

Betonexpansion durch eine Alkali- Aggregat-Reaktion

Fließmittel sind ein unersetzbarer Bestandteil der heutigen Betontechnologie. Sie erlauben eine Optimierung der Flieseigenschaften und/oder der Herstellung von Beton mit tiefem Wasser-Zement-Wert. Allerdings können Fließmittel verschiedene Alkalien (Natrium [Na] und/oder Kalium [K]) enthalten, die die Alkalinität (pH) der Porenlösung im Beton beeinflussen und sich damit auf die AAR auswirken können.

Andreas Leemann, Barbara Lothenbach
und Cédric Thalmann



Brückenpfeiler.



Heutzutage werden Fließmittel-Typen mit unterschiedlicher chemischer Basis eingesetzt (Naphthalin-, Melamin-, Ligninsulfonate sowie Polycarboxylate). Das Na_2O -Äquivalent von Fließmitteln basierend auf Naphthalin- oder Ligninsulfonat liegt meist im Bereich von 2 bis 6%, das von Fließmitteln, auf Basis von Polycarboxylat unter 3%. Die Alkalien aus den Fließmitteln verbleiben zusammen mit den Alkalien aus der Zementhydratation in der Porenlösung und können deren Alkalinität erhöhen.

Der Beitrag an Alkalien aus Fließmitteln ist allerdings relativ gering, wenn er mit dem Gehalt an löslichen Alkalien (Na und K) im Zement verglichen wird: Bei einem Beton mit 350 kg/m^3 Zement (Na_2O -Äquivalent von 1,0%) und einer Fließmitteldosierung von $3,5 \text{ kg/m}^3$ (Na_2O -Äquivalent von 4,0%) gelangen durch die Hydratation etwa 80% der im Zement enthaltenen Alkalien in die Porenlösung. Entsprechend liegt die Menge der so freigesetzten Alkalien etwa um den Faktor 20 höher als diejenige aus dem Fließmittel. Trotz dem vergleichsweise kleinen Beitrag aus den Fließmitteln kann eine Auswirkung auf die AAR nicht ausgeschlossen werden. Das Ziel des hier beschriebenen Projektes ist es, den Einfluss der Fließmittel auf die Betonexpansion bei der Alkali-Aggregat-Reaktion (AAR) zu untersuchen. Vier Betonmischungen mit unterschiedlichen Dosierungen von Fließmitteln (FM) auf Basis von Naphthalinsulfonat (NS) und Polycarboxylat (PC) wurden hergestellt und mit dem Beton-Performance-Test geprüft. Um auch die Prozesse, die zu einer Expansion führen können, zu untersuchen, wurden Porenlösungen von Zementstein und Mörtel mit identischen Anteilen und Fließmittel-Dosierungen analysiert. Zudem wurden kalorimetrische Messungen durchgeführt, um zusätzliche Informationen zur Porenlösungszusammensetzung in frühen Stadien der Zementhydratation zu erhalten.



Hochwasserschutz.

Materialien und Methoden

Der Versuchs-Beton wurde mit einem CEM I 42,5 N in einer Dosierung von 325 kg/m³ hergestellt (Tabelle 1 und 2). Alluvialer Sand und Kies, hauptsächlich aus Gneis bestehend, wurden als Gesteinskörnung verwendet (Tabelle 3). Beim Mikrobartest weist die Gesteinskörnung eine Expansion von 0,169% (Korngruppe 0/4 mm) respektive 0,160% (Korngruppe 8/16 mm) auf und kann dementsprechend als potentiell reaktiv klassiert werden. Eine Betonmischung wurde ohne FM und vier Mischungen mit FM hergestellt. Das verwendete FM auf Basis von Naphthalinsulfonat (NS) besitzt ein Na₂O-Äquivalent von 3,75 Masse-%, das FM auf Basis von Polycarboxylat (PC) ein Na₂O-Äquivalent von 0,69 Masse-%. Bei der Beton-Per-

formance-Prüfung (AFNOR P 18-454) wurde kein zusätzliches NaOH verwendet, um den Einfluss der FM nicht zu verfälschen. Pro Betonmischung wurden drei Prismen (7 x 7 x 28 cm) hergestellt.

Die Mörtelmischungen für die Porenlösungsanalyse wurden mit denselben relativen Mengen an Zement, Sand, Wasser und FM analog der Betonmischungen hergestellt. Der w/z-Wert des Zementleims lag bei 0,31. Für den Mörtel (M-R, M-NS, M-PC) und den Zementleim (Z-R, Z-NS, Z-PC) wurden nur die höheren FM-Dosierungen verwendet. Zementleim und Mörtel wurden unverzüglich nach der Herstellung in Plastikflaschen (Volumen 0,7 l) gefüllt und anschließend im Labor-Ofen bei 60 °C gelagert.

Die Porenlösung wird mit einer Auspressvorrichtung bei einem Druck von bis zu 530 N/mm² aus Zementstein- und Mörtelproben ausgepresst. Die Zusammensetzung der Porenlösung wird in einem Zeitabstand ab der Herstellung von 2 Std., 1 Tag, 2, 4, 12 und 20 Wochen analysiert. Bei den Zementsteinproben kann nur bis zu einem Zeitabstand von 4 Wochen genug Porenlösung für eine Analyse gewonnen werden. Die Zusammensetzung der Porenlösung wird durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) bestimmt. Die Isotherme Wärmefluss-Kalorimetrie (Thermometric TAM Air), welche die entstehende Wärmemenge bei der Hydratation erfasst, wird am Zementleim Z-R, Z-NS und Z-PC bestimmt, und während der ersten 72 Stunden nach der Herstellung gemessen. Die Umgebungstemperatur bei der Messung liegt bei 20 °C.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O-equ	SO ₃	Cl	Glühverlust	Blaine [cm ² /g]
63,6	20,1	4,9	2,8	2,2	1,07	0,17	0,87	3,0	0,4	2,2	2800

Tabelle 1: Zusammensetzung des CEM I 42,5 N.

Beton	B-R	B-NS1	B-NS2	B-PC1	B-PC2
Gesteinskörnung [kg/m ³]	1950	1950	1950	1950	1950
0/2 mm [%]	35	35	35	35	35
2/8 mm [%]	22	22	22	22	22
8/16 mm [%]	24	24	24	24	24
16/22 mm [%]	19	19	19	19	19
CEM I 42,5 N [kg/m ³]	325	325	325	325	325
FM NS [kg/m ³]	-	2,45	4,90	-	-
FM PC [kg/m ³]	-	-	-	2,45	4,90
w/z	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47

Tabelle 2: Zusammensetzung der Betonmischungen.

Gesteinstyp [Masse-%]	Korngrösse [mm]			
	1/2	2/8	8/16	16/25
Gneis	63	62	64	61
Schiefer	7	6	8	5
Granite	10	12	17	22
Quarzit	4	2	2	4
Kalk	16	18	9	8

Tabelle 3: Petrographie der Gesteinskörnung.

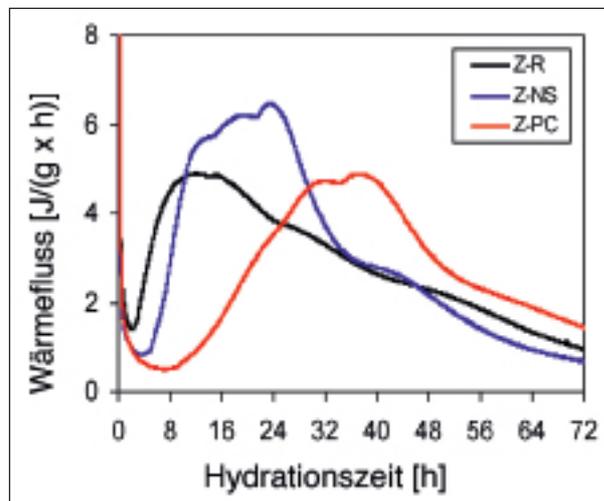
Resultate und Diskussion

Kalorimetrie

Beide Fließmittel-Typen wirken sich in den verwendeten Dosierungen verzögernd auf die Hydratation aus (Grafik 1). Während das Polycarboxylat-basierende Fließmittel zu einer Verzögerung des maximalen Wärmeflusses von etwa 26 h führt, ist die Verzögerung beim Naphthalin-basierenden Fließmittel mit etwa 12 h weniger stark, jedoch ist der maximale Wärmefluss deutlich höher.

Porenlösung

Die Resultate der Porenlösungsanalysen sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt. Die Porenlösungszusammensetzung bei Zementstein und Mörtel weisen denselben zeitlichen Verlauf auf. Al-



Grafik 1: Wärmeflusskalorimetrie der Zementleime.

Z	Alter	Konzentrationen in [mmol/l]					
		Na	K	Ca	Si	S	OH
Z-R	2 Stunden	47	296	29,4	0,05	185	164
Z-R	1 Tag	71	458	0,5	0,29	70	527
Z-R	2 Wochen	118	556	3,7	0,24	245	487
Z-R	4 Wochen	120	562	4,2	0,21	274	449
Z-NS	2 Stunden	102	279	29,1	0,08	230	144
Z-NS	1 Tag	146	499	3,2	0,44	70	592
Z-NS	2 Wochen	203	583	3,5	0,33	287	508
Z-NS	4 Wochen	203	581	3,5	0,26	317	468
Z-PC	2 Stunden	55	281	23,4	0,13	203	122
Z-PC	1 Tag	79	426	10,9	0,15	230	276
Z-PC	2 Wochen	135	576	3,2	0,25	258	487
Z-PC	4 Wochen	160	664	3,4	0,24	359	508

Tabelle 4: Zusammensetzung der Porenlösung von Zementstein (Z).

M	Alter	Konzentrationen in [mmol/l]					
		Na	K	Ca	Si	S	OH
M-R	2 Stunden	30	234	25,5	0,07	142	144
M-R	1 Tag	39	248	5,2	0,15	51	299
M-R	2 Wochen	73	295	2,6	0,19	55	339
M-R	4 Wochen	85	293	3,1	0,19	81	325
M-R	12 Wochen	140	302	2,9	0,34	126	300
M-R	20 Wochen	127	299	1,5	0,39	113	296
M-NS	2 Stunden	63	220	23,4	0,09	169	122
M-NS	1 Tag	83	277	3,4	0,22	5	383
M-NS	2 Wochen	116	312	3,4	0,26	74	383
M-NS	4 Wochen	131	309	3,2	0,35	96	339
M-NS	12 Wochen	175	306	3,5	0,37	154	287
M-NS	20 Wochen	163	309	2,9	0,42	129	309
M-PC	2 Stunden	35	226	21,4	0,14	162	103
M-PC	1 Tag	47	267	12,8	0,10	131	196
M-PC	2 Wochen	80	296	2,6	0,19	60	353
M-PC	4 Wochen	110	326	3,1	0,20	105	339
M-PC	12 Wochen	141	327	2,6	0,36	135	325
M-PC	20 Wochen	144	300	1,7	0,54	131	309

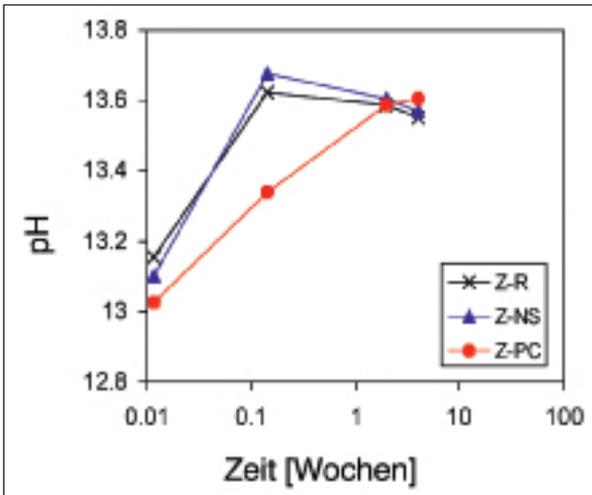
Tabelle 5: Zusammensetzung der Porenlösung von Mörtel (M).

lerdings sind die Konzentrationen beim Zementstein wegen seines tieferen w/z-Werts höher. Dies ist zum Beispiel an der Hydroxid-Konzentration respektive dem pH ersichtlich (Grafiken 2 und 3). Ausnahmen sind Calcium, dessen Konzentration bei Zementstein und Mörtel gleich sind, sowie Silizium, dessen Konzentration beim Mörtel ständig ansteigt und die Werte des Zementsteins deutlich übertrifft. Da die relativen Unterschiede in der Porenlösungschemie, die durch die Verwendung der FM verursacht werden, beim Zementstein und Mörtel dieselben sind, werden sie der Einfachheit halber anhand der Resultate bei den Mörtelproben beschrieben.

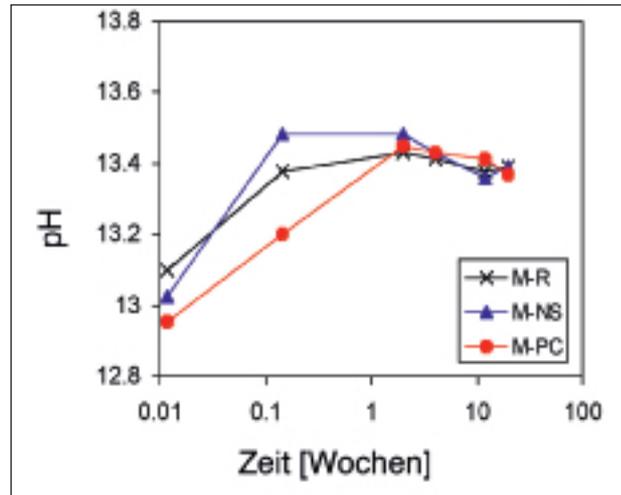
Die Natrium-Konzentration in der Porenlösung von M-R wird durch die des M-PC leicht und die des M-NS deutlich übertroffen. Die Differenz bleibt während der untersuchten Zeitspanne von 20 Wochen in etwa gleich (Grafik 4). Der höhere Natriumgehalt ist auf die Verwendung der FM zurückzuführen. Beim Kalium bestehen keine wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Mörteln (Grafik 5). Die zeitliche Veränderung der Alkalien-Konzentration in der Porenlösung zeigt, dass das Kalium im Zement hauptsächlich als leicht lösliches Sulfat vorliegt, während ein wesentlicher Teil des Natriums in langsam reagierende Zementphasen eingebaut ist. Wegen der stark verzögernden Wirkung des Fließmittels PC sind die Konzentrationen von Calcium und Schwefel (respektive Sulfat) nach einer Zeitdauer von einem Tag, nach Herstellung, beim M-PC noch deutlich höher als bei den anderen beiden Mörteln (Grafik 6 und 7).

Beton-Performance-Prüfung

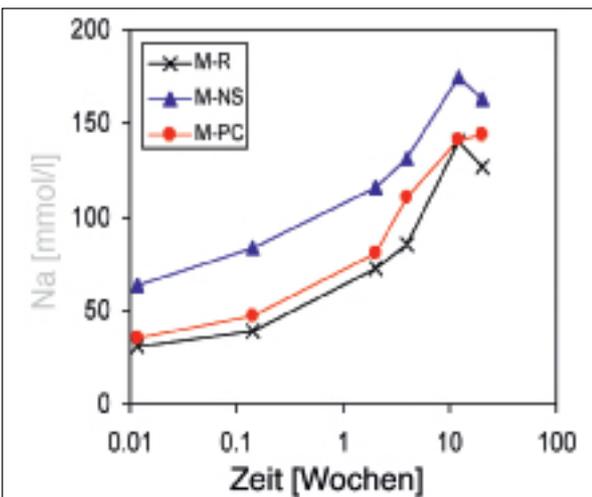
Die Versuchs-Betone B-R, B-NS1, B-PC1 und B-PC2 zeigen dieselbe lineare Zunahme der Expansion mit zunehmendem Alter (Grafik 8). Die Expans-



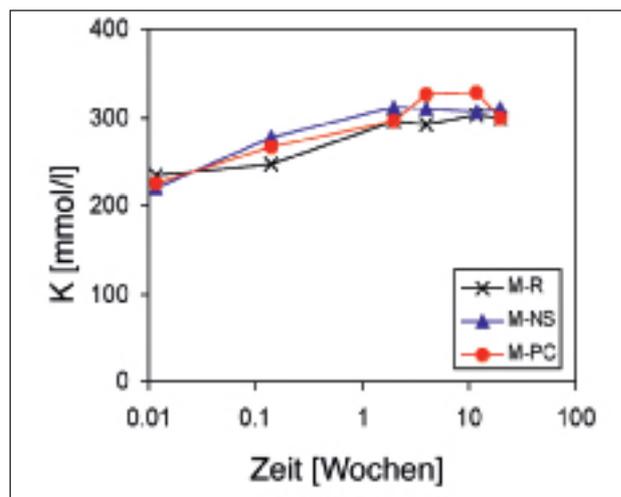
Grafik 2: pH in der Porenlösung der Zementsteine Z-R, Z-NS und Z-PC.



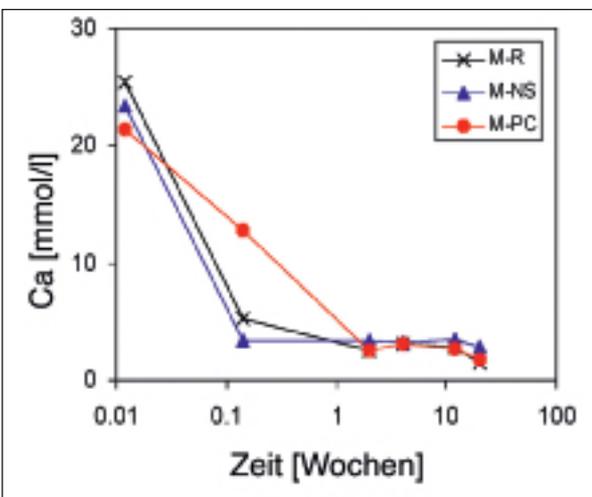
Grafik 3: pH in der Porenlösung der Mörtel M-R, M-NS und M-PC.



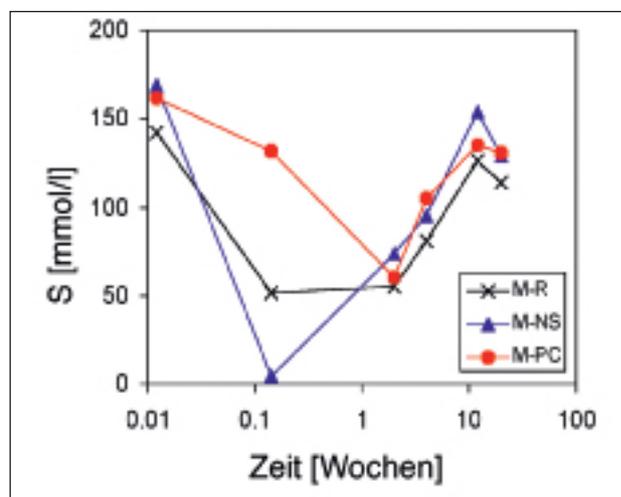
Grafik 4: Natrium-Konzentration in der Porenlösung der Mörtel M-R, M-NS und M-PC.



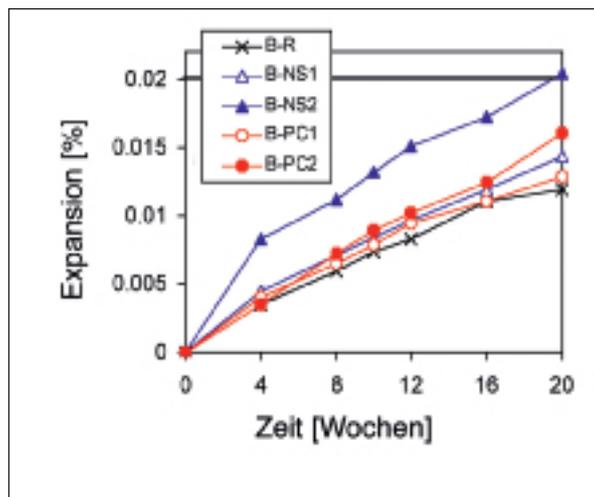
Grafik 5: Kalium-Konzentration in der Porenlösung der Mörtel M-R, M-NS und M-PC.



Grafik 6: Calcium-Konzentration in der Porenlösung der Mörtel M-R, M-NS und M-PC.



Grafik 7: Schwefel-Konzentration in der Porenlösung der Mörtel M-R, M-NS und M-PC.

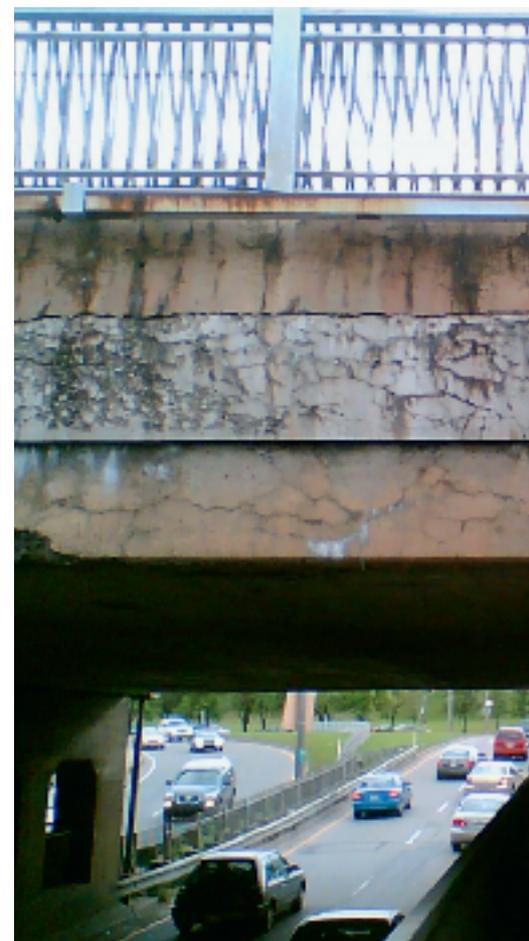


Grafik 8: Expansion der Betonprismen (Expansion 0,02% = Beton ungeeignet).

sion von Beton B-PC2 ist tendenziell leicht höher als diejenige der anderen Mischungen dieser Gruppe. Dagegen dehnt sich der Beton B-NS2 deutlich mehr aus als alle anderen Mischungen und erreicht den Grenzwert von 0,02% im Alter von 20 Wochen. Daher muss dieser Beton als ungeeignet klassiert werden, da Schäden durch AAR nicht auszuschliessen sind. Auffallend ist, dass er während der ersten 4 Wochen eine rund doppelt so grosse Expansion aufweist wie die anderen Mischungen. Danach liegt die Zunahme-Rate der Expansion aber wieder im Bereich der anderen Mischungen.

Diskussion

Die starke Expansion des Betons B-NS2 ist deutlich ersichtlich und geht mit der hohen Natrium-Konzentration des entsprechenden FM einher. Zudem ist eine Korrelation der hohen Expansionsrate dieses Betons während der ersten vier Wochen mit der erhöhten Hydroxid-Konzentration respektive dem erhöhten pH der Porenlösung des Mörtels M-NS in dieser Zeitspanne ersichtlich. Selbst wenn



Brückenplatte und Widerlager.

die Gesamtmenge des über die FM zugeführten Natriums relativ klein ist, kann sie offenbar die Porenlösungschemie in frühen Stadien beeinflussen beziehungsweise mitunter den Ausschlag für eine allfällige Reaktion geben. Die Menge des über die FM zugeführten Natriums in den anderen Betonmischungen ist zu tief, um die Expansion erkennbar beeinflussen zu können. In massiven Bauteilen, die besonders anfällig auf AAR sind, werden in den ersten Tagen nach dem Betonieren durch die Zement-Hydratation relativ hohe Temperaturen



erreicht. In einem solchen Bauteil kann die Temperatur während der ersten drei Tage über 40 °C liegen und Maximalwerte von über 60 °C erreichen. Zudem ist der Feuchtigkeitsgehalt wegen der langsamen Austrocknung generell hoch. Diese Faktoren begünstigen die Beschleunigung der AAR und der damit verbundenen kritischen Expansion, die bereits in einem jüngeren Alter des Bauwerks Schäden verursacht.

Neben der kurzzeitigen Wirkung der Hydroxid-Konzentration gibt es zudem eine langfristige Aus-

wirkung der Fließmittel auf die Porenlösungschemie. Das Kalium-Natrium-Verhältnis im Mörtel M-NS liegt über die gesamte Messdauer tiefer als bei den anderen Mörteln. Dieser Unterschied im Kalium-Natrium-Verhältnis hat möglicherweise eine langfristige Wirkung auf die Expansion.

Schlussfolgerungen

Die Verwendung von Fließmitteln beeinflusst neben anderen Faktoren (Zement, Gesteinskörnung etc.) die Zusammensetzung der Porenlösung; die Natrium- und Hydroxid-Konzentrationen steigen an. Die Erhöhung ist abhängig vom Natrium-Gehalt des verwendeten Fließmittel-Typs. Neben der Erhöhung der Konzentration wird auch die zeitliche Entwicklung der Porenlösungschemie durch die unterschiedlich verzögernde Wirkung der verschiedenen Fließmittel beeinflusst.

Die Hydroxid-Konzentration im Zementstein und Mörtel, die mit Naphthalinsulfonat-basierenden FM (NS) vergütet sind, verringert sich nach zwei Wochen auf die Werte der anderen Mischungen. Die kurzzeitige Erhöhung der Hydroxid-Konzentration geht einher mit einer beschleunigten Beton-Expansion in dieser Zeitspanne. Ein späteres Schadenspotenzial durch AAR wird durch diese Bedingung, denen der Beton bereits im jungen Alter ausgesetzt wird, beeinflusst.

Der durch die Fließmittel-Zugabe gegebenenfalls erhöhte Natrium-Gehalt bleibt während der gesamten Messdauer auf einem höheren Niveau, wodurch möglicherweise die langfristige Expansion erhöht wird. Die Verwendung von Fließmitteln mit niedrigem Na_2O -Äquivalent (z.B. Polycarboxylate) ist eine sinnvolle Massnahme, um die Möglichkeit einer schädigenden AAR nicht unnötig zu erhöhen.

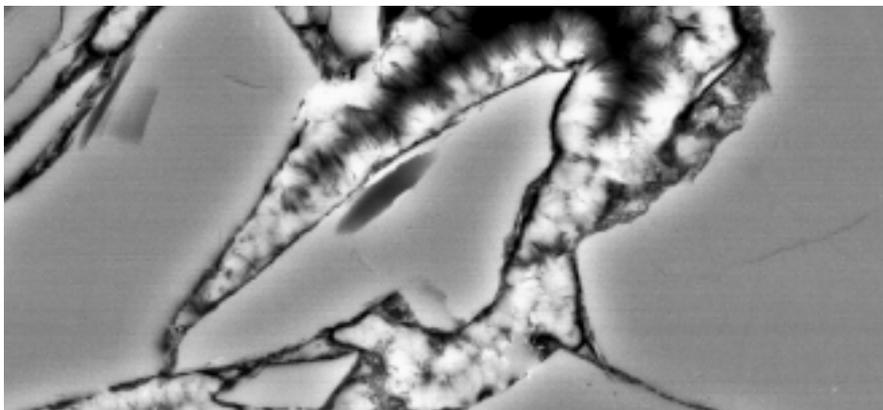


Bild mit Elektronenmikroskop (AAR-geschädigter Beton: Risse in Gesteinskorn, die mit expansivem Gel gefüllt sind).



Dr. sc. nat. Andreas Leemann,
Organisationseinheit Beton/Bauchemie,
Empa, Dübendorf



Dr. sc. nat. Barbara Lothenbach,
Organisationseinheit Beton/Bauchemie,
Empa, Dübendorf



Dr. sc. nat. Cédric Thalmann,
Geschäftsmitehaber, Büro für
Ingenieurgeologie AG, Gümliigen

Die Autoren möchten sich beim Fachverband Schweizerischer Hersteller von Betonzusatzmitteln (FSHBZ); Zürich, und der TransGeo AG, Gümliigen, für die finanzielle Unterstützung des Projektes bedanken.

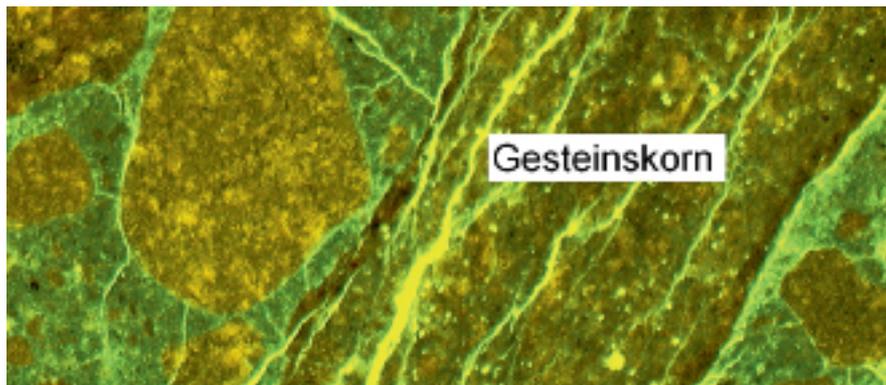


Bild mit Lichtmikroskop an Dünnschliff (Beton mit Rissen durch Zementstein und reaktives Gesteinskorn).

Bilder/Grafiken: zvg

Bibliografie

- H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, «The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures», *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 37–50.
- B.G. Kim, S. J. Jiang, P. C. Aitcin, «Influence of molecular weight of PNS superplasticizers on the properties of cement pastes containing different alkali contents», in: Cabrera J. G., Rivera-Villarreal R. (eds), «The role of admixtures in high performance concrete», RILEM Proceedings PRO5, RILEM Publications, France (1999) 97–111.
- H. Wang, J. E. Gillott, «The effect of superplasticizers on alkali-silica reaction», proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, 1989, 187–192.
- K. Tosun, B. Felekoglu, B. Baradan, «The effect of cement alkali content on ASR susceptibility of mortars incorporating admixtures», *building and Environment* 42 (2007) 3444–3453.
- A. Leemann, B. Lothenbach, «The influence of K/Na-ratio in cement on concrete expansion due to alkali-aggregate reaction», *Cem. Concr. Res.*, accepted.
- G. Frenzer et al., Alkali-Aggregat-Reaktion (AAR) in der Schweiz. *cemsuisse* (www.cemsuisse.ch), Bern, 2005. F. Hunkeler, C. Merz, P. Kronenberg, Alkali-Aggregat-Reaktion (AAR) - Grundlagen und Massnahmen bei neuen und bestehenden Kunstbauten. ASTRA 8213 (www.astra.admin.ch), Bern, 2007.