigender NaCl-Konzentration bis ca. 1,5 mol/l leicht zu und fällt dann wieder ab (Bild 5.7). Im System „Ettringit“ steigt die Ca-Konzentration dagegen generell mit steigender NaCl-Konzentration an (Bild 5.8). In beiden Systemen ändern sich die pH-Werte praktisch nicht bzw. nehmen mit steigender NaCl-Konzentration leicht ab. Diese Verläufe werden durch die thermodynamischen Berechnungen grundsätzlich bestätigt. Für das System „Ettringit+CH“ ergibt sich sowohl für die Ca-Konzentration als auch für den pH-Wert eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten, während es für das System „Ettringit“ größere Abweichungen gibt. Auffällig war außerdem, dass die S-Konzentration in beiden Systemen mit steigender NaCl-Konzentration anstieg, die Al-Konzentration im System „Ettringit+CH“

grundsätzlich aber viel geringer ist als im System „Ettringit“ (Bild 5.9, Bild 5.10). Ergänzend soll angemerkt werden, dass sich im System „Ettringit“ trotz der Abwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ein pH-Wert im schwach basischen Bereich einstellte, da beim Lösen von Ettringit auch  $\text{OH}^-$ -Ionen freigesetzt werden (Tabelle 5.3).

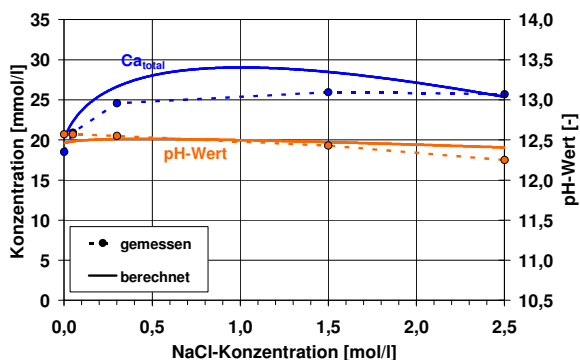
Die berechneten Sättigungsindizes zeigen, dass Ettringit im System „Ettringit+CH“ stabil bleibt ( $SI > 0$ ) und sich FRIEDEL'sches Salz bilden kann ( $SI > 0$ ) sobald NaCl zugeführt wird, d.h. bereits ab 0,05 mol/l (Bild 5.11). Im System „Ettringit“ besteht dagegen erst bei der höchsten NaCl-Konzentration die Wahrscheinlichkeit einer Bildung von FRIEDEL'schem Salz (Bild 5.12). Die XRD-Analyse ergab dazu korrespondierend, dass im Bodensatz des Systems „Ettringit+CH“ in Anwesenheit von NaCl neben Ettringit und Portlandit immer auch FRIEDEL'sches Salz vorhanden ist, während im System „Ettringit“ FRIEDEL'sches Salz nur im Fall der höchsten NaCl-Konzentration nachgewiesen werden konnte (Bild 5.13, Bild 5.14). Die Bildung von FRIEDEL'schem Salz kann als Grund für den Anstieg der S-Konzentration infolge der Freisetzung von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen angesehen werden. Die ESEM/EDS-Untersuchung des Bodensatzes aus dem System „Ettringit+CH“ bestätigte die Bildung von FRIEDEL'schem Salz zumindest bei der höchsten NaCl-Konzentration (Bild 5.15, Bild 5.16). Im Bodensatz aus dem System „Ettringit“ ließ sich FRIEDEL'sches Salz auch bei der höchsten NaCl-Konzentration nicht nachweisen, auffällig waren aber die kurzprismatischen Ettringitkristalle. Mit Ausnahme von FRIEDEL'schem Salz, ist die Bildung aller übrigen betrachteter Ca/Cl-haltiger Verbindungen in den Systemen „Ettringit+CH“ und „Ettringit“ aus thermodynamischer Sicht ( $SI < 0$ ) nicht möglich. Dabei ergaben sich die vergleichsweise höchsten Sättigungsindizes wieder für die Calciumoxychloride (Tabelle 5.3: im Bild 5.11 und Bild 5.12 ist exemplarisch  $\text{CaCl}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dargestellt).



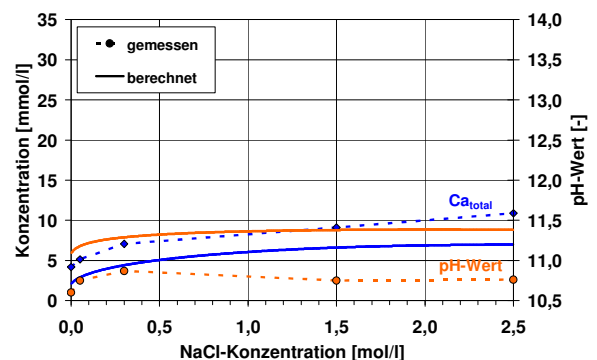
**Bild 5.5:** Na- und Cl-Konzentration im System „Ettringit+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



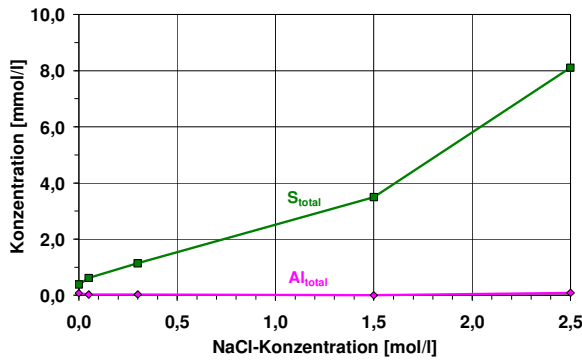
**Bild 5.6:** Na- und Cl-Konzentration im System „Ettringit“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



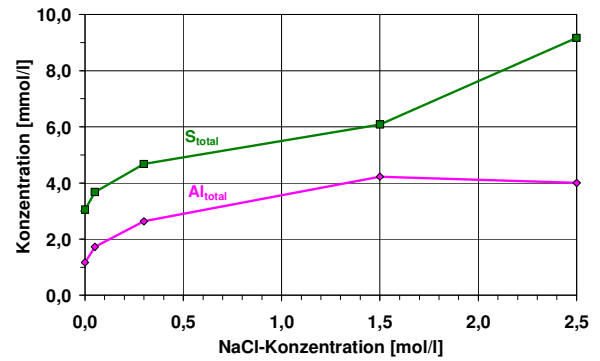
**Bild 5.7:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „Ettringit+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



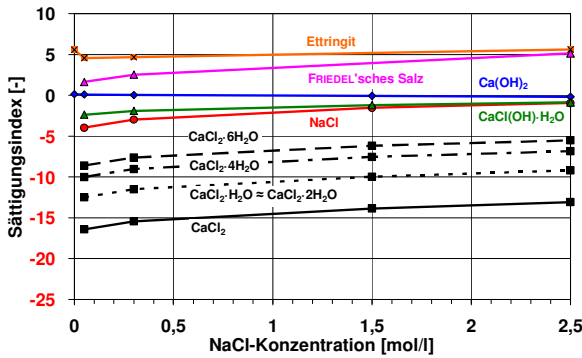
**Bild 5.8:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „Ettringit“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



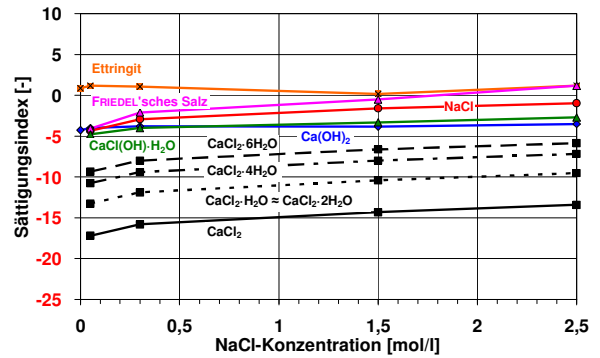
**Bild 5.9:** S- und Al-Konzentration im System „Ettringit+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



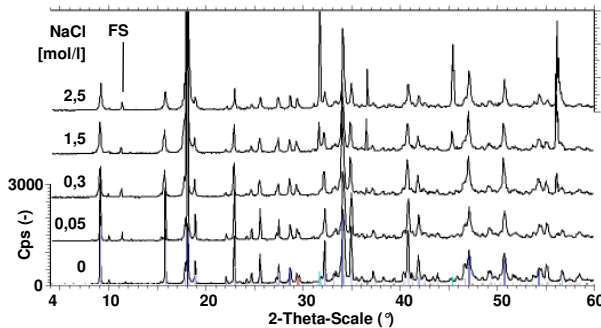
**Bild 5.10:** S- und Al-Konzentration im System „Ettringit“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



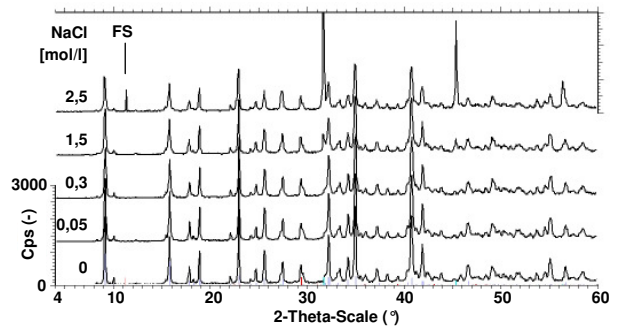
**Bild 5.11:** Sättigungsindizes der betrachteten Phasen im System „Ettringit+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



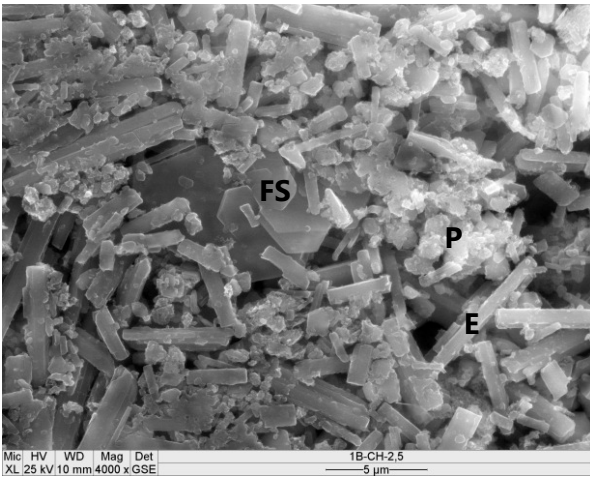
**Bild 5.12:** Sättigungsindizes der betrachteten Phasen im System „Ettringit“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



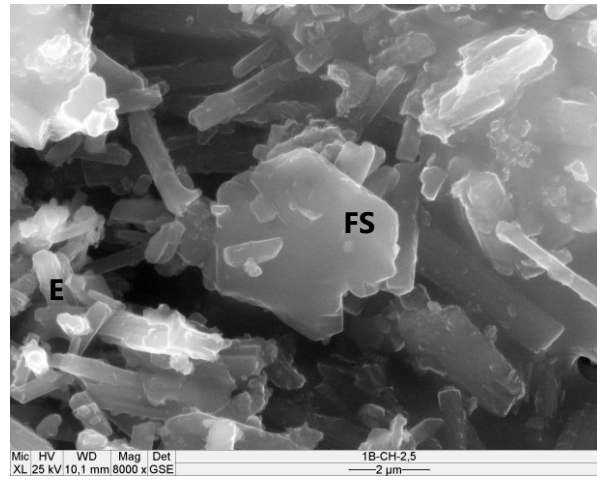
**Bild 5.13:** Röntgendiffraktogramme (28 d) der Bodensätze des Systems „Ettringit+CH“ zeigen FRIEDEL'sches Salz (FS) ab einer NaCl-Konzentration von 0,05 mol/l



**Bild 5.14:** Röntgendiffraktogramme (28 d) der Bodensätze des Systems „Ettringit“ zeigen FRIEDEL'sches Salz nur bei der höchsten (2,5 mol/l) NaCl-Konzentration



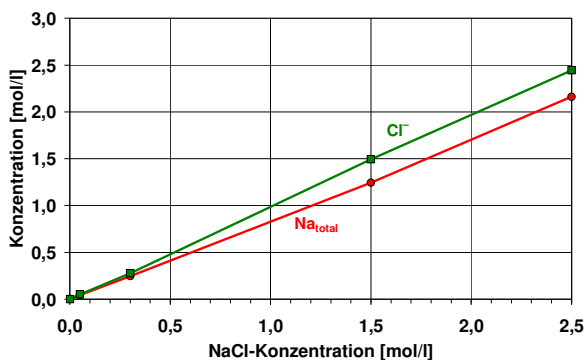
**Bild 5.15:** Bodensatz (28 d) des Systems „Ettringit+CH“ bei einer NaCl-Konzentration von 2,5 mol/l zeigt Ettringit (E), Portlandit (P) und FRIEDEL'sches Salz (FS)



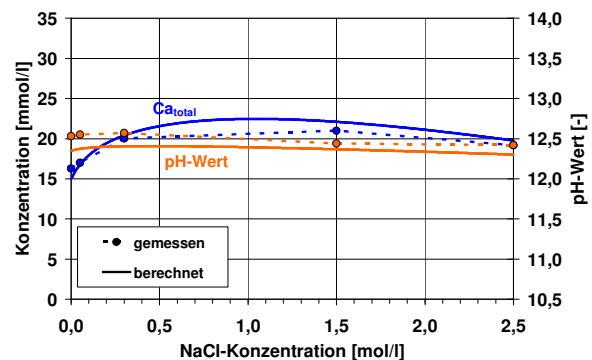
**Bild 5.16:** Bodensatz (28 d) des Systems „Ettringit+CH“ bei einer NaCl-Konzentration von 2,5 mol/l zeigt Ettringit (E) und FRIEDEL'sches Salz (FS)

Die Ergebnisse für das System „C-S-H“ (Tabelle 5.1) zeigen, dass die nach 28 Tagen gemessenen Na- und Cl-Konzentrationen weitgehend mit den angestrebten Ausgangswerten übereinstimmen (Bild 5.17). Auch hier nimmt die Ca-Konzentration in der Lösung tendenziell mit steigender NaCl-Konzentration bis ca. 1,5 mol/l leicht zu und danach wieder ab, während sich der pH-Wert praktisch nicht ändert bzw. leicht abfällt. Begründen lässt sich dieses, schon bei den vorherigen Systemen festgestellte Verhalten damit, dass im System „C-S-H“ Portlandit als  $C_3S$ -Hydratationsprodukt vorliegt und sich damit die gleichen Einflüsse der NaCl-Zugabe auf die Aktivität der  $Ca^{2+}$ - und  $OH^-$ -Ionen ergeben. Auch die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein (Bild 5.18).

Die berechneten Sättigungsindizes zeigen, dass im System „C-S-H“ alle vier exemplarisch ausgewählten C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0,8-1,8 stabil ( $SI > 0$ ) sind. Eine Bildung Ca/Cl-haltiger Verbindungen ist auch hier nicht möglich ( $SI < 0$ ), wobei sich die vergleichsweise höchsten Sättigungsindizes wieder für die Calciumoxychloride (Tabelle 5.3: im Bild 5.19 ist exemplarisch  $CaCl(OH) \cdot H_2O$  dargestellt) ergaben. Die XRD-Analyse ergab nach Abschluss der Löseversuche keine Unterschiede im Vergleich zum Ausgangszustand, d.h. neben unhydratisiertem  $C_3S$  und Portlandit ergaben sich keine Hinweise auf Phasenneubildungen (Bild 5.20). In den C-S-H-Phasen, die unter Einwirkung der NaCl-Lösung (2,5 mol/l) standen, zeigte sich aber ein deutlicher Na- und Cl-Gehalt (Bild 5.21, Bild 5.22). Allerdings bestehen Unsicherheiten, inwieweit es sich hierbei um tatsächlich adsorptiv gebundene  $Na^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen bzw. um bestimmte Anteile von auskristallisiertem NaCl handelt.

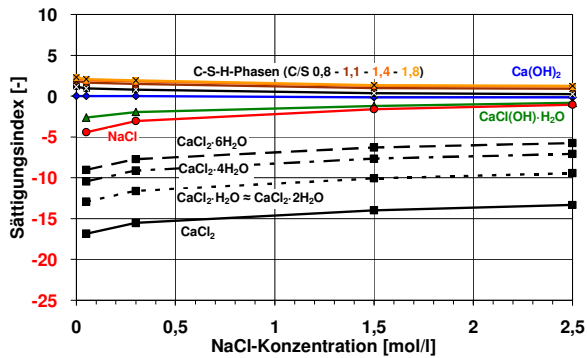


**Bild 5.17:** Na- und Cl-Konzentration im System „C-S-H“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

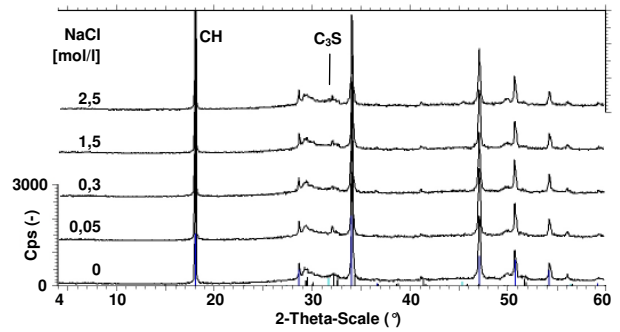


**Bild 5.18:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „C-S-H“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

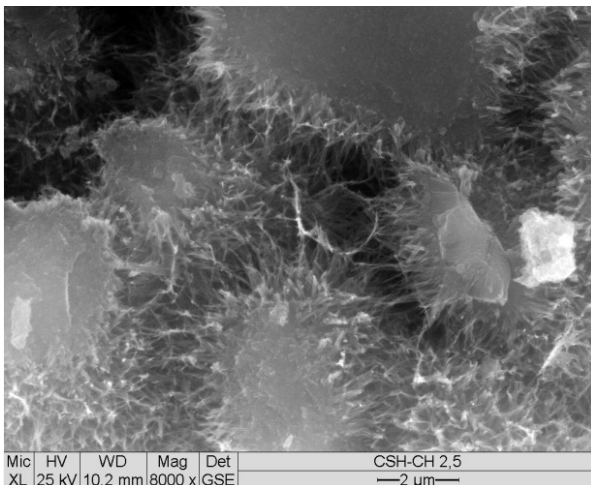




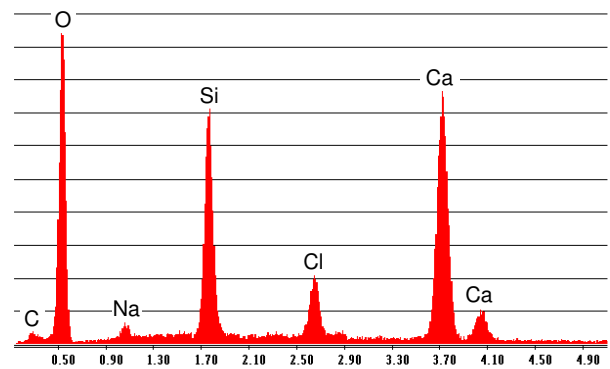
**Bild 5.19:** Sättigungsindizes der betrachteten Phasen im System „C-S-H“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.20:** Röntgendiffraktogramme (2θ) der Bodensätze des Systems „C-S-H“ zeigen keine Hinweise auf Phasenneubildungen



**Bild 5.21:** Bodensatz (28 d) des Systems „C-S-H“ bei einer NaCl-Konzentration von 2,5 mol/l zeigt  $C_3S$ -Partikel mit aufgewachsenen C-S-H-Phasen



**Bild 5.22:** Integrales EDS-Spektrum der C-S-H-Phasen im Bild 5.21 zeigt deutlichen Na- und Cl-Gehalt

### 5.3.2 Löseversuche für die Gesamtsysteme „Zementstein“

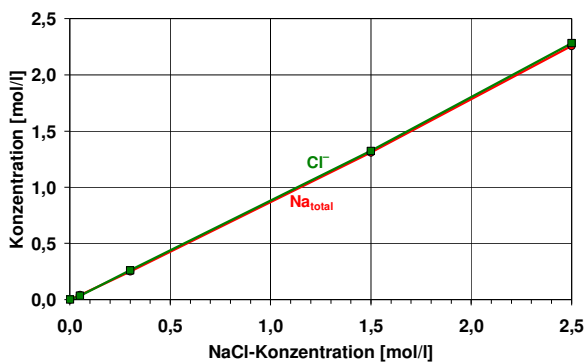
Die Ergebnisse für das System „CEM  $I_{high}$ “ und „CEM  $I_{low}$ “ (Tabelle 5.1) zeigen, dass die nach 56 Tagen gemessenen Na- und Cl-Konzentrationen gut mit den angestrebten Ausgangswerten übereinstimmen (Bild 5.23, Bild 5.24). Die Ca-Konzentration nimmt in beiden Systemen tendenziell bis zu einer NaCl-Konzentration von 1,5 mol/l leicht zu, während der pH-Wert leicht abnimmt (Bild 5.25, Bild 5.26). Die Gründe dafür ergaben sich bereits aus den thermodynamischen Betrachtungen der Einzelsysteme im Abschnitt 5.3.1. Ein signifikanter Unterschied in der Höhe der pH-Werte zwischen dem System „CEM  $I_{high}$ “ und „CEM  $I_{low}$ “ besteht nicht. Auffällig war weiterhin, dass die K- und S-Konzentrationen mit steigender NaCl-Konzentration in beiden Systemen anstiegen, wobei die K-Konzentration im System „CEM  $I_{high}$ “ erwartungsgemäß etwas höher ist als im System „CEM  $I_{low}$ “ (Bild 5.27, Bild 5.28).

Anhand der berechneten Sättigungsindizes zeigt sich analog zu den Einzelsystemen „Ettringit+CH“ und „Ettringit“ (Abschnitt 5.3.1), dass eine Bildung von FRIEDEL'schem Salz sowohl für das System „CEM  $I_{high}$ “ als auch „CEM  $I_{low}$ “ bereits ab einer NaCl-Konzentration von 0,05 mol/l möglich ist (Bild 5.29, Bild 5.30). Dabei zeigt sich tendenziell, dass im System „CEM  $I_{high}$ “ bereits bei geringeren NaCl-Konzentrationen eine höhere Übersättigung der Lösung gegenüber FRIEDEL'schem Salz vorliegt als im System „CEM  $I_{low}$ “. Für das System „CEM  $I_{high}$ “ ist damit insgesamt eine schnellere Bildung von FRIEDEL'schem Salz zu erwarten. Eine Bildung der übrigen hier betrachteten Ca/Cl-haltigen Verbindungen ist anhand der berechneten Sättigungs-

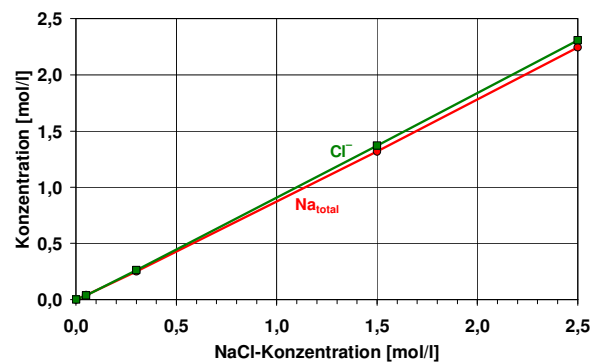
indizes ( $SI < 0$ ) weder für das System „CEM I<sub>high</sub>“ noch „CEM I<sub>low</sub>“ möglich, wobei sich für die Calciumoxychloride (Tabelle 5.3: im Bild 5.29 und Bild 5.30 ist exemplarisch  $\text{CaCl}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dargestellt) die vergleichsweise höchsten Werte ergaben. Ettringit und Monosulfat können in beiden Systemen und bei allen NaCl-Konzentrationen stabil ( $SI > 0$ ) existieren, wobei deren Sättigungsindizes bei einer NaCl-Konzentration von 0,3 mol/l ihre geringsten Werte erreichen und darüber hinaus wieder leicht ansteigen. Gleichzeitig liegt für Katoit ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) bei einer NaCl-Konzentration von 0,3 mol/l in ebenfalls beiden Systemen eine Untersättigung vor. Damit deutet sich tendenziell an, dass Ettringit und Monosulfat, besonders aber Katoit, mit steigender NaCl-Konzentration bis zumindest 0,3 mol/l instabiler werden. Die exemplarisch betrachteten vier C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0,8-1,8 (Tabelle 5.3: im Bild 5.29 und Bild 5.30 nicht dargestellt) verhalten sich wie erwartet und analog wie für das Einzelsystem „C-S-H“ unabhängig von der NaCl-Konzentration stabil ( $SI > 0$ ).

Die XRD-Analyse ergab, dass sich FRIEDEL'sches Salz im System „CEM I<sub>high</sub>“ bereits ab einer NaCl-Konzentration von 0,05 mol/l gebildet hat und die Intensität der Peakhöhen mit Zunahme der NaCl-Konzentration weiter anstieg (Bild 5.31). Im System „CEM I<sub>low</sub>“ bildete sich FRIEDEL'sches Salz erst ab einer NaCl-Konzentration von 0,3 mol/l (Bild 5.32). Die Peakhöhen nehmen hier mit steigender NaCl-Konzentration ebenfalls zu, sind aber insgesamt niedriger als für das System „CEM I<sub>high</sub>“. Mit der Zunahme der Peakhöhen von FRIEDEL'schem Salz nimmt die Intensität der Peakhöhen für Ettringit ab. Diese Ergebnisse unterlegen, dass sich FRIEDEL'sches Salz unter Freisetzung von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen aus dem Ettringit gebildet hat, was mit dem Anstieg der S-Konzentration in den Lösungen übereinstimmt.

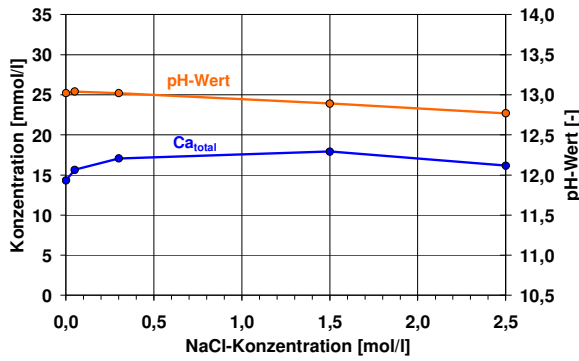
Die ESEM/EDS-Untersuchungen bestätigten, dass sich im CEM I<sub>high</sub>-Zementstein unter Einwirkung der höchsten NaCl-Konzentration (2,5 mol/l) eindeutig FRIEDEL'sches Salz gebildet hat (Bild 5.33, Bild 5.34), was die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung und der XRD-Analyse bestätigt. Auffällig war hier ebenfalls ein insgesamt (EDS-Integralanalyse) geringerer S-Gehalt bei gleichzeitig erhöhtem Cl-Gehalt im Vergleich zu CEM I<sub>high</sub>-Zementsteinproben, die geringeren NaCl-Konzentrationen ausgesetzt waren. Die EDS-Analyse von C-S-H-Phasen zeigte außerdem einen deutlichen Cl-Gehalt, jedoch keine Hinweise auf Natrium (Bild 5.35, Bild 5.36). Für das System „CEM I<sub>low</sub>“ ergaben sich generell die gleichen Aussagen wie für das System „CEM I<sub>high</sub>“. Auch hier konnte unter Einwirkung der höchsten NaCl-Konzentration (2,5 mol/l) FRIEDEL'sches Salz nachgewiesen werden (Bild 5.37, Bild 5.38) und auch hier ergaben sich Hinweise auf einen erhöhten Cl-Gehalt in den C-S-H-Phasen, ohne Hinweise auf eingebundene  $\text{Na}^+$ -Ionen (Bild 5.39, Bild 5.40).



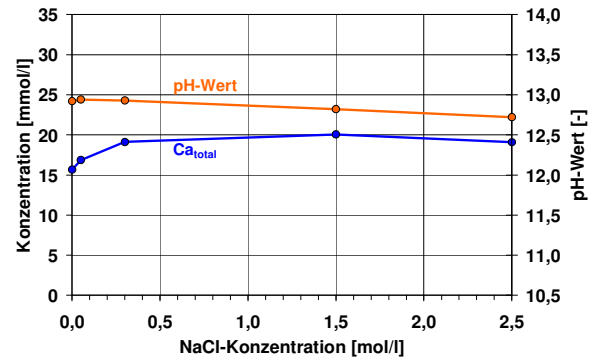
**Bild 5.23:** Na- und Cl-Konzentration im System „CEM I<sub>high</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



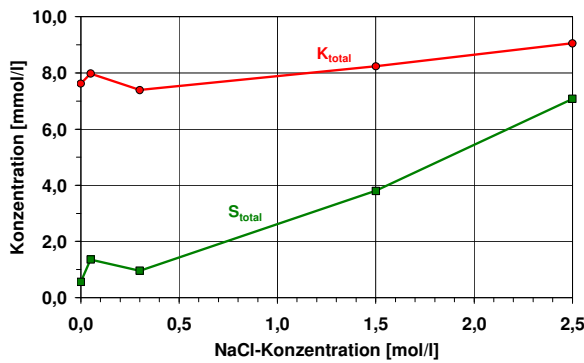
**Bild 5.24:** Na- und Cl-Konzentration im System „CEM I<sub>low</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



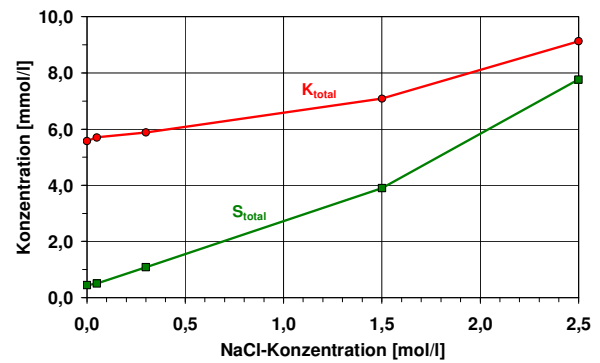
**Bild 5.25:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „CEM I<sub>high</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



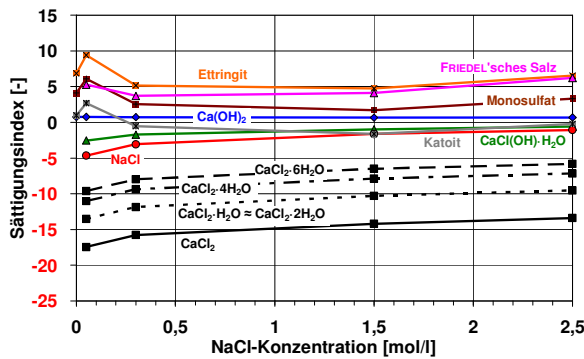
**Bild 5.26:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „CEM I<sub>low</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



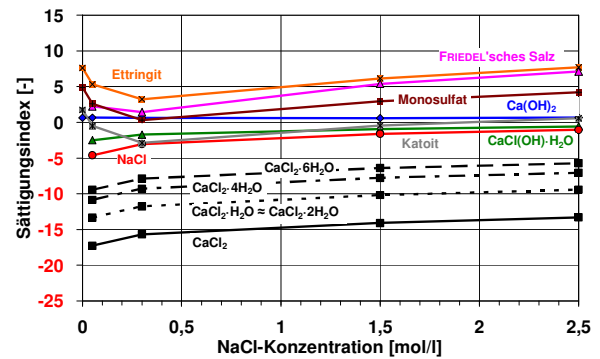
**Bild 5.27:** K- und S-Konzentration im System „CEM I<sub>high</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



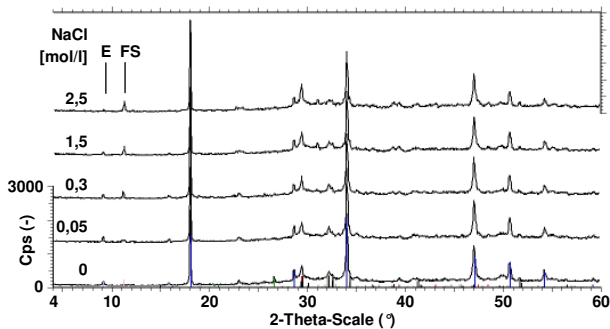
**Bild 5.28:** K- und S-Konzentration im System „CEM I<sub>low</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



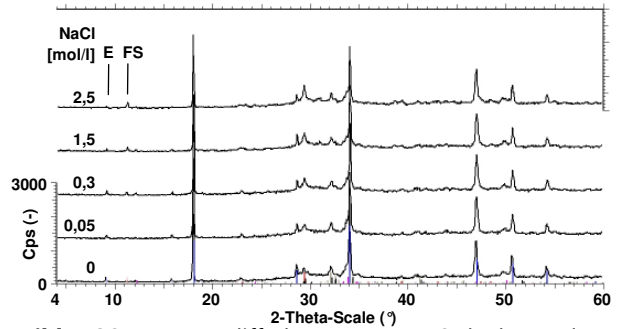
**Bild 5.29:** Sättigungsindizes der betrachteten Phasen im System „CEM I<sub>high</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



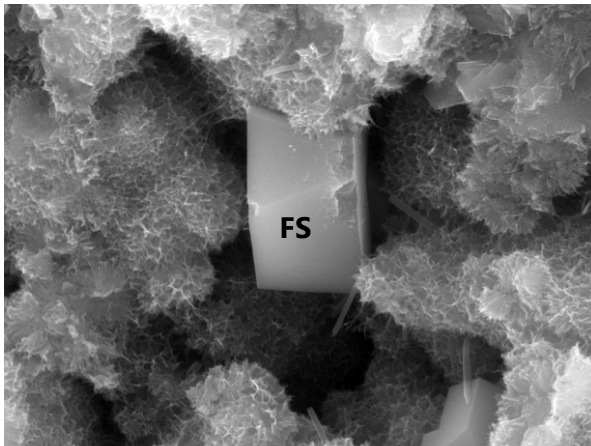
**Bild 5.30:** Sättigungsindizes der betrachteten Phasen im System „CEM I<sub>low</sub>“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.31:** Röntgendiffraktogramme (56 d) der Bodensätze des Systems „CEM I<sub>high</sub>“ belegen die Bildung von FRIEDEL'schem Salz (FS) ab einer NaCl-Konzentration von 0,05 mol/l bei gleichzeitigem Abbau von Ettringit (E)

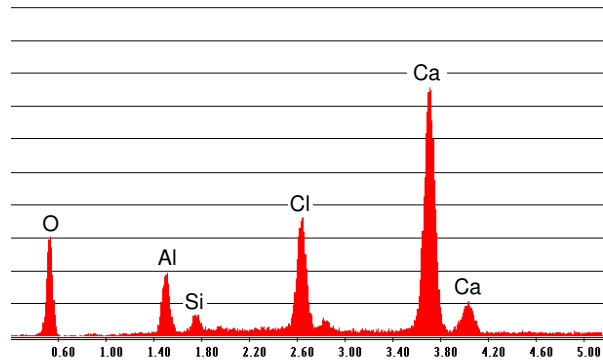


**Bild 5.32:** Röntgendiffraktogramme (56 d) der Bodensätze des Systems „CEM I<sub>low</sub>“ belegen die Bildung von FRIEDEL'schem Salz (FS) ab einer NaCl-Konzentration von 0,3 mol/l bei gleichzeitigem Abbau von Ettringit (E)

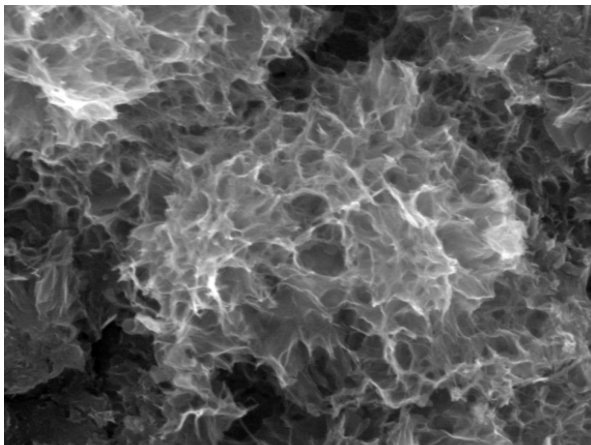


Mic	HV	WD	Mag	Det	3A 2,5 56d
XL	25 kV	10,2 mm	4000 x	GSE	5 µm

**Bild 5.33:** CEM I<sub>high</sub>-Zementstein (56 d, NaCl: 2,5 mol/l) mit FRIEDEL'schem Salz (FS) in der Matrix

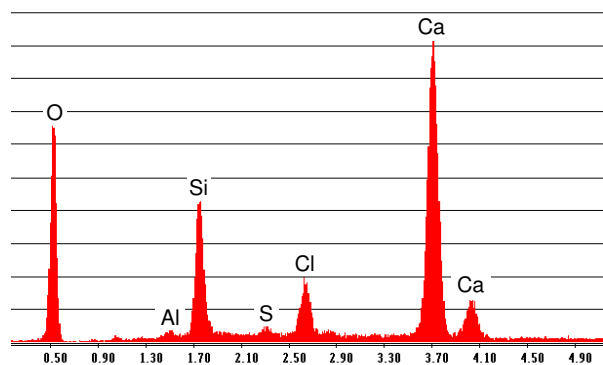


**Bild 5.34:** EDS-Spektrum (Punktanalyse) der Phase (FS) aus Bild 5.33 zeigt typische Elementverteilung für FRIEDEL'sches Salz

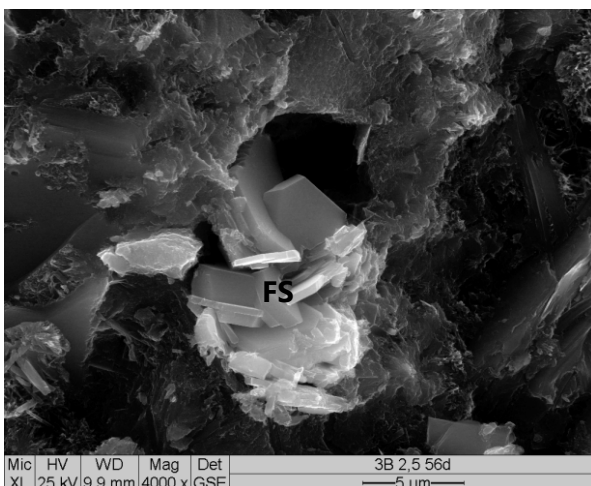


Mic	HV	WD	Mag	Det	3A 2,5 56d
XL	25 kV	10,3 mm	16000 x	GSE	1 µm

**Bild 5.35:** CEM I<sub>high</sub>-Zementstein (56 d, NaCl: 2,5 mol/l) mit Ansammlung von C-S-H-Phasen

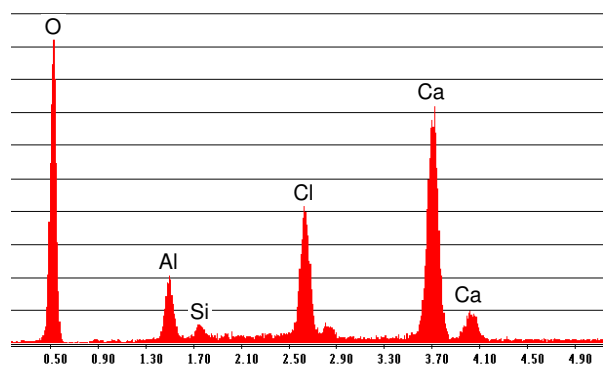


**Bild 5.36:** EDS-Spektrum (Integralanalyse) der C-S-H-Phasen aus Bild 5.35 mit deutlichem Cl-Gehalt, aber ohne Hinweise auf Natrium

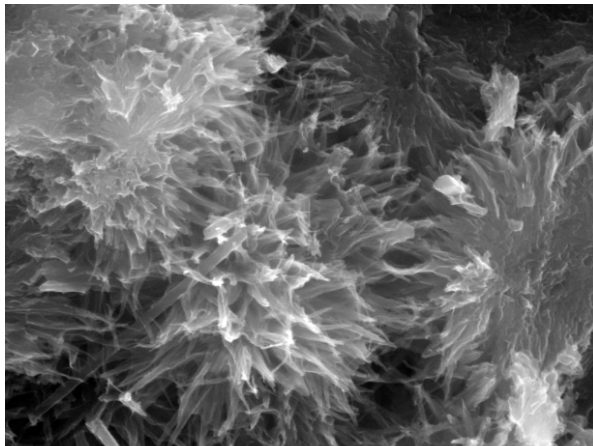


Mic	HV	WD	Mag	Det	3B 2,5 56d
XL	25 kV	9,9 mm	4000 x	GSE	5 µm

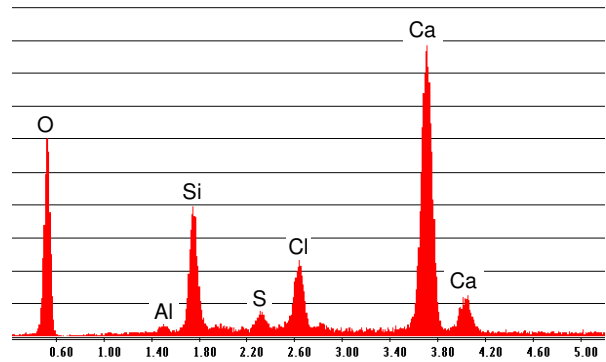
**Bild 5.37:** CEM I<sub>low</sub>-Zementstein (56 d, NaCl: 2,5 mol/l) zeigt FRIEDEL'sches Salz (FS) in der Matrix



**Bild 5.38:** EDS-Spektrum (Punktanalyse) der Phase (FS) aus Bild 5.37 zeigt typische Elementverteilung für FRIEDEL'sches Salz



**Bild 5.39:** CEM I<sub>low</sub>-Zementstein (56 d, NaCl: 2,5 mol/l) mit Ansammlung von C-S-H-Phasen



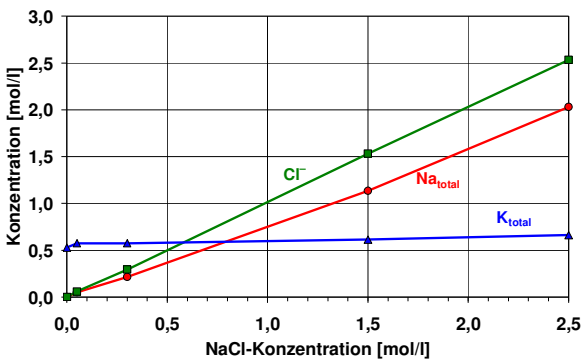
**Bild 5.40:** EDS-Spektrum (Integralanalyse) der C-S-H-Phasen aus Bild 5.39 mit deutlichem Cl-Gehalt, aber ohne Hinweise auf Natrium

### 5.3.3 Löseversuche für die Einzelsysteme „Gesteinskörnung“

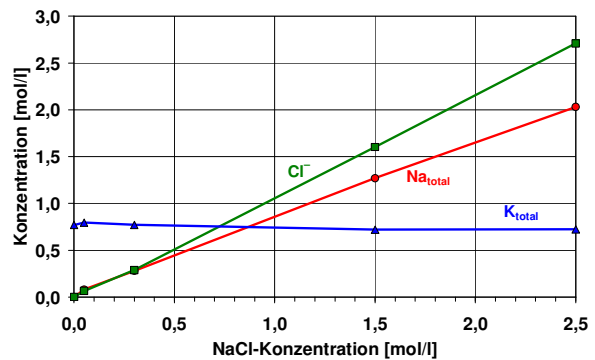
Die Ergebnisse für die Systeme „Silica+CH“ und „Silica“ (Tabelle 5.1) zeigen, dass nach einer Versuchsdauer von 84 Tagen ein größerer Unterschied zwischen den gemessenen Na- und Cl-Konzentrationen besteht und nur noch die Cl-Konzentrationen mit den angestrebten Ausgangswerten übereinstimmen (Bild 5.41, Bild 5.42). Die Na-Konzentrationen liegen in beiden Systemen jeweils unter den angestrebten Ausgangswerten, was auf einen Verbrauch von Na<sup>+</sup>-Ionen hindeutet. Noch deutlicher zeigt sich dies für die K-Konzentrationen im System „Silica+CH“, die hier unabhängig von der NaCl-Zugabe von ursprünglich 0,85 mol/l auf ca. 0,60 mol/l gesunken sind. Im System „Silica“ änderten sich die K-Konzentrationen mit Werten von 0,75 mol/l dagegen nur vergleichsweise geringfügig. Die Ca-Konzentrationen im System „Silica+CH“ sind erwartungsgemäß sehr gering (Bild 5.43), da die Löslichkeit von Ca(OH)<sub>2</sub> in Alkalihydroxidlösungen mit steigendem pH-Wert stark abnimmt (Bild 2.5). Obwohl dem System „Silica“ kein Ca(OH)<sub>2</sub> zugesetzt war, wurden geringe Ca-Konzentrationen in den Lösungen gemessen (Bild 5.44). Wie sich herausstellte, enthielt das eingesetzte KOH geringe Mengen (≤ 0,001 M.-%) Calcium und bereits in der KOH-Ausgangslösung ergab sich eine Ca-Konzentration von 1,2 mmol/l [268]. Es zeigte sich weiter, dass der pH-Wert in beiden Systemen von ursprünglich 13,8 (Messwert KOH-Ausgangslösung) bereits ohne NaCl-Zugabe deutlich gesunken war, und dass die Ca-Konzentration und der pH-Wert mit steigender NaCl-Konzentration abnahmen. Die Si-Konzentration ist im System „Silica+CH“ bei geringen NaCl-Konzentrationen deutlich geringer als im System „Silica“ (Bild 5.45, Bild 5.46). In beiden Systemen, besonders deutlich aber im System „Silica“, nahm die Si-Konzentration außerdem mit steigender NaCl-Konzentration tendenziell ab. Bei der höchsten NaCl-Konzentration (2,5 mol/l) liegt die Si-Konzentration in beiden Systemen in etwa auf dem gleichen Niveau.

Für die Systeme „Silica+CH“ und „Silica“ zeigte sich im Rahmen der thermodynamischen Berechnungen, dass beide Systeme gegenüber Ca(OH)<sub>2</sub> stets untersättigt ( $S/I < 0$ ) sind. Dieses Ergebnis wurde für das System „Silica“ auch erwartet. Für das System „Silica+CH“ deutet sich damit aber ein Verbrauch des zugegebenen Ca(OH)<sub>2</sub> an. Weitergehende thermodynamische Berechnungen für die Systeme „Silica+CH“ und „Silica“ lieferten auch unter Berücksichtigung zusätzlicher Daten zur Bildung von Polykieselsäuren (Tabelle 5.3, Tabelle 5.4) speziell in Systemen mit pH-Werten > 10 keine verwertbaren Ergebnisse. Zu den dazu von FELMY et al. bestimmten thermodynamischen Daten wird allerdings auch angemerkt, dass diese nur bis zu einer Si-Konzentration von 0,1 mol/kg anwendbar sind [261]. Die Si-Konzentration in den hier

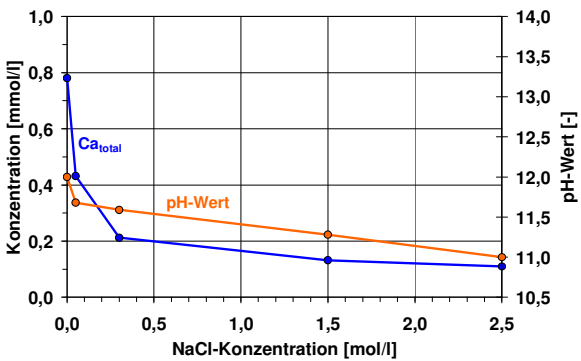
untersuchten Systemen liegt aber deutlich ( $> 0,4 \text{ mol/kg}$ ) darüber. Generell zeigt sich damit, dass die für  $\text{SiO}_2$  zugänglichen thermodynamischen Daten für die hier untersuchten Systeme mit hohen Konzentrationen bzw. Ionenstärken und pH-Werten unzureichend sind. Neben der starken Deprotonierung der Kieselsäuren bei hohen pH-Werten (Abschnitt 2.1.2), die neben den Species  $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  auch eine Berücksichtigung von  $\text{HSiO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{4-}$  als notwendig erscheinen lässt, der Bildung von Polykieselsäuren und dem Fehlen von thermodynamischen Daten für Reaktionsprodukte (AKR-Gele), ist der  $\text{SiO}_2$ -Lösevorgang in Abhängigkeit von der vorliegenden  $\text{SiO}_2$ -Modifikation außerdem auch stark kinetisch bestimmt. Für eine Modellierung von  $\text{SiO}_2$ -Systemen bei hohen pH-Werten, d.h. für das System Beton, besteht daher ein Bedarf an weiteren Grundlagenuntersuchungen zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Ausgangsdaten.



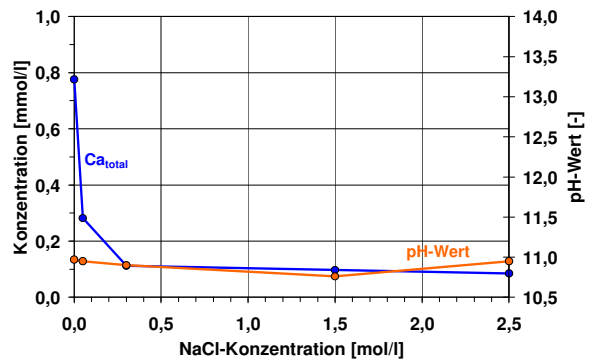
**Bild 5.41:** Na-, Cl- und K-Konzentration im System „Silica+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



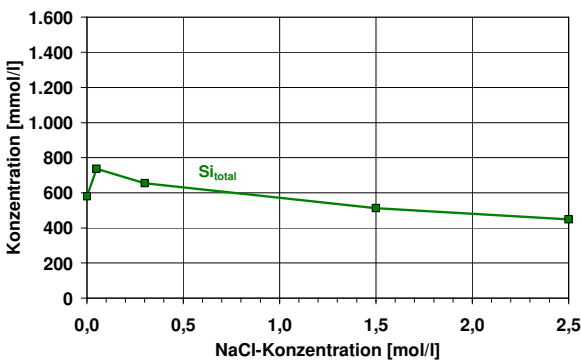
**Bild 5.42:** Na-, Cl- und K-Konzentration im System „Silica“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



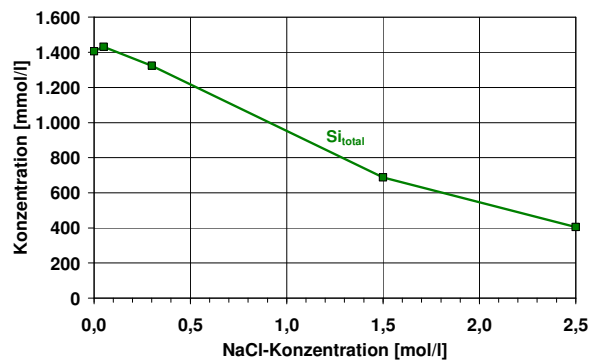
**Bild 5.43:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „Silica+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



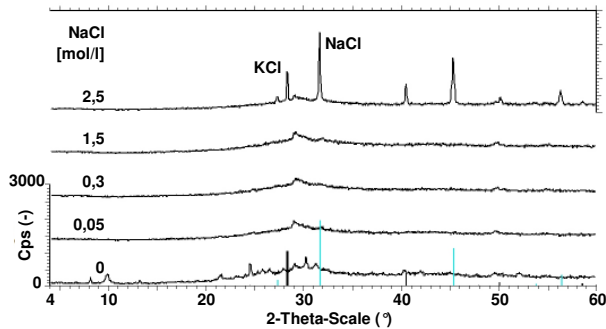
**Bild 5.44:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „Silica“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



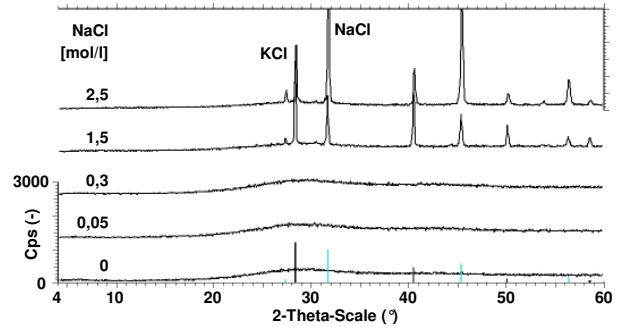
**Bild 5.45:** Si-Konzentration im System „Silica+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.46:** Si-Konzentration im System „Silica“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



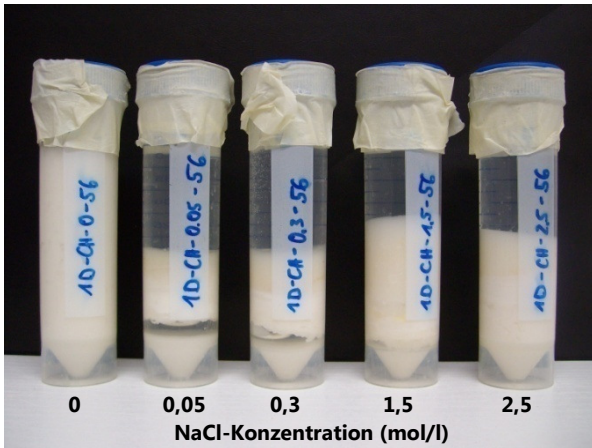
**Bild 5.47:** Röntgendiffraktogramme (84 d) der Bodensätze des Systems „Silica+CH“ zeigen einzelne kristalline Phasen (besonders für 0 mol/l NaCl), röntgenamorphe Phasen sowie NaCl (nur für 2,5 mol/l NaCl)



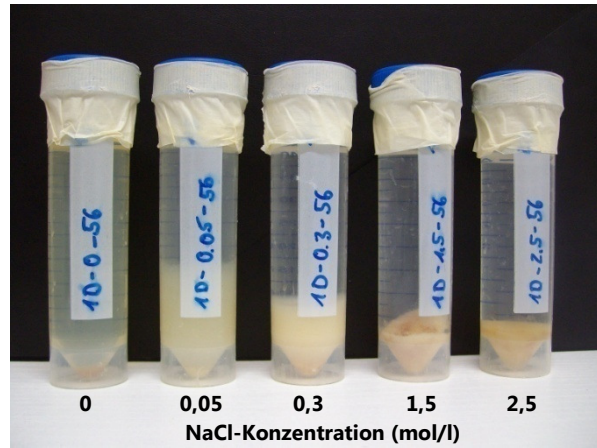
**Bild 5.48:** Röntgendiffraktogramme (84 d) der Bodensätze des Systems „Silica“ zeigen ausschließlich röntgenamorphe Phasen sowie NaCl (nur für 1,5 und 2,5 mol/l NaCl)

In den mittels XRD-Analyse untersuchten Bodensätzen zeigte sich, dass im System „Silica+CH“ kein  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mehr vorlag (Bild 5.47). Neben dem amorphen Ausgangsmaterial (Kieselgel) bzw. amorphen Reaktionsprodukten in Form des auftretenden Reflexbogens zwischen ca.  $20\text{--}35^\circ 2\theta$ , zeigten sich auch kristalline Reaktionsprodukte mit C-S-H-Charakter wie Clinotobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Rosenhahnit ( $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ ) und Nekoit ( $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), besonders für den Fall ohne NaCl-Zugabe. Bei einer NaCl-Konzentration von 2,5 mol/l zeigte sich neben einem NaCl-Rückstand (Halit) auch eindeutig KCl (Sylvin). Für das System „Silica“ ergaben sich anhand des Reflexbogens zwischen ca.  $20\text{--}35^\circ 2\theta$  nur Hinweise auf das amorphe Ausgangsmaterial (Kieselgel) bzw. auf amorphe Reaktionsprodukte. Nur bei höheren NaCl-Konzentrationen (1,5 und 2,5 mol/l) fällt ein NaCl-Rückstand und wieder KCl auf (Bild 5.48).

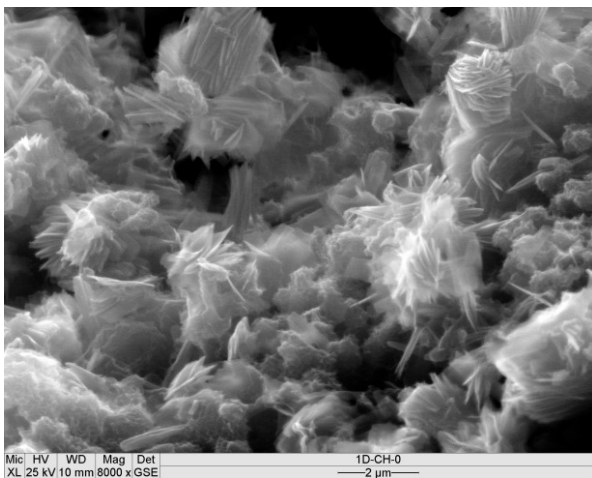
Die Ergebnisse der XRD-Analysen wurden von dem makroskopisch-augenscheinlichem Erscheinungsbild der Proben unterstützt. Im System „Silica+CH“ lag unabhängig von der NaCl-Konzentration ein gelartiges Reaktionsprodukt vor (Bild 5.49). Da das Ausgangsmaterial (Kieselgel) als Granulat vorlag, ist es also zu einer deutlichen Reaktion gekommen. Im System „Silica“ und ohne Anwesenheit von NaCl hat sich hingegen das gesamte zugegebene Kieselgel-Granulat vollständig gelöst, während sich erst mit steigender NaCl-Zugabe ein zunehmender Anteil an ungelöstem Kieselgel (amorphes  $\text{SiO}_2$ ) und/oder einer ausgefallenen Alkali-Silikat-Phase als Rückstand zeigte (Bild 5.50). Die ESEM/EDS-Untersuchung zeigte in dem augenscheinlich gelartigen Reaktionsprodukt des Systems „Silica+CH“ eindeutig mikrokristalline C-K-S-H-Phasen (Bild 5.51, Bild 5.52). Dabei fiel ab einer NaCl-Konzentration von 0,3 mol/l neben dem K- auch ein deutlicher Na- und Cl-Gehalt in den Phasen auf (Bild 5.53, Bild 5.54). Zumindest bei einem Teil davon kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass es sich dabei auch um NaCl-Rückstände zwischen den Phasen handelt. Für das System „Silica“ lassen sich die Bodensätze als ausschließlich amorphe K-S-H- (Bild 5.55, Bild 5.56) bzw. unter NaCl-Zugabe auch als N/K-S-H-Phasen mit deutlichem Cl- und geringem Ca-Gehalt charakterisieren (Bild 5.57, Bild 5.58).



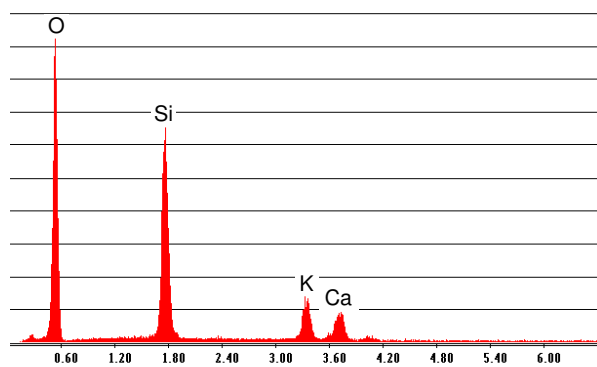
**Bild 5.49:** Behälter mit dem System „Silica+CH“ [268]



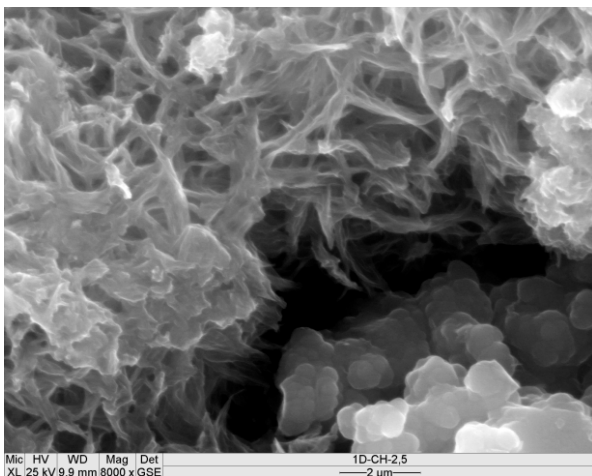
**Bild 5.50:** Behälter mit dem System „Silica“ [268]



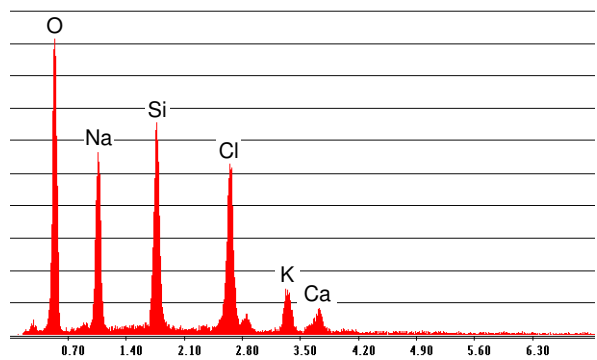
**Bild 5.51:** Bodensatz des Systems „Silica+CH“ (84 d) ohne NaCl-Zugabe zeigt kristalline C-K-S-H-Phasen



**Bild 5.52:** EDS-Spektrum (Punktanalyse) der Phasen im Bild 5.51 mit deutlichem K-Gehalt

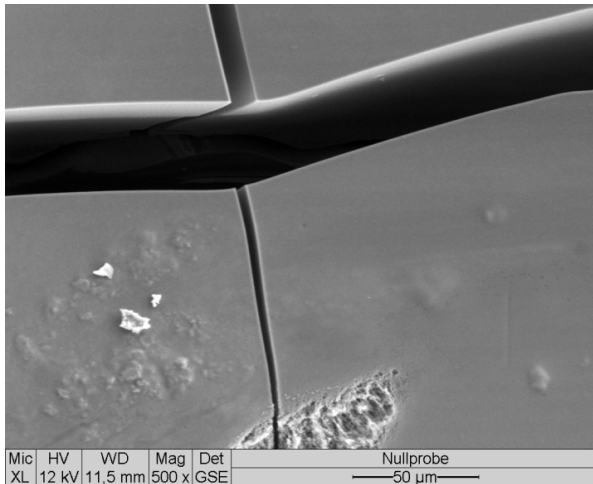


**Bild 5.53:** Bodensatz des Systems „Silica+CH“ (84 d) mit der höchsten (2,5 mol/l) NaCl-Konzentration zeigt kristalline C-N/K-S-H-Phasen

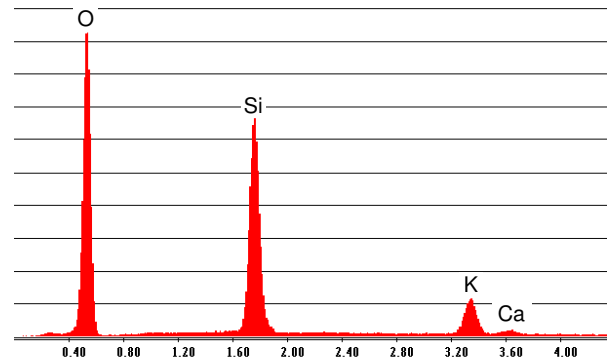


**Bild 5.54:** EDS-Spektrum (Punktanalyse) der Phasen im Bild 5.53 mit deutlichem K-, Na- und Cl-Gehalt

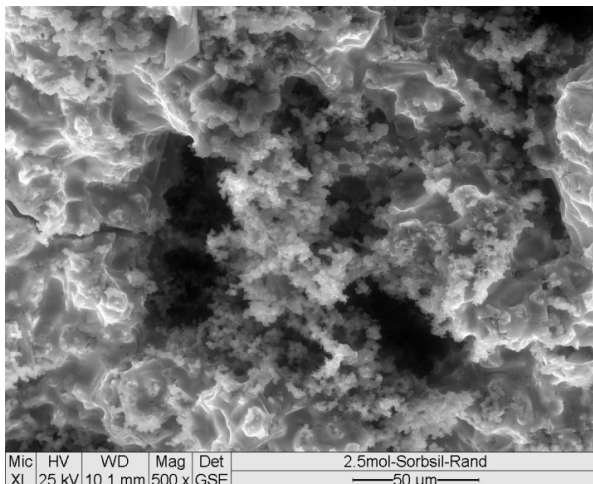




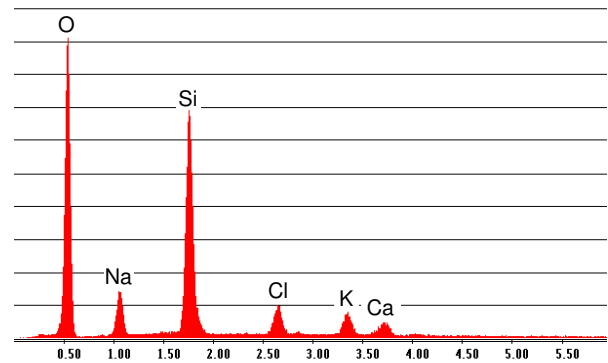
**Bild 5.55:** Bodensatz des Systems „Silica“ (84 d) ohne NaCl-Zugabe zeigt schollenartig gerissene, grundsätzlich dichte und amorphe K-S-H-Phase



**Bild 5.56:** EDS-Spektrum (Punktanalyse) der Phase im Bild 5.55 mit deutlichem K-Gehalt



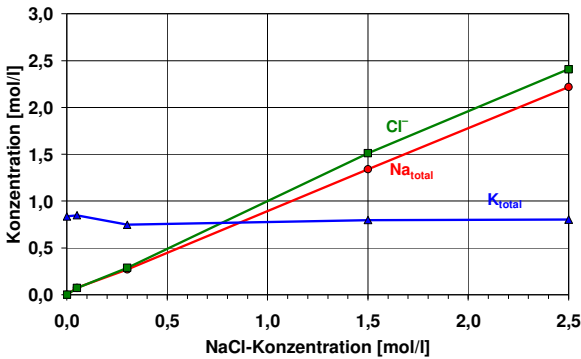
**Bild 5.57:** Bodensatz des Systems „Silica“ (84 d) mit der höchsten (2,5 mol/l) NaCl-Konzentration zeigt poröse und amorphe N/K-S-H-Phase



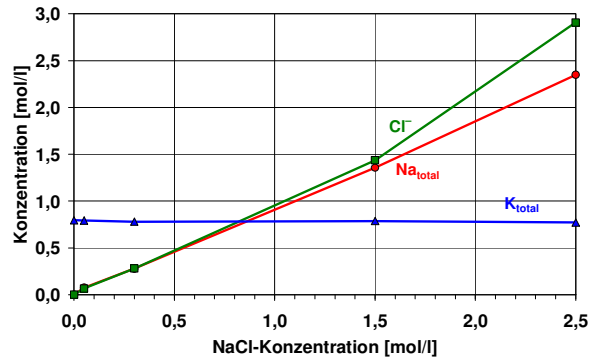
**Bild 5.58:** EDS-Spektrum (Punktanalyse) der Phase im Bild 5.57 mit K-, Na und Cl-Gehalt

Die Ergebnisse für die Einzelsysteme „Quarz+CH“ und „Quarz“ (Tabelle 5.1) zeigen, dass die nach 84 Tagen gemessenen Na- und Cl-Konzentrationen weitgehend mit den angestrebten Ausgangswerten übereinstimmen (Bild 5.59, Bild 5.60). Für das System „Quarz“ mit der höchsten NaCl-Konzentration liegt die Cl-Konzentration signifikant über der Na-Konzentration und dem angestrebten Ausgangswert von 2,5 mol/l, was auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden muss. Die K-Konzentration stimmt in beiden Systemen und unabhängig von der NaCl-Konzentration weitgehend mit dem Ausgangswert (0,85 mol/l) überein. Die Ca-Konzentration im System „Quarz+CH“ ist erwartungsgemäß sehr gering und nimmt mit steigender NaCl-Konzentration tendenziell ab (Bild 5.61). Das System „Quarz“ enthielt kein  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , trotzdem konnten, wie schon für das System „Silica“, geringe Ca-Konzentrationen gemessen werden (Bild 5.62). Auch hier ist der Grund dafür in dem geringen Ca-Gehalt des eingesetzten KOH-Ausgangsmaterials zu sehen. Es zeigte sich später aber auch, dass die verwendeten Quarzkörner Spuren von Calcit enthielten. Im Gegensatz zum System „Silica“ war im System „Quarz“ damit eine Nachlieferung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen möglich. Es fällt weiter auf, dass sich der ursprüngliche pH-Wert von 13,8 (Messwert KOH-Ausgangslösung) in beiden Systemen ohne NaCl-Zugabe kaum geändert hat, mit steigender NaCl-Zugabe aber tendenziell abnimmt, besonders im System „Quarz+CH“. Die Si-Konzentration ist im System

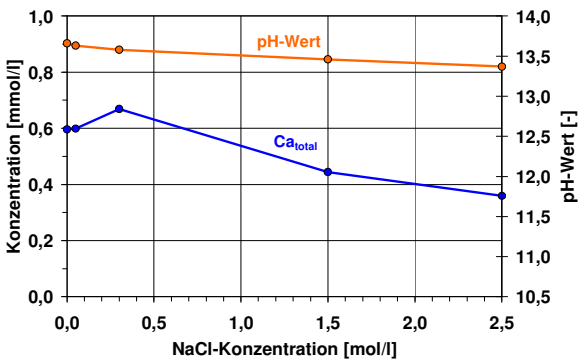
„Quarz+CH“ generell deutlich geringer als im System „Quarz“ (Bild 5.63, Bild 5.64). Mit steigender NaCl-Konzentration kann im System „Quarz+CH“ tendenziell von einer Abnahme der Si-Konzentration ausgegangen werden, während für das System „Quarz“ keine sichere Aussage zum Trend der Si-Konzentration möglich ist.



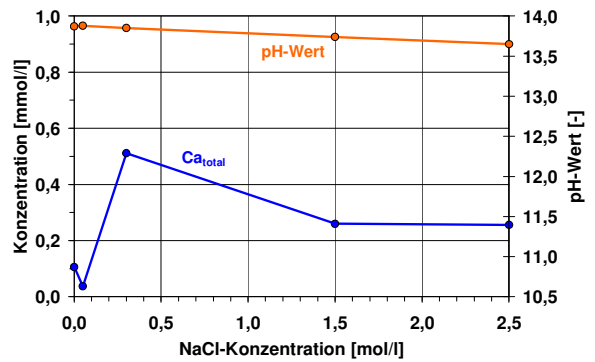
**Bild 5.59:** Na-, Cl- und K-Konzentration im System „Quarz+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



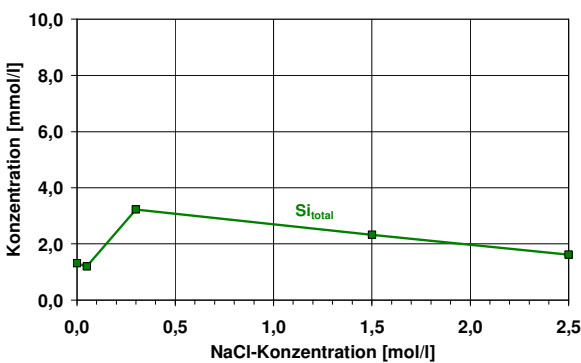
**Bild 5.60:** Na-, Cl- und K-Konzentration im System „Quarz“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



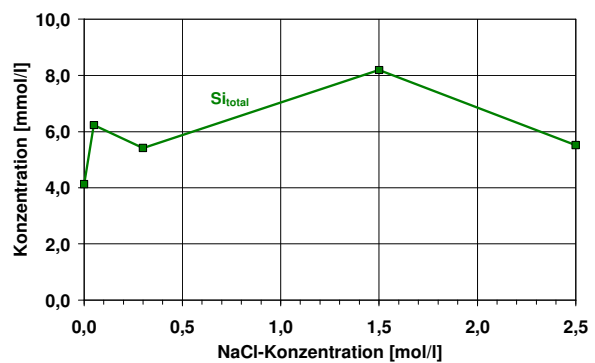
**Bild 5.61:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „Quarz+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



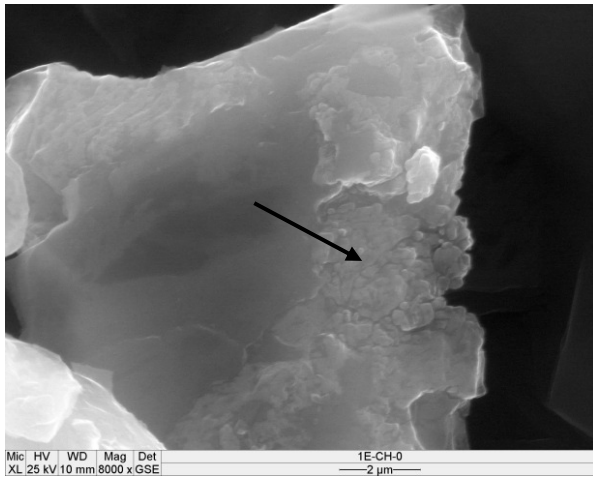
**Bild 5.62:** Ca-Konzentration und pH-Wert im System „Quarz“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



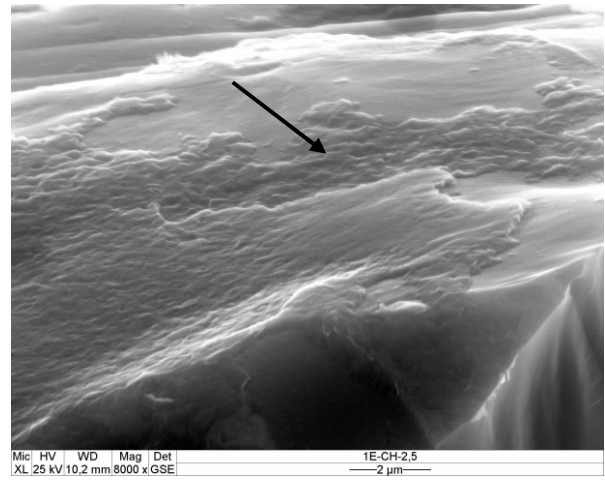
**Bild 5.63:** Si-Konzentration im System „Quarz+CH“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.64:** Si-Konzentration im System „Quarz“ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration



**Bild 5.65:** Quarzkorn des Systems „Quarz+CH“ (84 d) ohne NaCl-Zugabe zeigt einen dünnen Belag (Pfeil) auf einer frisch erzeugten Bruchfläche



**Bild 5.66:** Quarzkorn des Systems „Quarz+CH“ (84 d) bei höchster (2,5 mol/l) NaCl-Konzentration zeigt einen Belag (Pfeil) auf einer frisch erzeugten Bruchfläche

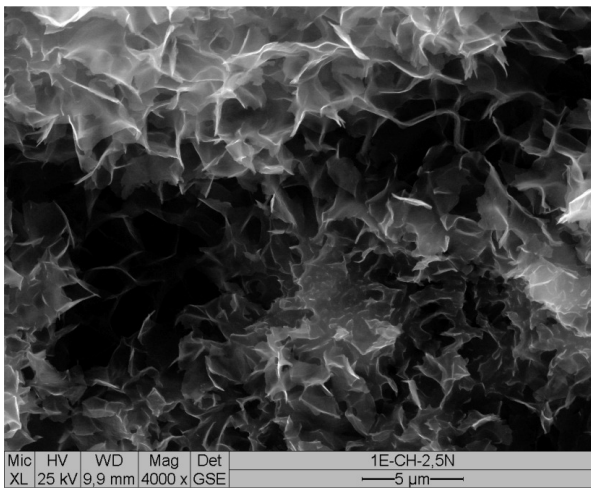
Die Berechnung der Sättigungsindizes für  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ergab für das System „Quarz+CH“, dass der Gleichgewichtszustand ( $SI \approx 0$ ) in allen Fällen erreicht wurde, während im System „Quarz“ eine Untersättigung ( $SI < 0$ ) vorlag. Wie schon für die Systeme „Silica+CH“ und „Silica“, ergab der Versuch einer weiterführenden thermodynamischen Modellierung auch für die Systeme „Quarz+CH“ und „Quarz“ keine verwertbaren Ergebnisse.

Die XRD-Analyse der Quarzkörner der Systeme „Quarz+CH“ und „Quarz“ ergab neben Quarz und Portlandit (nur im System „Quarz+CH“) auch geringe Anteile an Calcit und Feldspäten, die damit untergeordnet in geringer Menge in den ausgewählten Quarzkörnern enthalten waren. Bei höheren NaCl-Konzentrationen zeigten sich außerdem geringe Rückstände von NaCl und KCl. Hinweise auf andere Phasen ergaben sich nicht. Aufschlussreicher waren die ESEM/EDS-Untersuchungen an einzelnen Quarzkörnern. Auf frisch erzeugten Bruchflächen einzelner Quarzkörner aus dem System „Quarz+CH“ zeigten sich vereinzelt dünne Beläge, die mit steigender NaCl-Konzentration deutlicher ausgeprägt waren (Bild 5.65, Bild 5.66). Eine zuverlässige EDS-Analyse der Beläge war aber aufgrund der nur sehr geringen Schichtdicken nicht möglich. Für das System „Quarz“ konnten solche Beläge nicht gefunden werden, an einigen Stellen zeigten sich hier lediglich Hinweise auf NaCl-Rückstände. Um die Hinweise auf die im ESEM für das System „Quarz+CH“ festgestellten Phasenneubildungen weiter zu verfolgen, wurden für die Systeme „Quarz+CH“ und „Quarz“ zusätzlich zwei modifizierte Löseversuche durchgeführt. Für die modifizierten Systeme „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ und „(Quarz)<sub>mod</sub>“ wurde mit einer geringeren Menge KOH-Lösung (7 ml anstatt 40 ml), d.h. mit einem von 20 auf 3,5 abgesenkten Lösung/Feststoff-Verhältnis, und orientierend nur mit einer NaCl-Konzentration von 2,5 mol/l gearbeitet. Alle anderen Parameter entsprachen denen der ursprünglichen Systeme „Quarz+CH“ und „Quarz“. Mit dem Einsatz einer geringeren Menge an KOH-Lösung bzw. der Einstellung eines geringeren Lösung/Feststoff-Verhältnisses sollte eine schnellere Ausfällung möglicher Reaktionsprodukte herbeigeführt werden, denn in einem kleineren Lösungsvolumen werden unter sonst gleichen Bedingungen die für eine Ausfällung erforderlichen Konzentrationen schneller erreicht.

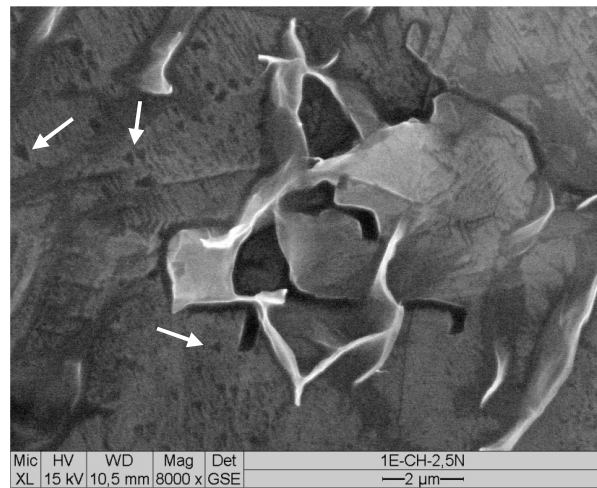
Für die modifizierten Systeme „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ und „(Quarz)<sub>mod</sub>“ bestätigten die Ergebnisse der ICP-Analyse (Na, K, Ca, Si)<sup>18</sup> der Lösungen nach einer Lagerungsdauer von ebenfalls 84 Tagen grundsätzlich die Ergebnisse für die Systeme „Quarz+CH“ und „Quarz“. Abweichend

<sup>18</sup> Die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration und der pH-Wert konnten aufgrund der geringen Lösungsmenge nicht bestimmt werden.

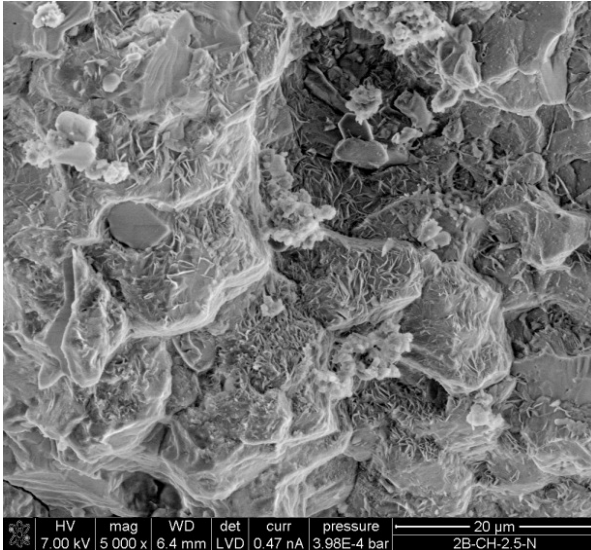
ergab sich aber für das System „(Quarz)<sub>mod</sub>“ eine im Vergleich zum System „Quarz“ ca. 5-fach höhere Si-Konzentration von 27,6 mmol/l. Die Si-Konzentration im System „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ war dagegen mit 1,7 mmol/l mit der Si-Konzentration des Systems „Quarz+CH“ vergleichbar. Die ESEM/EDS-Untersuchung zeigte für die modifizierten Systeme „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ und „(Quarz)<sub>mod</sub>“ eindeutig, dass es zu Phasenneubildungen gekommen ist. Im System „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ bildeten sich auf den Quarzkornoberflächen deutlich blättchenförmige Phasen (Bild 5.67, Bild 5.68), wobei die Quarzkornoberflächen klare Hinweise einer Anlösung in Form sogenannter Ätzgrübchen zeigten [269, 270]. Aufgrund der nur sehr geringen Größe der Phasenneubildungen war eine zuverlässige EDS-Analyse im ESEM nicht möglich. Daher wurde eine NanoSEM/EDS-Untersuchung angeschlossen, die den ersten Eindruck zur Struktur der Phasen bestätigte (Bild 5.69-Bild 5.71). Die EDS-Analyse im NanoSEM ergab für die Phasen neben dem dominierenden Si-, einen deutlichen Na-, aber auch einen geringen Ca-Gehalt, d.h. es handelt es sich demnach um C-N-S-H-Phasen (Bild 5.72). Auf einer frisch erzeugten Bruchfläche eines Quarzkorns zeigten sich weitere Phasenneubildungen (Bild 5.73-Bild 5.75), die faserförmig und kompakter erschienen als die Phasen auf der Oberfläche des Quarzkorns. Die chemische Zusammensetzung dieser Phasen entsprach aber grundsätzlich denen auf der Quarzkornoberfläche (Bild 5.76), was dafür spricht, dass es sich um ein und dieselbe Phase handelt, die aber im Inneren des Korns aufgrund der räumlich behinderten Wachstumsbedingungen kompakter erscheint. Auch für das System „(Quarz)<sub>mod</sub>“ zeigten sich im ESEM Phasenneubildungen auf Quarzkornoberflächen (Bild 5.77, Bild 5.78), die z.T. denen aus dem System „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ ähnlich waren. Im NanoSEM zeigten sich stellenweise aber auch eindeutig strukturlose, deutlich an AKR-Gele erinnernde Reaktionsprodukte (Bild 5.79-Bild 5.81). Die EDS-Analyse dieser Phasen ergab neben einem deutlichen Si-, Na- und Ca-, auch einen geringen K- und Cl-Gehalt (Bild 5.82). Als Ca-Quelle kommen im System „(Quarz)<sub>mod</sub>“ nur der bereits erwähnte geringe Ca-Gehalt in dem eingesetzten KOH-Ausgangsmaterial, besonders aber der in den ausgewählten Quarzkörnern enthaltene Calcitanteil infrage, denn  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurde hier nicht zugesetzt.



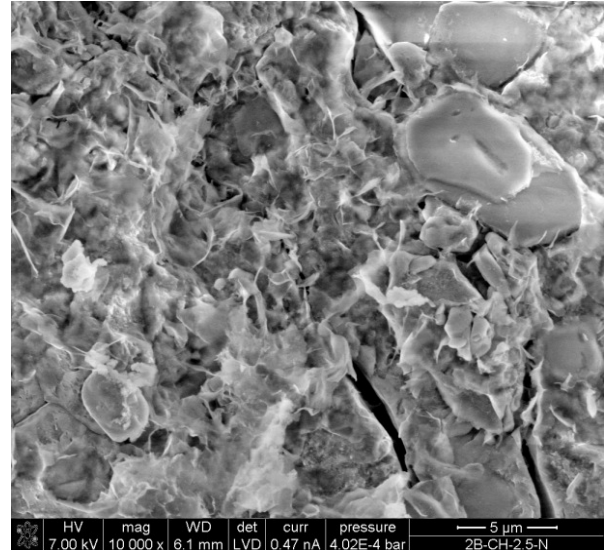
**Bild 5.67:** Quarzkorn des Systems „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit blättchenförmigen Phasenneubildungen auf der Kornoberfläche



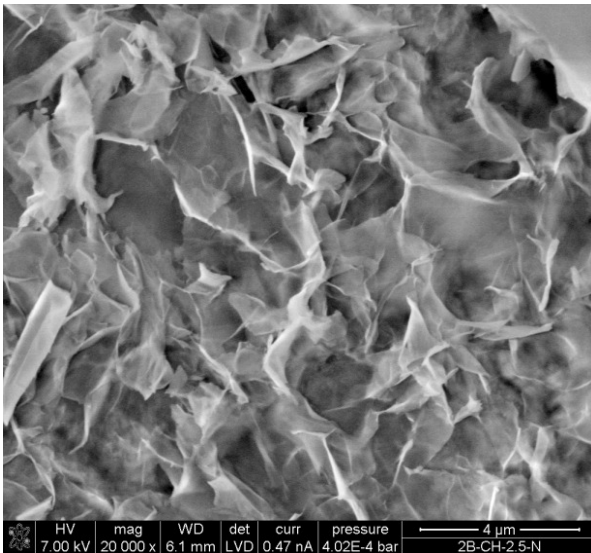
**Bild 5.68:** Quarzkorn des Systems „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit blättchenförmigen Phasenneubildungen auf der Kornoberfläche (Detail) und typische Ätzgrübchen (Pfeile) in Dreiecksform



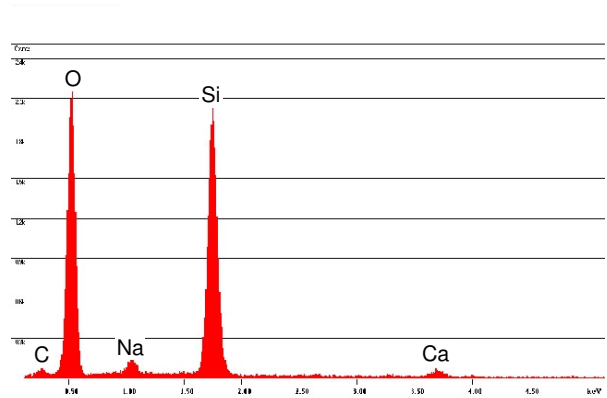
**Bild 5.69:** Quarzkorn des Systems „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit blättchenförmigen Phasenneubildungen auf der Kornoberfläche (NanoSEM)



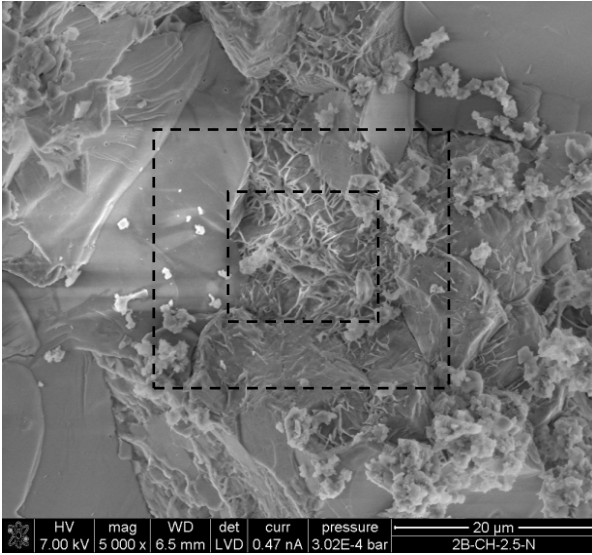
**Bild 5.70:** Quarzkorn des Systems „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit blättchenförmigen Phasenneubildungen auf der Kornoberfläche (NanoSEM)



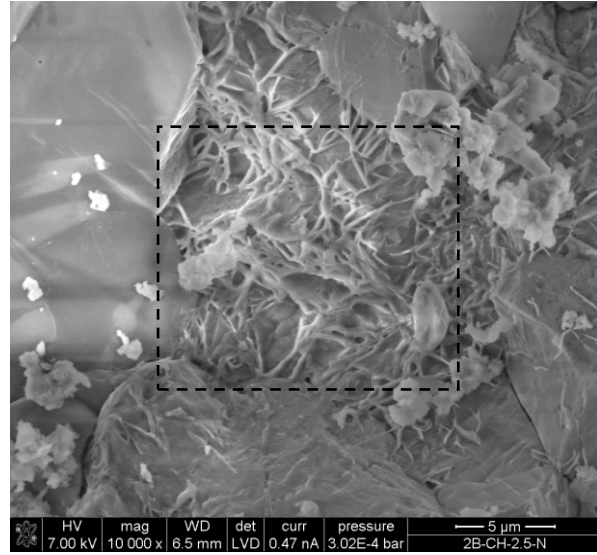
**Bild 5.71:** Quarzkorn des Systems „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit blättchenförmigen Phasenneubildungen (Detail) auf der Kornoberfläche (NanoSEM)



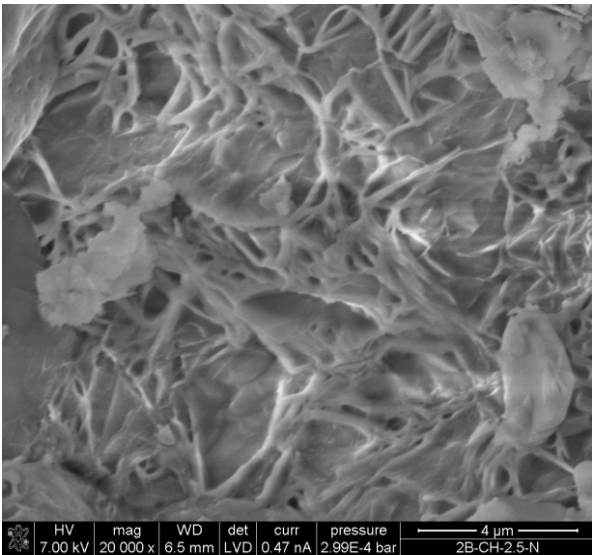
**Bild 5.72:** EDS-Spektrum (Punktanalyse, NanoSEM) der blättchenförmigen Phasen aus Bild 5.71 mit deutlichem Si- und Na- sowie geringem Ca-Gehalt



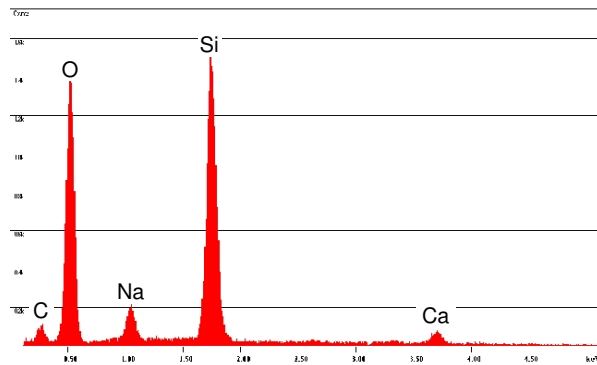
**Bild 5.73:** Quarzkorn des Systems „(Quarz+CH)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit Phasenneubildungen auf einer frisch erzeugten Kornbruchfläche (NanoSEM)



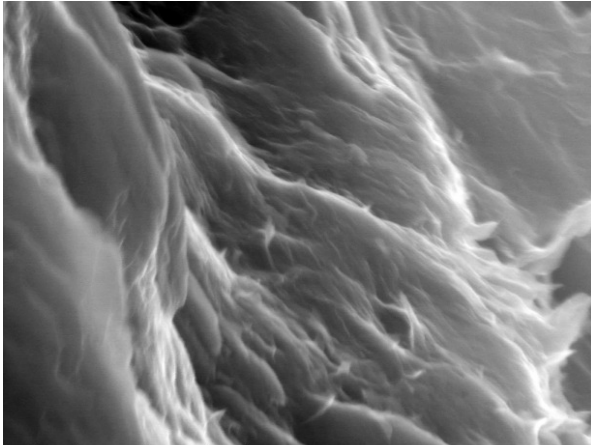
**Bild 5.74:** Detail aus Bild 5.73 zeigt faserförmig-kompakte Phasenneubildungen (NanoSEM)



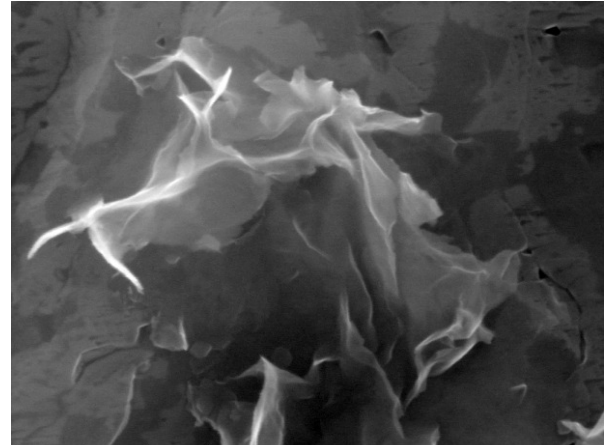
**Bild 5.75:** Detail aus Bild 5.73 bzw. Bild 5.74 zeigt faserförmig-kompakte Phasenneubildungen (NanoSEM)



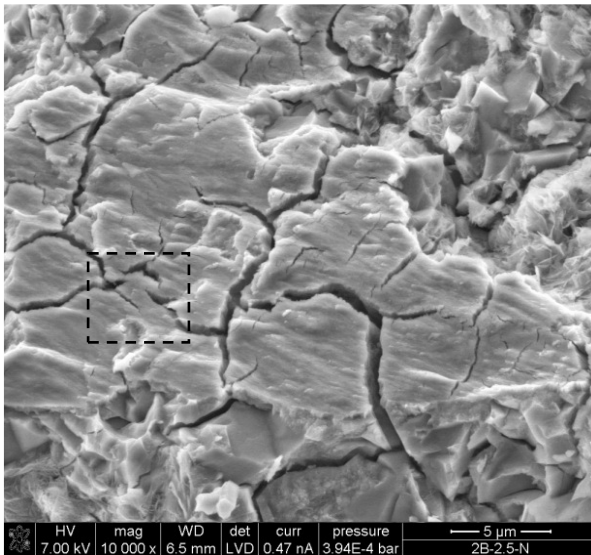
**Bild 5.76:** EDS-Spektrum (Punktanalyse, NanoSEM) der faserförmig-kompakten Phasen aus Bild 5.75 mit deutlichem Si- und Na- sowie geringem Ca-Gehalt



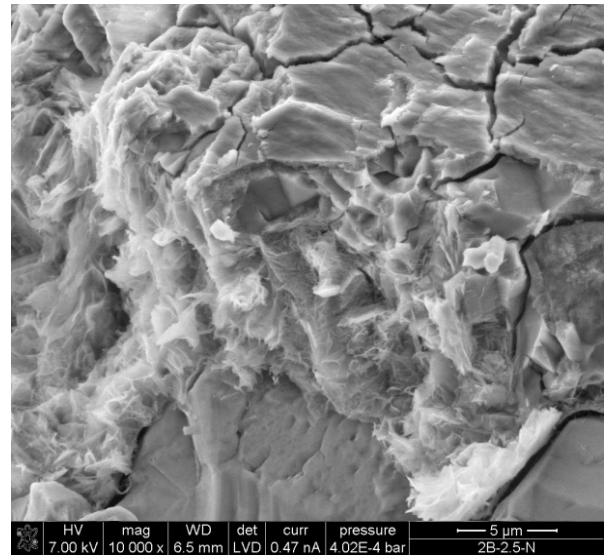
**Bild 5.77:** Quarzkorn des Systems „(Quarz)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit faserförmigen Phasen Neubildungen auf der Kornoberfläche



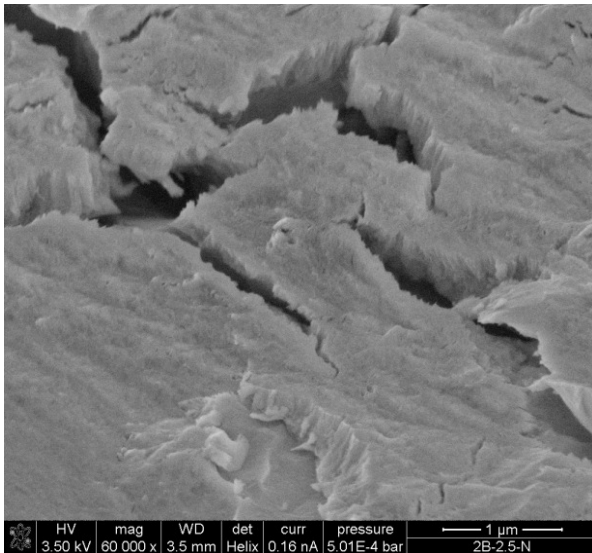
**Bild 5.78:** Quarzkorn des Systems „(Quarz)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit blättchenförmigen Phasen Neubildungen auf der Kornoberfläche



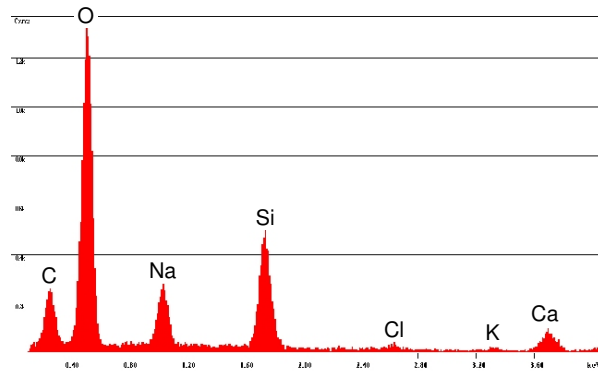
**Bild 5.79:** Quarzkorn des Systems „(Quarz)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit AKR-typischen Phasen Neubildungen auf der Kornoberfläche (NanoSEM)



**Bild 5.80:** Quarzkorn des Systems „(Quarz)<sub>mod</sub>“ (84 d) mit AKR-typischen Phasen Neubildungen auf der Kornoberfläche (NanoSEM)



**Bild 5.81:** Detail aus Bild 5.79 zeigt AKR-typische Phasenneubildungen auf der Oberfläche eines Quarzkorns (NanoSEM)



**Bild 5.82:** EDS-Spektrum (Punktanalyse, NanoSEM) der Phasen aus Bild 5.81 mit deutlichem Si-, Na- und Ca- sowie geringem Cl- und K-Gehalt

## 5.4 Diskussion

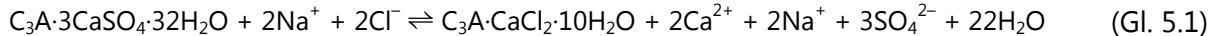
Die Löseversuche für die Einzelsysteme „Zementstein“ (Abschnitt 5.3.1) ergaben insgesamt, dass die Zufuhr von NaCl zu einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung ohne oder mit Ettringit bzw. C-S-H-Phasen in einem weiten NaCl-Konzentrationsbereich (0-2,5 mol/l) nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes führte, womit Ergebnisse aus anderen dazu vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden konnten [115, 271, 272]. In einer reinen gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung tritt unter NaCl-Zufuhr eine dafür erforderliche Bildung Ca/Cl-haltiger Verbindungen bzw. Komplexe nicht auf. Bereits vor deren Bildung würde es zur Ausfällung von NaCl kommen, so dass hier auch bei höheren NaCl-Konzentrationen ein Anstieg des pH-Wertes ausgeschlossen ist. Es fiel aber auf, dass es mit steigender NaCl-Konzentration bis zu 1,0-1,5 mol/l zu einem geringfügigen Anstieg der Ca-Konzentration kam, während der pH-Wert mit steigender NaCl-Konzentration tendenziell sogar abnahm. Dieser Trend bestätigte sich anhand der thermodynamischen Berechnungen und konnte auf Einflüsse der NaCl-Zugabe auf die Aktivität der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zurückgeführt werden. Mit Hinblick auf eine AKR können diese Einflüsse aber als vernachlässigbar gering angesehen werden.

Bei Anwesenheit von Ettringit in einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bildete sich bereits ab einer NaCl-Konzentration von 0,05 mol/l FRIEDEL'sches Salz, womit sich die oft beschriebene Bildung von FRIEDEL'schem Salz in Mörteln und Betonen unter Einwirkung von NaCl eindeutig bestätigte (Abschnitt 2.1.5). Die hohe Bildungswahrscheinlichkeit für FRIEDEL'sches Salz belegen auch eindeutig die thermodynamischen Berechnungen. Ein Anstieg des pH-Wertes war damit aber nicht verbunden, denn die aus der Lösung entfernten  $\text{Cl}^-$ -Ionen wurden durch  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen aus dem Ettringit ersetzt. Hinweise auf die Bildung weiterer Ca/Cl-haltiger Verbindungen ergaben sich nicht. Wie auch andere Untersuchungen gezeigt haben, kann damit ein Teil der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in FRIEDEL'sches Salz gebunden werden, ein großer Teil davon verbleibt aber in der Porenlösung [273]. Es zeigte sich weiter, dass die C-S-H-Phasen einen Teil der  $\text{Na}^+$ -, besonders aber der  $\text{Cl}^-$ -Ionen aufnehmen können. Zu einem Anstieg des pH-Wertes kam es dadurch aber ebenfalls nicht. Allgemein wird davon ausgegangen, dass allein von den C-S-H-Phasen ca. 25 % der von den Hydratationsprodukten insgesamt aufnehmbaren



Cl-Gesamtmenge aufgenommen werden kann [274]. Dabei steigt der von den C-S-H-Phasen aufnehmbare Alkalianteil mit Abnahme deren Ca/Si-Verhältnis an [275], wobei die C-S-H-Phasen auch bei höheren NaCl-Konzentrationen stabil bleiben und sich weder chemisch noch morphologisch verändern [272, 276].

Auch für das Gesamtsystem „Zementstein“ (Abschnitt 5.3.2), d.h. unter Berücksichtigung des kompletten Zementsteinphasenbestandes, ist es unter Einwirkung der NaCl-Lösungen im Konzentrationsbereich von 0-2,5 mol/l nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes gekommen. Nach HELMUTH et al. und NIXON et al. sowie anhand theoretischer Betrachtungen von BOTHE und BROWN wäre ein Anstieg des pH-Wertes möglich, wenn sich FRIEDEL'sches Salz direkt aus Phasen wie C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF und/oder C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> bildet, denn nur dann würden die Cl<sup>-</sup>-Ionen ohne die Freisetzung anderer Anionen und unter Verbrauch von Ca<sup>2+</sup>-Ionen gebunden [49, 105, 266]. Dadurch würden die dann zusätzlich aus dem Portlandit des Zementsteins freigesetzten OH<sup>-</sup>-Ionen ein Gleichgewicht mit den nun überschüssigen Na<sup>+</sup>-Ionen aus dem zugeführten NaCl herstellen und der pH-Wert würde ansteigen. Obwohl hier keine direkten Untersuchungen dazu durchgeführt wurden, d.h. mit entsprechenden Einzelphasen, zeigte sich bei allen NaCl-Konzentrationen weder für die Zementsteinproben aus dem alkalireichen, noch aus dem alkaliarmen Zement ein Anstieg des pH-Wertes. Dabei hat sich aber mit steigender NaCl-Konzentration zunehmend und deutlich FRIEDEL'sches Salz gebildet. Der gleichzeitige Anstieg der S-Konzentration deutet darauf hin, dass FRIEDEL'sches Salz maßgeblich aus dem Ettringit gebildet wurde (Gl. 5.1). Dieser Reaktionsweg wird auch in anderen Untersuchungen bestätigt, wobei darauf hingewiesen wird, dass durch die freigesetzten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen unter bestimmten Voraussetzungen, wie der Anwesenheit von Monosulfat, eine erhöhte Gefahr für eine verspätete Ettringitbildung besteht [277, 278].



Bei den meisten aus der Literatur bekannten Untersuchungen (Abschnitt 2.1.5), in denen es in der Porenlösung von Mörteln oder Betonen unter NaCl-Einwirkung eindeutig zu einem Anstieg des pH-Wertes kam, wurde NaCl direkt dem Anmachwasser zugegeben. Hierbei kann vor allem das schnell reagierende und noch nicht umgesetzte C<sub>3</sub>A bereits zu Hydratationsbeginn unter Bildung von NaOH zu FRIEDEL'schem Salz reagieren (Gl. 2.8). Im Fall einer späteren NaCl-Zufuhr wurde der größte Teil des C<sub>3</sub>A aber bereits zu Ettringit und/oder Monosulfat umgesetzt, aus denen sich FRIEDEL'sches Salz ohne einen Anstieg des pH-Wertes bilden kann. Die thermodynamischen Berechnungen deuteten an, dass Ettringit und Monosulfat, besonders aber Katoit<sup>19</sup>, unter NaCl-Zufuhr instabiler werden, was auch die Möglichkeit einer Bildung von FRIEDEL'schem Salz aus Katoit grundsätzlich zulässt. Mit Hinblick auf das für die Untersuchungen eingestellte Lösung/Feststoff-Verhältnis von 20 wäre es weiter denkbar, dass die Freisetzung von OH<sup>-</sup>-Ionen infolge einer Bildung von FRIEDEL'schem Salz aus Katoit oder noch nicht hydratisiertem C<sub>4</sub>AF aufgrund der starken Verdünnung hier nicht messbar war. In diesem Fall ist aber fraglich, ob es sich bei diesem Reaktionsweg um einen für die AKR relevanten Mechanismus handelt. Insgesamt ergibt sich damit, dass die AKR-fördernde Wirkung von NaCl unter nachträglicher, d.h. äußerer Zufuhr, nicht mit einem Anstieg des pH-Wertes erklärt werden kann.

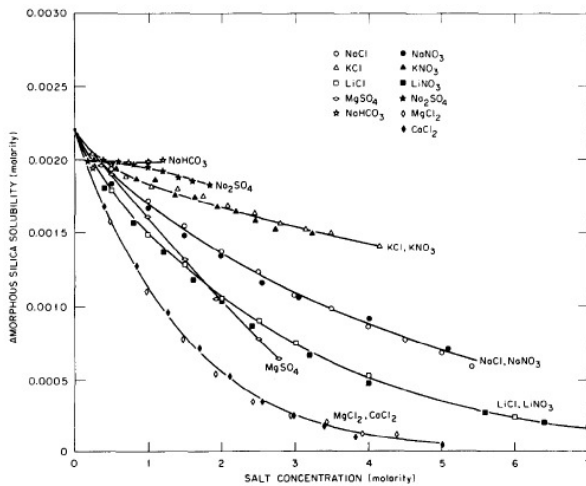
Die Löseversuche für die Einzelsysteme „Gesteinskörnung“ (Abschnitt 5.3.3) ergaben, dass amorphes SiO<sub>2</sub> in der KOH-Lösung unter Verbrauch von OH<sup>-</sup>-Ionen (Abschnitt 2.1.2) gelöst wurde, was zu einem deutlichen Absinken des pH-Wertes führte. Ohne Ca(OH)<sub>2</sub> und NaCl

<sup>19</sup> Katoit als stabilste Phase im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O [44] wird exemplarisch für die C-A-H-Phasen betrachtet.

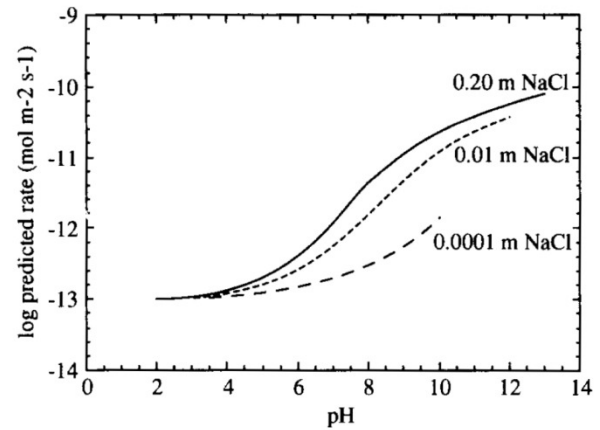
bildeten sich keine neuen Phasen und das gesamte zugegebene amorphe  $\text{SiO}_2$  wurde lediglich gelöst. Unter Anwesenheit von  $\text{Ca(OH)}_2$  konnten einerseits verbrauchte  $\text{OH}^-$ -Ionen nachgeliefert werden, d.h. der pH-Wert nahm weniger stark ab und amorphes  $\text{SiO}_2$  kann weiter gelöst werden. Gleichzeitig werden dadurch aber auch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nachgeliefert, mit denen sich unter NaCl-Zugabe und deutlicher Abnahme der Si-Konzentration neue Reaktionsprodukte in Form mikrokristalliner C-N/K-S-H-Phasen bildeten. Ohne  $\text{Ca(OH)}_2$  waren es amorphe K-S-H- bzw. unter NaCl-Zugabe N/K-S-H-Phasen, deren Habitus typischen AKR-Gelen entsprach. Es ist damit hervorzuheben, dass sich Na-haltige Reaktionsprodukte mit z.T. deutlichem AKR-Gel-Charakter gebildet haben und dass deren Na-Anteil nur von dem zugegebenen NaCl stammen kann. Dabei wurden keine  $\text{Cl}^-$ -Ionen in FRIEDEL'sches Salz eingebunden, da sich FRIEDEL'sches Salz in den hier untersuchten Systemen nicht bilden konnte. Deutlich wurde hierbei auch die Rolle des  $\text{Ca(OH)}_2$ , das verbrauchte  $\text{OH}^-$ -Ionen infolge des  $\text{SiO}_2$ -Lösevorgangs nachliefert und außerdem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen für die Bildung neuer Reaktionsprodukte bereitstellt. Auffällig war, dass ohne  $\text{Ca(OH)}_2$  und mit steigender NaCl-Konzentration eine zunehmende Menge an ungelöstem amorphen  $\text{SiO}_2$  und/oder an N/K-S-H-Phasen vorlag. Damit deutet sich ein direkter Einfluss der NaCl-Zugabe auf das  $\text{SiO}_2$ -Löseverhalten an.

Die Löseversuche mit dem gestressten Quarz zeigten insgesamt ähnliche Ergebnisse wie für das amorphe  $\text{SiO}_2$ . Aber bedingt durch die viel geringere Löserate des Quarzes, sind hier alle Effekte weitaus weniger deutlich ausgeprägt. Der pH-Wert änderte sich daher mit oder ohne  $\text{Ca(OH)}_2$  praktisch nicht, d.h. es wurde nur entsprechend wenig  $\text{SiO}_2$  (Quarz) gelöst. Unter Anwesenheit von  $\text{Ca(OH)}_2$  und NaCl kam es aber auch hier zur Bildung neuer Reaktionsprodukte in Form von C-N-S-H-Phasen. Dazu korrespondierend nahmen die Si-Konzentration und der pH-Wert leicht ab. Ohne  $\text{Ca(OH)}_2$  bildeten sich C-N/K-S-H-Phasen mit deutlich geringerem Si- und gleichzeitig höherem Na-Gehalt. Der Grund dafür, dass sich hier Ca-haltige Phasen bilden konnten, liegt an dem geringen Anteil an Calcit in den ausgewählten Quarzkörnern. Ohne Calcit, d.h. ohne eine Ca-Quelle, hätten sich auch hier amorphe K-S-H- bzw. unter NaCl-Zugabe N/K-S-H-Phasen gebildet. Insgesamt ergibt sich damit wie schon beim amorphen  $\text{SiO}_2$ , dass sich eindeutig Na-haltige Phasen mit z.T. deutlichem AKR-Gel-Charakter gebildet haben, obwohl  $\text{Cl}^-$ -Ionen hier nicht in FRIEDEL'sches Salz eingebunden werden konnten. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass der Versuch einer thermodynamischen Modellierung der hier untersuchten  $\text{SiO}_2$ -Systeme keine verwertbaren Ergebnisse lieferte. Damit muss davon ausgegangen werden, dass die bislang vorliegenden bzw. zugänglichen thermodynamischen Daten für die hier untersuchten  $\text{SiO}_2$ -Systeme mit hohen Ionenstärken und pH-Werten unzureichend sind.

Als wichtige Besonderheit deuten die Löseversuche für die Einzelsysteme „Gesteinskörnung“ darauf hin, dass eine NaCl-Zugabe das  $\text{SiO}_2$ -Löseverhalten offenbar direkt beeinflussen kann. Einen Hinweis darauf lieferten bereits auch frühere Untersuchungen von KAWAMURA et al., die von einem direkten Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Ionen ausgingen [106-109]. Ergebnisse aus Grundlagenuntersuchungen zur  $\text{SiO}_2$ -Lösekinetik unterlegen diese Zusammenhänge, auch wenn viele der dazu durchgeführten Versuche für z.T. deutlich andere pH-Werte und Temperaturbereiche durchgeführt wurden [270, 279, 280, 281, 282, 283, 284]. Während MARSHALL et al. feststellten, dass sich die Löslichkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  in Salzlösungen mit steigender Konzentration verringert (Bild 5.83), gehen DOVE et al. speziell für höhere pH-Werte von einem deutlichen Anstieg der Löserate von Quarz mit steigender NaCl-Konzentration aus (Bild 5.84). Als Grund dafür wird eine Interaktion der  $\text{Na}^+$ -Ionen mit der Quarzoberfläche angesehen, bei der es zur verstärkten Ausbildung des Oberflächenkomplexes  $\equiv\text{SiO-Na}^+$  kommt [281]. Diesem für das System Beton und speziell für die AKR unter NaCl-Zufuhr bisher kaum betrachteten Einfluss sollte in zukünftigen Untersuchungen weiter nachgegangen werden.



**Bild 5.83:** Löslichkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von der Konzentration in verschiedenen Salzlösungen mit pH-Werten von 5-7,5 bei 25 °C [280]



**Bild 5.84:** Löseraten von Quarz bei 25 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert und bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen [281]

## 5.5 Zusammenfassung

Ergänzend und präzisierend zu den bereits bestehenden Theorien zum Mechanismus einer AKR unter Beteiligung von NaCl (Abschnitt 2.1.5), speziell in Bezug auf die Untersuchungen von CHATTERJI et al. und KAWAMURA et al., ergibt sich aus den hier durchgeführten Untersuchungen ein verstärkt thermodynamisch geprägtes Bild.

Für die Bildung von AKR-Gel unter Beteiligung von  $\text{Na}^+$ -Ionen aus einer äußeren NaCl-Zufuhr, ist eine vorherige Einbindung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in z.B. FRIEDEL'sches Salz keine notwendige Voraussetzung [260, 285]. Sind der pH-Wert und die Na-Konzentration ausreichend hoch, wird sich thermodynamisch bedingt AKR-Gel bilden. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen werden parallel, generell aber unabhängig von der AKR-Gelbildung anteilig an C-S-H-Phasen angelagert, in FRIEDEL'sches Salz oder AKR-Gel bzw. C-N/K-S-H-Phasen eingebunden sowie auch in der Porenlösung verbleiben, wo ihre negative Ladung durch andere Kationen ausgeglichen wird. Die auch hier festgestellte Bildung von FRIEDEL'schem Salz ist damit eine Begleiterscheinung, aber keine Voraussetzung für den Ablauf einer AKR unter äußerer NaCl-Zufuhr.

Zu einem Anstieg des pH-Wertes kommt es unter äußerer NaCl-Zufuhr generell nicht, was der maßgebliche Grund für die weniger stark AKR-fördernde Wirkung von NaCl im Vergleich zu den Alkaliacetaten und -formiaten ist. Entscheidend ist aber auch hier die Rolle des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das infolge des  $\text{SiO}_2$ -Lösevorgangs verbrauchte  $\text{OH}^-$ -Ionen nachliefert und gleichzeitig  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zur Bildung von Reaktionsprodukten (AKR-Gel) bereitstellt. Unter äußerer NaCl-Zufuhr ist damit der ursprüngliche, d.h. der zementbedingte pH-Wert in der Porenlösung maßgebend dafür, wie schnell  $\text{SiO}_2$  gelöst wird bzw. wie schnell es in Abhängigkeit von der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen zum Ablauf einer AKR kommt. Bei der Verwendung von NA-Zementen (CEM I), d.h. bei niedrigeren, aber zum Lösen von  $\text{SiO}_2$  immer noch ausreichend hohen (> 13,0) pH-Werten, dauert es damit länger  $\text{SiO}_2$  zu lösen. Eine AKR kann dadurch aber infolge der Nachlieferung von  $\text{OH}^-$ -Ionen aus dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und der äußeren Zufuhr von  $\text{Na}^+$ -Ionen aus dem NaCl nur verzögert, nicht jedoch dauerhaft verhindert werden. Darüber hinaus deutet sich an, dass eine NaCl-Zufuhr das  $\text{SiO}_2$ -Löseverhalten direkt beeinflussen kann, wobei genauere Aussagen hierzu noch nicht möglich sind.

## 6 Ausgewählte Praxisbeispiele

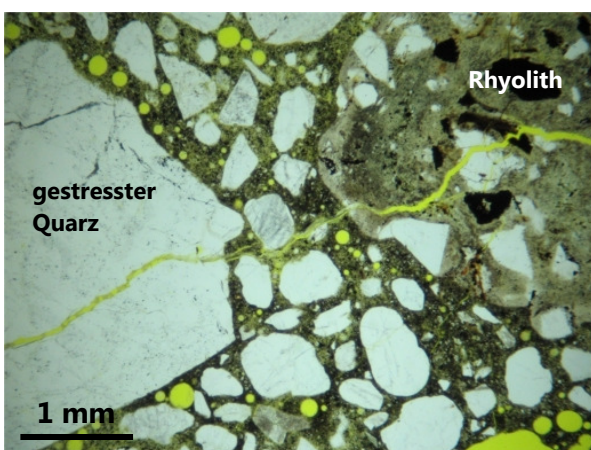
### 6.1 Hintergrund

Anhand ausgewählter Praxisbeispiele soll verdeutlicht werden, wie die Erkenntnisse aus den Grundlagenuntersuchungen zur AKR unter äußerer Alkalizufuhr in Kombination mit aktuellen AKR-Prüfverfahren, speziell mit der FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung, Anwendung finden. Durch ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen ist auch eine zuverlässigere Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials von Betonzusammensetzungen unter äußerer Alkalizufuhr möglich. Den Beispielen soll als Grundlage ein Vergleich von Labor- und Praxiserfahrungen vorangestellt werden.

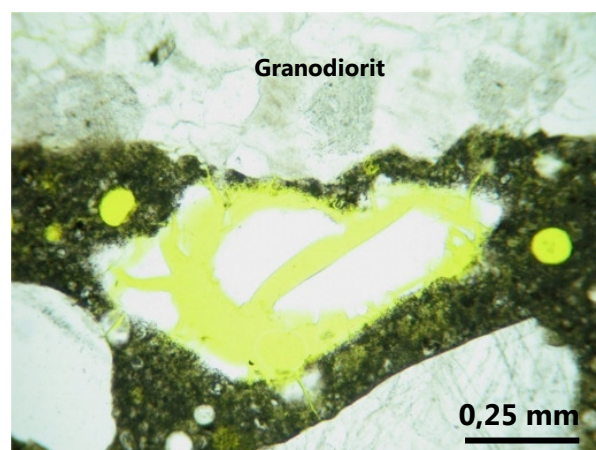
### 6.2 Vergleich von Labor- und Praxiserfahrungen

Für jedes Prüfverfahren muss nachgewiesen werden, dass die mit ihm erzielten Ergebnisse mit den Erfahrungen in der Praxis übereinstimmen. Für die FIB-Klimawechsellagerung wurde dieser Nachweis an zwei aus der Praxis bekannten AKR-Schadensfällen an Betonfahrbahndecken durchgeführt [167, 168, 169, 286, 287]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden verkürzt wiedergegeben und diskutiert.

Im Jahr 2006 wurden unterschiedlich stark geschädigte Autobahnabschnitte der BAB A9 und BAB A10 beprobt, die in den Jahren 1991/93 gebaut wurden. Erste Schäden wurden nach einer Nutzungsdauer von 8-12 Jahren festgestellt. Die Diagnoseuntersuchungen mittels Dünnschliffmikroskopie ergaben eindeutige Hinweise auf eine AKR, wobei in allen Fällen sowohl die eingesetzten Locker- als auch die Festgesteinskörnungen an der AKR beteiligt waren (Bild 6.1, Bild 6.2). In Kombination mit den nur noch unvollständig vorhandenen Bauunterlagen, konnte die Betonzusammensetzung je eines AKR-geschädigten Abschnittes der BAB A9 (Tabelle 6.1) und der BAB A10 (Tabelle 6.2) weitgehend rekonstruiert werden.



**Bild 6.1:** Fahrbahndeckenbeton BAB A9 nach 14-jähriger Nutzungsdauer mit Mikrorissen (z.T. mit AKR-Gel gefüllt) in Matrix und Gesteinskörnern aus dem Kies- (gestresster Quarz) und Splittanteil (Rhyolith), einfach Pol.



**Bild 6.2:** Fahrbahndeckenbeton BAB A10 nach 9-jähriger Nutzungsdauer mit AKR-Gel in einer Pore neben einem Granodiorit-Splittkorn, einfach Pol.

**Tabelle 6.1:** Betonzusammensetzung eines AKR-geschädigten Abschnittes der BAB A9

	eingebaut 1991/93	für AKR-Performance-Prüfung
Zement	PZ 35 F nach ZTV Beton-StB 01 360 kg/m <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,96 M.-%	CEM I 32,5 R 360 kg/m <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,90 M.-%
w/z-Wert	0,44	0,44
Luftgehalt	4-5 Vol.-%	4,9 Vol.-%
Alkaligehalt	3,46 kg(Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> )/m <sup>3</sup>	3,24 kg(Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> )/m <sup>3</sup>
Gesteinskörnungen	28 Vol.-% Sand 0/2 (Mulde/Saale) - ca. 40 Vol.-% Sand und Kies 0/8 - ca. 60 Vol.-% Rhyolit-Splitt 8/22	28 Vol.-% Sand 0/2 (Mulde/Saale) 15 Vol.-% Kies 2/8 (Mulde/Saale) 23 Vol.-% Rhyolit-Splitt I 8/16 34 Vol.-% Rhyolit-Splitt I 16/22

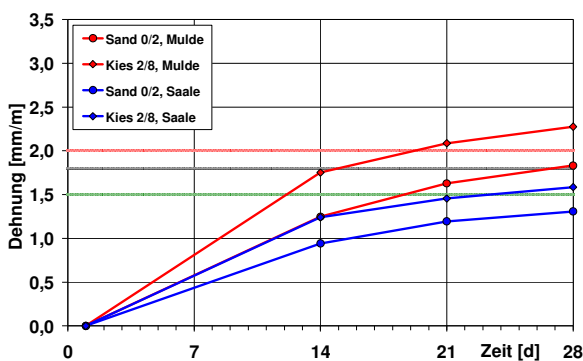
**Tabelle 6.2:** Betonzusammensetzung eines AKR-geschädigten Abschnittes der BAB A10

	eingebaut 1991/93	für AKR-Performance-Prüfung
Zement	PZ 35 F nach ZTV Beton-StB 01 ca. 360 kg/m <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> ≤ 0,90 M.-%	CEM I 32,5 R (sd) 360 kg/m <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,76 M.-%
w/z-Wert	≤ 0,45	0,38
Luftgehalt	4-5 Vol.-%	4,9 Vol.-%
Alkaligehalt	max. 3,24 kg(Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> )/m <sup>3</sup>	2,74 kg(Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> )/m <sup>3</sup>
Gesteinskörnungen	28 Vol.-% Sand 0/2 - ca. 40 Vol.-% Sand und Kies 0/8 - ca. 60 Vol.-% Granodiorit-Splitt 8/22	28 Vol.-% Sand 0/2 18 Vol.-% Granodiorit-Splitt 2/8 25 Vol.-% Granodiorit-Splitt 8/16 28 Vol.-% Granodiorit-Splitt 16/22

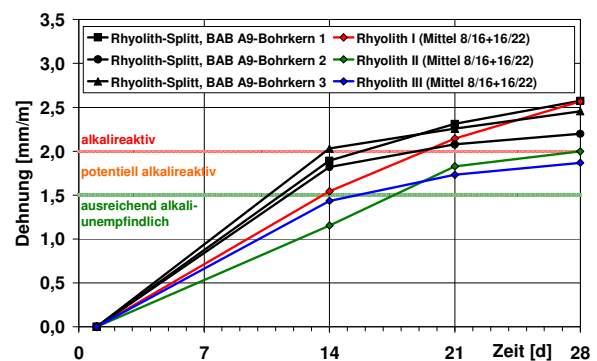
### 6.2.1 Ergebnisse und Diskussion BAB A9

In dem betreffenden Abschnitt der BAB A9 wurden als eingesetzte Gesteinskörnungen ein natürlicher Quarzsand (0/2) mit Anteilen von gestresstem Quarz, ein Kies (2/8) mit Anteilen von gestresstem Quarz, Grauwacke, Quarzit, vereinzelt auch Flint und Kieselschiefer, sowie Rhyolith-Splitt (8/16, 16/22) identifiziert. Anhand der verfügbaren Bauunterlagen konnte die Herkunft des Sandes und des Kieses auf zwei Vorkommen aus Mitteldeutschland (Mulde bzw. Saale) eingegrenzt werden. Aus den beiden Vorkommen wurden Gesteinskörnungen aus aktuellen Lieferchargen petrographisch und mineralogisch charakterisiert (Abschnitt 2.2.1) sowie mit dem Mörtelschnelltest (Abschnitt 2.2.3) geprüft. Dabei zeigte sich für den Sand und den Kies aus dem Mulde-Vorkommen eine höhere Alkalireaktivität als für den Sand und den Kies aus dem Saale-Vorkommen (Bild 6.3). Eine Zuordnung des in dem AKR-geschädigten Fahrbahndeckenbeton enthaltenen Kieses zu einem der beiden Vorkommen war aber selbst anhand der durchgeführten petrographischen Charakterisierung nicht zweifelsfrei möglich. Beide Kiese wiesen eine ähnliche Zusammensetzung auf, die im Wesentlichen auch dem Kies in dem AKR-geschädigten Fahrbahndeckenbeton entsprach. Daher wurde mit dem Sand und dem Kies aus beiden Vorkommen je eine Betonzusammensetzung auf Grundlage der ursprünglichen Rezeptur (Tabelle 6.1) nachgestellt und mit der FIB-Klimawechsellagerung (Abschnitt 2.2.6) unter Einwirkung von NaCl-Lösung (Abschnitt 3: Tabelle 3.3, Tabelle 3.4) und vergleichend unter Einwirkung von Wasser geprüft.

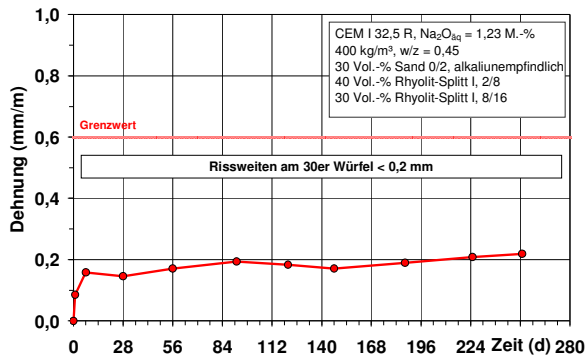
Von dem AKR-betroffenen Rhyolith war nur der Name des Lieferanten, nicht aber das genaue Lieferwerk (Steinbruch) bekannt. Die Herkunft des Rhyoliths konnte aber schließlich auf drei Steinbrüche des betreffenden Lieferanten eingegrenzt werden, aus denen Gesteinskörnungen aus aktuellen Lieferchargen petrographisch und mineralogisch charakterisiert sowie mit dem Mörtelschnelltest geprüft wurden. Mit den Ergebnissen der petrographischen und mineralogischen Charakterisierung konnte aber keine sichere Zuordnung eines der drei Lieferwerke zu dem im Fahrbahndeckenbeton enthaltenen, AKR-betroffenen Rhyolith erfolgen. Da außerdem berücksichtigt werden sollte, dass sich die Abbausituation in den Lieferwerken und damit möglicherweise auch die Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen nach 15 Jahren geändert haben kann, wurde versucht die groben Gesteinskörnungen aus drei Bohrkernen des betreffenden BAB A9-Abschnittes für den Mörtelschnelltest zurückzugewinnen. Grundsätzlich möglich war dies mittels einer Schallimpulszerkleinerung der Bohrkern. Dabei werden die größeren Gesteinskörner aber nicht nur weitestgehend von der Mörtelmatrix getrennt, sondern auch teilweise gebrochen. Eine Abtrennung der ursprünglichen Korngruppen durch eine nachträgliche Siebung war daher nicht zuverlässig möglich. Für eine sichere Trennung zwischen Locker- und Festgesteinskörnungen wurde der aufgebrochene Beton nach einer Vorsiebung auf dem 8 mm-Sieb aufwendig per Hand weiter sortiert, um möglichst nur die ursprünglich eingesetzten Splittkörner (8-22 mm) für den Mörtelschnelltest zurückzugewinnen. Für den Kies war es dagegen nicht möglich, eine ausreichende Menge für den Mörtelschnelltest zurückzugewinnen, da der Kiesanteil im Beton mit ca. 10-15 Vol.-% dafür zu gering war. Im Ergebnis der Mörtelschnelltests für die zurück gewonnenen Rhyolithkörner zeigte sich, dass die Dehnungen für den Rhyolith aus allen drei Bohrkernen über dem Grenzwert von 1,5 mm/m und auch über 2,0 mm/m lagen (Bild 6.4). Im Vergleich dazu ergaben die Mörtelschnelltests der drei Rhyolithe aus den infrage kommenden Lieferwerken, dass die Dehnung für den Rhyolith aus dem Vorkommen I in etwa auf dem gleichen Niveau lag wie die Dehnungen für die Rhyolithkörner aus den Bohrkernen (Bild 6.4). Der Rhyolith aus dem Vorkommen I wurde daher für die FIB-Klimawechsellagerung der beiden nachgestellten Betonzusammensetzungen ausgewählt. Ein durchgeführter Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C (Abschnitt 2.2.5) ergab für den Rhyolith aus dem Vorkommen I nach 9 Monaten weder eine kritische Dehnung, noch kritische Rissweiten am Würfel, was einer Einstufung in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S entsprechen würde (Bild 6.5).



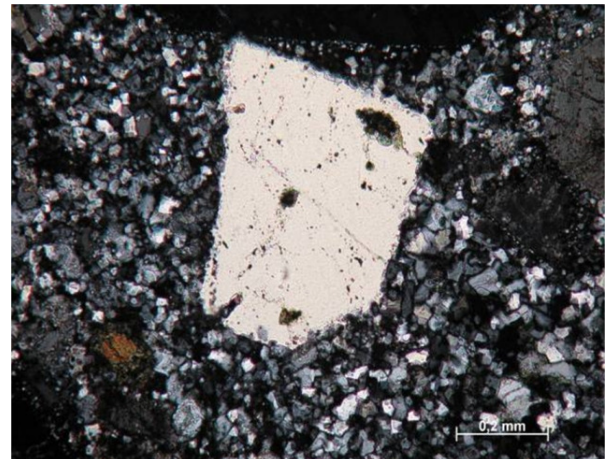
**Bild 6.3:** Dehnungsverläufe während der Mörtelschnelltests für die infrage kommenden, beim Bau der AKR-geschädigten BAB A9-Abschnitte eingesetzten Sande (0/2) und Kiese (2/8)



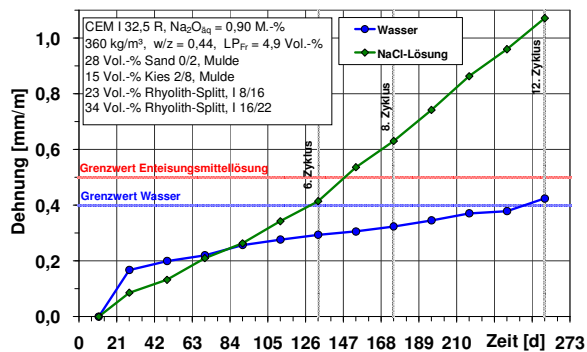
**Bild 6.4:** Dehnungsverläufe während der Mörtelschnelltests für die aus den AKR-geschädigten BAB A9-Abschnitten zurück gewonnenen Rhyolith-Splitt und für Rhyolith-Splitt bekannter Herkunft



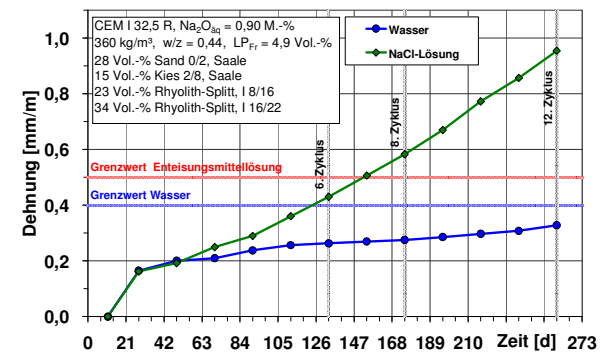
**Bild 6.5:** Dehnungsverlauf während des Betonversuchs mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C für den Rhyolith (2/8, 8/16) aus dem Vorkommen I



**Bild 6.6:** Rhyolith aus dem Vorkommen I mit klarem, hypidiomorphen Quarz,  $\times$  Pol.



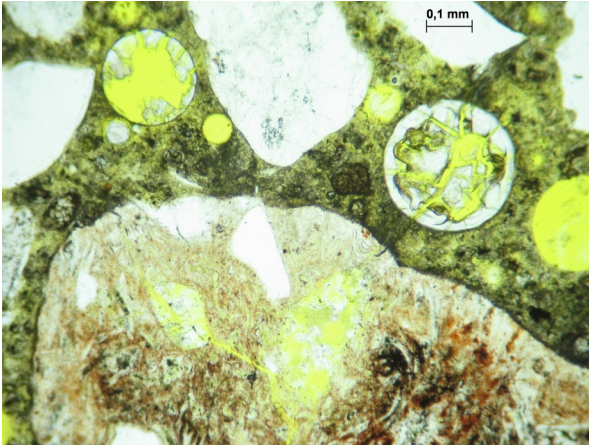
**Bild 6.7:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klima-wechselagerung für den nachgestellten BAB A9-Beton mit Sand und Kies aus dem Mulde-Vorkommen



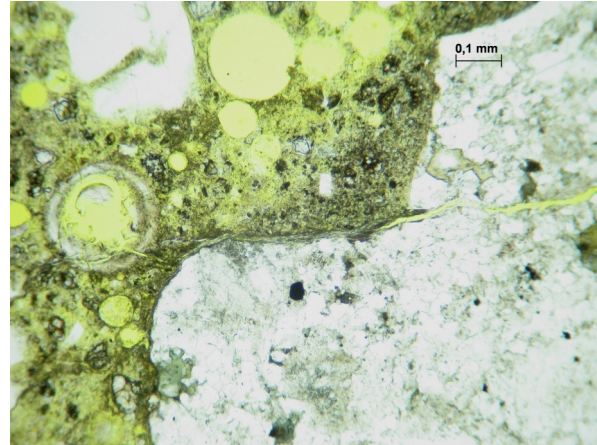
**Bild 6.8:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klima-wechselagerung für den nachgestellten BAB A9-Beton mit Sand und Kies aus dem Saale-Vorkommen

Die petrographische und mineralogische Charakterisierung des Rhyoliths aus dem Vorkommen I ergab, dass ein porphyrisches Gefüge mit einer nahezu ausschließlich mittelkörnigen Grundmasse und Einsprenglingen von Quarz, Feldspäten und Pyroxenen vorliegt. Nur nesterartig konnte auch feinstkörniger Quarz festgestellt werden. Überwiegend tritt der Quarz in Form xenomorpher, vereinzelt auch hypidiomorpher, klarer Körner auf (Bild 6.6). Der Quarzgehalt lag insgesamt bei ca. 31 M.-%, der Feldspatgehalt bei insgesamt ca. 63 M.-%. Aus petrographisch-mineralogischer Sicht, speziell aufgrund der mittelkörnigen Grundmasse, ergab sich für den Rhyolith nur eine geringe Alkalireaktivität. Allerdings ist bekannt, dass nicht alle Rhyolithe mit eher grober Grundmasse auch alkalienempfindlich sind [32, 288].

Da für Fahrbahndeckenbetone seit Einführung des ARS 15/2005 das  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent für CEM I-Zemente auf  $\leq 0,80 \text{ M.-%}$  begrenzt wurde, war ein Fahrbahndecken zement mit einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent von  $\leq 1,0 \text{ M.-%}$  entsprechend den früheren Anforderungen der ZTV Beton-StB 01 nicht mehr verfügbar. Es wurde daher ein üblicher CEM I 32,5 R mit einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent von 0,90 M.-% ausgewählt, da Abweichungen von anderen Anforderungen an Fahrbahndecken zemente (spezifische Oberfläche, Erstarrungsbeginn etc.) für diese Untersuchungen vernachlässigt werden konnten. Dabei ist hervorzuheben, dass der Zement aus dem gleichen Lieferwerk bezogen wurde, aus dem auch der Zement für die frühere Baumaßnahme auf der BAB A9 stammte.



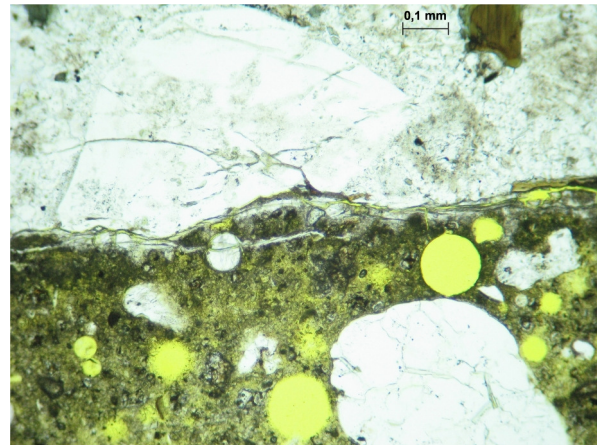
**Bild 6.9:** Betonzusammensetzung BAB A9 (nachgestellt) mit Sand/Kies aus Mulde-Vorkommen nach FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, Mikroriss in Rhyolithkorn aus dem Kies und AKR-Gel in angrenzenden Poren, einfach Pol.



**Bild 6.10:** Betonzusammensetzung BAB A9 (nachgestellt) mit Sand/Kies aus Mulde-Vorkommen nach FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, Mikroriss in Rhyolithkorn aus dem Splitt und AKR-Gel in angrenzender Pore, einfach Pol.



**Bild 6.11:** Betonzusammensetzung BAB A9 (nachgestellt) mit Sand/Kies aus Saale-Vorkommen nach FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, Mikroriss in Kieselschieferkorn aus dem Kies und AKR-Gel in angrenzenden Poren, einfach Pol.



**Bild 6.12:** Betonzusammensetzung BAB A9 (nachgestellt) mit Sand/Kies aus Saale-Vorkommen nach FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, Mikroriss in Rhyolithkorn aus dem Splitt mit AKR-Gel, einfach Pol.

Die Ergebnisse der FIB-Klimawechselagerung zeigen, dass es für beide der nachgestellten Betonzusammensetzungen unter Einwirkung der NaCl-Lösung bereits ab dem 3. Zyklus zu einem deutlichen Anstieg der Dehnungen kommt und der Grenzwert von 0,5 mm/m nach 7 (Sand-/Kiesvorkommen Mulde) bzw. 8 (Sand-/Kiesvorkommen Saale) Zyklen überschritten wird (Bild 6.7, Bild 6.8). Für beide Betonzusammensetzungen beginnen sich die Dehnungskurven unter Einwirkung der NaCl-Lösung ab dem 5. Zyklus von den Dehnungskurven unter Einwirkung von Wasser zu separieren. Im weiteren Verlauf (> 8. Zyklus) steigen die Dehnungen bis zum 12. Zyklus weiter an, wobei sich für die Betonzusammensetzung mit Sand und Kies aus dem Mulde-Vorkommen höhere Dehnungen ergeben als für die Betonzusammensetzung mit Sand und Kies aus dem Saale-Vorkommen. Diese Tendenz korreliert mit den entsprechend höheren Dehnungen des Sandes und des Kieses aus dem Mulde-Vorkommen im Mörtelschnelltest. Unter Einwirkung von Wasser bleiben die Dehnungen für beide Betonzusammensetzungen nach Abschluss des 8. Zyklus unter dem Grenzwert von 0,4 mm/m. Bis zum 12. Zyklus wird der Grenzwert für die Betonzusammensetzung mit Sand und Kies aus dem Mulde-Vorkommen aber überschritten, während die Betonzusammensetzung mit Sand



und Kies aus dem Saale-Vorkommen noch knapp darunter bleibt. Damit ist es für beide Betonzusammensetzungen unter Einwirkung der NaCl-Lösung anhand der Höhe der Dehnungen nach dem 8. Zyklus sowie anhand der Dehnungsanstiege zwischen dem 6. und 8. Zyklus zum Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter gekommen. Anhand angeschlossener lichtmikroskopischer Untersuchungen an Dünnschliffen konnte eindeutig belegt werden, dass die aufgetretenen Dehnungen durch eine AKR verursacht wurden. Für beide Betonzusammensetzungen zeigten sich typische AKR-Merkmale in Form von AKR-Gel und Mikrorissen in Gesteinskörnern, sowohl in Verbindung mit Bestandteilen aus dem Kies als auch in Verbindung mit dem Rhyolith-Splitt (Bild 6.9-Bild 6.12). Dabei waren Intensität und Häufigkeit der AKR-Merkmale für die Betonzusammensetzung mit Sand und Kies aus dem Mulde-Vorkommen stärker ausgeprägt als für die Betonzusammensetzung mit Sand und Kies aus dem Saale-Vorkommen, was auch der Höhe der erreichten Dehnungen im Verlauf der FIB-Klimawechsellagerung entspricht.

### 6.2.2 Ergebnisse und Diskussion BAB A10

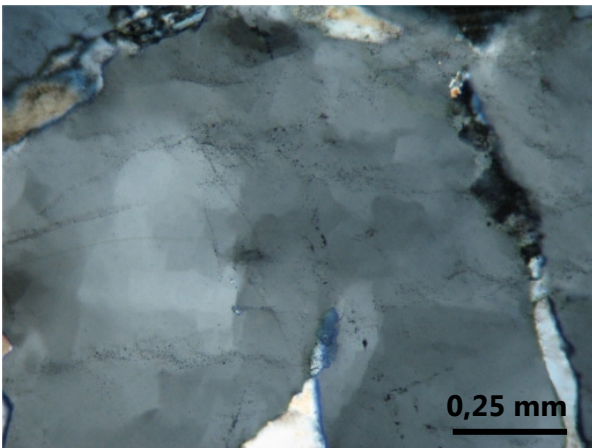
In dem betreffenden Abschnitt der BAB A10 wurden als eingesetzte Gesteinskörnungen ein natürlicher Quarzsand (0/2) mit Anteilen von gestresstem Quarz, Kies (2/8) mit Anteilen von gestresstem Quarz, etwas Flint und z.T. auch Grauwacke und Quarzit, sowie Granodiorit-Splitt (8/16, 16/22) identifiziert. Von besonderem Interesse war hier der von einer AKR betroffene Granodiorit, da Granodiorite bis zu diesem Zeitpunkt in Deutschland als alkaliunempfindlich galten und dementsprechend weder in der Alkali-Richtlinie noch im ARS 12/2006 berücksichtigt wurden. Der betreffende Granodiorit konnte anhand der durchgeführten Dünnschliffuntersuchungen an den Betonbohrkernen durch einen Vergleich mit vorhandenen Gesteinsdünnschliffen eindeutig einem bekannten Vorkommen in Mitteldeutschland zugeordnet werden. Vor diesem Hintergrund stand hier nicht die exakte Nachstellung der ursprünglich für den Bau des AKR-geschädigten BAB A10-Abschnittes eingesetzten Betonzusammensetzung im Vordergrund, sondern es sollte grundsätzlich geklärt werden, ob allein durch den Granodiorit, d.h. ohne Mitwirkung eines alkalireaktiven Kieses, und bei Beachtung des aktuellen AKR-Regelwerkes eine AKR ausgelöst werden kann.

Die an einer aktuellen Liefercharge des Granodiorits durchgeführten petrographischen und mineralogischen Untersuchungen ergaben, dass überwiegend ein porphyrisches Granitgefüge mit großen Feldspat- (Orthoklas und Albit) und Quarzkristallen vorliegt. Kleinere Quarzkörner sind klar ausgebildet, große Quarzkörner zeigen meist eine schwach ausgebildete undulöse Auslöschung (Bild 6.13). Außerdem zeigte sich in den größeren Quarzkörnern ein System von Mikrorissen (Bild 6.14). Der Quarzgehalt lag insgesamt bei ca. 34 M.-%, der Feldspatgehalt bei insgesamt ca. 60 M.-%. Aus petrographisch-mineralogischer Sicht muss der Granodiorit hinsichtlich seiner Alkalireaktivität insgesamt als grenzwertig eingestuft werden, wobei die festgestellten mikrostrukturellen Besonderheiten in Form der Mikrorisse hervorzuheben sind, da sie beim Ablauf einer AKR von Bedeutung sein können [288].

Das Schnellprüfverfahren (Abschnitt 2.2.2) wurde exemplarisch für den Granodiorit-Splitt 8/16 durchgeführt und ergab, dass der Grenzwert von 1,0 mm/m nicht überschritten wurde und der Granodiorit (8/16) damit als ausreichend alkaliunempfindlich für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 eingestuft werden kann (Bild 6.15). Im Mörtelschnelltest lagen die Dehnungen für die Granodiorit-Splitt 2/8, 8/16 und 16/22 im Mittel im Bereich des Grenzwertes von 1,5 mm/m und mussten auf der sicheren Seite liegend bereits als potentiell alkalireaktiv und damit vorerst, d.h. ohne weiterführenden Eignungsnachweis, als nicht geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 angesehen werden (Bild 6.16). Im Ergebnis eines angeschlos-

senen Betonversuchs mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C zeigten sich nach 9 Monaten weder eine kritische Dehnung, noch kritische Rissweiten am Würfel (Bild 6.17), so dass die Granodiorit-Splitte formal der Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S zugeordnet werden könnten und damit auch für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 als geeignet einzustufen wären.

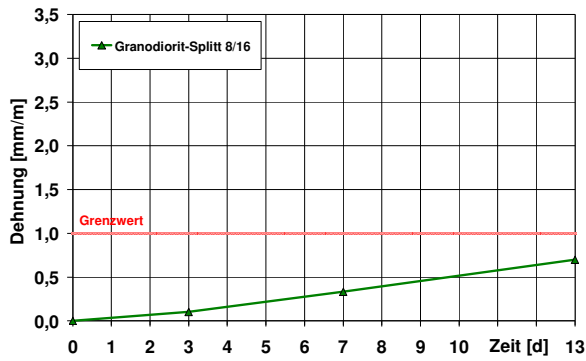
Für die AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechsellagerung wurden die Granodiorit-Splitte in Kombination mit einem Fahrbahndeckenzement mit einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}}$  von 0,76 M.-% entsprechend den Anforderungen des ARS 12/2006 ( $\leq 0,80$  M.-%) und mit einem natürlichen Sand 0/2 eingesetzt. Die mineralogische Charakterisierung des Sandes ergab einen Quarzgehalt von 85 M.-% und einen Feldspatgehalt von insgesamt 14 M.-%. Sowohl im Schnellprüfverfahren (Bild 6.18) als auch im Mörtelschnelltest (Bild 6.19) zeigten sich Dehnungen im kritischen Bereich, so dass der Sand 0/2 bereits als potentiell alkalireaktiv und damit vorerst, d.h. ohne weitere Eignungsnachweise, als nicht geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 eingestuft werden musste. Speziell für diesen Sand lagen aber bereits Ergebnisse aus anderen AKR-Performance-Prüfungen mittels FIB-Klimawechsellagerung für Fahrbahndeckenbetone vor, bei denen es in Kombination mit ausreichend alkaliunempfindlichen groben Gesteinskörnungen nicht zum Ablauf einer betonschädigenden AKR gekommen ist. Da der Sand außerdem aus einem Vorkommen innerhalb des angrenzenden Bereiches nach Definition der Alkali-Richtlinie, T.1 stammt, wurde er zusätzlich mit dem Natronlaugetest nach Alkali-Richtlinie, T.2 auf mögliche Anteile von Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint geprüft. Im Ergebnis des Natronlaugetests ergab sich für den Sand in der Prüfkornklasse 1/2 ein Masseverlust unterhalb des Grenzwertes von 0,5 M.-%, so dass der Sand 0/2 auch als unbedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint (E I-O bzw. E I-OF) angesehen werden konnte.



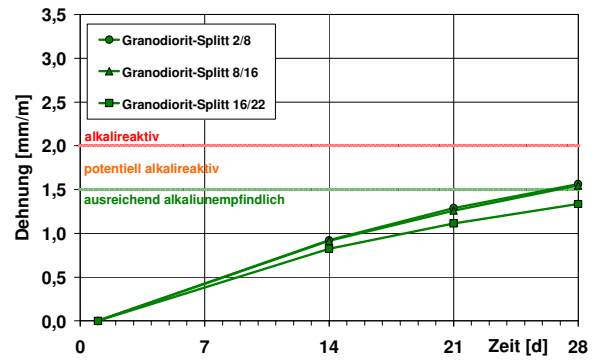
**Bild 6.13:** Quarzkorn im Granodioritgefüge mit schwacher undulöser Auslöschung,  $\times$  Pol.



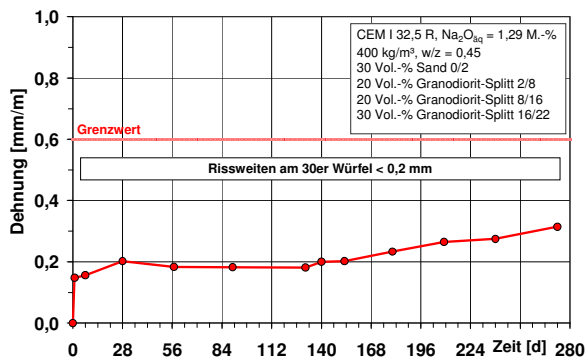
**Bild 6.14:** Quarzkorn im Granodioritgefüge mit Mikrorissen (Pfeile),  $\times$  Pol.



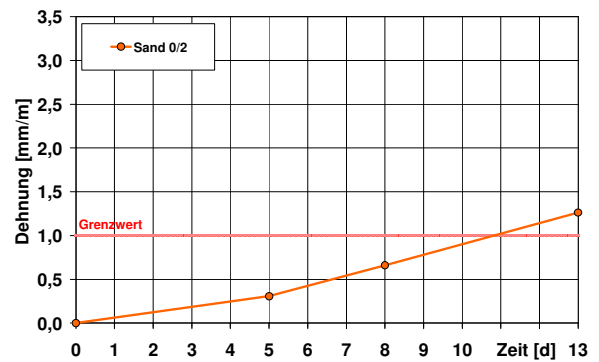
**Bild 6.15:** Dehnungsverlauf während des Schnellprüfverfahrens für den Granodiorit-Splitt 8/16



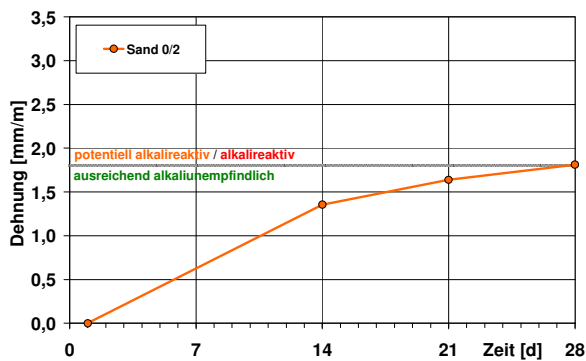
**Bild 6.16:** Dehnungsverläufe während der Mörtelschnelltests für die Granodiorit-Splitt 2/8, 8/16 und 16/22



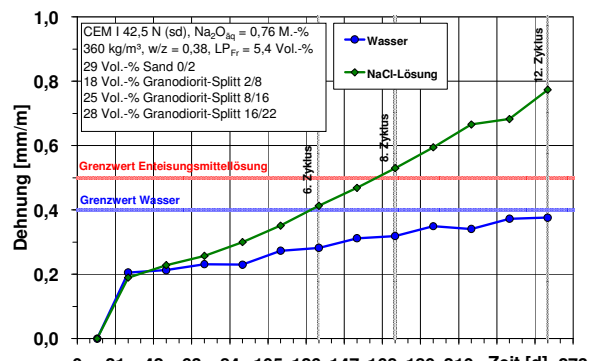
**Bild 6.17:** Dehnungsverlauf während des Betonversuchs mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C mit den Granodiorit-Splitten 2/8, 8/16 und 16/22



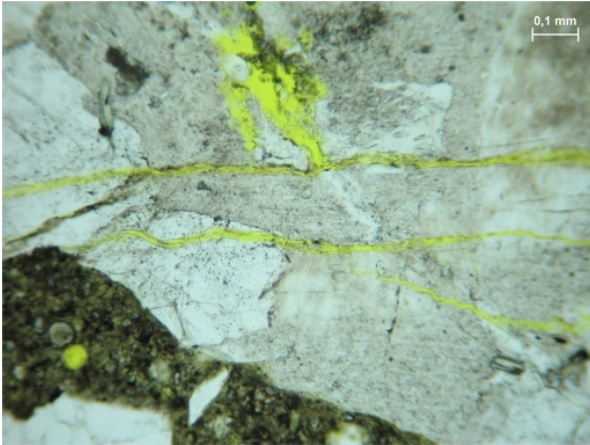
**Bild 6.18:** Dehnungsverlauf während des Schnellprüfverfahrens für den Sand 0/2



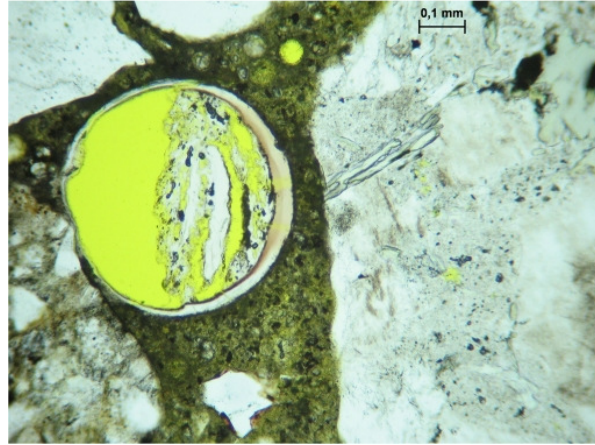
**Bild 6.19:** Dehnungsverlauf während des Mörtelschnelltests für den Sand 0/2



**Bild 6.20:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klima-wechsel-lagerung für den Beton mit den Granodiorit-Splitten



**Bild 6.21:** Betonzusammensetzung mit Granodiorit-Splitt (analog BAB A10) nach FIB-Klimawechsellaagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, Mikrorisse in Granodioritkorn, einfach Pol.



**Bild 6.22:** Betonzusammensetzung mit Granodiorit-Splitt (analog BAB A10) nach FIB-Klimawechsellaagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, Pore mit AKR-Gel neben einem Granodioritkorn, einfach Pol.

Im Ergebnis der FIB-Klimawechsellaagerung zeigte sich für die mit den Granodiorit-Splitten nachgestellte Betonzusammensetzung, dass sich die Dehnungskurve unter Einwirkung der NaCl-Lösung bereits ab dem 4. Zyklus von der Dehnungskurve unter Einwirkung von Wasser zu separieren beginnt. Nach dem 8. Zyklus liegt die Dehnung unter Einwirkung der NaCl-Lösung schließlich über dem Grenzwert von 0,5 mm/m (Bild 6.20). Im weiteren Verlauf (> 8. Zyklus) steigt die Dehnung unter Einwirkung der NaCl-Lösung weiter deutlich an. Unter Einwirkung von Wasser zeigt sich ab dem 5. Zyklus ein schwacher Anstieg, der Grenzwert von 0,4 mm/m wird aber bis zum Abschluss der FIB-Klimawechsellaagerung (12. Zyklus) nicht überschritten. Damit kann unter Einwirkung der NaCl-Lösung anhand der Höhe der Dehnung nach dem 8. Zyklus sowie anhand des Dehnungsanstiegs zwischen dem 6. und 8. Zyklus vom Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter ausgegangen werden. Die lichtmikroskopischen Untersuchungen am Dünnschliff zeigten dazu korrespondierend deutliche AKR-Merkmale, maßgeblich von den Granodiorit-Splittkörnern ausgehend (Bild 6.21, Bild 6.22).

### 6.2.3 Schlussfolgerungen

Aus dem Vergleich der hier vorliegenden Labor- und Praxiserfahrungen kann zusammenfassend abgeleitet werden, dass mit der FIB-Klimawechsellaagerung das aus der Betonzusammensetzung resultierende AKR-Schädigungspotential unter äußerer Alkalizufuhr (NaCl) zuverlässig beurteilt werden kann. Fahrbahndeckenbetone, die in der Praxis nach 8-12 Jahren erste AKR-bedingte Schäden zeigten, führten spätestens nach 8 Zyklen der FIB-Klimawechsellaagerung unter Einwirkung von NaCl-Lösung zu grenzwertüberschreitenden und nachweislich AKR-bedingten Dehnungen.

Im Fall der Betonzusammensetzung des AKR-geschädigten BAB A9-Abschnittes deuteten die Ergebnisse der Mörtelschnelltests sowie der petrographischen und mineralogischen Charakterisierungen bereits auf das AKR-Potential der Kiese und des Rhyolith-Splittes hin. Im Gegensatz dazu hätte der Rhyolith-Splitt im Ergebnis des Betonversuchs mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S eingestuft werden können, was aber im klaren Widerspruch zu den Praxiserfahrungen steht. Mit der FIB-Klimawechsellaagerung zeigte sich korrespondierend zu den Praxiserfahrungen, dass von den beiden nachgestellten Betonzusammensetzungen unter äußerer Alkalizufuhr ein erhebliches AKR-Schädigungspotential ausgeht.

Im Fall des AKR-geschädigten BAB A10-Abschnitts mit einem an der AKR zumindest beteiligten Granodiorit-Splitt ergaben die Ergebnisse der petrographischen und mineralogischen Charakterisierung, des Schnellprüfverfahrens und des Mörtelschnelltests, dass die betreffenden Granodiorit-Splittte hinsichtlich ihrer Alkalireaktivität höchstens als „grenzwertig“ einzuschätzen sind. Nach dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C ergab sich, dass der Granodiorit in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S eingestuft werden kann. Die mit den betreffenden Granodiorit-Splitten nachgestellte Betonzusammensetzung enthielt einen Zement mit einem Na<sub>2</sub>O-Äquivalent von 0,76 M.-% (< 0,80 M.-%) und einen Sand, der sich in Kombination mit ausreichend alkaliunempfindlichen groben Gesteinskörnungen als geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 erwiesen hat. Die nachgestellte Betonzusammensetzung entsprach damit formal den Anforderungen der TL Beton-StB 07. Im Ergebnis der FIB-Klimawechsellagerung zeigte sich aber, dass es unter Einwirkung von NaCl-Lösung eindeutig zum Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter gekommen ist, wofür maßgeblich die Granodiorit-Splittte verantwortlich waren. Damit korrespondiert das Ergebnis der FIB-Klimawechsellagerung mit den vorliegenden Praxiserfahrungen.

Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3 und 5 lässt sich vor allem der deutliche Unterschied zwischen der Nebelkammerlagerung und der FIB-Klimawechsellagerung bzw. den vorliegenden Praxiserfahrungen damit begründen, dass es während Nebelkammerlagerung einerseits zu einer starken Auslaugung betoneigener Alkalien kommt, wodurch die hier betreffenden, langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen nicht als alkalireaktiv erkannt wurden. Andererseits ist aber noch entscheidender, dass die Nebelkammerlagerung keine äußere Alkalizufuhr beinhaltet, und dass sich diese aufgrund der konstantklimatischen Lagerungsbedingungen auch nicht in geeigneter Weise realisieren lässt. Dadurch werden die aus einer NaCl-Zufuhr resultierenden, für eine AKR nachweislich maßgeblichen Einflüsse im Gegensatz zur FIB-Klimawechsellagerung nicht berücksichtigt.

Durch den Abgleich mit den Praxiserfahrungen, konnten schließlich die Beurteilungskriterien für die FIB-Klimawechsellagerung genauer definiert werden. Wie auch für die hier untersuchten BAB-Abschnitte, treten AKR-bedingte Schäden an Fahrbahndecken in der Praxis nach ca. 10-jähriger Nutzungsdauer auf. Für die hier mit der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von NaCl-Lösung geprüften Betonzusammensetzungen ergaben sich nach spätestens 8 Zyklen grenzwertüberschreitende Dehnungen, so dass deren AKR-Schädigungspotential innerhalb der 8 Zyklen korrekt beurteilt wurde. Um aber auch über die gesamte vorgesehene Nutzungsdauer einer Betonfahrbahndecke von ca. 30 Jahren eine ausreichend sichere Aussage bezüglich des Auftretens einer betonschädigenden AKR treffen zu können, wird die FIB-Klimawechsellagerung bis zum 12. Zyklus fortgesetzt. Wie sich zeigte, kann in den allermeisten Fällen anhand des Dehnungsanstiegs zwischen dem 6. und 8. Zyklus entschieden werden, ob bis zum 12. Zyklus noch eine Grenzwertüberschreitung zu erwarten ist. In Zweifelsfällen und zum AKR-Nachweis/-Ausschluss, werden außerdem auch immer mikroskopische Untersuchungen angeschlossen. Daraus konnten insgesamt die folgenden drei Beurteilungskriterien für die Prüfung von Betonzusammensetzungen für Fahrbahndecken mit der FIB-Klimawechsellagerung unter äußerer Alkalizufuhr aufgestellt werden [168, 169, 187, 188, 192]:

1. Kriterium (Dehnungsgrenzwert):  $\varepsilon_8 \leq 0,5 \text{ mm/m}$  (Gl. 6.1)

2. Kriterium (Dehnungsanstieg):  $(3 \cdot \varepsilon_8 - 2 \cdot \varepsilon_6) / 0,45 \leq 1$  (Gl. 6.2)

3. Kriterium (AKR-Nachweis): mikroskopische Untersuchungen nach 12 Zyklen

mit:  $\varepsilon_6 =$  Dehnung 6. Zyklus [mm/m]

$\varepsilon_8 =$  Dehnung 8. Zyklus [mm/m]

### 6.3 Betone für die Fahrbahndecke eines Autobahnabschnittes

Für den Neubau der Betonfahrbahndecke eines Autobahnabschnittes sollten Granodiorit-Splitte<sup>20</sup> zum Einsatz kommen, bevorzugt in Kombination mit einem CEM I-Zement, alternativ stand aber auch ein CEM II/B-S-Zement zur Auswahl. Beide Zemente entsprachen den Anforderungen der TL Beton-StB 07, d.h. das Na<sub>2</sub>O-Äquivalent des CEM I-Zementes lag bei 0,80 M.-% und das des CEM II/B-S-Zementes bei einem Hüttensandgehalt von ca. 30 M.-% bei ebenfalls 0,80 M.-% bzw. bei 0,60 M.-% ohne Hüttensand. Als feine Gesteinskörnung stand ein natürlicher Sand 0/2 aus einem regionalen Vorkommen zur Verfügung.

Die Granodiorit-Splitte konnten entsprechend den Festlegungen der zum Zeitpunkt der Untersuchungen gültigen Regelwerke (Alkali-Richtlinie 2007, ARS 12/2006) ohne Prüfung der Alkaliempfindlichkeitsklasse E I zugeordnet werden, da Granodiorite grundsätzlich nicht durch die Regelwerke erfasst wurden und unter baupraktischen Bedingungen keine AKR-Schäden unter Beteiligung der Granodiorit-Splitte aus diesem Vorkommen bekannt geworden sind. Für den Sand 0/2 aus einem Lieferwerk im angrenzenden Bereich nach Definition der Alkali-Richtlinie, T.1 bestand nur die Forderung nach einer Prüfung auf schnell reagierende Bestandteile (Opalsandstein, Kieselkreide und Flint). Aufgrund vorliegender Erfahrungen zur Alkalireaktivität von Granodioriten in Betonen unter äußerer Alkalizufuhr (Abschnitt 6.2), sollten aber dennoch weiterführende Untersuchungen an den vorgesehenen Gesteinskörnungen und Betonzusammensetzungen durchgeführt werden. Die Gesteinskörnungen wurden zur Vorbeurteilung deren Alkalireaktivität petrographisch und mineralogisch charakterisiert (Abschnitt 2.2.1) und mit dem Mörtelschnelltest (Abschnitt 2.2.3) geprüft. Die beiden projektspezifischen Betonzusammensetzungen (Tabelle 6.3, Tabelle 6.4) wurden schließlich zur Beurteilung ihres AKR-Schädigungspotentials mit der FIB-Klimawechselagerung (Abschnitt 2.2.6) unter Einwirkung von NaCl-Lösung (Abschnitt 3: Tabelle 3.3, Tabelle 3.4) bzw. Wasser (Referenz) geprüft. Die Ergebnisse dazu werden im Folgenden verkürzt wiedergegeben und diskutiert.

**Tabelle 6.3:** Betonzusammensetzung mit Granodiorit-Splitten und CEM I-Zement für Fahrbahndecken

Ausgangsstoffe	Art / Typ	Korngruppe	Anteil	Rohdichte	Zusammensetzung für 1 m <sup>3</sup>	
					[Vol.-%]	[kg]
				[kg/m <sup>3</sup> ]		
	Sand	0/2	29	2,65	532	201
Gesteinskörnungen (trocken)	Granodiorit-Splitt	2/8	15	2,75	286	104
		8/16	27	2,75	514	187
		16/22	29	2,73	548	201
		Gesamt	0/22	100	2,72	1.880
Zement	CEM I 42,5 N (sd), Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,80 M.-%			3,13	360,0	115,0
Zugabewasser				1,00	151,2	151,2
LP-Bildner	[M.-% v. Zement]	0,29		1,02	1,04	1,02
Luftgehalt	[Vol.-%]	4,0				40
Summe					2.392	1.000
w/z-Wert						0,42
Frischbetonrohichte				[kg/dm <sup>3</sup> ]		2,39

<sup>20</sup> Diese Splitte stammen aus einem anderen Granodiorit-Vorkommen als die Splitte im Abschnitt 6.2.2.

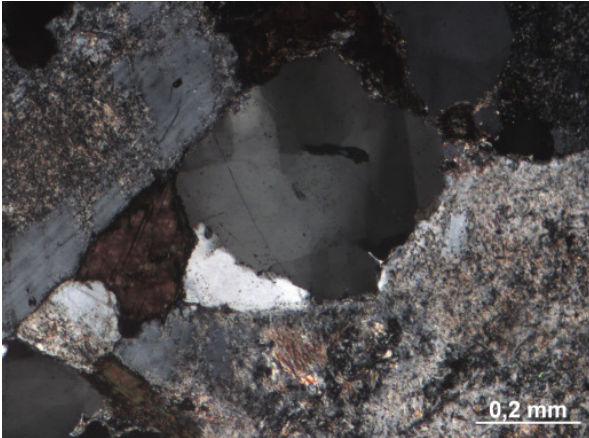
**Tabelle 6.4:** Betonzusammensetzung mit Granodiorit-Splitten und CEM II/B-S-Zement für Fahrbahndecken

Ausgangsstoffe	Art / Typ	Korngruppe	Anteil	Rohdichte	Zusammensetzung für 1 m <sup>3</sup>		
					[kg]	[l]	
[-]	[-]	[-]	[Vol.-%]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg]	[l]	
Gesteinskörnungen (trocken)	Sand	0/2	29	2,65	532	201	
	Granodiorit-Splitt	2/8	15	2,75	285	104	
		8/16	27	2,75	514	187	
		16/22	29	2,73	548	201	
	Gesamt	0/22	100	2,72	1.879	692	
Zement	CEM II/B-S 42,5 N, Na <sub>2</sub> O <sub>äq</sub> = 0,80 M.-%			3,10	360,0	116,1	
Zugabewasser				1,00	151,2	151,2	
LP-Bildner	[M.-% v. Zement]	0,27		1,02	0,97	0,95	
Luftgehalt	[Vol.-%]	4,0				40	
Summe						2.391	1.000
w/z-Wert						0,42	
Frischbetonrohichte						2,39	

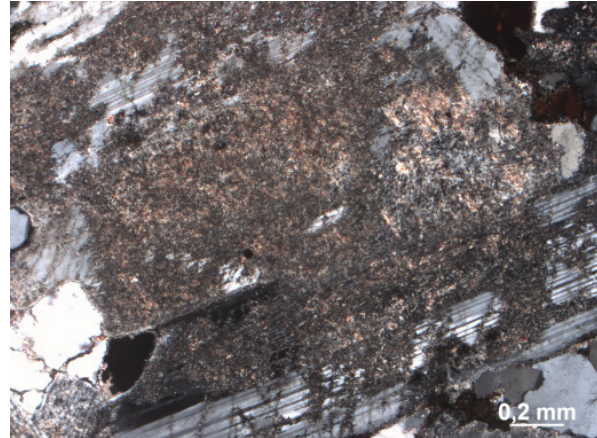
### 6.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Die petrographische und mineralogische Charakterisierung des Granodiorits ergab, dass es sich um einen fein- bis mittelkristallinen Granodiorit ohne erkennbare Gefügeregelung handelt. Hauptgemengteile sind Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat und Biotit. Quarz erschien ausschließlich xenomorph und zeigte oft eine deutliche undulöse Auslöschung (Bild 6.23). Die Feldspäte, besonders Plagioklas, sind im Kernbereich häufig und stark serizitisiert (Bild 6.24). Der Quarzgehalt lag bei ca. 25 M.-%, der Feldspatgehalt bei insgesamt ca. 60 M.-%. Aus petrographisch-mineralogischer Sicht muss der Granodiorit als potentiell alkalireaktiv eingestuft werden, wofür maßgeblich Gehalt und Ausbildung des Quarzes verantwortlich sind. Bei dem vorgesehenen Sand 0/2 handelte es sich um einen Quarzsand (94 M.-%) mit geringen Feldspatanteilen (6 M.-%). Allein damit ist aber noch keine Aussage zur Alkalireaktivität des Sandes möglich, dafür wären aufwendige Untersuchungen zur Beurteilung des Stresszustandes der enthaltenen Quarze erforderlich.

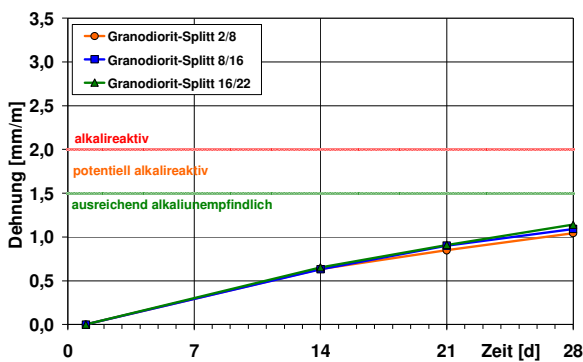
Im Mörtelschnelltest liegen die Dehnungen für die Granodiorit-Splitt 2/8, 8/16 und 16/22 nach 28 Tagen deutlich unter dem Grenzwert von 1,5 mm/m (Bild 6.25). Damit können die untersuchten Granodiorit-Splitt als ausreichend alkaliunempfindlich und damit als geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 eingestuft werden. Für den Sand 0/2 liegt die Dehnung am 28. Tag ebenfalls im unkritischen Bereich (Bild 6.26), so dass der Sand 0/2 als ausreichend alkaliunempfindlich und damit als geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 eingestuft werden kann. Da der Sand 0/2 aus einem Vorkommen innerhalb des angrenzenden Bereiches nach Definition der Alkali-Richtlinie, T.1 stammt, wurde er zusätzlich mit dem Natronlaugetest nach Alkali-Richtlinie, T.2 auf mögliche Anteile von Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint geprüft. Im Ergebnis des Natronlaugetests ergab sich für den Sand 0/2 in der Prüfkornklasse 1/2 ein Masseverlust deutlich unterhalb des Grenzwertes von 0,5 M.-%, so dass der vorgesehene Sand 0/2 auch hinsichtlich Alkalireaktion durch Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint als unbedenklich (E I-O bzw. E I-OF) angesehen werden konnte.



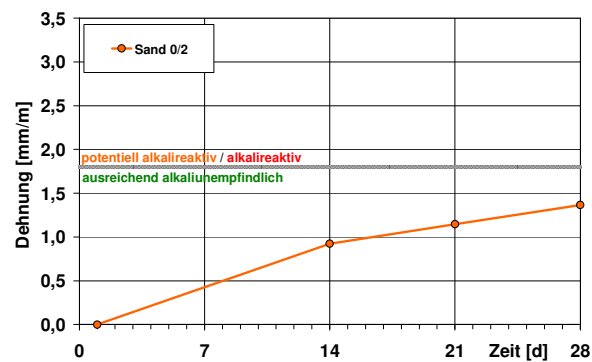
**Bild 6.23:** Quarzkorn im Granodioritgefüge mit undulöser Auslöschung,  $\times$  Pol.



**Bild 6.24:** Plagioklas mit typischer Zwillingslamellierung und starker Serizitisierung,  $\times$  Pol.



**Bild 6.25:** Dehnungsverläufe für die Granodiorit-Splitt (2/8, 8/16, 16/22) während der Mörtelschnelltests



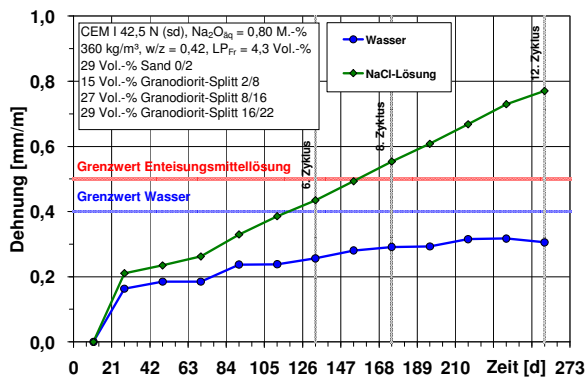
**Bild 6.26:** Dehnungsverlauf für den Sand 0/2 während des Mörtelschnelltests

Es wird deutlich, dass sich für den Granodiorit ein Widerspruch zwischen den Aussagen zur Alkalireaktivität auf Grundlage der petrographisch-mineralogischen Charakterisierung und auf Grundlage der Mörtelschnelltestergebnisse ergibt. Eine zuverlässige Aussage zum AKR-Schädigungspotential der vorgesehenen Betonzusammensetzungen ist damit noch nicht möglich, weshalb weiterführend die FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von NaCl-Lösung und vergleichend unter Einwirkung von Wasser durchgeführt wurde.

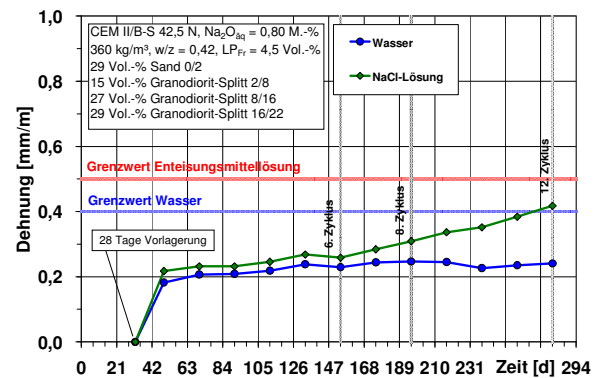
Die Ergebnisse der FIB-Klimawechsellagerung zeigten, dass es für die Betonzusammensetzung mit dem CEM I-Zement unter Einwirkung der NaCl-Lösung bereits ab dem 3. Zyklus zu einem deutlichen Anstieg der Dehnung kam, und dass der Grenzwert von 0,5 mm/m nach 8 Zyklen überschritten wurde (Bild 6.27). Im weiteren Verlauf (> 8. Zyklus) stieg die Dehnung bis zum 12. Zyklus weiter deutlich an. Unter Einwirkung von Wasser zeigte sich hingegen nur ein moderater Dehnungsanstieg und der Grenzwert von 0,4 mm/m wurde bis zum 12. Zyklus nicht überschritten. Für die Betonzusammensetzung mit dem CEM I-Zement unter Einwirkung der NaCl-Lösung ergab sich damit anhand der Höhe der Dehnung nach dem 8. Zyklus bzw. auch anhand des Dehnungsanstieges zwischen dem 6. und 8. Zyklus der Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter. Anhand der lichtmikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen bestätigte sich der Ablauf einer AKR unter Einwirkung der NaCl-Lösung in Form von AKR-Gel in Poren und Mikrorissen in der Matrix (Bild 6.31, Bild 6.32). Auch unter Einwirkung von Wasser ließen sich vereinzelte, aber insgesamt deutlich weniger intensive AKR-Merkmale feststellen.



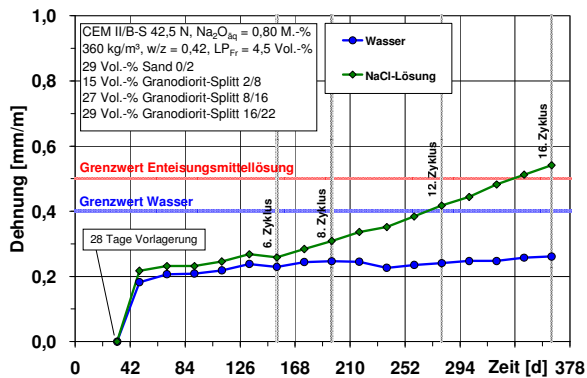
Für die Betonzusammensetzung mit dem CEM II/B-S-Zement zeigte sich im Vergleich, dass die Dehnung unter Einwirkung der NaCl-Lösung deutlich langsamer anstieg und der Grenzwert von 0,5 mm/m nach 8 Zyklen nicht überschritten wurde (Bild 6.28). Der Anstieg zwischen dem 6. und 8. Zyklus unter Einwirkung der NaCl-Lösung ist unkritisch (Gl. 6.2:  $0,9 < 1$ ) und blieb im weiteren Verlauf ( $> 8$ . Zyklus) unverändert bestehen. Auch nach dem 12. Zyklus blieb die Dehnung unter Einwirkung der NaCl-Lösung unterhalb des Grenzwerts. Eine Verlängerung der Prüfdauer zeigte, dass der Grenzwert von 0,5 mm/m erst nach dem 15. Zyklus überschritten wurde (Bild 6.29). Unter Einwirkung von Wasser blieb die Dehnung hingegen auch bis zum 16. Zyklus noch deutlich unter dem Grenzwert von 0,4 mm/m. Für die Betonzusammensetzung mit dem CEM II/B-S-Zement ist es damit unter Einwirkung der NaCl-Lösung sowohl anhand der Höhe der Dehnung nach dem 8. Zyklus, als auch anhand des Dehnungsanstieges zwischen dem 6. und 8. Zyklus, nicht zum Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter gekommen. Die nach dem 16. Zyklus durchgeführten lichtmikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen ergaben keine bzw. nur sehr geringe Hinweise auf AKR-Merkmale und nur in Verbindung mit Bestandteilen aus dem Sand (Bild 6.33, Bild 6.34).



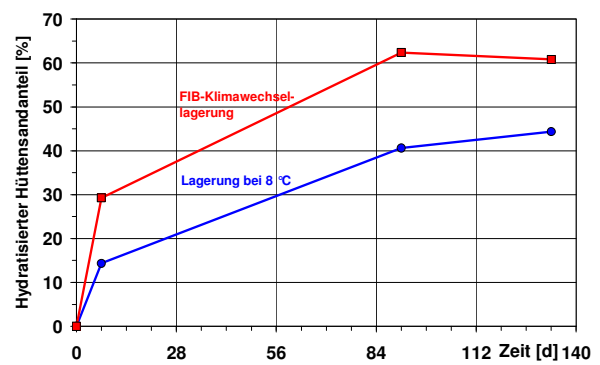
**Bild 6.27:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechselagerung für den CEM I-Beton mit den Granodiorit-Splitten



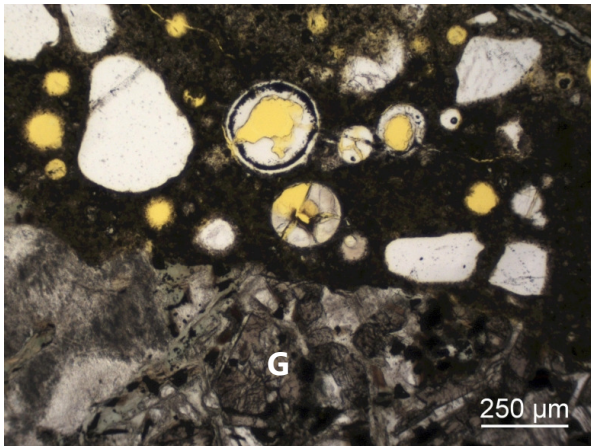
**Bild 6.28:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechselagerung für den CEM II/B-S-Beton mit den Granodiorit-Splitten



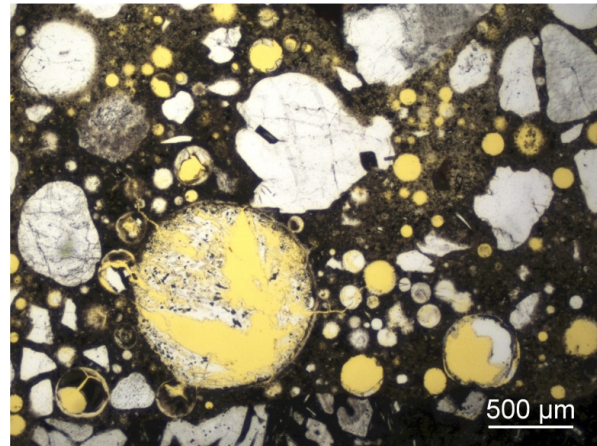
**Bild 6.29:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechselagerung für den CEM II/B-S-Beton mit den Granodiorit-Splitten bis zum 16. Zyklus



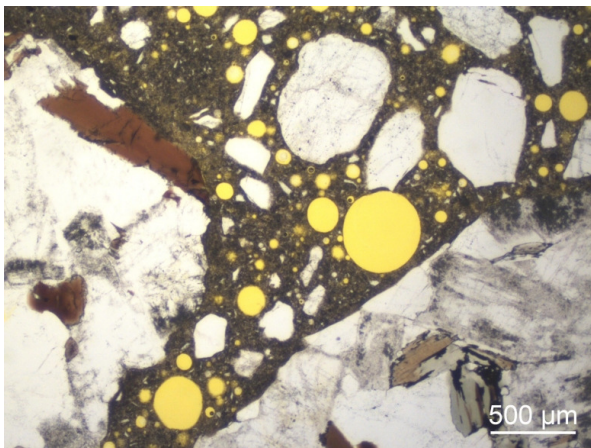
**Bild 6.30:** Hydratationsgrad von Hüttsensand während der FIB-Klimawechselagerung und während der Lagerung bei 8 °C [243]



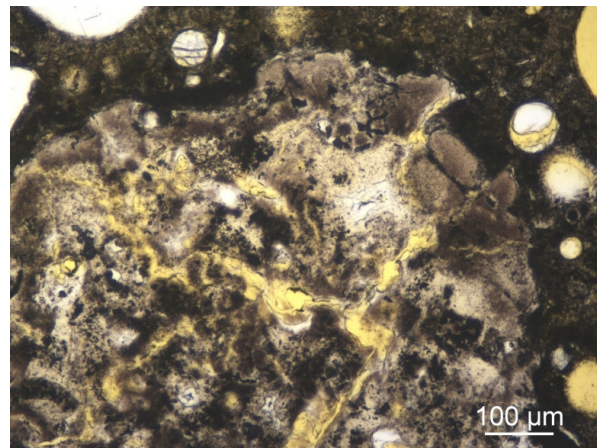
**Bild 6.31:** Betonzusammensetzung mit CEM I-Zement nach FIB-Klimawechsellagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, AKR-Gel in Poren neben einem Granodioritkorn (G), einfach Pol.



**Bild 6.32:** Betonzusammensetzung mit CEM I-Zement nach FIB-Klimawechsellagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, AKR-Gel in Poren und Mikrorisse in der Matrix, einfach Pol.



**Bild 6.33:** Betonzusammensetzung mit CEM II/B-S-Zement nach FIB-Klimawechsellagerung (16. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, intakte Granodioritkörner, Poren ohne Phasenneubildungen, einfach Pol.



**Bild 6.34:** Betonzusammensetzung mit CEM II/B-S-Zement nach FIB-Klimawechsellagerung (16. Zyklus) unter Einwirkung der NaCl-Lösung, angelöstes Sandkorn und AKR-Gel in angrenzenden Poren, einfach Pol.

### 6.3.2 Schlussfolgerungen

Insgesamt zeigt sich, dass die mit der FIB-Klimawechsellagerung geprüfte Betonzusammensetzung mit den Granodiorit-Splitten und dem CEM I-Zement für den Bau von Fahrbahndecken bezüglich einer dem Stand der Technik entsprechenden Sicherheit gegenüber einer betonschädigenden AKR nicht geeignet ist. Im Gegensatz dazu konnte die Eignung für die analoge Betonzusammensetzung mit dem CEM II/B-S-Zement bestätigt werden. Durch den CEM II/B-S-Zement, d.h. durch den Einsatz von Hüttensand ( $\geq 30$  M.-%), konnte der Ablauf der AKR zumindest deutlich verzögert werden. Wie lange diese Verzögerung unter Praxisbedingungen wirksam ist, kann bisher noch nicht zuverlässig angegeben werden. Maßgeblich verantwortlich für die Wirksamkeit des Hüttensandes bei äußerer Alkalizufuhr ist die Ausbildung einer deutlich dichteren Bindemittelmatrix im Vergleich zu CEM I-Betonen, wodurch das Eindringen alkalihaltiger Lösungen stark behindert wird [242, 243]. Unsicherheiten bei der Übertragbarkeit der Laborergebnisse in die Praxis bestehen dahingehend, dass es infolge der im Vergleich zur Praxis z.T. deutlich höheren Temperaturen während der FIB-Klimawechsellagerung (Durchschnitt: 38 °C, Höchstwert: 60 °C) zu einer beschleunigten Hydratation des Hüttensandes kommt. Dadurch besteht die Gefahr, dass die Wirksamkeit des Hüttensandes bzw. allgemein auch anderer puzzolanischer und latent-hydraulischer Zusatzstoffe überbe-

wertet wird [241, 242, 243]. Wie sich in anderen Untersuchungen dazu weiter zeigte, liegt der Hydratationsgrad eines Hüttensandes nach 6 Zyklen der FIB-Klimawechselagerung um ca. 20 % höher als nach einer Lagerung bei 8 °C, d.h. bei der Jahresdurchschnittstemperatur für Deutschland (Bild 6.30). Bei Prüfverfahren mit dauerhaft hoher Temperatur (z.B. bei 60 °C) ist von einem noch größeren Unterschied auszugehen. Trotz gegenwärtig noch bestehender Unsicherheiten wird aber davon ausgegangen, dass es für die hier geprüfte Betonzusammensetzung mit dem CEM II/B-S-Zement innerhalb des für Fahrbahndecken vorgesehenen Nutzungszeitraumes von ca. 30 Jahren nicht zu einer betonschädigenden AKR kommen wird.

## 6.4 Betone für die Flugbetriebsflächen eines Flughafens

Für den geplanten Neubau eines Flughafens standen zum Bau der Flugbetriebsflächen grobe Gesteinskörnungen aus einem Granodiorit<sup>21</sup>- und einem Andesit-Vorkommen zur Auswahl. Nach den Festlegungen der zum Zeitpunkt der Untersuchungen gültigen Regelwerke (Alkali-Richtlinie 2007, ARS 12/2006), konnten die Gesteinskörnungen aus beiden Vorkommen ohne weitere Prüfung der Alkaliempfindlichkeitsklasse E I zugeordnet werden. Dies war möglich, da beide Gesteinsarten grundsätzlich nicht durch die Regelwerke erfasst werden und unter baupraktischen Bedingungen bis dahin auch keine AKR-Schäden unter Beteiligung der betreffenden Gesteinskörnungen bekannt geworden waren. Als feine Gesteinskörnung stand ein regionaler, natürlicher Sand<sup>22</sup> zur Verfügung. Die Alkalireaktivität von Sanden musste nach den zum Zeitpunkt der Untersuchungen gültigen Regelwerken nur bezüglich schnell reagierender Bestandteile (Opalsandstein, einschließlich Kieselkreide und Flint) nach Alkali-Richtlinie, T.2 beurteilt werden. Der vorgesehene Zement entsprach den Anforderungen des ARS 12/2006 bzw. der Feuchtigkeitsklasse WS nach Alkali-Richtlinie, T.3 ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}} \leq 0,80 \text{ M.-%}$ ) sowie den Maßgaben der TL Beton StB-07 für einen Fahrbahndeckenzement [16, 17, 20].

In Deutschland wurde ab 2005 bekannt [199], dass die auf Flugbetriebsflächen eingesetzten Enteisungsmittel eine AKR in besonderem Maße beschleunigen können (Abschnitt 3 und 4). Mit Einführung der Alkali-Richtlinie vom Februar 2007 wurde dementsprechend festgelegt, dass für den Fall der Flugbetriebsflächen die Einschaltung einer besonders fachkundigen Person und damit eine Beurteilung im Einzelfall erforderlich ist. Alle vorgesehenen Gesteinskörnungen wurden zur Vorbeurteilung deren Alkalireaktivität petrographisch und mineralogisch charakterisiert (Abschnitt 2.2.1) und mit dem Schnellprüfverfahren (Abschnitt 2.2.2) bzw. Mörtelschnelltest (Abschnitt 2.2.3) sowie mit dem modifizierten Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung<sup>23</sup> (Abschnitt 2.2.4) geprüft. Im Anschluss wurden die Granodiorit-Splitte auch mit dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C (Abschnitt 2.2.5) geprüft. Zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials der beiden vorgesehenen, projektspezifischen Betonzusammensetzungen (Tabelle 6.5, Tabelle 6.6), wurden sie mit der FIB-Klimawechselagerung (Abschnitt 2.2.6) unter Einwirkung flughafenspezifischer Enteisungsmittellösungen sowie vergleichend unter Einwirkung von Wasser (Referenz) geprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden verkürzt wiedergegeben und diskutiert.

---

<sup>21</sup> Diese Splitte stammen aus dem gleichen Granodiorit-Vorkommen wie die Splitte aus Abschnitt 6.2.2.

<sup>22</sup> Dieser Sand stammt aus dem gleichen Sand/Kies-Vorkommen wie der Sand aus Abschnitt 6.2.2.

<sup>23</sup> Als Prüflösung kam der unverdünnte Bewegungsflächenenteiser auf HCOOK-Basis zum Einsatz (Abschnitt 6.4.1).

**Tabelle 6.5:** Betonzusammensetzung mit Granodiorit-Splitten für den Bau von Flugbetriebsflächen

Ausgangsstoffe	Art / Typ	Korngruppe	Anteil	Rohdichte	Zusammensetzung für 1 m <sup>3</sup>	
[-]	[-]	[-]	[Vol.-%]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg]	[l]
Gesteinskörnungen (trocken)	Sand	0/2	29	2,61	532	204
		2/8	18	2,58	326	127
	Granodiorit-Splitt	8/16	25	2,63	462	176
		16/22	28	2,63	518	197
	Gesamt	0/22	100	2,62	1.838	703
Zement	CEM I 42,5 N (sd), Na <sub>2</sub> O <sub>aq</sub> = 0,76 M.-%			3,12	360,0	115,3
Zugabewasser				1,00	136,8	136,8
LP-Bildner	[M.-% v. Zement]	0,20		1,00	0,72	0,72
Fließmittel	[M.-% v. Zement]	0,30		1,03	1,08	1,05
Luftgehalt	[Vol.-%]	4,5				45
Summe						2.335 1.000
w/z-Wert	[-]					0,38
Frischbetonrohddichte				[kg/dm <sup>3</sup> ]	2,33	

**Tabelle 6.6:** Betonzusammensetzung mit Andesit-Splitten für den Bau von Flugbetriebsflächen

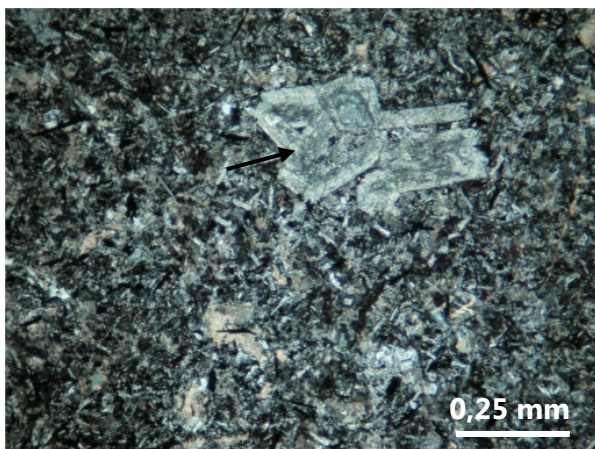
Ausgangsstoffe	Art / Typ	Korngruppe	Anteil	Rohdichte	Zusammensetzung für 1 m <sup>3</sup>	
[-]	[-]	[-]	[Vol.-%]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg]	[l]
Gesteinskörnungen (trocken)	Sand	0/2	29	2,66	542	204
		2/8	18	2,67	338	126
	Andesit-Splitt	8/16	25	2,72	478	176
		16/22	28	2,72	535	197
	Gesamt	0/22	100	2,69	1.893	703
Zement	CEM I 42,5 N (sd), Na <sub>2</sub> O <sub>aq</sub> = 0,76 M.-%			3,12	360,0	115,3
Zugabewasser				1,00	135,0	135,0
LP-Bildner	[M.-% v. Zement]	0,055		1,00	0,20	0,20
Betonverflüssiger	[M.-% v. Zement]	0,60		1,15	2,16	1,88
Luftgehalt	[Vol.-%]	4,5				45
Summe						2.390 1.000
w/z-Wert	[-]					0,38
Frischbetonrohddichte				[kg/dm <sup>3</sup> ]	2,39	

### 6.4.1 Ergebnisse und Diskussion

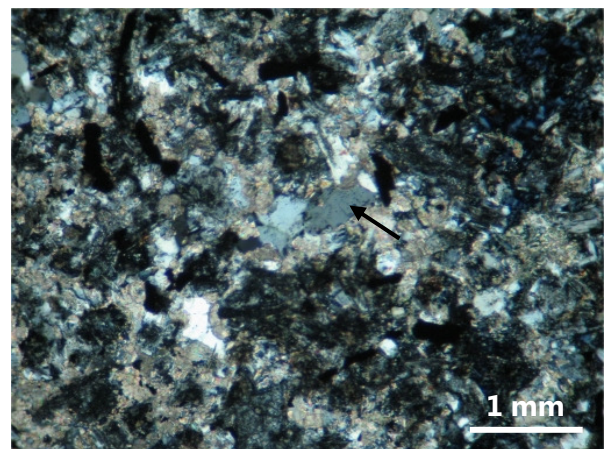
Mit Ausnahme der FIB-Klimawechsellaagerung, zeigten die Ergebnisse der Untersuchungen für die vorgesehenen Granodiorit-Splitt und den Sand aus Abschnitt 6.2.2, dass der Granodiorit hinsichtlich seiner Alkalireaktivität als „grenzwertig“ einzuschätzen ist. Im Ergebnis des Betonversuchs mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C hätte der Granodiorit sogar in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S eingestuft werden können. Der vorgesehene Sand musste vorerst als potentiell alkalireaktiv eingestuft werden. Im Ergebnis von Prüfungen mit der FIB-Klimawechsellaagerung für Fahrbahndeckenbetone mit ausreichend alkaliunempfindlichen groben Gesteinskörnungen, kam es mit dem Sand aber nicht zum Ablauf einer betonschädigenden AKR. Der Sand aus dem angrenzenden Bereich nach Alkali-Richtlinie, T.1 erwies sich außerdem auch hinsichtlich Alkaliaktion durch Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint als unbedenklich (E I-O bzw. E I-OF).

Die petrographische und mineralogische Charakterisierung des Andesits ergab, dass eine feinkörnige Grundmasse aus Feldspatleisten mit großen und überwiegend getrübbten, d.h. serizitisierten, Feldspatkörnern und einzelnen Augitkristallen als Einsprenglingsmineralen vorliegt (Bild 6.35). Quarzkörner zeigten sich mit Korngrößen von 0,05-0,1 mm als Einzelkörner, als Ansammlungen von Einzelkörnern oder als Kornaggregate. Die Quarzkörner sind klar und zeigen nahezu keine undulöse Auslöschung (Bild 6.36). Der Quarzgehalt lag insgesamt bei ca. 31 M.-%, der Feldspatgehalt bei insgesamt ca. 30 M.-%. Neben einem Glimmeranteil (Muskovit) von ca. 12 M.-%, lag ein röntgenamorpher Anteil von ca. 18 M.-% vor, der sowohl feinstkörnigen Quarz, Glimmer, andere Schichtsilikate als auch evtl. glasige Substanz enthalten kann. Aus petrographisch-mineralogischer Sicht kann für den Andesit insgesamt nur eine geringe Alkaliaktivität abgeleitet werden. Die Quarze liegen zwar in nur kleinen Korngrößen vor, sind jedoch geschützt in der Grundmasse eingebettet.

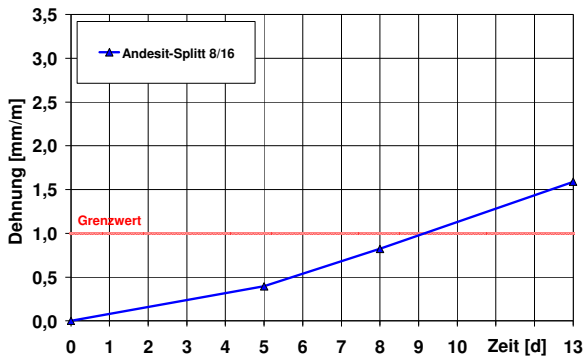
Für den exemplarisch mit dem Schnellprüfverfahren geprüften Andesit-Splitt 8/16 zeigte sich, dass der Grenzwert von 1,0 mm/m deutlich überschritten wurde und der Andesit (8/16) damit als alkalireaktiv angesehen werden musste (Bild 6.37). Auch im Mörtelschnelltest lagen die Dehnungen für die Andesit-Splitt 2/8, 8/16 und 16/22 deutlich über dem Grenzwert von 1,5 mm/m und auch über 2,0 mm/m, so dass der Andesit als alkalireaktiv und damit vorerst, d.h. ohne weiterführenden Eignungsnachweis, als nicht geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 eingestuft werden musste (Bild 6.38). Im Gegensatz dazu zeigte der exemplarisch für den Andesit-Splitt 8/16 durchgeführte modifizierte Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung, dass die Dehnung im Bereich einer mit der FIB-Klimawechsellagerung für den Bau von Flugbetriebsflächen als ausreichend alkaliunempfindlich nachgewiesenen Referenz-Gesteinskörnung lag (Bild 6.39). Für den ebenfalls mit dem modifizierten Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung exemplarisch geprüften Granodiorit-Splitt 8/16, zeigte sich im Gegensatz dazu eine deutlich höhere Dehnung (Bild 6.39). Ergänzend soll angemerkt werden, dass für die Andesit-Splitt ein Prüfergebnis von einem zertifizierten Prüfinstitut für den Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C vorlag, das die Einstufung der Andesit-Splitt in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S ergab. Für den vorgesehenen Sand 0/2 zeigte sich im modifizierten Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung eine Dehnung im Bereich eines mit der FIB-Klimawechsellagerung für den Bau von Flugbetriebsflächen als alkalireaktiv anzusehenden Sandes (Bild 6.40).



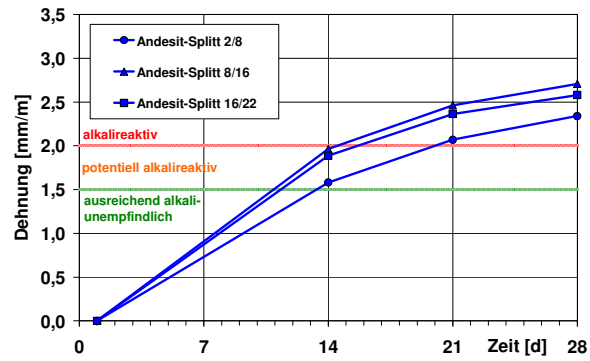
**Bild 6.35:** Andesit-Grundmasse mit leistenförmigen Feldspäten und einem getrübbten Einsprenglingsfeldspat (Pfeil),  $\times$  Pol.



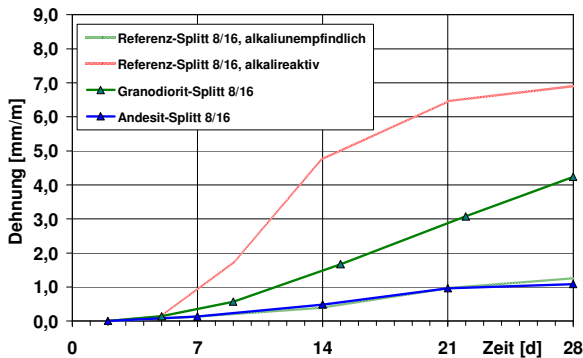
**Bild 6.36:** Quarzkornaggregat (Pfeil) im Andesitgefüge ohne undulöse Auslöschung,  $\times$  Pol.



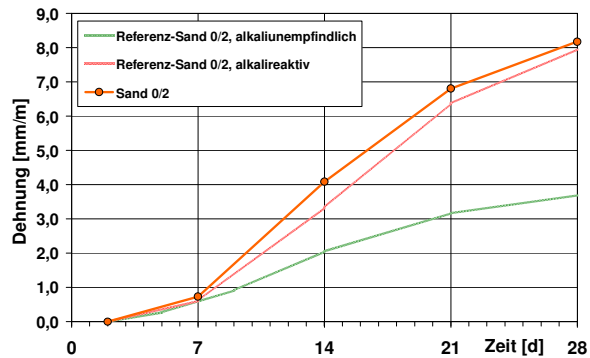
**Bild 6.37:** Dehnungsverlauf während des Schnellprüfverfahrens für die grobe Gesteinskörnung (8/16) aus dem Andesit-Vorkommen



**Bild 6.38:** Dehnungsverläufe während der Mörtelschnelltests für die groben Gesteinskörnungen (2/8, 8/16 und 16/22) aus dem Andesit-Vorkommen



**Bild 6.39:** Dehnungsverläufe während des modifizierten Mörtelschnelltests nach FAA-Empfehlung für die groben Gesteinskörnungen (8/16) aus dem Granodiorit- bzw. Andesit-Vorkommen im Vergleich zu groben Referenz-Gesteinskörnungen



**Bild 6.40:** Dehnungsverlauf während des modifizierten Mörtelschnelltests nach FAA-Empfehlung für den vorgesehenen Sand 0/2 im Vergleich zu feinen Referenz-Gesteinskörnungen

**Tabelle 6.7:** Charakterisierung der Enteisungsmittellösungen für die FIB-Klimawechsellagerung

Kennwert		KFm	NaFm	KFm+NaFm	KFm+NaFm+PG
Wirkstoff	[-]	HCOOK	HCOONa	HCOOK/HCOONa	HCOOK/HCOONa/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
molare Masse	[g/mol]	84,1	68,0	84,1 / 68,0	84,1 / 68,0 / 76,1
Dosierung	[g/l]	50,5	40,8	24,7 / 20,9	24,7 / 20,9 + 19,1
Konzentration*	[mol/l]	0,6	0,6	0,6	0,6 + 0,25
Menge je Balken	[g]	400	400	400	407
Flächenbelastung mit dem Enteisungsmittel**	[g/m <sup>2</sup> ]	918	403	653	653 + 350

\*Näherung, da die Enteisungsmittel geringe Zusätze enthalten und die Wirkstoffe nicht chemisch rein vorliegen

\*\*bezüglich des kommerziellen Enteisungsmittels, das zur Herstellung der Prüflösungen mit Wasser verdünnt wird

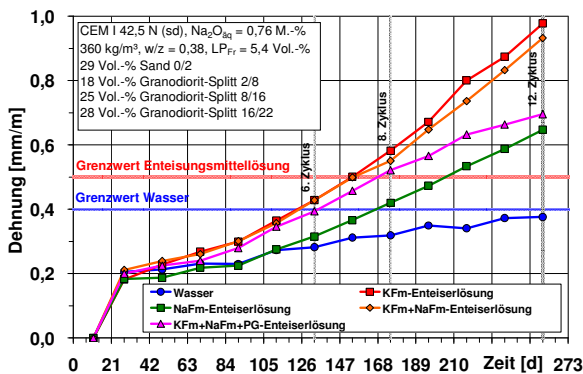
Es wird deutlich, dass sich die Aussagen der einzelnen Untersuchungen zur Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen z.T. erheblich voneinander unterscheiden und sich damit kein einheitliches Bild zum AKR-Schädigungspotential der vorgesehenen Betonzusammensetzungen speziell für den Bau von Flugbetriebsflächen ergibt. Für eine zuverlässigere Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials der beiden projektspezifischen Betonzusammensetzungen, wurden sie mit der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von vier flughafenspezifischen Enteisungsmittellösungen und vergleichend unter Einwirkung von Wasser geprüft.

Für die Herstellung der Enteisungsmittellösungen wurde auf die Erfahrungen aus Abschnitt 3 zurückgegriffen, wobei die Besonderheiten des Winterdienstes auf dem betreffenden Flughafen berücksichtigt wurden. So kommen dort zwei kommerzielle Bewegungsflächenenteiser auf der Basis von Kaliumformiat ( $\text{HCOOK}$ ) bzw. Natriumformiat ( $\text{HCOONa}$ ) und außerdem ein kommerzieller Flugzeugenteiser auf der Basis von Propylenglycol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) zum Einsatz. Der Verbrauch von Bewegungsflächenenteisern auf deutschen Verkehrsflughäfen beträgt pro Flughafen und Wintersaison bis zu 400 t, in Sonderfällen auch bis zu 2.000 t und mehr [289]. Die Auftragsraten der Bewegungsflächenenteiser liegen dabei zwischen 5 bis 60 g/m<sup>2</sup> pro Auftragsvorgang. Für den betreffenden Flughafen ergaben Recherchen, dass der Bewegungsflächenenteiser auf der Basis von Kaliumformiat (Lösung) entweder allein, oder auch in Kombination mit dem Bewegungsflächenenteiser auf der Basis von Natriumformiat (Granulat) im Mischungsverhältnis von 60:40 Vol.-% zum Einsatz kommt. Daher wurde neben den aus beiden Bewegungsflächenenteisern separat hergestellten Enteisungsmittellösungen „KFm“ und „NaFm“ auch ein im Verhältnis von 60:40 Vol.-% hergestelltes Enteisungsmittellösungsgemisch „KFm+NaFm“ im Rahmen der FIB-Klimawechsellagerung eingesetzt (Tabelle 6.7).

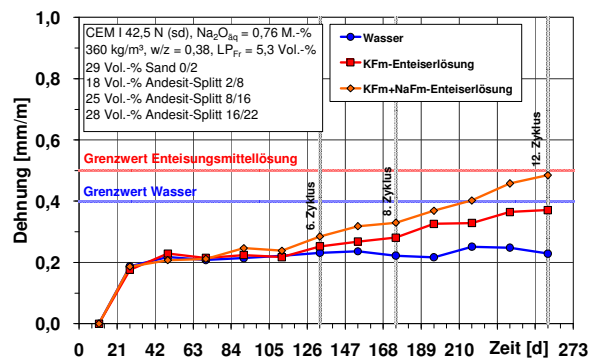
Obwohl Flugzeugenteiser keine alkalihaltigen Wirkstoffe enthalten und demzufolge allein betrachtet bezüglich einer AKR als unkritisch anzusehen sind, wurde für Aussagen zu einer möglichen Interaktion von Flugzeug- und Bewegungsflächenenteisern außerdem ein Enteisungsmittellösungsgemisch mit Anteilen des Flugzeugenteisers in die Untersuchungen einbezogen. Der Flugzeugenteiser enthält als Hauptwirkstoff Propylenglycol und ist zur besseren Haftung auf den Luftfahrzeugoberflächen durch den Zusatz von Polymeren verdickt. Der Verbrauch von Flugzeugenteisern liegt bei bis zu 1.500 t pro Flughafen und Wintersaison. Die Einsatzmengen liegen dabei zwischen 125 bis 2.500 kg pro Luftfahrzeug und Enteisungsvorgang, in Sonderfällen auch mehr [289]. Für den betreffenden Flughafen konnte ein mittlerer Verbrauch des Flugzeugenteisers von ca. 360 t pro Wintersaison recherchiert werden. Etwa 10-20 % davon bleiben beim Aufbringen nicht auf dem Luftfahrzeug haften und geringe Anteile (ca. 5 %) tropfen beim Rollen zur Start- und Landebahn ab. Der größte Teil des Flugzeugenteisers (ca. 70-90 %) wird während des Startvorgangs abgeblasen [289]. Abflussuntersuchungen haben ergeben, dass sich im Mittel ca. 45 % des Flugzeugenteisers im Abwasser wiederfinden und somit auch direkt auf die Flugbetriebsflächen einwirken, der Rest wird diffus auf angrenzende Flächen verfrachtet. Daraus ergab sich eine mittlere Belastung der Flugbetriebsflächen mit dem Flugzeugenteiser von ca. 350 g/m<sup>2</sup> pro Wintersaison. Um diese Flächenbelastung für die Betonprobekörper zu realisieren, wurde mit dem Flugzeugenteiser eine hinsichtlich Propylenglycol 0,25 mol/l konzentrierte Lösung hergestellt und dem Enteisungsmittellösungsgemisch „KFm+NaFm“ in entsprechender Menge zugegeben (Tabelle 6.7).

Ein Beispiel soll verdeutlichen, wie die gewählten Auftragsmengen im Vergleich zur Praxis zu bewerten sind. In der Wintersaison 2005/06 verzeichnete der Winterdienst des betreffenden Flughafens etwa 55 Einsatztage, an denen bis zu 3 Enteisungseinsätze absolviert wurden. Die Auftragsmengen pro Einsatz lagen zwischen 10 bis 40 g/m<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich eine insgesamt aufgebrauchte Menge an Bewegungsflächenenteisern im Bereich von 550-6.600 g/m<sup>2</sup>. Die während eines Zyklus in der FIB-Klimawechsellagerung aufgebrauchte Menge von bis zu 920 g/m<sup>2</sup> liegt damit im unteren Bereich der im Verlauf einer Wintersaison in der Praxis aufgebrauchten Menge an Bewegungsflächenenteisern. Dabei muss berücksichtigt werden, dass diese Menge anders als in der Praxis durch Witterung und Verkehr nicht verdünnt oder abgetragen wird und sich zyklweise summativ erhöht, denn schließlich unterliegt das Prüfverfahren auch der Notwendigkeit den möglichen Ablauf einer AKR zeitlich zu verkürzen.

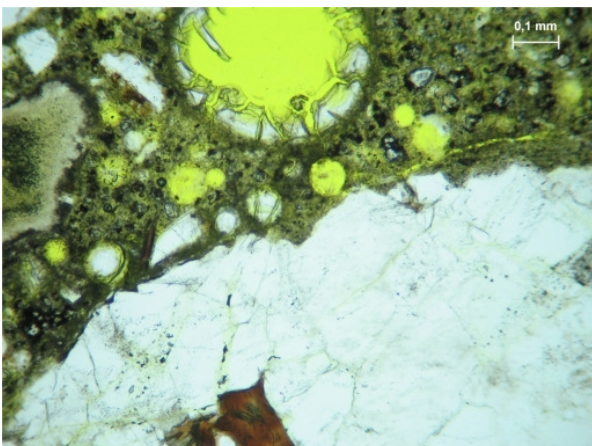
Für die Betonzusammensetzung mit den Granodiorit-Splitten begannen sich die Dehnungen unter Einwirkung der Enteisungsmittellösungen bereits ab dem 4. Zyklus von denen unter Einwirkung von Wasser zu separieren (Bild 6.41). Nach Abschluss des 8. Zyklus lagen die Dehnungen unter Einwirkung von drei der vier Enteisungsmittellösungen bereits über dem Grenzwert von 0,5 mm/m. Die Dehnung unter Einwirkung der Enteisungsmittellösung „NaFm“ lag nach dem 8. Zyklus noch unter dem Grenzwert, aber der Dehnungsanstieg zwischen dem 6. und 8. Zyklus ist als kritisch (Gl. 6.2:  $1,4 > 1$ ) zu beurteilen. Im weiteren Verlauf der Prüfung (> 8. Zyklus) stiegen die Dehnungen unter Einwirkung aller Enteisungsmittellösungen weiter an und lagen nach Abschluss der FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) in allen Fällen deutlich über dem Grenzwert von 0,5 mm/m. Unter Einwirkung von Wasser blieb die Dehnung nach 8. Zyklen unter dem Grenzwert von 0,4 mm/m. Im weiteren Verlauf (> 8. Zyklus) nahm die Dehnung unter Einwirkung von Wasser langsam weiter zu, blieb aber bis zum Abschluss des 12. Zyklus unter dem Grenzwert. Damit deutet sich unter Einwirkung aller Enteisungsmittellösungen anhand der Höhe der Dehnungen nach dem 8. Zyklus bzw. anhand der Dehnungsanstiege zwischen dem 6. und 8. Zyklus der Ablauf einer AKR mit betonschädigendem Charakter an. Anhand der lichtmikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen konnte eindeutig belegt werden, dass die aufgetretenen Dehnungen AKR-bedingt sind (Bild 6.43, Bild 6.44). Dabei ließen sich umso häufiger AKR-Merkmale feststellen, je höher die jeweiligen Dehnungen in der FIB-Klimawechselagerung waren.



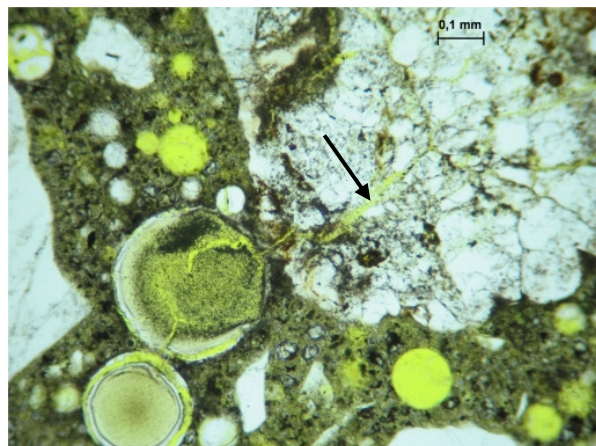
**Bild 6.41:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechselagerung für den Beton mit den Granodiorit-Splitten



**Bild 6.42:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechselagerung für den Beton mit den Andesit-Splitten

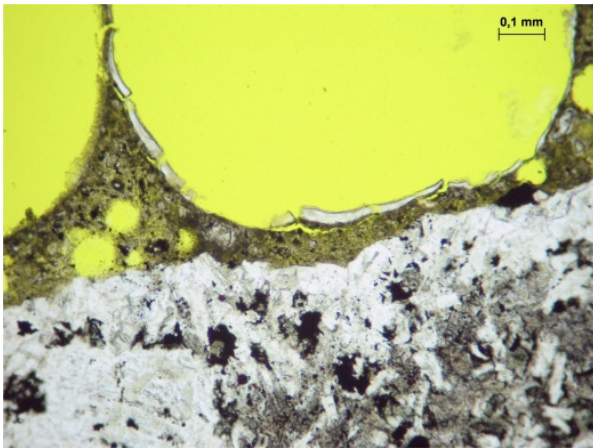


**Bild 6.43:** Betonzusammensetzung mit den Granodiorit-Splitten nach FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der KfM-Lösung, AKR-Gel in Poren neben einem Granodioritkorn, einfach Pol.

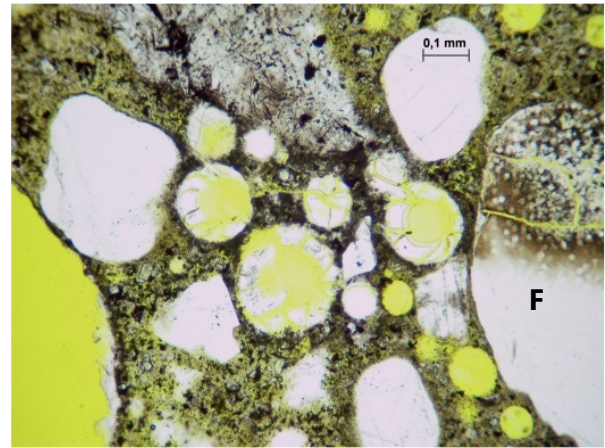


**Bild 6.44:** Betonzusammensetzung mit den Granodiorit-Splitten nach FIB-Klimawechselagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der KfM-Lösung, AKR-Gel in Poren und Mikroriss (Pfeil) in Granodioritkorn, einfach Pol.





**Bild 6.45:** Betonzusammensetzung mit den Andesit-Splitten nach FIB-Klimawechsellaagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der K<sub>Fm</sub>+Na<sub>Fm</sub>-Lösung, Spuren von AKR-Gel in Pore neben einem Andesitkorn, einfach Pol.



**Bild 6.46:** Betonzusammensetzung mit den Andesit-Splitten nach FIB-Klimawechsellaagerung (12. Zyklus) unter Einwirkung der K<sub>Fm</sub>+Na<sub>Fm</sub>-Lösung, AKR-Gel in Poren neben Flintkorn (F) aus dem Sand, einfach Pol.

Die FIB-Klimawechsellaagerung für die Betonzusammensetzung mit den Andesit-Splitten wurde nur noch unter Einwirkung der zwei sich als maßgebend erwiesenen Enteisungsmittellösungen „K<sub>Fm</sub>“ und „K<sub>Fm</sub>+Na<sub>Fm</sub>“ sowie vergleichend unter Einwirkung von Wasser durchgeführt. Nach dem 8. Zyklus lagen die Dehnungen unter Einwirkung der beiden Enteisungsmittellösungen deutlich unter dem Grenzwert von 0,5 mm/m (Bild 6.42). Dabei sind die Dehnungsanstiege zwischen dem 6. und 8. Zyklus für beide Enteisungsmittellösungen als unkritisch (Gl. 6.2: „K<sub>Fm</sub>“ 0,8 < 1, „K<sub>Fm</sub>+Na<sub>Fm</sub>“ 1,0 = 1) anzusehen. Ab dem 6. Zyklus begannen sich die Dehnungskurven für die beiden Enteisungsmittellösungen langsam von der Dehnungskurve für Wasser zu separieren, der Grenzwert von 0,5 mm/m wurde aber bis zum Abschluss der FIB-Klimawechsellaagerung (12. Zyklus) nicht überschritten. Unter Einwirkung von Wasser blieb die Dehnung stets unter dem Grenzwert von 0,4 mm/m. Damit ergeben sich sowohl anhand der Höhe der Dehnungen als auch anhand der Dehnungsanstiege keine Hinweise auf den Ablauf einer betonschädigenden AKR. Die angeschlossenen lichtmikroskopischen Untersuchungen an den Dünnschliffen ergaben nur in den Fällen der eingewirkten Enteisungsmittellösungen vereinzelt AKR-Merkmale, oftmals aber eindeutig in Verbindung mit Bestandteilen aus dem Sand (Bild 6.45, Bild 6.46).

### 6.4.2 Schlussfolgerungen

Insgesamt zeigt sich, dass die mit der FIB-Klimawechsellaagerung geprüfte Betonzusammensetzung mit den Granodiorit-Splitten für den Bau von Flugbetriebsflächen nicht geeignet ist, während die Eignung für die Betonzusammensetzung mit den Andesit-Splitten bestätigt werden kann. Die für den Granodiorit und den Andesit durchgeführten Einzeluntersuchungen ergaben hiervon teilweise deutlich abweichende Aussagen. In beiden Fällen lassen sich dafür zum einen petrographisch bedingte Gründe anführen. So kann für den Granodiorit davon ausgegangen werden, dass die im Gesteinsgefüge vorhandenen Mikrorisse Transportwege und Angriffsflächen für die Porenlösung darstellen, entlang derer sich bevorzugt AKR-Gel bilden und das Korn aufreißen kann. Ein solcher Vorgang kann bei den Schnelltests nur noch eingeschränkt ablaufen, da durch das erforderliche Aufbrechen der Gesteinskörner zumindest ein Teil dieser Mikrorisse aufgeschlossen wird.

Für den Andesit wird angenommen, dass die in der Grundmasse eingebetteten Quarzkörner im Beton, d.h. im groben Gesteinskorn, vor einem Angriff der Porenlösung weitgehend geschützt sind. Durch das für die Schnelltests erforderliche Aufbrechen der Gesteinskörner

werden die Quarzkörner aber freigelegt und verstärkt angegriffen, was zu den deutlichen Dehnungen in den Schnelltests geführt haben dürfte. Für die Betonzusammensetzung mit den Andesit-Splitten deutet sich außerdem an, dass alkalireaktive Bestandteile aus dem Sand einen deutlichen Anteil an den in der FIB-Klimawechsellagerung aufgetretenen Dehnungen hatten. Warum sich für den Andesit im modifizierten Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung eine nur geringe Dehnung zeigte, kann gegenwärtig nur vermutet werden. Denkbar wäre aber, dass sich der Andesit gegenüber dem Überschuss an  $\text{Na}^+$ -Ionen aus der NaOH-Prüflösung im Schnellprüfverfahren bzw. aus der NaOH-Zugabe im Mörtelschnelltest anders verhält, als gegenüber dem Überschuss an  $\text{K}^+$ -Ionen aus der HCOOK-Prüflösung im modifizierten Mörtelschnelltest nach FAA-Empfehlung. Unterlegt wird diese Vermutung durch die auch höheren Dehnungen unter Einwirkung der Enteisungsmittellösung „KfM+NaFm“ im Vergleich zur Enteisungsmittellösung „KfM“ während der FIB-Klimawechsellagerung. Demgegenüber zeigten sich für die Betonzusammensetzung mit den Granodiorit-Splitten die höchsten Dehnungen unter Einwirkung der Enteisungsmittellösung „KfM“.

Schließlich berücksichtigt nur die FIB-Klimawechsellagerung sowohl die hier praxisrelevante äußere Alkalizufuhr in Form der Einwirkung flughafenspezifischer Enteisungsmittellösungen bzw. die daraus resultierenden und für eine AKR nachweislich maßgeblichen Einflüsse (Abschnitt 4), sowie auch weitere (z.B. petrographische) Besonderheiten, durch die direkte Prüfung der kompletten projektspezifischen Betonzusammensetzung.

## 6.5 Spezielle Betone unter äußerer Alkalizufuhr

Neben Betonfahrbahndecken und Flugbetriebsflächen gibt es weitere Betonbauteile, die einer äußeren Alkalizufuhr unterliegen können. Dazu gehören u.a. Betonrohre, die bei der Entwässerung von Verkehrsflächen intensiv mit Enteisungsmitteln in Kontakt kommen. Anders als Verkehrsflächen, unterliegen Betonrohre aber üblicherweise keiner Frosteinwirkung (Einbautiefen  $\geq 1,0$  m) und auch keiner zyklischen mechanischen Beanspruchung infolge einer Verkehrsbelastung. Durch die werksseitige Herstellung und der damit verbundenen Vorteile bei der Nachbehandlung ergibt sich außerdem die Möglichkeit, verstärkt puzzolanische bzw. latent-hydraulische Zusatzstoffe einzusetzen, die sich generell vorteilhaft auf die Vermeidung einer AKR auswirken. An einem Beispiel soll gezeigt werden, wie wirksam dadurch selbst beim Einsatz alkalireaktiver Gesteinskörnungen der Ablauf einer AKR unter äußerer Alkalizufuhr vermieden werden kann.

Für eine projekt- bzw. werkspezifische Betonzusammensetzung (Tabelle 6.8) zur Herstellung von Betonrohren zur Entwässerung von Flugbetriebsflächen, sollte das AKR-Schädigungspotential unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr beurteilt werden. Vorgesehen war der Einsatz von regional verfügbaren Sanden (0,125/0,335, 0/2) und Kiesen (2/8, 8/16) aus insgesamt drei Vorkommen. Nach den Festlegungen des zum Zeitpunkt der Untersuchungen gültigen Regelwerkes (Alkali-Richtlinie 2007), konnten die feinen und groben Gesteinskörnungen entsprechend der Alkali-Richtlinie, T.1 formal, d.h. ohne Prüfung, der Alkaliempfindlichkeitsklasse E I zugeordnet werden, da die drei betreffenden Vorkommen alle außerhalb des Anwendungsbereiches des Teils 2 der Alkali-Richtlinie liegen, Lockergesteinskörnungen im Teil 3 der Alkali-Richtlinie bis auf wenige Ausnahmen grundsätzlich nicht erfasst waren und unter baupraktischen Bedingungen auch keine AKR-Schäden unter Beteiligung der betreffenden Gesteinskörnungen bekannt geworden sind. Als Zement war der Einsatz eines CEM III/A 52,5 R-HS mit einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äq}}$  von 0,62 M.-% vorgesehen.

**Tabelle 6.8:** Betonzusammensetzung zur Herstellung von Betonrohren zur Entwässerung von Flugbetriebsflächen

Ausgangsstoffe	Art / Typ	Korngruppe	Anteil	Rohdichte	Zusammensetzung für 1 m <sup>3</sup>	
					[kg]	[l]
[-]	[-]	[-]	[Vol.-%]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg]	[l]
Gesteinskörnungen (trocken)	Sand I	0,125/0,335	2	2,65	40	15
	Sand II	0/2	32	2,63	613	233
	Kies	2/8	16	2,55	288	113
		8/16	50	2,57	928	361
	Gesamt	0/16	100	2,59	1.869	722
Zement	CEM III/A 52,5 R, Na <sub>2</sub> O <sub>aq</sub> = 0,62 M.-%			3,03	350,0	115,5
Zugabewasser				1,00	145,7	145,7
Fließmittel	[M.-% v. Zement]	0,52			1,82	1,70
Luftgehalt	[Vol.-%]	1,5			15	
Summe				2.366		1.000
w/z-Wert						0,42
Frischbetonrohddichte						2,37

Mit Hinblick auf das erhöhte AKR-Risiko für Betone, die während der Nutzung einer planmäßigen äußeren Alkalizufuhr unterliegen, sollte eine über die Alkali-Richtlinie hinausgehende Beurteilung der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen in Form einer petrographischen und mineralogischen Charakterisierung (Abschnitt 2.2.1) und einer Prüfung mit dem Mörtelschnelltest (Abschnitt 2.2.3) erfolgen. Zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials der vorgesehenen Betonzusammensetzung, wurde außerdem die FIB-Klimawechselagerung (Abschnitt 2.2.6) unter Einwirkung flughafenspezifischer Enteisungsmittellösungen sowie vergleichend unter Einwirkung von Wasser (Referenz) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden verkürzt wiedergegeben und diskutiert.

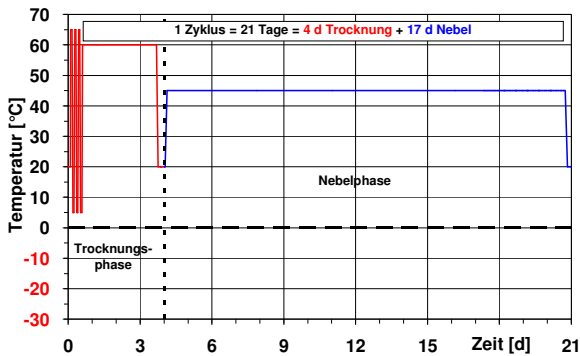
### 6.5.1 Ergebnisse und Diskussion

Die petrographische und mineralogische Charakterisierung ergab, dass die beiden aus einem Lieferwerk stammenden Kiese 2/8 und 8/16 überwiegend Quarz (ca. 45 M.-%), Quarzit (ca. 30 M.-%) und Grauwacke (ca. 15 M.-%) enthielten. Außerdem fanden sich geringe Anteile von Sandstein, Flint, Hornstein, Kieselschiefer, Tonstein und Vulkaniten. Als potentiell alkalireaktiv werden erfahrungsgemäß jeweils 50 % der enthaltenen Quarze, Grauwacken, Quarzite, Sandsteine und Vulkanite sowie 100 % an Flint, Hornstein und Kieselschiefer angesehen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass ca. 50 % der Kiesbestandteile potentiell alkalireaktiv sind und für beide Kiese ein deutliches AKR-Potential vorliegt. Der Sand 0,125/0,335 stammte aus einem anderen Lieferwerk als die beiden Kiese und bestand zu 100 % aus Quarz. Der Sand 0/2 aus einem dritten Lieferwerk enthielt überwiegt Quarz (ca. 87 M.-%), Feldspäte (ca. 10 M.-%) und geringe Anteile an Muskovit, Chlorit und Calcit. Allein damit sind aber noch keine Aussagen zur Alkalireaktivität der Sande möglich, dafür wären aufwendige Untersuchungen zur Beurteilung des Stresszustandes der enthaltenen Quarze erforderlich.

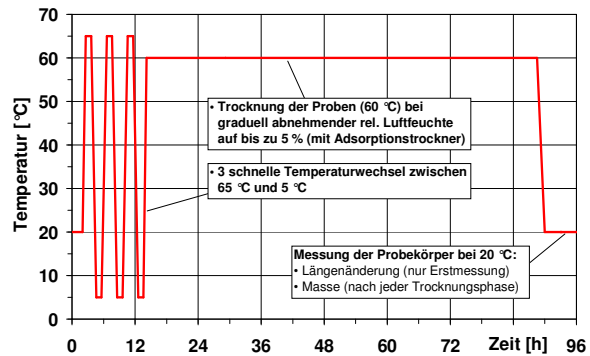
Im Mörtelschnelltest lagen die Dehnungen für den Kies 2/8 und 8/16 nach 28 Tagen deutlich über dem Grenzwert von 1,5 mm/m und auch über 2,0 mm/m (Bild 6.51). Die beiden Kiese sind damit als alkalireaktiv und vorerst, d.h. ohne weiterführenden Eignungsnachweis, als nicht geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 einzustufen. Anhand der am Finger-Institut vorliegenden Erfahrungen zur Alkalireaktivität von Sanden, liegen die Dehnungen für den Sand 0,125/0,335 und den Sand 0/2 nach Ende der Mörtelschnelltests im unkriti-

schen Bereich (Bild 6.51), so dass die beiden Sande als ausreichend alkaliunempfindlich und damit als geeignet für Bauvorhaben im Sinne des ARS 12/2006 angesehen werden konnten.

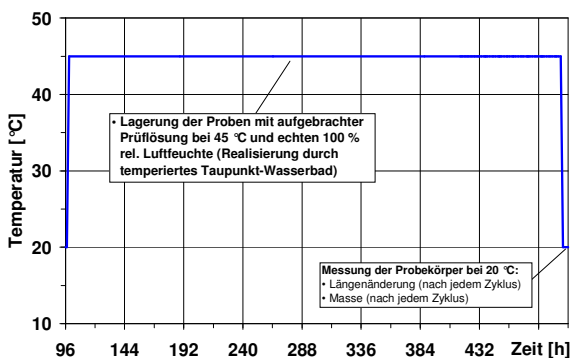
Insgesamt ergibt sich, dass die beiden vorgesehenen Kiese 2/8 und 8/16 sowohl im Ergebnis der petrographischen und mineralogischen Charakterisierung als auch anhand der durchgeführten Mörtelschnelltests als alkalireaktiv angesehen werden müssen. Ob das resultierende AKR-Schädigungspotential der vorgesehenen Betonzusammensetzung unter äußerer Alkalizufuhr bei Einsatz des CEM III/A-Zementes ausreichend gering ist, lässt sich anhand der bis hier durchgeführten Untersuchungen nicht zuverlässig beurteilen. Ohne weiterführende Untersuchungen müssten die beiden Kiese auf der sicheren Seite liegend durch ausreichend alkaliunempfindliche Gesteinskörnungen ersetzt werden. Um zu klären, ob ein Austausch der Kiese erforderlich ist, wurde die vorgesehene Betonzusammensetzung schließlich mit der FIB-Klimawechsellagerung geprüft. Abweichend von dem für Fahrbahndecken- und Flugbetriebsflächenbetonen angewandten Zyklus, wird für die Prüfung von Rohrbetonen ein modifizierter Zyklus ohne Frost-Tau-Wechsel angewandt (Bild 6.47-Bild 6.49). Mit dieser Modifikation wird berücksichtigt, dass Rohrbetone (keine LP-Betone) auch in der Praxis keinen Frost-Tau-Wechseln (Einbautiefen  $\geq 1$  m) unterliegen. Da die geplante Nutzungsdauer von Betonrohren mit 100 Jahren [290] bei gleichzeitiger Einwirkung von Enteisungsmitteln aber über der von Fahrbahndecken bzw. Flugbetriebsflächen mit ca. 30 Jahren liegt, wurde die Prüfdauer auf 16 Zyklen verlängert. Außerdem wurden die Betonprobekörper für die FIB-Klimawechsellagerung anstatt der sonst üblichen 7 Tage für 28 Tage vorgelagert, davon 7 Tage luftdicht in Folie verpackt bei 20 °C und weitere 21 Tage bei einer relativen Luftfeuchte von 65 % bei ebenfalls 20 °C. Dadurch sollte berücksichtigt werden, dass auch der Einbau und die Nutzung der Betonrohre erst nach einer Vorlagerung im Werk erfolgt (Bild 6.50).



**Bild 6.47:** Temperaturverlauf (Schema) während eines kompletten Zyklus der FIB-Klimawechsellagerung zur Untersuchung von Betonen ohne Frosteinwirkung



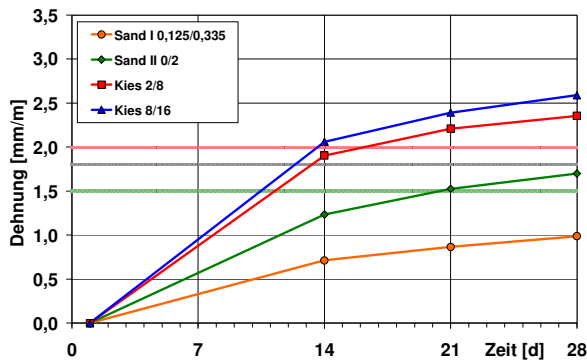
**Bild 6.48:** Temperaturverlauf (Schema) während der 4-tägigen Trocknungsphase (Detail aus Bild 6.47)



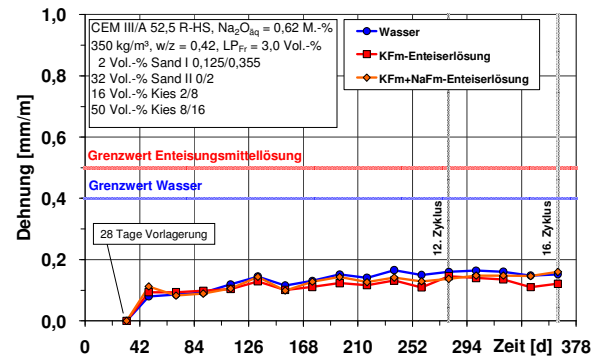
**Bild 6.49:** Temperaturverlauf (Schema) während der 17-tägigen Nebelphase (Detail aus Bild 6.47)



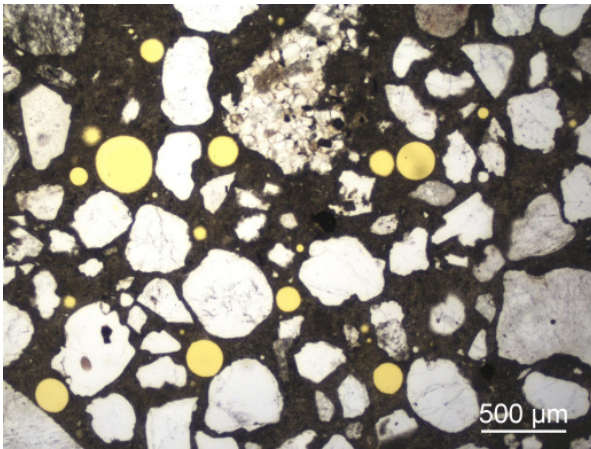
**Bild 6.50:** Lagerung von Stahlbetonrohren bis DN 3600 auf dem Werksgelände eines Herstellers



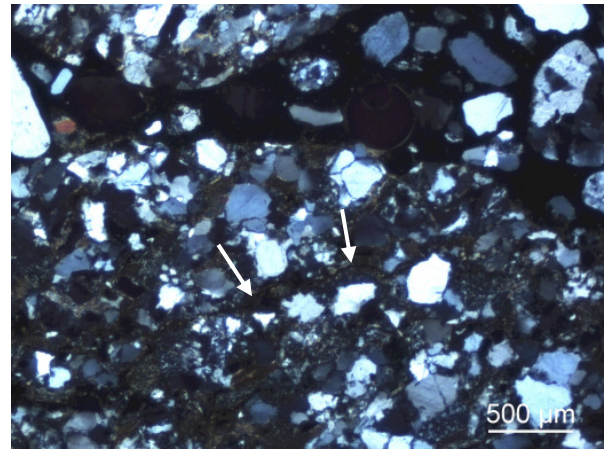
**Bild 6.51:** Dehnungsverläufe während der Mörtelschnelltests für die vorgesehenen Gesteinskörnungen zu Herstellung von Betonrohren



**Bild 6.52:** Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechsellagerung für den vorgesehenen Rohr beton



**Bild 6.53:** Rohr beton nach FIB-Klimawechsellagerung (16. Zyklus) unter Einwirkung der KfM-Lösung, intaktes Gefüge ohne Hinweise auf AKR-Merkmale oder Phasenneubildungen, einfach Pol.



**Bild 6.54:** Rohr beton nach FIB-Klimawechsellagerung (16. Zyklus) unter Einwirkung der KfM-Lösung, Mikrorisse (Pfeile) in Grauwackekorn aus dem Kies mit feinkristallinen Quarznestern, ohne AKR-Merkmale,  $\times$  Pol.

Die FIB-Klimawechsellagerung für die projekt- bzw. werkspezifische Betonzusammensetzung zur Herstellung von Rohren wurde unter Einwirkung der beiden, sich bereits im Abschnitt 6.4 als maßgebend erwiesenen, flughafenspezifischen Enteismittellösungen (Tabelle 6.7) sowie vergleichend unter Einwirkung von Wasser durchgeführt. Die Beurteilung der Eignung der Betonzusammensetzung hinsichtlich Vermeidung einer betonschädigenden AKR erfolgte hier abweichend auf Grundlage der nach Abschluss von 16 Zyklen erreichten Dehnung, anhand des Dehnungsanstiegs zwischen dem 12. und 16. Zyklus sowie unterstützend anhand mikroskopischer Untersuchungen nach dem 16. Zyklus.

Im Ergebnis der modifizierten FIB-Klimawechsellagerung zeigte sich, dass die Dehnungen unter Einwirkung der beiden Enteismittellösungen nach Abschluss von 16 Zyklen sehr gering sind und deutlich unter dem Grenzwert von 0,5 mm/m blieben (Bild 6.52). Ein Dehnungsanstieg ist über den gesamten Prüfzeitraum nicht erkennbar und die Dehnungskurven unter Einwirkung der beiden Enteismittellösungen liegen stets im Bereich der Dehnungskurve unter Einwirkung von Wasser. Damit ergeben sich unter Einwirkung der beiden Enteismittellösungen und auch unter Einwirkung von Wasser sowohl anhand der Höhe der Dehnungen als auch anhand der Dehnungsanstiege keine Hinweise auf den Ablauf einer betonschädigenden AKR. Auch die lichtmikroskopischen Untersuchungen an den Dünnschliffen ergaben keinerlei Hinweise auf eine AKR. Bis auf einzelne Mikrorisse in der Matrix und in Gesteinskörnern zeigte sich ein intaktes Gefüge (Bild 6.53, Bild 6.54)

### 6.5.2 Schlussfolgerungen

Insgesamt zeigt sich, dass die mit der modifizierten FIB-Klimawechsellagerung geprüfte Betonzusammensetzung zur Herstellung von Rohren zur Entwässerung von Flugbetriebsflächen geeignet ist. Durch den Einsatz des CEM III/A-Zementes (Hüttensandanteil  $\geq 36$  M.-%) und unter Berücksichtigung, dass Betonrohre in der Praxis keinen Frost-Tau-Wechseln unterliegen, erwies sich das AKR-Schädigungspotential der vorgesehenen Betonzusammensetzung trotz der enthaltenen alkalireaktiven Kiese als ausreichend gering. Ein Austausch der Kiese ist damit nicht erforderlich.

## 6.6 Zusammenfassung

Der Vergleich zwischen Praxiserfahrungen mit AKR-geschädigten Betonfahrbahndecken und Ergebnissen aus dazu nachträglich durchgeführten Laboruntersuchungen ergab, dass AKR-Prüfverfahren zu teilweise sich widersprechenden und nicht immer mit den Erfahrungen aus der Praxis übereinstimmenden Aussagen führen. Die Schnelltests erlaubten in Kombination mit der petrographischen und mineralogischen Charakterisierung eine erste Einschätzung der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen, die aber allein genommen für eine praxiskonforme Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials der projektspezifischen Betonzusammensetzungen nicht immer ausgereicht hätte. Mit dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C ergab sich für keine der hier untersuchten langsam und spät reagierenden Festgesteinskörnungen eine praxiskonforme Beurteilung deren Alkalireaktivität für den Einsatz in Betonfahrbahndecken. Erst mit der FIB-Klimawechsellagerung konnte das aus den Betonzusammensetzungen resultierende AKR-Schädigungspotential zuverlässig, d.h. in Übereinstimmung mit den Praxiserfahrungen, beurteilt werden.

Die Vorteile der FIB-Klimawechsellagerung im Vergleich zu anderen AKR-Prüfverfahren liegen einerseits in der Möglichkeit komplette, projektspezifische Betonzusammensetzungen unter Beachtung praxisrelevanter klimatischer Einwirkungen zu prüfen, vor allem aber in der Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr. Erst dadurch können auch die Auswirkungen komplexer, interagierender Zusammenhänge auf die AKR erfasst werden. Wie die exemplarisch und repräsentativ ausgewählten Praxisbeispiele zeigten, gehören dazu u.a. die Einflüsse aus einem Einsatz puzzolanischer und/oder latent-hydraulischer Zusatzstoffe, die Einflüsse aus petrographischen Besonderheiten der Gesteinskörnungen, der Einfluss des Sandes auf das resultierende AKR-Schädigungspotential des Betons sowie, in Abhängigkeit von den späteren Nutzungsbedingungen, auch die Rolle von Frost-Tau-Wechseln. Dabei werden diese und weitere Einflüsse für Betone unter nutzungsbedingter äußerer Alkalizufuhr stets in Kombination mit den Auswirkungen der speziellen, durch die Enteisungsmittel ausgelösten und nachweislich AKR-relevanten Mechanismen erfasst (Abschnitt 3, 4 und 5). Unberücksichtigt müssen zumindest gegenwärtig noch mechanische Einflüsse bleiben, wie sie bei Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen infolge der Verkehrsbelastung auftreten und wodurch der zeitliche AKR-Verlauf sowie der Schädigungsfortschritt beeinflusst werden kann. Die wichtigste Voraussetzung für eine zukünftig sicherere Vermeidung von AKR-Schäden an Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen aus Beton bleibt aber, dass die dafür vorgesehenen Gesteinskörnungen unabhängig von Art, Gewinnungsgebiet und ggf. positiven Erfahrungen für andere Einsatzzwecke auch geprüft werden, d.h. dass die jetzt zur Verfügung stehenden Prüfverfahren auch konsequent eingesetzt werden müssen.

## 7 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss alkalihaltiger Enteisungsmittel auf den Ablauf der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen durchgeführt. Das Hauptziel der Arbeit war es zu klären, ob die Enteisungsmittel eine AKR auslösen und/oder beschleunigen können und was die dabei ggf. zugrunde liegenden Mechanismen sind.

Aus den in Abschnitt 3 durchgeführten Untersuchungen zum allgemeinen Einfluss von Enteisungsmitteln auf die AKR, lassen sich zusammenfassend die folgenden Aussagen ableiten:

- Eine äußere Alkalizufuhr in Form von einwirkenden Enteisungsmitteln kann den Ablauf einer AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen auslösen und mitunter stark beschleunigen.
- Die hier untersuchten Enteisungsmittel unterscheiden sich in ihrer Wirkung auf eine AKR deutlich voneinander. In der Reihenfolge Natriumchlorid → Alkaliacetate → Alkali-formiate nimmt die AKR-fördernde Wirkung erheblich zu.
- In Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen können NA-Zemente (CEM I) den Ablauf einer AKR unter äußerer Alkalizufuhr zeitlich verzögern, aber nicht dauerhaft verhindern. Die Dauer der Verzögerung hängt vom Alkaligehalt des Zements, maßgeblich aber von der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen und der Art des Enteisungsmittels ab.
- Durch den Einsatz hüttensandhaltiger Zemente kann das AKR-Schädigungspotential von Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen auch unter äußerer Alkalizufuhr deutlich verringert werden. Bereits 30-35 M.-% Hüttensand konnten den Ablauf der AKR signifikant verzögern, wenn auch nicht in allen Fällen vollständig verhindern.
- Für Betone mit aus AKR-Praxisschäden bekannten Gesteinskörnungen, ergab sich im Ergebnis der FIB-Klimawechsellagerung ein entsprechend hohes AKR-Schädigungspotential. Die FIB-Klimawechsellagerung erwies sich damit als AKR-Performance-Prüfung zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials projektspezifischer Betonzusammensetzungen unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr als geeignet.
- Der Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C nach Alkali-Richtlinie, T.3 ist als AKR-Performance-Prüfung zur Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials projektspezifischer Betone unter Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr nicht geeignet. Für die Betone mit aus AKR-Praxisschäden bekannten Gesteinskörnungen ergaben sich in keinem der hier untersuchten Fälle den Praxiserfahrungen entsprechende Ergebnisse. Die Gründe dafür sind die starke Auslaugung betoneigener Alkalien und die nur geringen Eindringtiefen der Enteisungsmittel infolge der konstantklimatischen Lagerungsbedingungen.
- Für Betone, die einer nutzungsbedingten äußeren Alkalizufuhr unterliegen, wie Betone zum Bau von Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen, ist eine gesonderte Auswahl ausreichend alkaliunempfindlicher Gesteinskörnungen erforderlich. Dazu bietet sich eine Kombination aus petrographischen und mineralogischen Untersuchungen, Schnelltests und einer AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechsellagerung an.

Aus den in Abschnitt 4 durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss von Enteisungsmitteln auf Basis der Alkaliacetate und Alkaliformiate auf die AKR, lassen sich zusammenfassend die folgenden Aussagen ableiten:

- Enteisungsmittel auf Basis der Alkaliacetate und -formiate können eine AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen auslösen und besonders stark beschleunigen.
- Für die besonders stark AKR-fördernde Wirkung der Alkaliacetate und -formiate sind nicht allein deren Alkalien verantwortlich. Die Acetat- bzw. Formiate bilden in der Porenlösung des Betons mit den dortigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen stabile Ca-Acetat- bzw. Ca-Formiatkomplexe. Thermodynamisch bedingt, kommt es in der Folge zum Nachlösen von Portlandit und damit zur Freisetzung zusätzlicher  $\text{OH}^-$ -Ionen. Dadurch kann der pH-Wert in der Porenlösung von Betonen stark ansteigen und das in Gesteinskörnungen enthaltene  $\text{SiO}_2$  noch schneller gelöst werden. Unter Mitwirkung der Alkalien aus den Enteisungsmitteln kommt es schließlich zu einer verstärkten Bildung von AKR-Gel und damit insgesamt zu einer stark beschleunigten AKR.
- Auch in Betonen mit NA-Zementen (CEM I) werden unter Einwirkung von Alkaliacetaten und -formiaten zusätzliche  $\text{OH}^-$ -Ionen aus dem Portlandit freigesetzt. Durch die anfänglich geringere Alkali- und  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung solcher Betone dauert es länger, bis AKR-kritische Werte erreicht sind. Dadurch kann der Ablauf einer AKR zwar verzögert, nicht aber dauerhaft verhindert werden.
- Von einer möglichen Komplexbildung mit den Acetat- und Formiationen können neben dem  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem Portlandit auch andere Kationen und Phasen wie Ettringit betroffen sein. Inwieweit sich solche Prozesse auf die Dauerhaftigkeit von Beton auswirken können ist bislang unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Aus den in Abschnitt 5 durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss von Natriumchlorid auf die AKR, lassen sich zusammenfassend die folgenden Aussagen ableiten:

- Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) als Bestandteil von Enteisungsmitteln kann eine AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen auslösen und beschleunigen.
- Anders als im Fall der Alkaliacetate und -formiate, kommt es unter äußerer  $\text{NaCl}$ -Zufuhr nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes in der Porenlösung, was der maßgebliche Grund für die weniger stark AKR-fördernde Wirkung von  $\text{NaCl}$  im Vergleich zu den Alkaliacetaten und -formiaten ist.
- Für die AKR-fördernde Wirkung von  $\text{NaCl}$  sind maßgeblich die zugeführten  $\text{Na}^+$ -Ionen und offenbar ein sich andeutender, direkter Einfluss auf das  $\text{SiO}_2$ -Löseverhalten verantwortlich. Sind der pH-Wert und die Na-Konzentration in der Porenlösung ausreichend hoch, wird sich thermodynamisch bedingt AKR-Gel bilden. Unter äußerer  $\text{NaCl}$ -Zufuhr steuert damit der zementbedingte pH-Wert, wie schnell  $\text{SiO}_2$  gelöst wird bzw. wie schnell es in Abhängigkeit von der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen zum Ablauf einer AKR kommt. Entscheidend ist auch hierbei die Rolle des Portlandits, das infolge des  $\text{SiO}_2$ -Lösevorgangs verbrauchte  $\text{OH}^-$ -Ionen nachliefert und gleichzeitig  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zur Bildung von Reaktionsprodukten (AKR-Gel) bereitstellt.



- Eine Bildung von AKR-Gel unter Beteiligung der  $\text{Na}^+$ -Ionen aus einer äußeren NaCl-Zufuhr kann ohne die vorherige Einbindung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen stattfinden. Die Bildung von FRIEDEL'schem Salz ist damit eine Begleiterscheinung, aber keine notwendige Voraussetzung für den Ablauf einer AKR unter äußerer NaCl-Zufuhr. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen werden parallel, generell aber unabhängig von der AKR-Gelbildung anteilig an die C-S-H-Phasen angelagert, in FRIEDEL'sches Salz oder AKR-Gel eingebunden sowie in der Porenlösung verbleiben.
- Bei der Verwendung von NA-Zementen (CEM I), d.h. bei niedrigeren, aber zum Lösen von  $\text{SiO}_2$  immer noch ausreichend hohen ( $> 13,0$ ) pH-Werten, dauert es länger um  $\text{SiO}_2$  zu lösen. Eine AKR kann dadurch aber infolge der Nachlieferung von  $\text{OH}^-$ -Ionen aus dem Portlandit, der äußeren Zufuhr von  $\text{Na}^+$ -Ionen aus dem NaCl sowie einem offenbar direkten Einfluss von NaCl auf das  $\text{SiO}_2$ -Löseverhalten nur verzögert, nicht jedoch dauerhaft verhindert werden.

Aus den in Abschnitt 6 exemplarisch ausgewählten Praxisbeispielen, lassen sich zusammenfassend die folgenden Aussagen ableiten:

- Verschiedene AKR-Prüf- und Untersuchungsverfahren führen zu teilweise sich widersprechenden und nicht immer mit den Praxiserfahrungen übereinstimmenden Aussagen. Um Fehleinschätzungen zu vermeiden, muss daher die Leistungsfähigkeit der Prüf- und Untersuchungsverfahren, d.h. die aus den jeweiligen Ergebnissen zuverlässig ableitbaren Aussagen, bekannt sein. Durch eine kombinierte Anwendung lassen sich damit die Vorteile der einzelnen Verfahren mit Hinblick auf Prüfdauer und Zuverlässigkeit bestmöglich nutzen.
- Für die FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung konnte das aus Praxiserfahrungen bekannte AKR-Schädigungspotential zweier Betonzusammensetzungen für Fahrbahndecken korrekt beurteilt werden. Die Vorteile der FIB-Klimawechsellagerung liegen in der Prüfung kompletter, projektspezifischer Betonzusammensetzungen unter Beachtung aller praxisrelevanten klimatischen Einwirkungen und vor allem in der möglichen Berücksichtigung einer äußeren Alkalizufuhr. Erst dadurch können komplexe stoffliche Interaktionen in ihren Auswirkungen auf die AKR beurteilt werden.
- Auch Gesteinskörnungen, mit denen es bisher für andere Einsatzzwecke nicht zu AKR-Schäden gekommen ist, können in Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen, d.h. unter äußerer Alkalizufuhr, zu einer betonschädigenden AKR führen. Zumindest für diese speziellen Anwendungsfälle sollte daher eine vorsorgliche Prüfung aller dafür vorgesehenen Gesteinskörnungen erfolgen.

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den hier durchgeführten Untersuchungen (Abschnitt 3, 4 und 5), den vorliegenden Praxiserfahrungen (Abschnitt 6) und dem bereits bekannten Wissensstand zur AKR, lassen sich für die Praxis die folgenden, speziell für Fahrbahndecken- und Flugbetriebsflächenbetone geltenden Schlussfolgerungen ziehen:

- Mit den beiden Schnelltests und dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei  $40\text{ °C}$  nach Alkali-Richtlinie, T.3 werden die speziellen, von den Enteisungsmitteln ausgelösten und nachweislich AKR-relevanten Mechanismen nicht berücksichtigt, wodurch Fehleinschätzungen möglich sind.

- Die zuverlässige Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials von Betonzusammensetzungen für den Bau von Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen ist nur mit einer AKR-Performance-Prüfung wie der FIB-Klimawechsellaagerung möglich, bei der die Einwirkung der nutzungsspezifischen Enteisungsmittel und damit deren für die AKR relevanten Mechanismen berücksichtigt werden.
- Unter äußerer Alkalizufuhr stellt der Einsatz von NA-Zementen (CEM I) keine ausreichend sichere Maßnahme zur Vermeidung einer betonschädigenden AKR dar. Der Ablauf einer AKR kann dadurch verzögert, nicht aber dauerhaft verhindert werden, sofern die eingesetzten Gesteinskörnungen ein entsprechendes AKR-Potential besitzen.
- Alle Maßnahmen, die zu einem dichteren Betongefüge führen und damit das Eindringen der Enteisungsmittellösungen in den Beton erschweren, wie der Einsatz puzzolanischer oder latent-hydraulischer Stoffe, wirken sich vorteilhaft auf die Vermeidung einer betonschädigenden AKR unter äußerer Alkalizufuhr aus.

Abschließend bleibt festzustellen, dass die verstärkt an Verkehrsflächen aufgetretenen AKR-Schäden eindeutig mit dem winterlichen Auftrag alkalihaltiger Enteisungsmittel in Verbindung stehen. Da auf den Einsatz alkalihaltiger Enteisungsmittel nicht verzichtet werden kann und um auch zukünftig von den Vorteilen der Betonbauweise zu profitieren, müssen für den Bau von Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen Betonzusammensetzungen zum Einsatz kommen, die auch unter einer äußeren Alkalizufuhr gegenüber einer AKR ausreichend dauerhaft sind. Für deren zuverlässige Auswahl sollen die innerhalb dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse einen Beitrag liefern.

## Danksagung und Anerkennung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde in den Jahren 2004 bis 2012.

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. habil. J. Stark für die mir gebotene Möglichkeit auf dem Gebiet der AKR tätig zu werden, für die Freiheiten bei der Themen- und Schwerpunktwahl, für fachlichen Rat und Vertrauen. Ich bedanke mich weiter bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig für die Übernahme der Anschlussbetreuung und die mir eingeräumten Freiräume zur Fertigstellung der Arbeit. Nicht zuletzt bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Breitenbücher und Frau Dir. und Prof. Dr. rer. nat. B. Meng für die Begutachtung und das Interesse an der Arbeit.

Ein großer Teil der durchgeführten Untersuchungen konnte erst durch die dankenswerte Förderung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF), des Deutschen Beton- und Bautechnik-Vereins e.V. (DBV) sowie der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) realisiert werden. Viele der Untersuchungen sind dabei unter Mitwirkung von Mitarbeitern, Diplomanden und studentischen Hilfskräften des Finger-Instituts durchgeführt wurden. Meine besondere Anerkennung dafür gebührt vor allem:

- Herrn Dr. rer. nat. E. Freyburg und Frau Dipl.-Ing. D. Erfurt für die Auswertung der Dünnschliffe und die petrographischen und mineralogischen Charakterisierungen,
- den Mitarbeitern der Professur Bauchemie für die Durchführung des größten Teils der chemischen Analysen, insbesondere danke ich dafür Frau B. Weickert,
- dem Team der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie für die Durchführung der raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen,
- allen Mitarbeitern des Bindemittel- und Betonlabors für die Unterstützung bei den vielen praktischen Arbeiten, besonders danke ich dafür Frau Dipl.-Ing. (FH) B. Peisker und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Th. Bock
- sowie meinen ehemaligen Diplomanden Christian Mönch, Astrid Goldbach, Verena Goldhahn, Carolyn Fuchs und Tina Oertel sowie den vielen studentischen Hilfskräften für ihre Unterstützung bei der Durchführung meiner Versuche.

Bei vielen weiteren, ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern des Finger-Instituts, speziell bei der Arbeitsgruppe AKR und Mineralogie, bedanke ich mich herzlich für Diskussionen, Anregungen, Unterstützung und das stets angenehme Arbeitsklima.

Ich bedanke mich ganz besonders herzlich bei Frau Dipl.-Ing. Katrin Seyfarth, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht hätte entstehen können.

Weimar, 10. März 2013

  
Colin Giebson

## Quellenverzeichnis

---

- [1] Stephenson, E.A.: Studies in hydrothermal alteration part I. The action of certain alkaline solutions on feldspars and hornblende. *The Journal of Geology* 24 (1916), pp. 180-199.
- [2] Durand, B.: AAR at Hydro-Québec: A review of field cases and intervention strategies. In: Fournier, B. (ed.): *Marc-André Bérubé Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Proceedings of the 8<sup>th</sup> CANMET International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, Montreal, Canada (2006), pp. 279-299.
- [3] Pearson, J.C., Loughlin, G.F.: An interesting case of dangerous aggregate. *American Concrete Institute* 19 (1923), pp. 142-154.
- [4] Mather, B.: Discussion on paper "Effects of urea on durability of reinforced concrete" by Sadegzadeh, M., Page, C.L. and Vassie, P.R.W. in *Magazine of Concrete Research* 45 (1993), pp. 179-186. *Magazine of Concrete Research* 47 (1995), pp. 93-94.
- [5] Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M.: *Concrete - microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill, 3<sup>rd</sup> Edition (2006).
- [6] Jana, D.: Concrete petrography – past, present, and future. In: Hughes, J.J., Leslie, A.B., Walsh, J.A. (eds.): *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, Paisley, Scotland (2005).
- [7] Stanton, T.E.: Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. *Proceedings American Society of Civil Engineers* (1940), pp. 1781-1811.
- [8] Hobbs, D.W.: *Alkali-silica reaction in concrete*. Thomas Telford Ltd, London (1988).
- [9] Jensen, V.: Alkali aggregate reaction in Southern Norway. Doctor Technicae Thesis, University of Trondheim (1993).
- [10] Jensen, V., Merz, C.: Alkali-aggregate reaction in Norway and Switzerland – survey investigations and structural damage. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): *Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR*, Trondheim, Norway (2008), pp. 785-795.
- [11] Bödeker, W.: Alkalireaktion im Bauwerksbeton – Ein Erfahrungsbericht. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb)*, Heft 539, Berlin (2003).
- [12] Pyy, H., Ferreira, M., Holt, E.: Assessing the extent of AAR in Finland. In: Drimalas, T., Ideker, J.H. and Fournier, B. (eds.): *Proceedings of the 14<sup>th</sup> ICAAR*, Austin, Texas, USA (2012), 6 pp.
- [13] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb): Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton, Vorläufige Richtlinie – Fassung Februar 1974. In: Walz, K. (Hrsg.): *Beton-technische Berichte 1974*, Beton-Verlag GmbH Düsseldorf (1975), S. 71-89.
- [14] Öttl, C.: Die schädigende Alkalireaktion von gebrochener Oberrhein-Gesteinskörnung im Beton. Dissertation, Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart (2004).
- [15] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Hrsg.: Vorläufige Empfehlung des DAfStb zur Vermeidung möglicher schädigender Alkalireaktionen bei Verwendung von Kies-Splitt und Kies-Edelsplitt des Oberrheins als Betonzuschlag. Ausgabe September 1999.
- [16] Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Stadtentwicklung: Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 15/2005 und Nr. 12/2006, Sachgebiet 06.1: Straßenbaustoffe; Anforderungen, Eigenschaften / Sachgebiet 06.2: Straßenbaustoffe; Qualitätssicherung, Betreff: Vermeidung von Schäden an Fahrbahndecken aus Beton in Folge von Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR).

- 
- [17] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Hrsg.: Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Ausgabe Februar 2007.
- [18] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Hrsg.: 1. Berichtigung zur DAfStb-Richtlinie Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Ausgabe April 2010.
- [19] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Hrsg.: 2. Berichtigung zur DAfStb-Richtlinie Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Ausgabe April 2011.
- [20] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV), Arbeitsgruppe „Betonbauweisen“ (Hrsg.): Technische Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Trag-schichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton (TL Beton-StB 07). Ausgabe 2007.
- [21] Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Stadtentwicklung: Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 04/2013, Sachgebiet 06.1: Straßenbaustoffe; Anforderungen, Eigenschaften / Sachgebiet 04.4: Straßenbefestigung; Bauweisen, Betreff: Vermeidung von Schäden an Fahrbahndecken aus Beton in Folge von Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR).
- [22] Malvar, L.J., Cline, G.D., Burke, D.F., Rollings, R., Sherman, T.W., Greene, J.: Alkali-silica reaction mitigation state-of-the-art. Technical Report, Naval Facilities Engineering Service Center, TR-2195-SHR (2001).
- [23] Jensen, V.: Alkali carbonate reaction (ACR) and RILEM AAR-0 Annex B: Assessment of potentially reactivity of carbonate rocks. Proceedings of the 12<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Dortmund, Germany (2009).
- [24] Katayama, T., Sommer, H.: Further investigation of the mechanisms of so-called alkali-carbonate reaction based on modern petrographic techniques. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 829-839.
- [25] Grattan-Bellew, P.E., Margeson, J., Mitchell, L.D., Min, D.: Is ACR just another variant of ASR? Comparison of acid insoluble residues of alkali-silica and alkali-carbonate reactive limestones and its significance for the ASR/ACR debate. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 685-695.
- [26] Broekmans, M.A.T.M.: The alkali-silica reaction: mineralogical and geochemical aspects of some Dutch concretes and Norwegian mylonites. Ph.D Thesis, Utrecht University (2002).
- [27] Okrusch M., Matthes, S.: Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. Springer-Verlag Berlin, 8. Auflage (2009).
- [28] Vinx, R.: Gesteinsbestimmung im Gelände. Spektrum Akademischer Verlag, 2. Auflage (2008).
- [29] Föll, H.: Einführung in die Materialwissenschaft I. Christian-Albrechts-Universität Kiel, Technische Fakultät, Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft (2008).
- [30] Schliffkowitz, D.: Beurteilung der Alkalireaktivität von Stressquarz-Zuschlägen mit Hilfe von lichtmikroskopischen Methoden im Polarisationsmikroskop. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2005).
- [31] Stark, J.: Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Schriftenreihe des F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2008).
- [32] Freyburg, E., Schliffkowitz, D.: Bewertung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen nach petrografischen und mikrostrukturellen Kriterien. 16. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2006), S. 355-372.

- [33] Freyburg, E., Berninger, A.M.: Micro-processes being connected with alkali-silica reaction. In: Mingshu, T., Min, D. (eds.): Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICAAR, Beijing, China (2004), pp. 324-330.
- [34] Berninger, A.M.: Mikrostrukturelle Eigenschaften von Quarz als Bestandteil spät reagierender, alkaliempfindlicher Zuschläge. Dissertation, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2004).
- [35] Broekmans, M.A.T.M.: The crystallinity index of quartz by XRD, its susceptibility for ASR, and a brief methodological review. In: Mingshu, T., Min, D. (eds.): Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICAAR, Beijing, China (2004), pp. 60-68.
- [36] Dietsch, S., Erfurt, D.: Einfluss des Quarzanteils der Grundmasse bezogen auf den Gesamtquarzgehalt potentiell reaktiver Rhyolithe. 18. Internationale Baustofftagung (ibautil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2012), S. 786-793.
- [37] Oberholster, R.E.: Alkali reactivity of siliceous rock aggregates: Diagnosis of the reaction, testing of cement and aggregate and prescription of preventive measures. In: Idorn, G.M., Rostam, S. (eds.): Proceedings of the 6<sup>th</sup> ICAAR, Copenhagen, Denmark (1983), pp. 419-433.
- [38] Locher, F.W., Sprung, S.: Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion. In: Walz, K. (Hrsg.): Betontechnische Berichte 1973, Beton-Verlag GmbH Düsseldorf (1974), S. 101-123.
- [39] Swamy, R.N. (ed.): Alkali-silica reaction in concrete. Blackie and Son Ltd (1992).
- [40] Hobbs, D.W.: Alkali levels required to induce cracking due to ASR in UK concretes. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 189-198.
- [41] Shomglin, K., Turanli, L., Wenk, H.R., Monteiro, P.J.M., Sposito, G.: The effects of potassium and rubidium hydroxide on the alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research 33 (2003), pp. 1825-1830.
- [42] Leemann, A., Lothenbach, B.: The Na<sub>2</sub>O-Equivalent of cement: A universal parameter to assess the potential alkali-aggregate reactivity of concrete? In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (editors): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 909-919.
- [43] Borchers, I., Müller, Ch.: Einfluss von Natrium und Kalium auf eine schädigende AKR in Abhängigkeit von der Gesteinskörnung. 17. Internationale Baustofftagung (ibautil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2009), S. 211-216.
- [44] Taylor, H.F.W.: Cement chemistry. Thomas Telford Publishing, 2<sup>nd</sup> Edition (1997).
- [45] Larive, C., Laplaud, A., Coussy, O.: The role of water in alkali-silica reaction. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 61-69.
- [46] Fournier, B., Ideker, J., Folliard, K., Thomas, M.D.A., Nkinamubanzi, P.C., Chevrier, R.: Effect of environmental conditions on expansion in concrete due to alkali-silica reaction (ASR). In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 637-646.
- [47] Nixon, P.J., Lindgård, J., Borchers, I., Wigum, B.J., Schouenborg, B.: The EU "PARTNER" Project - European standard tests to prevent alkali reactions in aggregates final results and recommendations. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 279-288.
- [48] Parkhurst, D.L., Appelo C.A.J.: PHREEQC for Windows – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Version 2.18.00 (PHREEQC-2 version 2.18.3-5570), Graphical user interface by Post, V.E.A. (2007). - ([http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/index.html](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html))

- [49] Helmuth, R., Stark, D., Diamond, S., Moranville-Regourd, M.: Alkali-silica reactivity: An overview of research. Strategic Highway Research Program, SHRP-C-342, National Research Council, Washington DC (1993).
- [50] Chatterji, S., Thaulow, N.: Some fundamental aspects of alkali-silica reaction. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 21-29.
- [51] Bulteel, D., Garcia-Diaz, E., Siwak, J.M.: Alkali-aggregate reaction: A method to quantify the reaction degree. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 11-20.
- [52] Diamond, S.: Chemistry and other characteristics of ASR Gels. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 31-40.
- [53] Hamoudi, A., Khouchaf, L., Cordier, P.: Long, medium and short range order changes in amorphous SiO<sub>2</sub> exposed to alkali silica reaction. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 1329-1336.
- [54] Iler, R.K.: The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley & Sons Inc., New York (2004).
- [55] Kehew, A.E.: Mineral weathering and mineral surface processes I - Clay minerals and solubility of silica and Al- and Fe-oxides. Lectures in geochemistry of natural waters, University of Idaho (2001), pp. 79-93.
- [56] Reardon, E.J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. Cement and Concrete Research 20 (1990), pp. 175-192.
- [57] Sefcik, J., Goddard, W.A.: Thermochemistry of silicic acid deprotonation: Comparison of gas-phase and solvated DFT calculations to experiment. Geochimica et Cosmochimica Acta 65 (2001), pp. 4435-4443.
- [58] Holleman, A.F., Wiberg, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage (1995).
- [59] Heaney, P.J., Prewitt, C.T., Gibbs, G.V. (eds.): Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Reviews in Mineralogy 29, Mineralogical Society of America (1994).
- [60] Southard, J.: Sedimentary Geology, Chapter 6 - Other sedimentary rocks: Chert and evaporites. MIT OCW, Course Number 12.110. Massachusetts Institute of Technology (2007).
- [61] Gunnarsson, I., Arnórsson, S.: Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub><sup>0</sup> in the range of 0° to 350°C at P<sub>sat</sub>. Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (2000), pp. 2295-2307.
- [62] Puigdomenech, I.: HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), Royal Institute of Technology (KTH) Stockholm, 32-bit Version (2009). - (<http://www.kemi.kth.se/medusa/>)
- [63] Hansen, W.C.: Studies relating to the mechanism by which alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete. ACI Journal Proceedings 40 (1944), pp. 213-227.
- [64] Vivian, H.E.: Studies in cement-aggregate reaction. XV: The reaction product of alkalis and Opal. Council for Scientific and Industrial Research (CSIRO), Melbourne, Australia, Bulletin 259 (1950), pp. 60-82.
- [65] Powers, T.C., Steinour, H.H.: An interpretation of some published researchers on the alkali-aggregate reaction. Journal of the American Concrete Institute 51 (1955), pp. 497-516 (part 1) and pp. 785-812 (part 2).

- [66] Chatterji, S.: The role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research* 9 (1979), pp. 185-188.
- [67] Chatterji, S., Clausson-Kaas, N.F.: Prevention of alkali-silica expansion by using slag-portland cement. *Cement and Concrete Research* 14 (1984), pp. 816-818.
- [68] Chatterji, S., Jensen, A.D., Thaulow, N., Christensen, P.: Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which  $\text{NaCl}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  affect the reaction. *Cement and Concrete Research* 16 (1986), pp. 246-254.
- [69] Chatterji, S.: Mechanisms of alkali-silica reaction and expansions. In: Okada, K., Nishibayashi, S., Kawamura, M. (eds.): *Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICAAR, Kyoto, Japan (1989)*, pp. 101-105.
- [70] Glasser, L.S.D., Kataoka, N.: The chemistry of alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research* 11 (1981), pp. 1-9.
- [71] Diamond, S.: ASR - another look at mechanisms. In: Okada, K., Nishibayashi, S., Kawamura, M. (eds.): *Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICAAR, Kyoto, Japan (1989)*, pp. 83-94.
- [72] Wang, H., Gillott, J.E.: Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research* 21 (1991), pp. 647-654.
- [73] Sprung, S., Sylla, H.M.: Ablauf der Alkali/Kieselsäure-Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlaggesteinen. *ZKG International* 51 (1998), S. 334-346.
- [74] Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H., Rayner-Canham, G.: *Allgemeine und anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Elsevier GmbH (2004).
- [75] Dove, P.M., Han, N., Wallace, A.F., De Yoreo, J.J.: Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105 (2008), pp. 9903-9908.
- [76] Garcia-Diaz, E., Riche, J., Bulteel, D., Vernet, C.: Damage mechanism for a flint aggregate submitted to alkali-silica reaction. In: Mingshu, T., Min, D. (eds.): *Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICAAR, Beijing, China (2004)*, pp. 99-103.
- [77] Bulteel, D., Riche, J., Garcia-Diaz, E., Rafai, N., Degrugilliers, P.: Better understanding of ASR mechanism thanks to petrography study on altered flint aggregate. In: Mingshu, T., Min, D. (eds.): *Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICAAR, Beijing, China (2004)*, pp. 69-78.
- [78] Garcia-Diaz, E., Riche, J., Bulteel, D., Vernet, C.: Mechanism of damage for the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research* 36 (2006), pp. 395-400.
- [79] Urhan, S.: Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1: Interpretation of published results and an hypothesis concerning the mechanism. *Cement and Concrete Research* 17 (1987), pp. 141-152.
- [80] Jones, T.N.: Mechanism of reactions involving British chert and flint aggregates. In: Okada, K., Nishibayashi, S., Kawamura, M. (eds.): *Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICAAR, Kyoto, Japan (1989)*, pp. 135-140.
- [81] Ichikawa, T., Miura, M.: Modified model of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research* 37 (2007), pp. 1291-1297.
- [82] Kalousek, G.: Studies of portions of the quaternary system soda-lime-silica-water at 25 °C. *Journal of Research National Bureau of Standards* 32 (1944), pp. 285-302.
- [83] Knudsen, T., Thaulow, N.: Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete. *Cement and Concrete Research* 5 (1975), pp. 443-454.
- [84] Glasser, L.S.D.: Osmotic pressure and the swelling of gels. *Cement and Concrete Research* 9 (1979), pp. 515-517.



- [85] Mansfeld, T.: Das Quellverhalten von Alkalisilikatgelen unter Beachtung ihrer Struktur und Zusammensetzung. Dissertation, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2008).
- [86] Freyburg, E., Berninger, A.M.: Mikroprozesse beim Ablauf der Alkali-Kieselsäure-Reaktion. 15. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2003), S. 719-734.
- [87] Cole, W.F., Lancucki, C.J.: Products formed in an aged concrete the occurrence of okenite. *Cement and Concrete Research* 13 (1983), pp. 611-618.
- [88] Helmuth, R.A., Stark, D.: Alkali silica reactivity mechanisms. In: Skalny, J. (ed.): *Materials Science of Concrete III*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1992), pp. 131-208.
- [89] Way, S.J., Shayan, A.: Study of some synthetically prepared hydrous alkali calcium silicates. *Cement and Concrete Research* 22 (1992), pp. 915-926.
- [90] Way, S.J., Shayan, A.: Synthesis and characterisation of crystalline analogues of alkali-aggregate reaction products. *Cement and Concrete Research* 23 (1993), pp. 471-479.
- [91] Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J., Diamond, S.:  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels. *Cement and Concrete Research* 23 (1993), pp. 811-823.
- [92] Prezzi, M., Monteiro, P.J.M., Sposito, G.: Alkali-silica reaction: Part 1. Use of the double-layer theory to explain the behavior of the reaction product gels. *ACI Materials Journal* 94 (1997), pp. 10-17.
- [93] Kawamura, M., Arano, N., Terashima, T.: Composition of ASR gels and expansion of mortars. In: Cohen, M., Mindess, S., Skalny, J. (eds.): *Material Science of Concrete – Special Volume: Proceedings of the Sidney Diamond Symposium*, Honolulu, Hawaii, USA. The American Ceramic Society (1998), pp. 261-276.
- [94] Thomas, M.D.A.: The role of calcium in alkali-silica reaction. In: Cohen, M., Mindess, S., Skalny, J. (eds.): *Material Science of Concrete – Special Volume: Proceedings of the Sidney Diamond Symposium*, Honolulu, Hawaii, USA. The American Ceramic Society (1998), pp. 325-337.
- [95] 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, Tagungsbericht, Band 1 (2000), S. 911-929.
- [96] Thomas, M.D.A.: The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete. In: Skalny, J., Gebauer, J., Odler, I. (eds.): *Material Science of Concrete – Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete*, Proceedings of the Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Concrete, Holmes Beach, Florida, USA. The American Ceramic Society (2001), pp. 225-236.
- [97] Thomas, M.D.A., Beaman, N., Hayman, S., Gilks, P.: Evaluating ASR prevention strategies for the reconstruction of concrete structures at Mactaquac generating station. In: Broekmans, M.A.T.M., Wigum, B.J. (eds.): *Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR*, Trondheim, Norway (2008), pp. 1271-1280.
- [98] Hou, X., Struble, L.J., Monteiro, P.J.M., Kirkpatrick, R.J.: Structural investigations of alkali silicate gels. *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), pp. 943-949.
- [99] Kirkpatrick, R.J., Kalinichev, A.G., Hou, X., Struble, L.: Experimental and molecular dynamics modeling studies of interlayer swelling: water incorporation in kanemite and ASR gel. *Materials and Structures* 38 (2005), pp. 449-458.
- [100] Benmore, C.J., Monteiro, P.J.M.: The structure of alkali silicate gel by total scattering methods. *Cement and Concrete Research* 40 (2010), pp. 892-897.

- [101] Chatterji, S.: An accelerated method for the detection of alkali-aggregate reactivities of aggregates. *Cement and Concrete Research* 8 (1978), pp. 647-649.
- [102] 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* 17 (1987), pp. 777-783.
- [103] Chatterji, S., Thaulow, N., Jensen, A.D.: Studies of alkali-silica reaction. Part 5. Verification of a newly proposed reaction mechanism. *Cement and Concrete Research* 19 (1989), pp. 177-183.
- [104] Chatterji, S., Thaulow, N., Jensen, A.D.: Studies of alkali-silica reaction. Part 6. Practical implications of a proposed reaction mechanism. *Cement and Concrete Research* 18 (1988), pp. 363-366.
- [105] Nixon, P.J., Page, C.L., Canham, I., Bollinghaus, R.: Influence of sodium chloride on the ASR. *Advances in Cement Research* 1 (1988), pp. 99-105.
- [106] Kawamura, M., Takemoto, K., Terashima, N.: Effect of sodium chloride and sodium hydroxide from the surrounding solution on alkali-silica reaction in mortars containing fly ash. *Magazine of Concrete Research* 40 (1988), pp. 143-151.
- [107] Kawamura, M., Ichise, M.: Characteristics of alkali-silica reaction in the presence of sodium and calcium chloride. *Cement and Concrete Research* 20 (1990), pp. 757-766.
- [108] Kawamura, M., Takeuchi, K., Sugiyama, A.: Mechanisms of expansion of mortars containing reactive aggregate in NaCl solution. *Cement and Concrete Research* 24 (1994), pp. 621-632.
- [109] Kawamura, M., Takeuchi, K., Sugiyama, A.: Mechanisms of the influence of externally supplied NaCl on the expansion of mortars containing reactive aggregate. *Magazine of Concrete Research* 48 (1996), pp. 237-248.
- [110] Bérubé, M.A., Frenette, J.: Testing concrete for AAR in NaOH and NaCl solutions at 38 °C and 80 °C. *Cement and Concrete Composites* 16 (1994), pp. 189-198.
- [111] Sibbick, R.G., Page, C.L.: Effects of sodium chloride on the alkali-silica reaction in hardened concretes. In: Shayan, S. (ed.): *Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICAAR*, Melbourne, Australia (1996), pp. 822-829.
- [112] Sibbick, R.G., Page, C.L.: Mechanisms affecting the development of alkali-silica reaction in hardened concretes exposed to saline environments. *Magazine of Concrete Research* 50 (1998), pp. 147-159.
- [113] West, G.: *Alkali-aggregate reaction in concrete roads and bridges*. Thomas Telford Publications, London (1996).
- [114] Shayan, A.: Effects of NaOH and NaCl solutions and temperature on the behavior of specimens subjected to accelerated AAR tests. *Cement and Concrete Research* 28 (1998), pp. 25-31.
- [115] Bérubé, M.A., Dorion, J.F., Vézina, D.: Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR*, Québec City, Canada (2000), pp. 149-158.
- [116] 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* 33 (2003), pp. 77-84.
- [117] Kawamura, M., Arano, N., Katafuta, K.: ASR gel composition, secondary ettringite formation and expansion of mortars immersed in NaCl solution. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR*, Québec City, Canada (2000), pp. 199-208.

- [118] Saito, M., Kawamura, M., Tanaka, S.: Hydration products in the interfacial transition zone under the ingress of NaCl and their effects on ASR. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 219-228.
- [119] Brown, P., Bothe, J.: The System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 23±2°C and the mechanisms of chloride binding in concrete. *Cement and Concrete Research* 34 (2004), pp. 1549-1553.
- [120] Sutter L., Peterson, K., Touton, S., Van Dam, T., Johnston, D.: Petrographic Evidence of Calcium Oxychloride Formation in Mortars Exposed to Magnesium Chloride Solution. *Cement and Concrete Research* 36 (2006), pp. 1533-1541.
- [121] Shayan, A., Xu, A., Chirgwin, G., Morris, H.: Effect of seawater on AAR expansion in concrete. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 1187-1195.
- [122] Hooton, R.D., Julio-Betancourt, G.A.: Chemical attack of various chloride salts on concrete. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (2009), S. 13-23.
- [123] Stark, J., Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton - Der Baustoff als Werkstoff. Birkhäuser Verlag, Basel (2001).
- [124] Martin, L.C.: Alkali-aggregate reaction in portland cement concrete (PCC) airfield pavements. Engineering Technical Letter (ETL) 06-2, U.S. Air Force Civil Engineer Support Agency (2006).
- [125] Rangaraju, P.R., Sompura, K.R., Olek, J., Diamond, S., Lovell, J.: Potential for development of alkali-silica reaction (ASR) in the presence of airfield deicing chemicals. Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Concrete Pavements, Colorado Springs/Colorado, USA, (2005), pp. 1269-1289.
- [126] Rangaraju, P.R.: Alkali-silica reactions in concrete. Presentation at the NSF workshop on nano-modification of cementitious materials. Gainesville, Florida, USA (2006).
- [127] Rangaraju, P.R., Sompura, K.R., Olek, J.: Investigation into potential of alkali-acetate-based deicers to cause alkali-silica reaction in concrete. *Journal of the Transportation Research Board* 1979 (2006), pp. 69-78.
- [128] Diamond, S., Kotwica, L., Olek, J. et al.: Chemical aspects of severe ASR induced by potassium acetate airfield pavement deicer solution. In: Fournier, B. (ed.): Marc-André Bérubé Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Proceedings of the 8<sup>th</sup> CANMET International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Montreal, Canada (2006), pp. 261-277.
- [129] Rangaraju, P.R., Olek, J.: Potential for acceleration of ASR in the presence of pavement deicing chemicals. IPRF Research Report No. 01-G-002-03-9 (2007).
- [130] Olek, J., Lovell, J., Diamond, S., Rangaraju, P.R.: A microstructural study of ASR induced by alkali acetate and formate deicers. In: Broekmans, M.A.T.M., Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 601-609.
- [131] Schröter, W., Lautenschläger, K.H., Teschner, J., Bibrack, H.: Taschenbuch der Chemie. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 18. Auflage (2001).
- [132] Römpp Online: 48. Update, Release 3.29, Georg Thieme Verlag KG (2012).
- [133] Edwards, Y., Aurstad, J.: The influence of runway de-icing agents on the durability of asphalt concrete pavements for airfields. *Road Materials and Pavement Design* 1 (2000), pp. 387-405.
- [134] Shi, X.: Impact of airport pavement deicing products on aircraft and airfield infrastructure. Airport Cooperative Research Program (ACRP), Synthesis 6, Project 11-03, Topic 10-01 (2008).
- [135] Williams, A.: Aircraft carbon brake oxidation related to runway/pavement de-icers (RDI). Presentation of the SAE G12 Working Group, Aerospace Industry Report (2007).

- [136] Oda, H., Adrian, P., Arriaga, M., Davies, L., Hille, J., Sheehan, T., Suter, E.T.: Safe winter operations. *AeroMagazine*, Boeing 4 (2010).
- [137] Godart, B., de Rooij, M., Wood, J.G.M. (eds.): Guide to diagnosis and appraisal of AAR damage to concrete structures – Part 1 Diagnosis (AAR 6.1). RILEM Report, Springer (2013).
- [138] Blight, G.E., Alexander, M.G.: Alkali-aggregate reaction and structural damage to concrete. CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group (2011).
- [139] Thomas, M.D.A.: Case studies on dams. Presentation at the seminar on alkali-aggregate reaction in concrete dams, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland (2011).
- [140] Empfehlungen für die Schadensdiagnose und die Bauliche Erhaltung von AKR-geschädigten Fahrbahndecken aus Beton. Fortschreibung, Aufgestellt von Vertretern des Bundes und der Länder sowie weiteren Fachleuten (2012).
- [141] Sarkar, S.L., Mukhopadhyay, A.K., Zollinger, D.G., Seungwook, L., Shon, C.S.: Handbook for identification of alkali-silica reactivity in airfield pavement – Appendix 1. Texas Transportation Institute, Advisory Circular No. 150/5380-8A, Federal Aviation Administration (2009).
- [142] Natesaiyer, K., Hover, K.C.: Insitu identification of ASR products in concrete. *Cement and Concrete Research* 18 (1988), pp. 455-463.
- [143] Fournier, B., Bérubé, M.A., Folliard, K.J., Thomas, M.D.A.: Report on the diagnosis, prognosis, and mitigation of alkali-silica reaction (ASR) in transportation structures. Federal Highway Administration Report No. FHWA-HIF-09-004, U.S. Department of Transportation (2010).
- [144] Locher, F.W.: Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf (2000).
- [145] Thomas, M.D.A.: The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research* 41 (2011), pp. 1224-1231.
- [146] Duchesne, J., Bérubé, M.A.: Long term effectiveness of supplementary cementing materials against ASR. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR, Québec City, Canada (2000), pp. 613-622.
- [147] Shehata, M.H., Thomas, M.D.A.: Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research* 32 (2002), pp. 341-349.
- [148] Schäfer, E.: Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins. Dissertation, genehmigt von der Technischen Universität Clausthal (2004).
- [149] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D.: Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41 (2011), pp. 1244-1256.
- [150] Rangaraju, P.R.: Mitigation of ASR in presence of pavement deicing chemicals. IPRF Research Report Report No. 01-G-002-04-8 (2007).
- [151] Malvar, L.J., Lenke, L., Cline, G.D.: Use of fly ash in DOD airfield concrete pavements. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 421-431.
- [152] Lutze, D., vom Berg, W. (Hrsg.): Handbuch Flugasche im Beton. Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf, 2. Auflage (2008).
- [153] Bollmann, K., Bilgeri, P., Lyhs, P.: Portland-, Portlandhütten- und Hochofenzement für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton. 16. Internationale Baustofftagung (ibaasil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (2006), S. 1255-1262.

- [154] McCoy, E.J., Caldwell, A.G.: New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion. *ACI Journal* 22 (1951), pp. 693.
- [155] Stark, D.C.: Lithium salt admixtures – an alternative method to prevent expansive alkali-silica reactivity. In: Poole, A.B. (ed.): *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICAAR*, London, UK (1992), pp. 1017-1025.
- [156] Thomas, M.D.A., Hooper, R., Stokes, D.: Use of lithium-containing compounds to control expansion in concrete due to alkali-silica reaction. In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (eds.): *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICAAR*, Québec City, Canada (2000), pp. 783-792.
- [157] Bulteel, D., Garcia-Diaz, E., Dégrugilliers, P.: Influence of lithium hydroxide on alkali-silica reaction. In: Broekmans, M.A.T.M., Wigum, B.J. (eds.): *Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR*, Trondheim, Norway (2008), pp. 543-552.
- [158] Tremblay, C., Bérubé, M.A., Fournier, B., Thomas, M.D.A., Folliard, K.J.: Experimental investigation of the mechanisms by which  $\text{LiNO}_3$  is effective against ASR. In: Broekmans, M.A.T.M., Wigum, B.J. (eds.): *Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR*, Trondheim, Norway (2008), pp. 491-500.
- [159] Folliard, K.J., Barborak, R.C., Ideker, J.H., Fournier, B., Thomas, M.D.A.: Laboratory test methods for determining the dosage of lithium nitrate required to control ASR-induced expansion. In: Fournier, B. (ed.): *Marc-André Bérubé Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete*, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> CANMET International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, Montreal, Canada (2006), pp. 153-169.
- [160] Folliard, K.J., Thomas, M.D.A., Ideker, J.H., East, B., Fournier, B.: Case studies of treating ASR-affected structures with lithium nitrate. In: Broekmans, M.A.T.M., Wigum, B.J. (eds.): *Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR*, Trondheim, Norway (2008), pp. 69-78.
- [161] Wigum, B.J.: Alkali-aggregate reaction in concrete – Properties, classification and testing of Norwegian cataclastic rocks. Ph.D Thesis, University of Trondheim (1995).
- [162] Sprung, S., Sylla, H.M.: Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit und Wasseraufnahme von Beton-zuschlagstoffen. *ZKG International* 50 (1997), S. 63-75.
- [163] Sims, I., Nixon, P.: RILEM Recommended Test Method AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates - Petrographic method. *Materials and Structures* 36 (2003), pp. 480-496.
- [164] Oberholster, R.E., Davies, G.: An accelerated method for testing the potential alkali reactivity of siliceous aggregates. *Cement and Concrete Research* 16 (1986), pp. 181-189.
- [165] RILEM TC 106-AAR: Recommendations, A – TC 106-2 – Detection of potential alkali-reactivity of aggregates – The ultra-accelerated mortar-bar test and B – TC 106-3 – Detection of potential alkali-reactivity of aggregates – Method for aggregate combinations using concrete prisms. *Materials and Structures* 33 (2000), pp. 283-293.
- [166] Thomas, M.D.A., Fournier, B., Folliard, K.J., Ideker, J., Shehata, M.: Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research* 36 (2006), pp. 1842-1856.
- [167] Stark, J., Seyfarth, K.: Verbundforschung Alkali-Kieselsäure-Reaktion/AKR-Prüfverfahren - Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von slow/late Gesteinskörnungen aus Deutschland. Forschungsbericht Nr. 14690 BR / 268 im Auftrag des Deutschen Beton- und Bautechnik Vereins E.V. (DBV) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMW), F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2008).

- [168] Seyfarth, K., Giebson, C., Stark, J.: Prevention of deleterious ASR by assessing aggregates and specific concrete mixtures. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Concrete and Development, Tehran, Iran (2009), pp. 159-169.
- [169] Seyfarth, K., Giebson, C., Stark, J.: AKR-Performance-Prüfung für Fahrbahndecken aus Beton: Erfahrungen aus Labor und Praxis im Vergleich. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2009), S. 255-260.
- [170] Ramos, V., Fernandes, I., Noronha, F., Santos Silva, A.: Petrographic characterization of granitic aggregates. Comparison with the results from laboratory tests. In: Mauko, A., Kosec, T., Kopar, T. and Gartner, N. (eds.): Book of Extended Abstracts of the 13<sup>th</sup> EMABM, Ljubljana, Slovenia (2011), pp. 56-57.
- [171] Soers, E.: The alkali-aggregate reaction in Belgium. Proceedings of the Advanced Seminar on AAR – The European Dimension, University of London (1990), pp. 147-160.
- [172] Larbi, J.A., Visser, J.H.M.: A study of the ASR of an aggregate with high chert content by means of ultra-accelerated mortar bar test and pore fluid analysis. HERON 47 (2002), pp. 141-159.
- [173] Fournier, B., Chevrier, R., de Grosbois, M., Lisella, R., Folliard, K.J., Ideker, J., Shehata, M., Thomas, M.D.A., Baxter, S.: The accelerated concrete prism test (60 °C): variability of the test method and proposed expansion limits. In: Mingshu, T., Min, D. (eds.): Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICAAR, Beijing, China (2004), pp. 314–323.
- [174] Bokern, J.: Betonprüfungen zur Beurteilung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion: Auswirkung der klimatischen Bedingungen auf die Übertragbarkeit von Prüfergebnissen. Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2008).
- [175] Schmidt, K.: Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure Reaktion im Beton. Dissertation, Technische Universität München (2009).
- [176] Ideker, J.H., East, B.L., Folliard, K.J., Thomas, M.D.A., Fournier, B.: The current state of the accelerated concrete prism test. In: Broekmans, M.A.T.M., Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 119-129.
- [177] Persönliche Mitteilung von Thomas, M.D.A., University of New Brunswick, Department of Civil Engineering, Fredericton, Canada und Folliard, K.J., University of Texas, Department of Civil Engineering, Austin, USA (2009/10).
- [178] Bollotte, B.: Development of an accelerated performance test on concrete for evaluating its resistance to AAR. In: Poole, A.B. (ed.): Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICAAR, London, UK (1992), pp. 110-116.
- [179] Müller, Ch., Borchers, I., Eickschen, E.: AKR-Prüfverfahren: Auf dem Weg zur Performance-Prüfung. Beton- und Stahlbetonbau 102 (2007), S. 528-538.
- [180] Müller, Ch., Borchers, I., Stark, J., Seyfarth, K., Giebson, C.: Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Betonzusammensetzungen – Vergleich von Performance-Prüfverfahren. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2009), S. 261-266.
- [181] Gilles, P., Demars, P., Dondonne, E., Lorenzi, G., Darimont, A.: A new test to assess the concrete susceptibility to “the decay” of the bridge deck slabs. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 951-961.
- [182] Thomas, M.D.A., Fournier, B., Folliard, K.J.: Report on determining the reactivity of concrete aggregates and selecting appropriate measures for preventing deleterious expansion in new concrete construction. Federal Highway Administration Report No. FHWA-HIF-09-001, U.S. Department of Transportation (2008).

- [183] Lindgård, J., Andiç-Çakır, Ö., Borchers, I., Broekmans, M.A.T.M., Brouard, E., Fernandes, I., Giebson, C., Pedersen, B., Pierre, C., Rønning, T.F., Thomas, M.D.A., Wigum, B.J.: RILEM TC 219-ACS-P: Literature survey on performance testing. COIN project report 27 (2011).
- [184] Lindgård, J., Andiç-Çakır, Ö., Fernandes, I., Rønning, T.F., Thomas, M.D.A.: Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. *Cement and Concrete Research* 42 (2012), pp. 223-243.
- [185] Franke, L.: Schnelltest auf Alkalireaktion für deutsche Beton-Zuschläge. Forschungsbericht im Auftrag des Bundesamtes für Bauwesen und Raumordnung, Technische Universität Hamburg-Harburg (2002).
- [186] Diesmann, B.: Einfluss des Zementes auf die Dehnungen im Mörtelschnelltest und im Schnellprüfverfahren der Alkali-Richtlinie des DAfStb. Studienarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2008).
- [187] Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C., Erfurt, D.: 70 Jahre AKR und kein Ende in Sicht? 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (2009), S. 37-55.
- [188] Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C., Erfurt, D.: 70 Years of ASR with No End in Sight?, *ZKG International*, No. 4-2010, pp. 86-95 (part 1) and No. 5-2010, pp. 55-70 (part 2).
- [189] Philipp, O., Eifert, K.: Bestimmung der Alkalireaktivität von Kiesen und Splitten für die Betonherstellung. *Betonwerk+Fertigteil Technik* 10, Bauverlag Gütersloh (2004), S. 6-19.
- [190] Oertel, T.: Reliability of mortar bar test methods for assessing aggregates for airfield concrete pavements. Assignment, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar / Department of Civil Engineering, University of Toronto (2008).
- [191] Lesser, D.: Untersuchungen zur Anwendung des AKR-Mörtelschnelltests. Studienarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2006).
- [192] Giebson, C., Seyfarth, K., Ludwig, H.M.: Correlation of ASR performance testing for highway pavement concretes with field performance and investigations into boosting the alkali level. In: Drimalas, T., Ideker, J.H. and Fournier, B. (eds.): *Proceedings of the 14<sup>th</sup> ICAAR*, Austin, Texas, USA (2012), 10 pp.
- [193] Joel, R.N.: Accelerated alkali-silica reactivity in portland cement concrete pavements exposed to runway deicing chemicals. Federal Aviation Administration (FAA), Engineering News Brief No. 70 (2005).
- [194] American Concrete Pavement Association (ACPA): Mitigating deicer induced distress potential - A revision of an interim procedure. *Concrete Pavement Research & Technology (R&T) Update* No. 11.01 (2011).
- [195] O'Donnell, M.J. (ed.): Standards for specifying construction of airports. Advisory Circular No. 150/5370-10F, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration (2011).
- [196] Seyfarth, K., Stark, J.: Zur Dauerhaftigkeit wärmebehandelter Betone. 11. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (1991), S. 179-189.
- [197] Stark, J., Bollmann, K., Seyfarth, K.: Investigations into delayed ettringite formation in concrete. In: Mullick, A.K. (ed.): *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, New Dehli, India (1992), pp. 348-354.
- [198] Stark, J., Seyfarth, K.: Schädigende Ettringitbildung im erhärteten Beton. *Wissenschaftliche Zeitschrift der HAB Weimar* 41, Heft 6/7 (1995), S. 37-64.

- [199] Seyfarth, K., Dombrowski, K.: Einfluss von Gesteinskörnungen auf die Dauerhaftigkeit von Beton – Klimasimulationskammer statt Nebelkammer?! Tagungsband, 4. Baustoffkolloquium, 17. Freiburger Steine- und Erden-Kolloquium, TU Bergakademie Freiberg (2004), S. 78-93.
- [200] Seyfarth, K., Giebson, C.: Beurteilung des AKR-Schädigungspotentials von Betonen mittels Klimawechsellagerung. Tagungsband Doktorandensymposium 45. Forschungskolloquium des DAfStb, Beton- und Stahlbetonbau 100, Wien, Österreich (2005), S. 189-192.
- [201] Stark, J., Freyburg, E., Giebson, C.: Latest insights and advances in understanding the ASR. In: Alexander, M.G., Beushausen, H.D., Dehn, F. and Moyo, P. (eds.): Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICRRR), Cape Town, South Africa (2005), 10 pp.
- [202] Stark, J., Seyfarth, K.: Performance testing method for durability of concrete using climate simulation. In: Malhotra, V.M. (ed.): Proceedings of the 7<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Montreal, Canada (2006), pp. 305-326.
- [203] Stark, J., Giebson, C.: Assessing the durability of concrete regarding ASR. In: Malhotra, V.M. (ed.): Proceedings of the 7<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Montreal, Canada (2006), pp. 225-238.
- [204] Stark, J., Seyfarth, K., Giebson, C.: Beurteilung der Alkali-Reaktivität von Gesteinskörnungen und AKR-Performance-Prüfung Beton. 16. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2006), S. 399-426.
- [205] F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, MFPA Weimar, Forschungsinstitut der Zementindustrie: AiF-Vorhaben 13678 BG - Einfluss von Taumitteln und Frostbeanspruchung auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Abschlussbericht (2006).
- [206] Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C.: AKR-Prüfverfahren zur Beurteilung von Gesteinskörnungen und projektspezifischen Betonen. Beton - Die Fachzeitschrift für Bau+Technik, Verlag Bau+Technik GmbH, Nr. 12 (2006), S. 574-581.
- [207] Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C., Erfurt, D.: Bewertung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen. Beton- und Stahlbetonbau 102 (2007), S. 500-510.
- [208] Mielich, O.: Beitrag zu den Schädigungsmechanismen in Betonen mit langsam reagierender alkaliempfindlicher Gesteinskörnung. Dissertation, Otto-Graf-Institut, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (2009).
- [209] Breitenbücher, R.: Potentielle Ursachen der Rissbildung in Betonfahrbahndecken. 16. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (2006), S. 1239-1254.
- [210] Breitenbücher, R.: Besonderheiten bei Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonfahrbahndecken. Beton- und Stahlbetonbau 102 (2007), S. 521-527.
- [211] Sievering, Chr.: Dauerhaftigkeit von Betonfahrbahndecken unter besonderer Berücksichtigung des externen Alkalieintrags. Dissertation, Lehrstuhl für Baustofftechnik, Ruhr-Universität Bochum (2012).
- [212] Anderson, G.: Thermodynamics of natural systems. Cambridge University Press (2005).
- [213] Levine, I.N.: Physical chemistry. McGraw-Hill, 6<sup>th</sup> International Edition (2009).
- [214] Jeschke, G.: Thermodynamik. Skript zur Vorlesung an der ETH Zürich, Laboratorium für physikalische Chemie (2010).
- [215] Fasol-Boltzmann, I.M., Fasol, G.L.: Ludwig Boltzmann (1844-1906) - Zum hundertsten Todestag. Springer-Verlag, Wien (2006).
- [216] Merkel, B., Planer-Friedrich, B.: Grundwasserchemie. 2. Auflage, Springer-Verlag (2008).



- [217] Giebson, C.: Einfluss puzzolanischer und latent-hydraulischer Zusatzstoffe auf die Bildungswahrscheinlichkeit von Ettringit. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2003).
- [218] Beyer, R.: Charakterisierung von binären und ternären Elektrolytsystemen mit Anionen organischer Säuren. Dissertation, Universität Hamburg (2001).
- [219] Babuskin, V.I., Matveev, G.M., Mcedlov-Petrosjan, O.P., Petzold, A. (Deutsche Bearbeitung): Thermodynamik der Silikate. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin (1965).
- [220] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV), Arbeitsgruppe „Betonstraßen“ (Hrsg.): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton (ZTV Beton-StB 01). Ausgabe 2001.
- [221] Gartiser, S., Reuther, R., Gensch, C.O.: Machbarkeitsstudie zur Formulierung von Anforderungen für ein neues Umweltzeichen für Enteisungsmittel für Straßen und Wege, in Anlehnung an DIN EN ISO 14024. Umweltbundesamt, Berlin (2003).
- [222] Ketcham, S.A., Minsk, L.D., Blackburn, R.R., Fleege, E.J.: Manual of practice for an effective anti-icing program - A guide for highway winter maintenance personnel. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Publication No. FHWA-RD-95-202 (1996).
- [223] Oeder, J.: Umweltfreundliche Alternativen nutzen - Streusalz belastet die Umwelt. Foto: picture-alliance/dpa/dpaw (2010). – (<http://www.n-tv.de/panorama/Streusalz-belastet-die-Umwelt-article666513.html>)
- [224] Durth, W., Hanke, H.: Handbuch Straßenwinterdienst. Kirschbaum Verlag, Bonn (2004).
- [225] Straßenbauamt Lübeck: Winterdienst im Land Schleswig-Holstein (2003).
- [226] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV), Arbeitsgruppe „Infrastrukturmanagement“ (Hrsg.): Praktische Empfehlungen für ein effektives Räumen und Streuen im Straßenwinterdienst. Ausgabe 2011.
- [227] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV), Arbeitsgruppe „Infrastrukturmanagement“ (Hrsg.): Merkblatt für den Winterdienst auf Straßen. Ausgabe 2010.
- [228] Wresowar, M., Sieghardt, M.: Studie über die Auswirkung stickstoffhaltiger Auftaumittel: Auswirkungen auf Boden und Bewuchs - Vergleich mit herkömmlichen Auftaumitteln. Institut für Waldökologie, Universität für Bodenkultur, Wien (2000).
- [229] Johnson, K.L.: Environmentally safe liquid runway deicer. Cryotech Deicing Technology, Iowa, USA (2006).
- [230] Voigt Ingenieure GmbH Berlin: Ausbau Flughafen Schönefeld Pilotanlage für RW-Bodenfilter. Betriebsberichte der Winterperioden 2003/04, 2004/05 und 2005/06, Voigt Ingenieure GmbH Berlin (2004-2006).
- [231] Kemira Germany GmbH: Clearway de-icers – The fast and effective way to melt ice and snow. Product information (2009).
- [232] Clariant Produkte (Deutschland) GmbH: Safewing® MP II Flight – SAE Type II Aircraft Deicing/Anti-icing Fluid. General product information (2008).
- [233] Goldhahn, V.: Mörtelschnelltest zur Erkennung alkalireaktiver Kiese mit Opalsandstein und Flint. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2007).
- [234] Mönch, Ch.: Einfluss von Taumitteln auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2006).

- [235] Rucker-Gramm, P.: Modellierung des Feuchte- und Salztransports unter Berücksichtigung der Selbstabdichtung in zementgebundenen Baustoffen. Dissertation, Technische Universität München (2008).
- [236] Setzer, M.J.: Micro-ice-lens formation in porous solid. *Journal of Colloid and Interface Science* 243 (2001), pp. 193-201.
- [237] Wittmann, F.H., Zhang, P., Zhao, T.: Eine zerstörungsfreie Messmethode zum Studium des Eindringens von Flüssigkeiten in Beton. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (2009), S. 969-974.
- [238] Davis, J.M., Newbury, D.E., Rangaraju, P.R., Soundrapanian, S., Giebson, C.: Milli X-ray fluorescence X-ray spectrum imaging for measuring potassium ion intrusion into concrete samples. *Cement and Concrete Composites* 31 (2009), pp. 171-175.
- [239] Jensen, A.D., Chatterji, S., Christensen, P., Thaulow, N.: Studies of alkali silica reactions, Part II: Effect of air entrainment on expansion, *Cement and Concrete Research* 14, (1984), pp. 311-314.
- [240] Pleau, R., Bérubé, M.A., Pigeon, M., Fournier, B., Raphael, S.: Mechanical behaviour of concrete affected by ASR. In: Okada, K., Nishibayashi, S., Kawamura, M. (eds.): *Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICAAR*, Kyoto, Japan (1989), pp. 721-726.
- [241] Fuchs, C.: Untersuchungen zur Hydratation alkalisch angeregter Hüttensande und zur Eignung der Klimawechsellagerung als AKR Performance-Prüfung für hüttensandhaltige Betone. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2007).
- [242] Stark, J., Giebson, C., Seyfarth, K.: Untersuchung der Bildungsbedingungen für die alumosilikatische Alkalienbindung beim Einsatz von slow/late Zuschlägen. Abschlussbericht zum DFG-Forschungsvorhaben STA 353/33-2 (2008).
- [243] Giebson, C., Seyfarth, K., Stark, J.: Effectiveness of ground granulated blast furnace slag in preventing deleterious ASR in concretes exposed to alkali-containing deicer solutions. In: Brameshuber, W. (ed.): *Proceedings of the International RILEM Conference on Material Science (PRO 77)*, Vol. III, Aachen, Germany (2010), pp. 221-230.
- [244] Stark, J., Bellmann, F., Gathemann, B., Seyfarth, K., Giebson, C.: Einfluss alkalihaltiger Enteisungsmittel auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Betonen für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen. *ZKG International* 59 (2006), S. 74-82.
- [245] Johnson, K.L.: *Environmentally Safe Liquid Runway Deicer*. Report, Cryotech Deicing Technology, Iowa, USA (2006).
- [246] Boss, C.B., Fredeen, K.J.: *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. The Perkin-Elmer Corporation, 2<sup>nd</sup> Edition (1997).
- [247] Shock, E.L., Koretsky, C.M.: Metal-organic complexes in geochemical processes: Calculation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous acetate complexes at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (1993), pp. 4899-4892.
- [248] Shock, E.L., Koretsky, C.M.: Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (1995), pp. 1497-1532.
- [249] Goldbach, A.: Einfluss von Bewegungsflächenenteisern auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Betonen für Flugbetriebsflächen. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2006).

- [250] Drummond, S.E., Palmer, D.A.: Thermal decarboxylation of acetate. Part II. Boundary conditions for the role of acetate in the primary migration of natural gas and the transportation of metals in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (1986), pp. 825-833.
- [251] Frantz, J.D.: Salts of aliphatic carboxylic acids: Raman spectra and ion pairing in hydrothermal solutions containing sodium and calcium acetates. *Chemical Geology* 164 (2000), pp. 1-20.
- [252] Seewald, S.F., Seyfried, W.E.: Experimental determination of portlandite solubility in H<sub>2</sub>O and acetate solutions at 100-350°C and 500 bars: Constraints on calcium hydroxide and calcium acetate complex stability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (1991), pp. 659-669.
- [253] Dramé, H., Beaudoin J.J., Raki, L.: A comparative study of the volume stability of C-S-H (I) and portland cement paste in aqueous salt solutions. *Journal of Materials Science* 42 (2007), pp. 6837-6846.
- [254] Santagata, M.C., Collepardi, M.: The effect of CMA deicers on concrete properties. *Cement and Concrete Research* 30 (2000), pp. 1389-1394.
- [255] Lee, H., Cody, R.D., Cody, A.M., Spry, P.G.: Effects of various deicing chemicals on pavement concrete deterioration. Mid-Continent Transportation Symposium, Center for Transportation Research and Education, Iowa State University (2000), pp. 151-155.
- [256] Stark, J., Seyfarth, K., Giebson, C.: ASR performance test procedures. Presentation at the VIII. Anna Maria Workshop, Performance Specifications and Standards: Current Practice. Holmes Beach, Florida, USA (2007).
- [257] Stark, J., Giebson, C.: Influence of acetate and formate based deicers on ASR in airfield concrete pavements. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): *Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICAAR*, Trondheim, Norway (2008), pp. 665-674.
- [258] Giebson, C., Stark, J.: Einfluss von Bewegungsflächenenteisern auf die AKR in Betonen für Flugbetriebsflächen. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2009), S. 241-246.
- [259] Giebson, C., Seyfarth, K., Stark, J.: Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements. *Cement and Concrete Research* 40 (2010), pp. 537-545.
- [260] Stark, J., Giebson, C., Seyfarth, K.: Untersuchungen zum Einfluss alkalihaltiger Taumittel auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion und den Phasenbestand von Zementstein. Abschlussbericht zum DFG-Forschungsvorhaben STA 353/41-1 (2011).
- [261] Felmy, A.R., Cho, H., Rustad, J.R., Mason, M.J.: An aqueous thermodynamic model for polymerized silica species to high ionic strength. *Journal of Solution Chemistry* 30 (2001), pp. 509-525.
- [262] Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Nowak, C.: THERMODDEM – A thermodynamic database for modelling the alteration of waste minerals. BRGM (french geological survey), Orléans, France (2011). - (<http://thermoddem.brgm.fr>)
- [263] Harvie, C.E., Møller, N., Weare, J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (1984), pp. 723-751.
- [264] Warren, C.J., Reardon, E.J.: The solubility of ettringite at 25°C. *Cement and Concrete Research* 24 (1994), pp. 1515-1524.
- [265] Damidot, D., Glasser, F.P.: Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C and the influence of Na<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research* 23 (1993), pp. 221- 238.
- [266] Bothe, J.V., Brown, P.W.: PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23±1°C. *Cement and Concrete Research* 34 (2004), pp. 1057-1063.

- [267] Blanc P., Bourbon X., Lassin A., Gaucher, E.: Chemical conceptual model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for stoichiometric and non stoichiometric CSH phases (2007).
- [268] Oertel, T.: Einfluss von Natriumchlorid auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Betonen für Fahrbahndecken. Diplomarbeit, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2009).
- [269] Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., Stallard, R.: Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (1986), pp. 2349-2361.
- [270] Knauss, K.G., Wolery, T.J.: The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (1988), pp. 43-53.
- [271] Newton, C.J., Sykes, J.M.: The effect of salt additions on the alkalinity of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions. *Cement and Concrete Research* 17 (1987), pp. 765-776.
- [272] Glasser, F.P., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Atkins, M.: Solubility reactions of cement components with NaCl solutions: I.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and C-S-H. *Advances in Cement Research* 17 (2005), pp. 57-64.
- [273] Loser, R., Lothenbach, B., Leemann, A., Tuchschnid, M.: Chloride resistance of concrete and its binding capacity – Comparison between experimental results and thermodynamic modeling. *Cement and Concrete Composites* 32 (2010), pp. 34–42.
- [274] Florea, M.V.A., Brouwers, H.J.H.: Chloride binding related to hydration products - Part I: Ordinary portland cement. *Cement and Concrete Research* 42 (2012), pp. 282-290.
- [275] Hong, S.Y., Glasser, F.P.: Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase. *Cement and Concrete Research* 29 (1999), pp. 1893-1903.
- [276] Ludwig, H.M.: Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton. Dissertation, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar (1996).
- [277] Zibara, H.: Binding of external chlorides by cement pastes. Ph.D Thesis, University of Toronto (2001).
- [278] Ekolu, S.O., Thomas, M.D.A., Hooton, R.D.: Pessim effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism. *Cement and Concrete Research* 36 (2006), pp. 688-696.
- [279] Seward, T.M.: Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38 (1974), pp. 1651–1664.
- [280] Marshall, W.L., Warakomski, J.M.: Amorphous silica solubilities II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (1980), pp. 915-924.
- [281] 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* 56 (1992), pp. 4147-4156.
- [282] Dove, P.M.: The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25° to 300°C. *American Journal of Science* 294 (1994), pp. 665-712.
- [283] Dove, P.M.: The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999), pp. 3715-3727.
- [284] 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* 64 (2000), pp. 4193–4203.

- 
- [285] Giebson, C.: ASR in concretes exposed to sodium chloride. RILEM TC 219-ACS Seminar: Recent Developments in AAR, Ponta Delgada, Azores/Portugal (2010).
- [286] Stark, J., Seyfarth, K.: Rissbildung an Fahrbahndecken aus Beton - Auswirkungen von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen (AKR), Phase I: In-situ Untersuchungen an Fahrbahndecken aus Beton mit/ohne Risse. Teilbericht zum FE-Vorhaben 08.182/2005/LRB im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) und der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt), F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2007).
- [287] Stark, J., Seyfarth, K.: Rissbildung an Fahrbahndecken aus Beton - Auswirkungen von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen (AKR), Phase II: Laboruntersuchungen zur Auswirkung von Vorbeanspruchungen und externer Alkalizufuhr. Teilbericht zum FE-Vorhaben 08.182/2005/LRB im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) und der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt), F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2010).
- [288] Freyburg, E., Erfurt, D.: Betonschäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion und Probleme der Ursachenfindung. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 2 (2009), S. 203-210.
- [289] Wille, W., Hettche, H., Clodius, C.D. u.a.: Enteisungsabwasser von Flughäfen. Arbeitsgemeinschaft Deutscher Verkehrsflughäfen (ADV), Stuttgart (1998).
- [290] FBS-Fachvereinigung Betonrohre und Stahlbetonrohre e.V. (Hrsg.): Technisches Handbuch. 4. Auflage, Bonn (2010).



## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswertung folgenden Materials haben mich die nachstehend aufgeführten Personen unentgeltlich unterstützt:


1. Auswertung von Beton- und Gesteinsdünnschliffen sowie petrographische und mineralogische Charakterisierungen durch
  - Dr. rer. nat. E. Freyburg, F.A. Finger-Institut (im Ruhestand seit 2009).
2. Auswertung von Betondünnschliffen durch
  - Dipl.-Ing. D. Erfurt, F.A. Finger-Institut.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Weimar, 10. März 2013



Colin Giebson

