

# Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion

## Influence of cement and additions on the quantity of alkalis available for an alkali-silica reaction

### Übersicht

Das Risiko einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion bei Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnungen kann durch die Verwendung von geeigneten Zementen unterbunden bzw. gering gehalten werden. Deren Wirkung basiert grundsätzlich auf einer Senkung des Angebots an Alkalien und hängt maßgeblich von der Art der Zementhauptbestandteile ab. Bei einer Analyse der stoffabhängigen Hintergründe sind nicht nur die Gesamtalkaligehalte der Hauptbestandteile, sondern insbesondere deren verfügbarer Alkaligehalt in Betracht zu ziehen. Der Gesamtalkaligehalt stellt nur einen Teilaspekt der Verfügbarkeit dar, entscheidend sind die Kinetik und die Mechanismen der Freisetzung und der Bindung dieser Alkalien in Reaktionsprodukten. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse liefern einen Beitrag zur systematischen Analyse dieser Zusammenhänge. Es wurden die Porenlösungen von Zementen verschiedener Zementhauptbestandteile bzw. Zusatzstoffe in Abhängigkeit vom Hydratationsalter untersucht. Die bilanzierende Auswertung zeigte, dass Hüttensande nur unwesentlich Alkalien zur Porenlösung beisteuern und damit den verfügbaren Alkaligehalt dauerhaft nahezu proportional zum Anteil des ausgetauschten Klinkers senken. Steinkohlenflugasche verhält sich bis zu einem Hydratationsalter von 28 Tagen ähnlich, bindet jedoch darüber hinaus bei weiter fortschreitender Hydratation Alkalien in die Reaktionsprodukte ein. Eine noch stärkere Einbindung ist bei Verwendung von Silicastaub schon sehr früh vorhanden. Hier zeichnet sich jedoch ab, dass diese Bindung nicht dauerhaft stabil ist. Mit zunehmender Hydratationsdauer wird ein Teil der zunächst gebundenen Alkalien wieder freigesetzt.

### Abstract

The risk of a damaging alkali-silica reaction when using alkali-sensitive aggregates can be suppressed, or kept to a low level, by using suitable cements. Their action is based principally on lowering the quantity of available alkalis, and depends to a critical extent on the nature of the main cement constituents. In an analysis of the material background it is necessary to consider not only the total alkali contents of the main constituents but also the levels of available alkalis. The total alkali content represents only one aspect of the availability; the kinetics and the mechanisms of release and fixation of these alkalis in reaction products are crucial. The results described in this work provide a contribution to the systematic analysis of these relationships. The pore solutions of cements with differing main cement constituents and additions were examined as a function of the age of hydration. Evaluation of the material balances showed that blastfurnace slags make only an insignificant contribution of alkalis to the pore solutions, so there is a permanent drop in the available alkali content which is virtually proportional to the amount of clinker replaced. Coal fly ash exhibits a similar behaviour up to a hydration age of 28 days, but beyond that it fixes alkalis in the reaction products as the hydration progresses further. Even greater fixation occurs at a very early stage with the use of silica fume. It is apparent here, however, that this fixation is not permanently stable. Some of the initially combined alkalis are released again with increasing hydration time.

## 1 Einleitung

### 1.1 Aktueller Bezug

Werden alkaliempfindliche Zuschläge eingesetzt, muss unter gewissen Voraussetzungen, wie z.B. hoher Feuchtigkeit und Alkalizufuhr von außen, ein Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) eingesetzt werden.

NA-Zemente sind in DIN 1164 genormt. Nach umfangreichen Untersuchungen wurde 1999 die Palette der NA-Zemente um Portlandhüttenzement mit bis zu 49 % Hüttensand [S] erweitert (siehe Tafel 1), da die Alkalien der Hüttensande sich nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße an der Alkalireaktion beteiligen.

Für die Auslösung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion ist nicht der Gesamtalkaligehalt eines Zements entscheidend, sondern der in der Porenlösung verfügbare Anteil. Es ist bekannt und diente als Basis für die Festlegungen aus Tafel 1, dass der verfügbare Alkalianteil von hüttensandhaltigen Zementen bei gleichem Gesamtalkaligehalt geringer ist als der von Portlandzement.

Steinkohlenflugasche nach DIN EN 450 setzt ebenso wie Hüttensand ihre Alkalien nur in eingeschränktem Umfang frei.

## 1 Introduction

### 1.1 Present situation

Where alkali-sensitive aggregates are used and certain conditions are met, such as high humidity and external supply of alkali, a cement must be used which has a low effective alkali content (low-alkali cement).

Low-alkali cements are standardized in DIN 1164. Following extensive investigations, the range of low-alkali cements was expanded in 1999 to include Portland slag cement containing up to 49 % blastfurnace slag [S] (see Table 1), since the alkalis in blastfurnace slags take part only to a very minor extent, if at all, in the alkali reaction.

Critical to the initiation of an alkali-silica reaction is not the total alkali content of a cement but rather the fraction that is available in the pore solution. It is known, and indeed served as the basis for the specifications from Table 1, that the available alkali fraction of cements containing blastfurnace slag is lower than that of Portland cement with the same total alkali content.

Darüber hinaus ist bekannt, dass Silicastaub zu einer Verringerung des Alkaliangebots in der Porenlösung führt [4]. Die langfristige Wirkung des Silicastaubs ist jedoch zzt. noch umstritten und wird insbesondere durch neuere Untersuchungen in Frage gestellt [10].

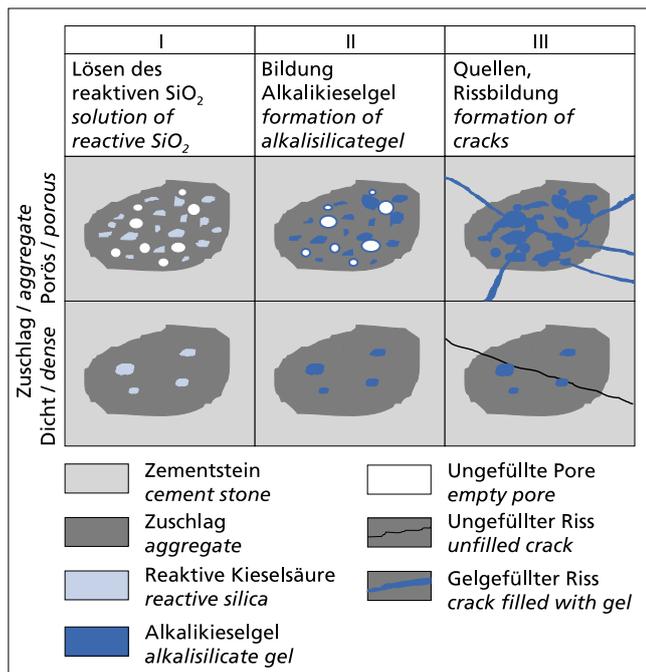
Die grundlegenden Wechselwirkungen, die zu einer Alkali-bindung bzw. Freisetzung durch verschiedene Zementbestandteile führen, sind noch weitgehend ungeklärt. Um weitere Zemente mit NA-Eigenschaften zu entwickeln, müssen die grundlegenden Reaktionsmechanismen zwischen der Porenlösung und den verschiedenen Zementbestandteilen wesentlich besser verstanden werden.

## 1.2 Voraussetzungen für eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion

In den meisten Betonen läuft eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion ab, ohne das Betongefüge zu beeinträchtigen. Zu einer Schädigung kommt es nur bei Zusammentreffen einiger ungünstiger Voraussetzungen. Das Ausmaß und der Ablauf der Reaktion hängen von der Menge, Porosität und Korngröße der alkaliempfindlichen Zuschlagbestandteile, dem Alkaligehalt der Porenlösung und dem Feuchteangebot im Beton ab [12].

Der grundsätzliche Reaktionsablauf ist weitgehend bekannt und u.a. in [12] beschrieben. In Bild 1 ist der Ablauf vereinfacht dargestellt. Die reaktionsfähige Kieselsäure des Zuschlags wird in stark alkalischen Lösungen zu einem quellfähigen Alkalisilikatgel umgesetzt. Innerhalb des Zuschlagkorns baut sich bei Wasseraufnahme ein Quelldruck auf, der bei Überschreiten der Zugspannung des Zuschlags zur Rissbildung führt. Die Wirkung des Gels hängt u.a. von der Porosität des Zuschlags ab. Bei dichten Zuschlägen können bereits geringe Gelmengen zur Rissbildung führen. In porösen Zuschlägen werden die Reaktionsprodukte hingegen zunächst in den Poren abgelagert. Druck baut sich erst dann auf, wenn der Porenraum vollständig gefüllt ist. So wurden in einigen Untersuchungen z.T. von innen vollständig umgesetzte Zuschläge beobachtet [12, 5]. Aber nicht nur die Gelmenge, sondern auch die Viskosität des Gels, die je nach Zusammensetzung und Lagerungstemperatur variiert, beeinflussen den Reaktionsablauf [11, 6].

Als angreifendem Medium, Träger des Reaktionspartners und Feuchtelieferant kommt der Porenlösung und ihrer Zusammensetzung bei der Reaktion eine entscheidende Bedeutung zu. Bei der Porenlösung von Zementstein handelt es sich um eine hochkon-



**Bild 1:** Schematischer Ablauf der Alkali-Kieselsäure-Reaktion in porösen und dichten Zuschlägen  
**Figure 1:** Diagram of the progress of the alkali-silica reaction in porous and dense aggregates

**Tafel 1:** NA-Zemente nach DIN 1164

**Table 1:** Low-alkali cements conforming to DIN 1164  
 $[\text{Na}_2\text{O}\text{-Äqu.} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O}]$

Fassung/version Oktober 1994	Änderung A1/modification A1 Januar 1999
alle Zemente/all cements $\text{Na}_2\text{O}\text{-Äqu.} \leq 0,60 \%$	
	Portlandhüttenzement Portland slag cement CEM II/B-S: $21 \% \leq S \leq 35 \%$ $\text{Na}_2\text{O}\text{-Äqu.} \leq 0,70 \%$
Hochofenzement Blastfurnace cement CEM III/A: $S \geq 50 \%$ $\text{Na}_2\text{O}\text{-Äqu.} \leq 1,10 \%$ CEM III/B: $S \geq 66 \%$ $\text{Na}_2\text{O}\text{-Äqu.} \leq 2,00 \%$	Hochofenzement Blastfurnace cement CEM III/A: $36 \% \leq S \leq 49 \%$ $\text{Na}_2\text{O}\text{-Äqu.} \leq 0,95 \%$

Like blastfurnace slag, coal flyash to DIN EN 450 releases only some of its alkalis. It is also known that silica fume results in a reduction in the supply of available alkali in the pore solution [4]. However, the long-term effect of silica fume is presently still at issue and is being questioned as a result, in particular, of recent investigations [10].

The fundamental interactions which lead to binding and/or release of alkali by different cement components are still largely unresolved. The development of additional cements having low-alkali properties requires a much deeper understanding of the fundamental reaction mechanisms between the pore solution and the various cement components.

## 1.2 The conditions under which damaging alkali-silica reaction occurs

In the majority of concretes, alkali-silica reaction (ASR) proceeds without affecting the internal structure of the concrete. Damage occurs only when a number of adverse circumstances come together. The extent and course of the reaction depend on the amount, porosity and particle size of the alkali-sensitive aggregates, on the alkali content of the pore solution and on the availability of moisture in the concrete [12].

The basic reaction procedure is well known and is described, inter alia, in [12]. Figure 1 gives a simplified depiction of the reaction. In highly alkaline solutions, the reactive silica of the aggregate is converted into a swellable alkali silicate gel. The particles of aggregate absorb water, creating within them a swelling pressure which, if it exceeds the tensile strength of the aggregate, will lead to cracking. One of the parameters determining the effect of the gel is the porosity of the aggregate. In dense aggregates, even small amounts of gel may cause cracking. In porous aggregates, on the other hand, the reaction products are initially laid down on the pores. Pressure only starts to build up when all of the pore volume has been filled. Accordingly, some studies have observed aggregates in which complete reaction has occurred, in some cases from the inside [12, 5]. However, it is not only the amount of gel but also its viscosity, which varies with composition and storage temperature, that influence the course of the reaction [11, 6].

As the attacking medium, the vehicle for the reactant species, and the supply of moisture, the pore solution and its composition is critical to the reaction. The pore solution of hardened cement comprises a highly concentrated alkali metal hydroxide solution with pH of more than 13. The alkalis originate predominantly from the cement. However, additives, admixtures, external factors such as de-icers, and to a smaller extent the aggregate as well, may contribute to the alkali content of the pore solution.

The contribution made by the individual cement components depends primarily on their reactivity and on the way in which the alkalis they contain are bonded. In Portland cement clinker, typically between 60 % and 80 % of the alkalis are in the form of sulphates, this being referred to as the degree of sulphation of the alkalis [16]. The remainder is incorporated in the clinker phases.

zentrierte Alkalihydroxidlösung mit pH-Werten von mehr als 13. Die Alkalien stammen überwiegend aus dem Zement. Aber auch Zusatzstoffe, Zusatzmittel, äußere Einflüsse wie z.B. Taumittel und zu einem geringen Anteil auch der Zuschlag können zum Alkaligehalt der Porenlösung beitragen.

Der Beitrag der einzelnen Zementbestandteile hängt in erster Linie von ihrer Reaktivität und der Bindungsart der enthaltenen Alkalien ab. Im Portlandzementklinker liegen in der Regel zwischen 60 % und 80 % der Alkalien in Form von Sulfaten vor, was als Sulfatisierungsgrad der Alkalien bezeichnet wird [16]. Der Rest ist in die Klinkerphasen eingebaut. Während die Alkalisulfate sehr schnell nach dem Anmischen in Lösung gehen, können die in den Klinkermineralen enthaltenen Alkalien erst bei deren Reaktion freigesetzt werden. Bei Hüttensand und Steinkohlenflugasche sind mehr als 90 % der Alkalien in die Glasmatrix eingebaut [2]. Erst wenn das Glas angegriffen wird, also bei Einsetzen der latent-hydraulischen oder puzzolanischen Reaktion, kann dieser Anteil freigesetzt werden. Der Gesamtalkaligehalt jedes Zementbestandteils kann also nur dann als mobilisierbar betrachtet werden, wenn man von seiner vollständigen Umsetzung ausgeht.

Die Zusammensetzung der Porenlösung resultiert aber nicht nur aus den beschriebenen Lösungsvorgängen. Parallel dazu werden Alkalien in die neu gebildeten Produkte eingebaut und stehen damit nicht mehr als Reaktionspartner zur Verfügung. Die Neigung der CSH-Phasen Alkalien zu binden variiert mit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung. Bei der puzzolanischen und latent-hydraulischen Reaktion werden CSH-Phasen gebildet, die kalkärmer sind als die des Portlandzements. Im Allgemeinen wird von einer verstärkten Alkalibindung an diese Phasen ausgegangen [1, 9, 13, 14, 15]. Aber auch bei Portlandzement befinden sich nicht die gesamten Alkalien in der Porenlösung [3, 8]. Eine exakte Lokalisierung der gebundenen Alkalien in den Hydrationsprodukten ist jedoch u.a. aufgrund der schwachkristallinen Ausbildung der CSH-Phasen nur sehr schwer und bislang nur auf indirektem Weg möglich. Darüber hinaus ist nicht bekannt, ob die Alkalien dauerhaft in oder an die Hydrationsprodukte gebunden sind, oder ob sie unter bestimmten Einflüssen wie z.B. einer Karbonatisierung wieder freigesetzt werden und so erneut für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion zur Verfügung stehen.

Um einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion wirksam vorzubeugen, ist es notwendig, die grundlegenden chemisch-mineralogischen Zusammenhänge, die zu einer Alkalibindung oder -freisetzung führen, zu kennen. Ziel der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen war es, den Einfluss von Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Silicastaub auf den Alkaligehalt der Porenlösung zu beurteilen. Die Daten dienen als Basis, zwischen dem Gesamt- und dem verfügbaren Alkaligehalt eines Zements zu unterscheiden. Gegenstand weiterer Untersuchungen ist es, die Bindungsformen der Alkalien genauer zu erfassen.

## 2 Versuche

### 2.1 Versuchsprogramm

Als Ausgangsstoffe wurden zwei Klinker, drei Hüttensande, zwei Steinkohlenflugaschen und ein Silicastaub verwendet. Die Klinker (K1, K2), die sich hauptsächlich in ihrem Gesamtalkaligehalt unterscheiden, wurden auf eine Feinheit von  $3\,700 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$  nach Blaine aufgemahlen. Die verwendeten Hüttensande stammen von einem deutschen (HSM1) und zwei europäischen Hochofenstandorten (HSM2, HSM3). Sie unterschieden sich deutlich in ihrem Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , ihrem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent. Sie wurden auf eine Feinheit von  $3\,500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$  gemahlen. Die Steinkohlenflugaschen (SFA) stammten aus Kraftwerken mit Trockenfeuerung. Sie entsprachen den Anforderungen nach DIN EN 450. Ihre Feinheit betrug  $3\,900 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ . SFA 1 repräsentiert eine Flugasche mit mittlerem Alkaligehalt, SFA 2 eine Flugasche mit hohem Alkaligehalt. Der Silicastaub (MS) wurde dem Zement in unkompakterter Form zugesetzt. Die chemische Zusammensetzung aller Ausgangsstoffe wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und ist in Tafel 2 aufgeführt.

Aus den Ausgangsstoffen wurden Zemente in unterschiedlichem Mischungsverhältnis hergestellt. Wie der Übersicht in Tafel 3 zu entnehmen ist, wurden dabei auch Zusammensetzungen

While the alkali sulphates dissolve very quickly after batching, the alkalis present in the clinker minerals may not be released until the minerals react. In blastfurnace slag and coal flyash, more than 90 % of the alkalis are incorporated in the glass matrix [2]. Only when the glass is attacked, i.e. when the latent hydraulic reaction or pozzolanic reaction is initiated, can this fraction be released. The total alkali content of any cement component, therefore, can only be considered to be mobile when its complete reaction is assumed.

The composition of the pore solution, however, is not just a result of the dissolution processes described above. In parallel with these processes, alkalis are being incorporated into the newly formed products and hence are no longer available as reactants. The propensity of the CSH phases to bind alkalis varies with their stoichiometric composition. In the pozzolanic and latent hydraulic reactions, CSH phases are formed which have a lower lime content than their counterparts in Portland cement. In general, the assumption is that the binding of alkali to these phases will be increased [1, 9, 13, 14, 15]. Even in Portland cement, however, not all of the alkalis are present in the pore solution [3, 8]. Precise location of the bound alkalis in the hydration products, however, is very difficult, owing among other things to the poorly crystalline formation of the CSH phases, and to date has been possible only by indirect methods. In addition, it is unknown whether the alkalis are permanently bound in or to the hydration products or whether under the influence of certain factors, such as carbonation, for example, they might be released again and so be available once more for an alkali-silica reaction.

Effective prevention of damaging ASR requires a knowledge of the fundamental mineralogical chemistry which leads to the binding or release of alkali. The objective of the studies presented below was to assess the influence of blastfurnace slag, coal flyash and silica fume on the alkali content of the pore solution. The data form a basis for distinguishing between the total and the available alkali content of a cement. The gaining of more precise knowledge about the forms in which the alkalis are bound will be the subject of further studies.

## 2 Experiments

### 2.1 Experimental programme

The starting materials used were two clinkers, three blastfurnace slags, two hard coal flyashes, and one silica fume. The clinkers (C1, C2), which differ primarily in their total alkali content, were ground to a Blaine fineness of  $3\,700 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ . The blastfurnace slags used originated from one German site (GGBS1) and two other European sites (GGBS2, GGBS3). They showed marked differences in their  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio, their  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content and their  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent. They were ground to a fineness of  $3\,500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ . The hard coal flyashes (CFAs) came from power stations with dry firing. They met the requirements of DIN EN 450. Their fineness was  $3\,900 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ . CFA 1 was a flyash of moderate alkali content, CFA 2 a flyash of high alkali content. The silica fume (MS) was added to the cement in uncompacted form. The chemical composition of each starting material was analysed by X-ray fluorescence and is set out in Table 2.

Cements were mixed from the starting materials in different proportions. As can be seen from the overview in Table 3, it included compositions which are outside normal practice. For comparison, clinkers C1 and C2 were made up into reference Portland cements, called P1 and P2 below. Each of the cements was adjusted to a total  $\text{SO}_3$  content of 3.0 % by mass by adding a constant sulphate carrier mixture (70/30: hemihydrate/anhydrite).

To determine the progress of hydration and for the extraction experiments, cement pastes having a water/solids value of 0.50 were packed into polyethylene bottles and stored at 20 °C until the time of testing.

## 3 Investigation techniques

### 3.1 Investigation of the progress of hydration

In order to determine the free and bound water, the test specimens (hardened cement with water/cement = 0.50) were comminuted at the time of testing to particles smaller than  $0.5 \text{ cm}^3$ , dried to constant weight at 105 °C and then calcined at 850 °C. The

**Tafel 2: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe**  
**Table 2: Chemical composition of the starting materials**

Element	Klinker Clinker		Hüttensandmehl Ground granulated blastfurnace slag			Steinkohlenflugasche Hard coal fly ash		Silica- staub Silica fume
	K1	K2	HSM1	HSM2	HSM3	SFA1	SFA2	MS
M.-% (glühverlusthaltig) / wt.-% (including LOI)								
SiO <sub>2</sub>	21,1	20,7	34,6	30,4	38,5	47,2	47,0	89,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,99	5,64	12,1	16,1	9,49	30,8	26,0	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	3,17	0,58	1,25	1,60	8,00	10,6	3,87
CaO	65,8	66,2	42,6	38,0	36,8	4,39	5,28	1,30
MgO	1,54	1,47	7,54	10,3	8,49	1,36	2,65	1,03
K <sub>2</sub> O	0,95	1,22	0,38	0,39	1,25	1,65	3,52	0,38
Na <sub>2</sub> O	0,14	0,19	0,29	0,41	0,41	0,60	0,64	0,49
Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu.</sub>	0,77	0,99	0,54	0,67	1,23	1,69	2,96	0,74

berücksichtigt, die über das in der Praxis übliche Maß hinausgehen. Zum Vergleich wurden aus den Klinkern K1 und K2 Referenz-Portlandzemente hergestellt, die im Folgenden Z1 und Z2 genannt werden. Alle Zemente wurden durch Zugabe eines konstanten Sulfatträgergemischs (70/30: Halbhydrat/Anhydrit) auf einen Gesamt-SO<sub>3</sub>-Gehalt von 3,0 M.-% eingestellt.

Für die Bestimmung des Hydrationsfortschritts und die Auspressversuche wurden Zementleime mit einem Wasser-Feststoff-Wert von 0,50 in Polyethylenflaschen abgefüllt und bis zum Prüftermin bei 20 °C gelagert.

### 3 Untersuchungsverfahren

#### 3.1 Untersuchung des Hydrationsfortschritts

Zur Bestimmung des freien und gebundenen Wassers wurden die Prüfkörper (Zementstein mit w/z = 0,50) zum Prüftermin auf Körner kleiner 0,5 cm<sup>3</sup> zerkleinert, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend bei 850 °C gegläht. Das chemisch gebundene Wasser wurde aus der Gewichts-differenz zwischen den Massen bei 105 °C und 850 °C berechnet.

Neben dem Anteil an gebundenem Wasser kann die Menge an Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) als Maß für den Hydrationsgrad und den Ablauf der puzzolanischen Reaktion herangezogen werden. Bei der Hydratation der Calciumsilikate des Klinkers wird Ca(OH)<sub>2</sub> abgespalten. Im Portlandzementstein nimmt daher mit steigendem Hydrationsgrad der Ca(OH)<sub>2</sub>-Anteil zu. Bei der puzzolanischen Reaktion wird Ca(OH)<sub>2</sub> verbraucht. Durch Bestimmen des Verbrauchs im Vergleich zum Portlandzement können daher Aussagen über den Verlauf der puzzolanischen Reaktion getroffen werden.

#### 3.2 Gewinnung und Analyse der Porenlösung

Mit einer maximalen Last von 3000 kN wurde die Porenlösung in verschiedenen Hydrationsstadien mit der in Bild 2 dargestellten Auspressvorrichtung aus dem erhärteten Zementstein gepresst. Das Verfahren ist in [7] ausführlich beschrieben. Um die aus der Lösung mitgerissenen Zementpartikel zu entfernen, wurden die Lösungen direkt nach dem Auspressen durch einen Teflon-Membranfilter (0,45 µm) filtriert und anschließend mit Argon überspült.

### 4 Ergebnisse

#### 4.1 Veränderung der Porenlösung durch Austausch des Klinkers

Die Löslichkeit der reaktiven Kieselsäure und damit das Gefährdungspotential durch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion steigt mit zunehmender Alkalikonzentration der Porenlösung. Wie die in Bild 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, verändert sich diese maßgeblich in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung. Das Bild vergleicht den zeitlichen Verlauf der Natrium- und Kaliumkonzentration von Porenlösungen des Referenzzements mit

chemisch gebunden Wasser was calculated from the weight difference between the masses at 105 °C and 850 °C.

In addition to the fraction of bound water, the amount of calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) can be used as a measure of the degree of hydration and the progress of the pozzolanic reaction. Hydration of the calcium silicates in the clinker is accompanied by elimination of (Ca(OH)<sub>2</sub>). In hardened Portland cement, therefore, the (Ca(OH)<sub>2</sub>) fraction goes up as the degree of hydration increases. In the pozzolanic reaction, (Ca(OH)<sub>2</sub>) is consumed. By determining the consumption in comparison

with the Portland cement, therefore, it is possible to draw conclusions on the extent of the pozzolanic reaction.

#### 3.2 Recovery and analysis of the pore solution

Under a maximum load of 3 000 kN, the pore solution was pressed from the hardened cement at various stages of hydration, using the extraction device illustrated in Figure 2. The technique is described in detail in [7]. In order to remove the entrained cement particles, the solutions were filtered through a Teflon membrane filter (0.45 µm) immediately after extraction and then flushed with argon.

### 4 Results

#### 4.1 Changes to the pore solution from replacing the clinker

The solubility of the reactive silica and thus the potential risk from an alkali-silica reaction goes up as the alkali concentration of the pore solution increases. As the results set out in Figure 3 show, this concentration changes substantially depending on the composition of the cement. The picture compares change over time in the sodium and potassium concentrations of pore solutions of the reference cement with clinker C1 (Portland cement P1) and of the cements in which 40 % by mass of the clinker was replaced by blastfurnace slag or hard coal flyash, or 15 % by mass by silica fume. Irrespective of the cement composition, the alkali concentration of the pore solution rises strongly during the first 7 days, a fact attributable to the dissolution of the alkali metal sulphates and the rapidly progressing initial reactions. Because of the composition of the starting materials (cf. Table 2), the potassium concentration of the pore solution is substantially higher than the sodium concentration.

The highest alkali concentration is possessed by the pore solution of the reference Portland cement P1. After 7 days, it reaches

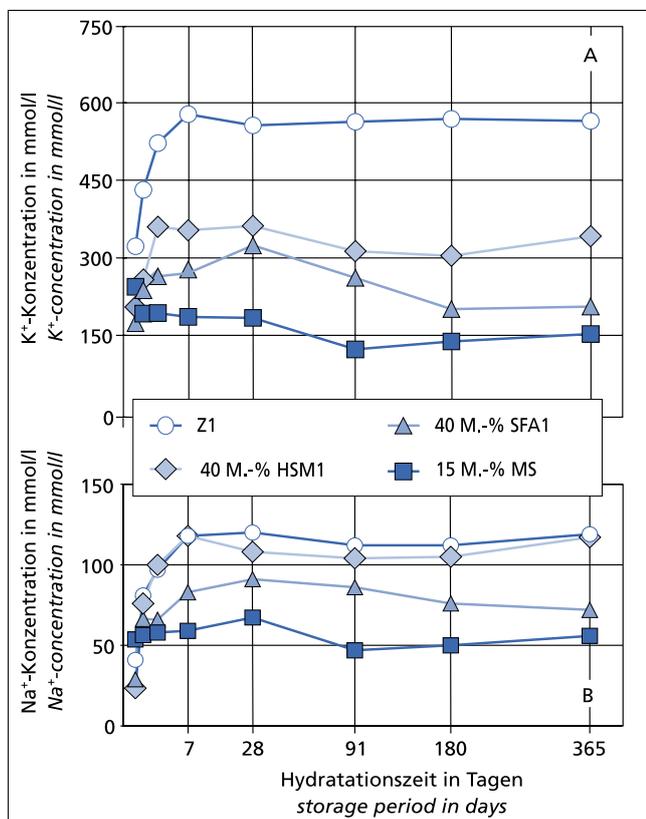
**Tafel 3: Zusammensetzung der verwendeten Zemente**  
**Table 3: Composition of the cements used**

Bestandteil component	Zement cement	
	mit K1	mit K2
Anteil des Bestandteils in M.-% part of component in wt.-%		
HSM1	20, 40, 80	40
HSM2	40	40
HSM3	40	40
SFA1	20, 40, 60	40
SFA2	40	-
MS	5, 10, 15	10

Klinker K1 (Portlandzement Z1) und der Zemente, bei denen 40 M.-% des Klinkers gegen Hüttensand oder Steinkohlenflugasche bzw. 15 M.-% gegen Silicastaub ausgetauscht wurden. Unabhängig von der Zementzusammensetzung steigt die Alkalikonzentration der Porenlösung während der ersten sieben Tage stark an, was auf das Lösen der Alkalisulfate und die schnell ablaufenden Anfangsreaktionen zurückzuführen ist. Aufgrund der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe (vgl. Tafel 2), ist die Kaliumkonzentration in der Porenlösung wesentlich höher als die Natriumkonzentration.

Die höchste Alkalikonzentration weist die Porenlösung des Referenz-Portlandzements Z1 auf. Nach 7 Tagen erreicht sie ein Konzentrationsniveau von etwa 600 mmol/l Kalium und 120 mmol/l Natrium, das bis zu einem Jahr nahezu unverändert bleibt. Durch den Austausch von Klinker gegen andere Bestandteile wird insbesondere die Kaliumkonzentration deutlich verringert. Bis zu einem Alter von 28 Tagen weisen der hüttensandhaltige und steinkohlenflugaschehaltige Zement eine in etwa gleich hohe Kaliumkonzentration auf. In höherem Alter sinkt die Konzentration des flugaschehaltigen Zements, während die des hüttensandhaltigen Zements in etwa auf demselben Niveau bleibt. Trotz des verhältnismäßig geringen Gehalts von nur 15 M.-% wird die Alkalikonzentration der Porenlösung am stärksten durch den Einsatz von Silicastaub reduziert.

Die zeitliche Entwicklung der Natriumkonzentration der Porenlösung entspricht der oben beschriebenen. Es fällt jedoch auf, dass die Natriumkonzentration des hüttensandhaltigen Zements in etwa genauso hoch ist wie die des Referenzzements. Hingegen ist bei den puzzolanhaltigen Zementen auch die Natriumkonzentration deutlich vermindert. Zurzeit liegen keine gesicherten Erkenntnisse über eine unterschiedliche Wirkung von Natrium oder Kalium auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion vor. Daher wird der Alkaligehalt im Folgenden zum  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent zusammengefasst betrachtet.



**Bild 3: Zeitliche Entwicklung der Alkalikonzentration der Porenlösung verschiedener Zemente; A: Kalium, B: Natrium**  
**Figure 3: Change with time of the alkali concentration of the pore solution in different cements; A: potassium, B: sodium**



**Bild 2: Auspressvorrichtung**  
**Figure 2: Device for expressing pore solutions**

a level of about 600 mmol/l potassium and 120 mmol/l sodium, which remains virtually unchanged for up to one year. By replacing clinker with other components, the potassium concentration in particular is markedly reduced. Up to an age of 28 days, the blastfurnace slag cement and the coal flyash cement have approximately the same concentration of potassium. As they age further, the concentration of the flyash cement falls while that of the blastfurnace slag cement remains at roughly the same level. Despite the relatively low amount of just 15 % by mass, the greatest reduction in alkali concentration in the pore solution is brought about by the use of silica fume.

The change in the sodium concentration of the pore solution over time mirrors the situation described above. It is, however, evident that the sodium concentration of the blastfurnace slag cement is approximately the same as that of the reference cement. With the pozzolanic cements, on the other hand, the sodium concentration as well is markedly reduced. At the present time, there have been no reliable findings concerning any difference in the effects of sodium and potassium on the alkali-silica reaction. In the text below, therefore, the alkali content is considered collectively in the form of the  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent.

#### 4.2 Consideration of the water content

Dissolution reactions and binding reactions cannot be followed directly from the solution concentration. The reason for this is illustrated in Figure 4. The concentration of a solution is generally defined as the amount of a dissolved substance in a given amount of solution. In the course of hydration, water is incorporated into the reaction products. This reduces the fraction of free water and, respectively, of the pore solution. Even with a constant amount of dissolved ions, consequently, the solution concentration goes up. On the other hand, a reduction in the dissolved alkali content may remain unnoticed if the amount of water is reduced at the same time. On this basis, therefore, it is not possible to compare the dissolved alkali fraction of different cements which differ in their degree of hydration and hence also in their free water content. This effect can, however, be eliminated arithmetically by relating the dissolved alkali content to the solids while taking into account the free water content. In the text, below therefore, only data related to the sum of the solids before the beginning of hydration, and converted, are discussed.

#### 4.3 Availability of the alkalis from Portland cement

In order to assess the effect of blastfurnace slag and of pozzolana on the available amount of alkali, it is necessary to know the contribution made by the clinker and by the Portland cement. Figure 5 shows the alkali fraction dissolved in the pore solution – expressed as  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent – of Portland cements with different

## 4.2 Berücksichtigung des Wassergehalts

Lösungs- und Bindungsreaktionen lassen sich anhand der Lösungskonzentration nicht unmittelbar verfolgen. Die Begründung hierfür verdeutlicht Bild 4. Die Konzentration einer Lösung ist generell definiert als die Menge eines gelösten Stoffes in einer gegebenen Lösungsmenge. Während der Hydratation wird Wasser in die Reaktionsprodukte eingebaut. Dadurch verringert sich der Anteil an freiem Wasser bzw. der Porenlösung. Auch bei gleichbleibendem Gehalt an gelösten Ionen steigt infolgedessen die Lösungskonzentration an. Andererseits kann eine Verringerung des gelösten Alkaligehalts bei gleichzeitig verringerter Wassermenge un bemerkt bleiben. Auf dieser Basis ist es daher nicht möglich, den gelösten Alkalianteil verschiedener Zemente zu vergleichen, die sich im Hydratationsgrad und damit auch im freien Wassergehalt unterscheiden. Dieser Effekt kann jedoch rechnerisch eliminiert werden, indem der gelöste Alkaligehalt unter Berücksichtigung des freien Wassergehalts auf den Feststoff bezogen wird. Im Folgenden werden daher nur die auf die Summe der Feststoffe vor Beginn der Hydratation bezogenen, umgerechneten Daten diskutiert.

## 4.3 Verfügbarkeit der Alkalien aus Portlandzement

Um den Einfluss des Hüttensands und der Puzzolane auf das Alkaliangebot zu beurteilen, muss bekannt sein, wie hoch der Beitrag des Klinkers bzw. des Portlandzements ist. In Bild 5 ist der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil – ausgedrückt als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent – von Portlandzementen mit unterschiedlichem Gesamtalkaligehalt nach einer Hydratationszeit von 28 Tagen dargestellt. Die durchgezogene Linie kennzeichnet das durch den Gesamtalkaligehalt des Zements vorgegebene Potential. Alle bestimmten Werte liegen jedoch näherungsweise auf einer Geraden bei etwa 75 % des Gesamtalkaligehalts des jeweiligen Zements. Auch in höherem Alter steigt der gelöste Alkalianteil nicht weiter an. Das bedeutet, dass auch bei Portlandzement bzw. Klinker nicht von einer hundertprozentigen Verfügbarkeit der Alkalien ausgegangen werden kann.

## 4.4 Einfluss des Hüttensands und der Puzzolane

### 4.4.1 Beurteilungsgrundlagen

In Bild 6 ist der in der Porenlösung gelöste Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Äqu.) der Zemente im Alter von 28 und 365 Tagen dargestellt. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers (K1). Übersteigt der gelöste Alkaligehalt diese Linie, muss die Differenz aus den anderen Bestandteilen stammen. Da jedoch auch im Portlandzement nicht alle Alkalien in die Porenlösung gelangen (Bild 5), existiert eine

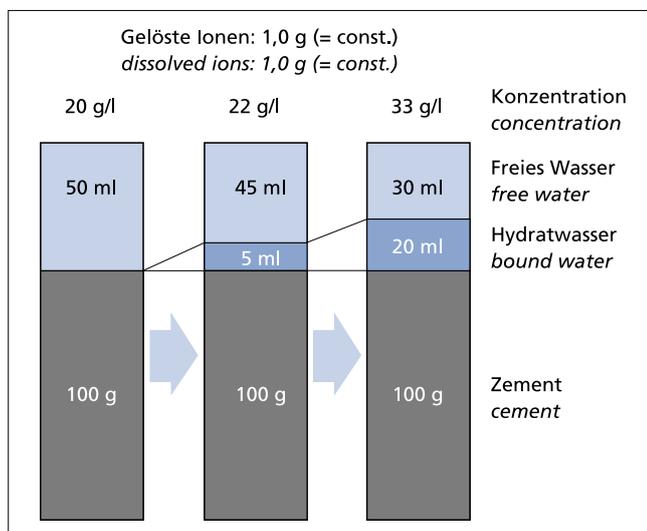


Bild 4: Beispiel für den Einfluss der Veränderung des freien Wassergehalts im Laufe der Hydratation auf die Konzentration  
Figure 4: Example of the influence of the change of free water content on the concentration during the course of hydration

total alkali contents following a hydration time of 28 days. The solid line characterizes the potential defined by the total alkali content of the cement. All of the values determined, however, are located approximately on a straight line at about 75 % of the total alkali content of the respective cement. Even at higher ages, there is no further increase in the dissolved alkali fraction. The significance of this is that, even in Portland cement and clinker, it is not possible to assume a one hundred per cent availability of the alkalis.

## 4.4 Effect of the slag and of the pozzolanas

### 4.4.1 Assessment criteria

Figure 6 shows the amount of alkali ( $\text{Na}_2\text{O}$  eq.) dissolved in the pore solution of cements aged 28 and 365 days. The solid line shows the total alkali content of the clinker (C1) present in the cement. Where the dissolved alkali content climbs above this line, the difference must be due to the other components. However, since even in Portland cement not all of the alkalis enter the pore solution (Figure 5), a grey area exists between the total alkali content of the clinker and its soluble fraction (dashed line); within this area, it is unclear whether any effect is exerted by the slag or pozzolana. Not until the dissolved fraction of the cement lies below this grey area is it possible to state with certainty that there is binding of the alkalis in the reaction products.

Figure 6 shows that the dissolved alkali fraction in principle decreases as the amount of slag or pozzolana goes up. Additionally, the components influence the alkali content of the pore solution in different ways. Whereas the dissolved alkali fraction of the cements containing hard coal flyash goes down markedly between 28 and 365 days, an age-dependent change in the cements containing blastfurnace slag and silica fume cannot be directly ascertained. It emerges very clearly from the figure, however, that the silica fume has a strong alkali-binding effect. In order to assess the effectiveness of individual components in preventing an alkali-silica reaction, it is the long-term alkali binding that is primarily of interest. The text below, therefore, will concentrate on the influence of the different components at an advanced stage of hydration.

### 4.4.2 Blastfurnace slag

In Figure 6 it can be seen that the dissolved alkali content in the blastfurnace slag cements corresponds approximately to the alkali content of the clinker that is present, after both 28 and 365 days. This means that no more than the amount of alkalis originating from the blastfurnace slag is bound into the hydration products. In the light of this, the effect of blastfurnace slags with different initial alkali contents was compared.

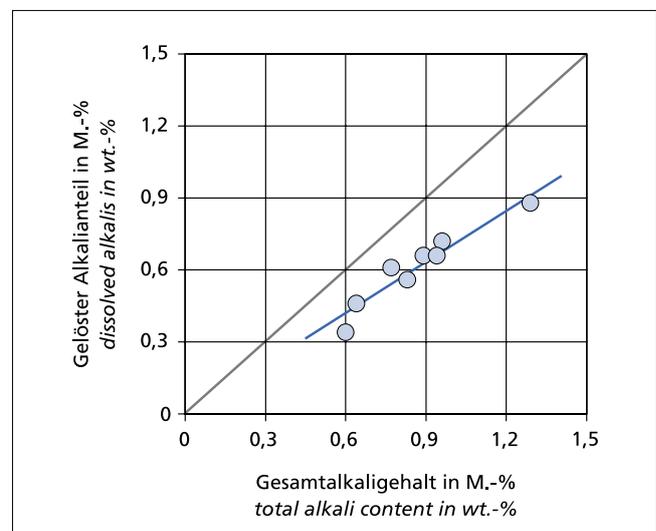


Bild 5: Nach 28 Tagen in der Porenlösung gelöster Alkaligehalt von Portlandzementen mit unterschiedlich hohem Gesamtalkaligehalt ( $w/z = 0,50$ )  
Figure 5: Dissolved alkali content in the pore solution of Portland cements with differing total alkali contents ( $w/c = 0.50$ ) after 28 days

Grauzone zwischen dem Gesamtalkaligehalt des Klinkers und dessen löslichem Anteil (gestrichelte Linie), innerhalb der ein Einfluss des Hüttensands bzw. Puzzolans unklar ist. Erst wenn der gelöste Anteil des Zementes unterhalb dieser Grauzone liegt, kann zweifelsfrei auf eine Bindung der Alkalien in den Reaktionsprodukten geschlossen werden.

Bild 6 zeigt, dass der gelöste Alkalianteil grundsätzlich mit zunehmendem Hüttensand- oder Puzzolangehalt abnimmt. Darüber hinaus beeinflussen die Bestandteile den Alkaligehalt der Porenlösung auf verschiedene Art. Während der gelöste Alkalianteil der steinkohlenflugaschehaltigen Zemente zwischen 28 und 365 Tagen deutlich abnimmt, ist bei den hüttensand- und silicastaubhaltigen Zementen eine altersabhängige Veränderung nicht direkt zu erkennen. Ganz eindeutig geht aus dem Bild jedoch die starke alkalibindende Wirkung des Silicastaubs hervor. Um die Wirksamkeit der einzelnen Bestandteile hinsichtlich der Vermeidung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion zu beurteilen, ist vor allem die langfristige Alkalibindung von Interesse. Im Folgenden wird daher näher auf den Einfluss der verschiedenen Bestandteile in höherem Hydratationsalter eingegangen.

#### 4.4.2 Hüttensand

In Bild 6 ist zu erkennen, dass der gelöste Alkaligehalt in den hüttensandhaltigen Zementen sowohl nach 28 als auch nach 365 Tagen in etwa dem Alkaligehalt des enthaltenen Klinkers entspricht. Das bedeutet, dass in die Hydratationsprodukte nicht mehr als die aus dem Hüttensand stammende Menge an Alkalien gebunden wird. Vor diesem Hintergrund wurde die Wirkung von Hüttensanden mit unterschiedlichem Ausgangsalkaligehalt verglichen.

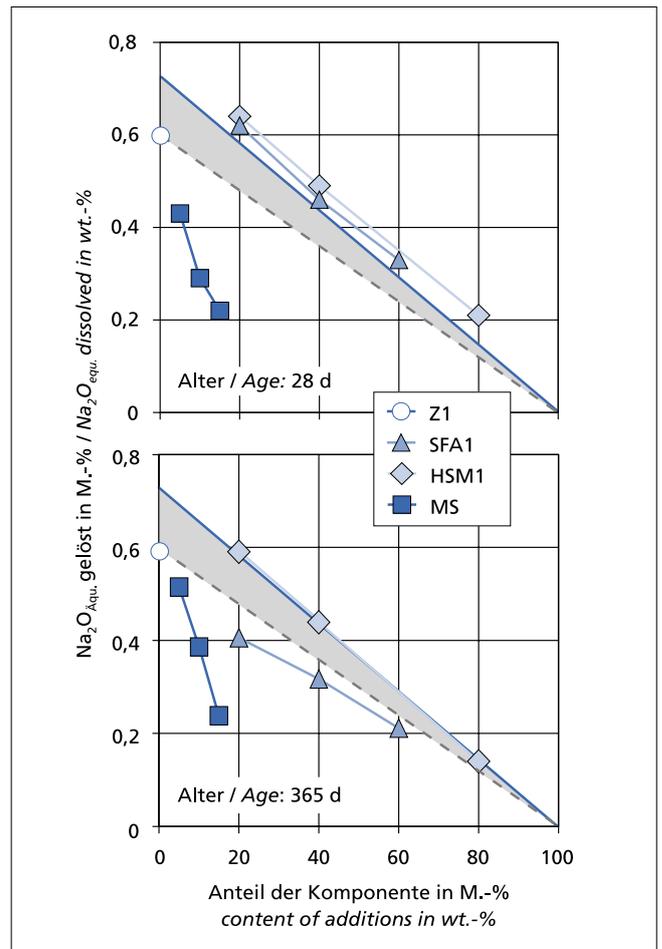
In Bild 7 ist der gelöste Alkaligehalt hüttensandhaltiger Zemente, bei denen jeweils 40 M.-% des Klinkers (K1) gegen Hüttensand ausgetauscht wurde, dargestellt. Der Balken kennzeichnet den Bereich zwischen dem Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers und dessen löslichem Alkaligehalt. Bei allen Zementen übersteigt der gelöste Alkalianteil den potentiell aus dem Klinker stammenden Alkaligehalt bis zu einem Alter von 28 Tagen und sinkt danach ab. Dabei ist jedoch der gelöste Alkalianteil von Anfang an wesentlich geringer als der des reinen Portlandzementes.

Wie aus dem Bild hervorgeht, ist ein unterschiedlicher Einfluss der Hüttensande festzustellen, der mit ihrem Alkaligehalt korreliert. Eindeutig wird belegt, dass der alkalireichste Hüttensand HSM3 Alkalien zur Porenlösung beisteuert, denn in jedem Alter wird der Alkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers überschritten. Der gelöste Alkalianteil der anderen hüttensandhaltigen Zemente (HSM1, HSM2) liegt in der „Grauzone“ zwischen dem Gesamtalkaligehalt des Klinkers und dessen löslichem Alkalianteil. In diesen Fällen ist keine Entscheidung möglich, ob die Alkalien ausschließlich aus dem Klinker oder zumindest teilweise aus dem Hüttensand stammen. Es fällt jedoch auf, dass bei allen Zementen der gelöste Alkalianteil zwischen 180 und 365 Tagen wieder ansteigt und z.T. den Alkaligehalt des Klinkers überschreitet. Ob dabei bereits gebundene Alkalien wieder freigesetzt werden oder weitere Alkalien aus dem Hüttensand gelöst werden, kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden. Inwieweit sich diese Tendenzen in Kombination mit einem anderen Klinker mit erhöhtem Alkaligehalt bestätigen ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse deuten jedoch an, dass bei einem erhöhten Alkaliangebot aus dem Klinker mehr Alkalien in die Reaktionsprodukte eingebunden werden (Abschnitt 4.4.5).

#### 4.4.3 Steinkohlenflugasche

Aus Bild 6 geht hervor, dass Steinkohlenflugasche nach 28 Tagen einen mit Hüttensand vergleichbaren Effekt ausübt. Nach 365 Tagen ist der Alkaligehalt der Porenlösung jedoch unter die Grauzone bzw. den löslichen Alkalianteil des Klinkers gesunken. Hieraus kann auf eine aktive Bindung der Alkalien in den Reaktionsprodukten mit zunehmender Hydratationsdauer geschlossen werden.

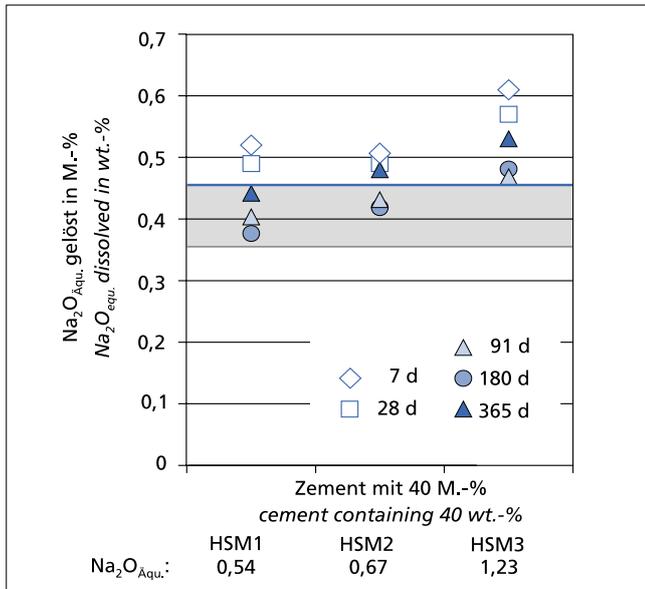
Bild 8 verdeutlicht die Zeitabhängigkeit der Einbindung. Der gelöste Alkalianteil sinkt zwischen 28 und 180 Tagen sukzessive. Zwischen 180 und 365 Tagen ist mit Ausnahme des Zementes



**Bild 6: Einfluss der Zementbestandteile auf den gelösten Alkaligehalt**  
**Figure 6: Influence of the cement constituents on the dissolved alkali content**

Figure 7 shows the dissolved alkali content of blastfurnace slag cements in each of which 40 % by mass of the clinker (C1) was replaced by blastfurnace slag. The bar shows the region between the total alkali content of the clinker present in the cement and its soluble alkali content. For all of the cements, the dissolved alkali fraction exceeds the alkali content potentially deriving from the clinker, up to an age of 28 days, and falls thereafter. However, the dissolved alkali fraction is much lower from the start than that of the pure Portland cement.

As is evident from the figure, the effect of the blastfurnace slags is different and is correlated with their alkali content. It is unambiguously demonstrated that the slag with the highest alkali content, GGBS3, contributes alkalis to the pore solution, since the alkali content of the clinker present in the cement is exceeded at every age. The dissolved alkali fraction of the other cements containing blastfurnace slags (GGBS1, GGBS2) is situated in the "grey area" between the total alkali content of the clinker and its soluble alkali fraction. In these cases it is impossible to decide whether the alkalis originate exclusively from the clinker or at least partly from the slag. It should, however, be noted that for all of the cements the dissolved alkali fraction rises again between 180 and 365 days and in some cases exceeds the alkali content of the clinker. The present studies do not reveal whether alkalis already bound are being released again here or whether further alkalis from the slag are being dissolved. The extent to which these trends are confirmed in combination with a different clinker, of increased alkali content, is the subject of studies which are presently underway. The results to date, however, indicate that, with an increased supply of available alkali from the clinker, more alkalis are incorporated into the reaction products (section 4.4.5).



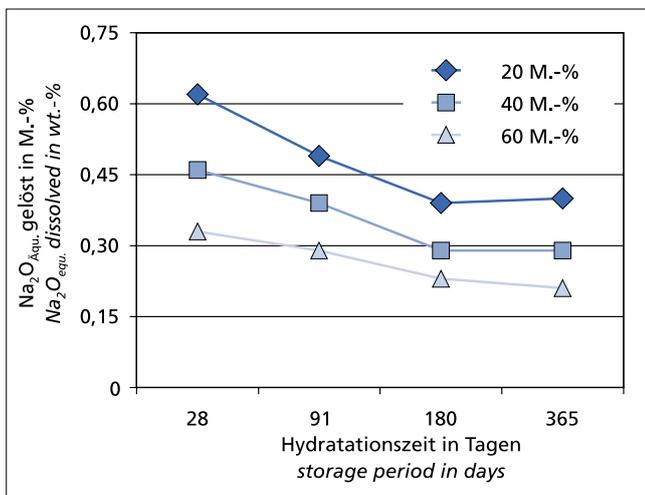
**Bild 7:** Einfluss verschiedener Hüttensande auf den gelösten Alkalianteil in Kombination mit Klinker K1; grau unterlegt: Bandbreite zwischen Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers und löslichem Alkalianteil des Klinkers

**Figure 7:** Influence of different blastfurnace slags combined with clinker K1 on the dissolved alkali content; the band width between total alkali content of the clinker contained in the cement and the quantity of soluble alkalis in the clinker is marked in grey

mit 60 M.-% Steinkohlenflugasche keine weitere Abnahme festzustellen. Wie sich anhand des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauchs nachweisen lässt, fällt die Haupteinbindungsphase mit der Zeit des maximalen Umsatzes durch die puzzolanische Reaktion zusammen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Alkalien vermehrt in die Reaktionsprodukte der puzzolanischen Reaktion eingebaut werden. Denselben zeitlichen Verlauf zeigte auch die Steinkohlenflugasche mit höherem Gesamtalkaligehalt (SFA2). Aus diesen Untersuchungen ging außerdem hervor, dass der Gesamtalkaligehalt der Flugasche den gelösten Alkalianteil nicht beeinflusst.

#### 4.4.4 Silicastaub

Der gelöste Alkalianteil der silicastaubhaltigen Zemente liegt in Bild 6 schon nach 28 Tagen deutlich unter der gestrichelten Linie.



**Bild 8:** Einfluss von Dosierung und Hydratationsdauer von Steinkohlenflugasche (SFA1) auf den gelösten Alkalianteil in Kombination mit Klinker K1

**Figure 8:** Influence of the quantity of addition and the hydration time of fly ash (SFA1) combined with clinker K1 on the quantity of dissolved alkali

#### 4.4.3 Hard coal flyash

Figure 6 reveals that the effect exerted by hard coal flyash after 28 days is comparable with that of blastfurnace slag. After 365 days, however, the alkali content of the pore solution has fallen below the grey area and below the soluble alkali fraction of the clinker. This suggests active binding of the alkalis into the reaction products as the period of hydration goes up.

Figure 8 illustrates the incorporation of alkali over time. The dissolved alkali fraction falls successively between 28 and 180 days. Between 180 and 365 days, no further decrease is found except for the cement containing 60 % by mass of coal flyash. As can be demonstrated from the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , the principal phase of incorporation coincides with the time of maximum conversion by the pozzolanic reaction. From this it can be concluded that the alkalis are incorporated to an increased extent into the reaction products of the pozzolanic reaction. The same course over time was also shown by the coal flyash with a higher total alkali content (CFA2). These studies also revealed that the total alkali content of the flyash does not affect the dissolved alkali fraction.

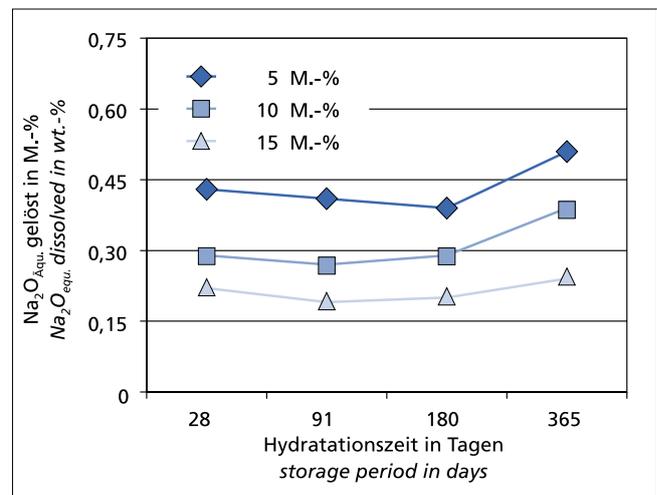
#### 4.4.4 Silica fume

In Figure 6, after just 28 days, the dissolved alkali fraction of the silica fume cements is situated well below the dashed line. This shows that the silica fume binds alkalis even at early stages of hydration. At a greater age of hydration, however, there is an at least partial reversal of this trend, as shown in Figure 9 by the plots for dissolved alkali contents of silica fume cements at ages from 28 to 365 days. For all of the cements, an increase in the dissolved alkali content is found. The increase between 180 and 365 days is particularly marked. The increase in the dissolved alkali fraction at a higher age also occurred in combination with the higher-alkali clinker (C2).

Consequently, the amount of available alkali is still in the range below the soluble alkali fraction of the clinker in Figure 6. Evidently, however, the alkalis there are not bonded permanently but instead are successively re-released and are therefore available again, at least in part, for an ASR. At present, unfortunately, there are still no adequate results available from older cement which would allow us to assess the subsequent trend.

#### 4.4.5 Effect in combination with different clinkers

The clinker C1 used for the investigations presented to date had a relatively low alkali content (Table 2). In order to assess the extent to which the effectiveness of blastfurnace slag and pozzolanas depends on the amount of alkali available from the clinker, they were additionally combined with the higher-alkali clinker C2. For all



**Bild 9:** Einfluss von Dosierung und Hydratationsdauer von Silicastaub (MS) auf den gelösten Alkalianteil in Kombination mit Klinker K1

**Figure 9:** Influence of the quantity of addition and the hydration time of silica fume (MS) combined with clinker K1 on the quantity of dissolved alkalis

Dies zeigt, dass durch den Silicastaub bereits in frühen Hydrationsstadien Alkalien gebunden werden. In höherem Hydrationsalter kehrt sich dieser Trend jedoch zumindest teilweise um, wie die in Bild 9 aufgetragenen gelösten Alkaligehalte silicastaubhaltiger Zemente im Alter von 28 bis 365 Tagen zeigen. Bei allen Zementen ist ein Anstieg des gelösten Alkaligehalts festzustellen. Besonders stark ist die Zunahme zwischen 180 und 365 Tagen. Die Zunahme des gelösten Alkalianteils in höherem Alter trat auch in Kombination mit dem alkalireicheren Klinker (K2) auf.

Damit liegt das Alkaliangebot immer noch im Bereich unterhalb des löslichen Alkalianteils des Klinkers in Bild 6. Offensichtlich sind die Alkalien dort jedoch nicht dauerhaft gebunden, sondern werden sukzessive wieder freigesetzt und stehen damit zumindest teilweise wieder für eine AKR zur Verfügung. Leider stehen bisher noch keine ausreichenden Ergebnisse von älterem Zementstein zur Verfügung, um den weiteren Verlauf beurteilen zu können.

#### 4.4.5 Wirkung in Kombination mit verschiedenen Klinkern

Der für die bisher vorgestellten Untersuchungen verwendete Klinker K1 besaß einen relativ niedrigen Alkaligehalt (Tafel 2). Um zu beurteilen, wie die Wirksamkeit von Hüttensand und Puzzolanen vom Alkaliangebot durch den Klinker abhängt, wurden sie zusätzlich mit dem alkalireicheren Klinker K2 kombiniert. Für alle untersuchten Zementbestandteile ist in frühem Hydrationsstadium eine signifikante Erhöhung des gelösten Alkaligehalts, die in etwa dem erhöhten Alkaliangebot durch den Klinker entspricht, in den Porenlösungen festzustellen. In höheren Hydrationsaltern kommt die erhöhte Bindekapazität der verschiedenen Zementbestandteile stärker zum Tragen. Dabei zeigen sich jedoch systematische Unterschiede in der Wirksamkeit. Das zeigt Bild 10 exemplarisch für die Zemente, bei denen 40 M.-% des Klinkers gegen Hüttensand oder Steinkohlenflugasche bzw. 10 M.-% gegen Silicastaub ausgetauscht wurden, für eine Hydrationsdauer von einem Jahr. Zur Orientierung ist der Gesamt- und der lösliche Alkalianteil des jeweils im Zement enthaltenen Klinkers, also die „Grauzone“ aus Bild 6, als Balken eingezeichnet.

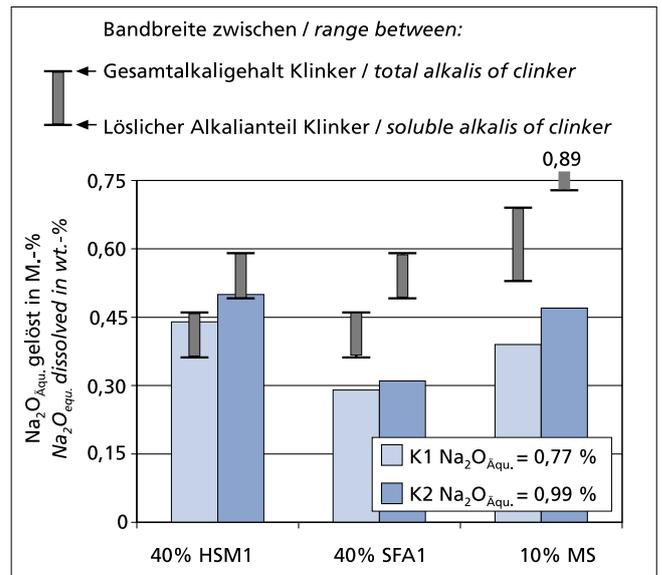
Dem Bild ist zu entnehmen, dass bei hüttensandhaltigen Zementen in Kombination mit dem alkalireichen Klinker (K2) der gelöste Alkalianteil ansteigt. Dabei entspricht die Zunahme nicht der Erhöhung des Alkalipotentials, sondern ist wesentlich geringer. Wie schon in Abschnitt 4.4.1 diskutiert, entspricht der gelöste Alkalianteil in Kombination mit Klinker 1 in etwa dem Gesamtalkaligehalt des Klinkers und liegt damit am oberen Rand der Grauzone. Hingegen stimmt er in Kombination mit dem alkalireichen Klinker 2 etwa mit dem unteren Rand der Grauzone überein. Obwohl offensichtlich weniger Alkalien in der Porenlösung gelöst sind, kann hieraus trotzdem nicht auf eine Bindung in den Reaktionsprodukten geschlossen werden. Die Untersuchungen der Kombination Klinker 2 mit den Hüttensanden HSM2 und HSM3 zeigen eine vergleichbare Tendenz.

Der gelöste Alkalianteil der beiden flugaschehaltigen Zemente unterscheidet sich kaum. Hier findet also in Kombination mit dem alkalireichen Klinker (K2) eine besonders starke Reduzierung statt. Sie beginnt bereits nach 90 Tagen. Der zeitliche Verlauf entspricht somit dem in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen. Das bestätigt, dass die Alkalibindung in engem Zusammenhang mit der puzzolanischen Reaktion stehen muss.

Auch bei Silicastaub steigt der gelöste Alkalianteil bei Verwendung des alkalireicheren Klinkers. Offensichtlich wird aber die alkalibindende Wirkung in diesem Fall mit zunehmendem Alkaliangebot besonders verstärkt. Auch bei dem mit K2 hergestellten Zement wird die in Abschnitt 4.4.4 dargestellte Zunahme des gelösten Alkalianteils mit zunehmendem Alter bestätigt. Das bedeutet, es handelt sich nicht um eine dauerhafte Bindung, sondern die Alkalien werden zumindest teilweise nur zeitlich begrenzt in die Reaktionsprodukte eingebaut.

## 5 Zusammenfassung

Als vorbeugende Maßnahme zur Vermeidung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion wird in der Literatur die Zugabe von puzzolanischen Betonzusatzstoffen beschrieben. Untersuchungen im Forschungsinstitut haben jedoch gezeigt, dass die Betonzusatzstoff-



**Bild 10:** Einfluss des Alkaligehalts des Klinkers auf den gelösten Alkalianteil verschiedener Zemente (Hydrationsdauer: 365 d)

**Figure 10:** Influence of the alkali content of the clinker on the quantity of dissolved alkalis from different cements (hydration time: 365 days)

the cement components investigated, a significant increase of the dissolved alkali content in the pore solutions corresponding approximately to the increased amount of alkali available from the clinker, was found at the early stage of hydration. In advanced ages of hydration, the increased binding capacity of the different cement components is manifested to a greater extent. There are, however, systematic differences in activity. This is shown by way of example in Figure 10 for the cements in which 40 % by mass of the clinker was replaced by slag or flyash, or 10 % by mass by silica fume, for a hydration period of one year. For reference, the total and dissolved alkali fraction of the clinker present in each cement, in other words the “grey area” from Figure 6, has been drawn in as a bar.

The figure shows that, in combination with the high-alkali clinker (C2), the dissolved alkali fraction in blastfurnace slag cements increases. The increase does not correspond to the increase in the alkali potential, but is much smaller. As already discussed in section 4.4.1, the dissolved alkali fraction in combination with clinker 1 corresponds approximately to the total alkali content of the clinker and is therefore at the top edge of the grey area. In combination with the high-alkali clinker 2, on the other hand, it corresponds approximately to the lower edge of the grey area. Although apparently there is less alkali dissolved in the pore solution, it is nevertheless not permissible to conclude that it has been bound into the reaction products. The studies of the combination of clinker 2 with the slags GGBS2 and GGBS3 show a comparable trend.

There is virtually no difference in the dissolved alkali fraction between the two cements containing flyash. Here, in other words, a particularly sharp reduction takes place in combination with the high-alkali clinker (C2). This reduction begins after just 90 days. Its course over time therefore corresponds to that described in section 4.4.3, confirming that the binding of alkali must be in a close relationship with the pozzolanic reaction.

With silica fume as well, the dissolved alkali fraction rises when the higher-alkali clinker is used. In this case, however, the alkali-binding effect is apparently intensified particularly as the amount of available alkali goes up. With the cement produced using C2 as well, the increase in dissolved alkali fraction with increasing age, shown in section 4.4.4, is confirmed. This means that the binding is not permanent and that, instead, at least some of the alkali is incorporated into the reaction products only for a limited time.

fe die Dehnung zwar zeitlich verzögern, sie aber nicht reduzieren [10]. Hingegen ist die positive Wirkung des Hüttensands bei der Vermeidung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion belegt.

Das Reaktionspotential für eine schädigende AKR wird wesentlich durch die Zusammensetzung der Porenlösung, in ihrer Funktion als Reaktionspartner der reaktiven Kieselsäure und Feuchtelieferant, beeinflusst. Ihre Alkalikonzentration wird in erster Linie durch die Zementzusammensetzung und die sich wechselseitig beeinflussenden Lösungs- und Bindungsreaktionen bestimmt. Generell führt der Austausch von Klinker gegen Hüttensand oder Puzzolane zu einer Verminderung des gelösten Alkalianteils. Diese Zementhauptbestandteile beeinflussen den Alkalihaushalt jedoch auf unterschiedliche Art. Um weitere Zemente mit NA-Eigenschaften zu entwickeln, ist es notwendig, die Reaktionsmechanismen, die zu einer Alkalibindung bzw. -freisetzung führen, zu erfassen.

Ziel der vorgestellten Untersuchungen war es, den Einfluss von Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Silicastaub auf den Alkalihaushalt zu ermitteln. Die Grundlage hierfür bildete die Analyse von Porenlösungen, die in unterschiedlichen Hydratationsstadien aus Zementsteinproben ausgepresst wurden. Der gelöste Alkalianteil der Zemente wurde unter Berücksichtigung des freien Wassergehalts des Zementsteins bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind wie folgt zusammen zu fassen:

- Als Basis für die Beurteilung wurde der lösliche Alkalianteil des Klinkers bzw. des Portlandzements herangezogen. Es hat sich gezeigt, dass bei Portlandzementen nur etwa 75 % der enthaltenen Alkalien – ausgedrückt als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent – gelöst werden. Es kann nicht differenziert werden, ob der restliche Anteil in noch unreaktierten Klinkerphasen gebunden vorliegt oder als bereits gelöste Alkalien in die Reaktionsprodukte eingebaut wurde.
- Der Anteil, den die Alkalien des Hüttensands oder der Puzzolane zu der Alkalikonzentration in der Porenlösung beitragen, kann nicht getrennt erfasst werden. Eindeutig kann nur dann von einer Bindung in den Reaktionsprodukten ausgegangen werden, wenn der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil den löslichen Anteil des Klinkers oder Portlandzements unterschreitet. Andererseits kann eindeutig von einem Beitrag des Hüttensands oder der Puzzolane am gelösten Alkalianteil des Zements ausgegangen werden, wenn dieser den aus dem Gesamtalkaliegewicht des Klinkers resultierenden Wert übersteigt.
- Der gelöste Alkalianteil der hüttensandhaltigen Zemente liegt nahe dem Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers. Er übersteigt somit bei allen untersuchten Zementen den löslichen Alkalianteil des Klinkers. Dabei existiert ein tendenzieller Zusammenhang mit dem Alkaligehalt des verwendeten Hüttensands. So übersteigt der gelöste Alkalianteil des Zements mit dem alkalireichsten Hüttensand (HSM 3) in jedem Alter den Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers. Hieraus geht eindeutig hervor, dass dieser Hüttensand Alkalien zur Porenlösung beisteuert. Der gelöste Alkalianteil der anderen betrachteten Zemente lag im Bereich zwischen dem Alkaligehalt des Klinkers und dessen löslichen Anteil. In diesen Fällen kann nicht entschieden werden, ob die Alkalien ausschließlich aus dem Klinker oder z.T. auch aus dem Hüttensand stammen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Hüttensande ebenfalls Alkalien freisetzen. Diese werden in zeitlich sich überlagernden Bindungsreaktionen wieder gebunden, so dass in der Gesamtbilanz der mögliche Beitrag dieser Hüttensande nicht erfasst werden kann.
- Bis zu einem Alter von 28 Tagen entspricht die Wirkung der Steinkohlenflugasche der des Hüttensands. In höherem Alter setzt eine sukzessive Verminderung des gelösten Alkaligehalts ein, die nach 180 Tagen ein relativ konstantes Niveau erreicht. Dieser Verlauf hat sich sowohl in Kombination mit dem alkalireichen Klinker (K2) als auch mit einer Flugasche mit höherem Gesamtalkaligehalt (SFA2) bestätigt. Die Alkalibindung setzt zeitgleich mit der puzzolanischen Reaktion ein. Daraus kann geschlossen werden, dass die Alkalien vorwiegend an die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte gebunden werden.

## 5 Summary

The addition of pozzolanic concrete additions is described in the literature as a preventive measure for avoiding an alkali-silica reaction. However, investigations at the Research Institute have shown that although the concrete additions do in fact delay the expansion they do not reduce it [10]. On the other hand, the beneficial effect of blastfurnace slag in avoiding an alkali-silica reaction has been confirmed.

The reaction potential for a damaging alkali-silica reaction is influenced to a great extent by the composition of the pore solution with its function as a reaction partner for the reactive silica and as a supplier of moisture. Its alkali concentration is determined primarily by the cement composition and by the dissolving and fixation reactions with their mutual interaction. In general, the replacement of clinker by blastfurnace slag or pozzolana leads to a reduction of the quantity of dissolved alkali. However, these main cement constituents influence the alkali regime in different ways. It is necessary to understand the reaction mechanisms which lead to fixation or release of alkalis in order to develop further cements with low-alkali characteristics.

The aim of the investigations described here was to determine the influence of blastfurnace slag, hard coal fly ash and silica fume on the alkali regime. The investigations were based on the analysis of the pore solutions expressed from samples of hardened cement paste at different stages of hydration. The quantities of dissolved alkalis from the cement were determined considering the free water content of the hardened cement paste. The most important results can be summarized as follows:

- The quantity of soluble alkalis from the clinker or the Portland cement was used as the basis for the assessment. It has been found that with Portland cements only about 75 % of the alkali content – expressed as  $\text{Na}_2\text{O}$ -equivalent – is dissolved. It is not possible to differentiate whether the remaining quantity is present combined in still unreacted clinker phases or whether it is incorporated in the reaction products as alkalis which have already been dissolved.
- The amount which the alkalis from the blastfurnace slag or pozzolana contribute to the alkali concentration in the pore solutions cannot be determined separately. Fixation in the reaction products can only be definitely assumed if the quantity of dissolved alkalis in the pore solution is less than the soluble quantity from the clinker or Portland cement. On the other hand, a contribution by the blastfurnace slag or pozzolana to the quantity of dissolved alkalis from the cement can definitely be assumed if this exceeds the value resulting from the total alkali input from the clinker.
- The quantity of dissolved alkalis from the cements containing blastfurnace slag lies close to the total alkali content of the clinker contained in the cement. For all the cements investigated it therefore exceeds the quantity of soluble alkalis from the clinker. There tends to be a relationship with the alkali content of the blastfurnace slag used. For example, the quantity of dissolved alkalis from the cement containing the blastfurnace slag which is richest in alkalis (HSM3) exceeded the total alkali content of the clinker contained in the cement at all ages. From this it is clear that this blastfurnace slag contributes alkalis to the pore solution. The quantity of dissolved alkalis from the other cements examined lay in the range between the alkali content of the clinker and its soluble fraction. In this case it is not possible to decide whether the alkalis come exclusively from the clinker or partially also from the blastfurnace slag. It can, however, be assumed that the blastfurnace slags also release alkalis. These are combined again in fixation reactions with overlapping timescales so that the possible contribution of these blastfurnace slags cannot be determined in the overall balance.
- Up to an age of 28 days the effect of fly ash corresponds to that of blastfurnace slag. At greater ages there is a successive reduction of the dissolved alkali content which reaches a relatively constant level after 180 days. This behaviour pattern has been confirmed both in combination with the alkali-rich clinker (K2) as well as with a fly ash with a fairly high total alkali

- Bezogen auf seinen Gehalt im Zement ist die Wirkung des Silicastaubs auf den Alkalihaushalt sehr viel stärker als die des Hüttensands oder der Flugasche. Die Alkalibindung setzt bereits im sehr frühen Hydrationsstadium von weniger als einem Tag ein. Über einen gewissen Zeitraum bleibt der gelöste Alkalianteil relativ stabil. In höherem Alter, d.h. zwischen 90 und 365 Tagen, ist jedoch ein Anstieg des gelösten Alkalianteils festzustellen. Daraus kann geschlossen werden, dass die alkalibindende Wirkung des Silicastaubs teilweise zeitlich begrenzt ist. Nach einer Einbindungsphase steht somit zumindest ein Teil der Alkalien erneut für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion zur Verfügung.
- Um den Einfluss eines erhöhten Alkaliangebots auf die Wirkungsmechanismen zu analysieren, wurden Hüttensand und Puzzolane mit einem alkalireicheren Klinker kombiniert. In allen untersuchten Zementen war die Zunahme des gelösten Alkalianteils geringer als die Erhöhung des Alkaliangebots. Dabei zeigten sich jedoch Unterschiede in der Bindungskapazität der einzelnen Bestandteile. Zwar wurden in den hüttensand- und silicastaubhaltigen Zementen mehr Alkalien gebunden, jedoch war der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil immer noch höher als der des alkaliarmen Zements. Hingegen war nach 365 Tagen im steinkohlenflugaschehaltigen Zement kein Unterschied zwischen dem alkalireichen und alkaliarmen System zu erkennen. Grundsätzlich wurden die anhand des alkaliärmeren Klinkers K1 erläuterten Wirkungsmechanismen bestätigt.

Für eine weitergehende Interpretation der Lösungs- und Bindungsmechanismen ist es notwendig, die Alkalien im Zementstein zu lokalisieren. Darüber hinaus wird in laufenden Untersuchungen näher auf die Stabilität der Alkalibindung eingegangen.

content (SFA2). The alkali fixation starts at the same time as the pozzolanic reaction. From this it can be concluded that the alkalis are predominantly fixed in the resulting reaction products.

- Relative to its content in the cement the action of silica fume on the alkali regime is very much stronger than that of blast-furnace slag or fly ash. The alkali fixation starts at a very early stage of the hydration of less than 1 day. Over a certain time period the quantity of dissolved alkalis remains relatively stable. At greater ages, i.e. between 90 and 365 days, it is possible to detect a rise in the quantity of dissolved alkalis. From this it can be concluded that to some extent there is a time limit to the alkali-fixing action of the silica fume. This means that after a fixation phase at least part of the alkalis become available again for an alkali-silica reaction.
- Blastfurnace slag and pozzolana were combined with an alkali-rich clinker in order to analyze the influence of an increased quantity of available alkalis on the action mechanisms. In all the cements investigated the increase in the quantity of dissolved alkalis was less than the increase in the quantity of available alkali. However, differences were found in the fixing capacities of the individual constituents. More alkalis were in fact fixed in the cements containing blastfurnace slag and silica fume, but the quantity of alkalis dissolved in the pore solution was still higher than that with the low-alkali cement. On the other hand, after 365 days no difference between the alkali-rich and low-alkali systems could be detected with the cement containing fly ash. In principle the action mechanism explained with the aid of the low-alkali clinker K1 was confirmed.

For a more extensive interpretation of the dissolving and fixing mechanisms it is necessary to locate the position of the alkalis in the hardened cement paste. The stability of the alkali fixation is also being examined in current investigations.

## Literatur / Literature

- [1] Bhatti, M. S. Y., Greening, N. R.: Interaction of Alkalies with Hydrating and Hydrated Calcium Silicates. Proc. of the 4th Int. Conf. On the Effects of Alkalies in Cement and Concrete, 5.-7. Juni 1978, Purdue University, 87-112
- [2] Barlow, D. F., Jackson, P. J.: The Release of Alkalies from Pulverised Fuel-Ashes and Ground Granulated Blastfurnace Slags in the Presence of Portland Cements. Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 2, 235-248
- [3] Diamond, S.: ASR – Another Look at Mechanism. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, 17.-20. Juli 1989 Kyoto, 83-94
- [4] Glasser, F. P., Marr, J.: The Effect of Mineral Additives on the Composition of cement Pore Fluids. British Ceramic Proceedings 35 (1984), 419-429
- [5] Idorn, G. M.: Durability of Concrete Structures in Denmark. 208 pp. Teknisk Forlag, Copenhagen 1967
- [6] Locher, F. W., Sprung, S.: Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion. In: Beton 8 (1973), 349-353
- [7] Longuet, P., Burglen, L., Zelwer, A.: La Phase Liquide du Ciment Hydraté. Revue des Matériaux de Construction 676 (1973), 35-41
- [8] Nixon, P., Page, C.: Pore Solution Chemistry and Alkali Aggregate Reaction. Proc. Katherine and Bryant Mather Int. Conference „Concrete Durability“, Atlanta (1987), ACI SP-100, Vol. 2, 239-248
- [9] Rayment, P. L.: The effect of Pulverised Fuel Ash on the C/S Molar Ratio and Alkali Content of Calcium Silicate Hydrates in Cement. Cement and Concrete Research 12 (1982), 133-140
- [10] Siebel, E., Sylla, H.-M., Bokern, J.: Einfluss von puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf die Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion, Tagungsbericht 14. Internationale Baustofftagung – Ibausil, 20.-23. September 2000, Weimar, Bd. 1, 959-967
- [11] Struble, L., Diamond, S.: Swelling Properties of Synthetic Alkali Silica Gels. J. of the American Ceramic Society 64 (1981), Nr. 11, 652-655
- [12] Sprung, S., Sylla, H.-M.: Ablauf der Alkali/Kieselsäure-Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlaggesteinen. Zement-Kalk-Gips 51 (1998), Nr. 6, 334-345
- [13] Taylor, H. F. W., Mohan, K., Moir, G. K.: Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes – II: Fly Ash and Slag Cement Pastes. J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985), Nr. 12, 685-690
- [14] Thomas, M. D. A., Nixon, P. J., Pettifer, K.: The Effect of Pulverised-Fuel Ash with a High Total Alkali Content on Alkali-Silica Reaction in Concrete Containing Natural UK Aggregate. Durability of Concrete – 2nd Int. Conf., Montreal, Canada 1991 Vol 2, ACI SP-126-52, 919-940
- [15] Uchikawa, H., Uchida, S., Ogawa, K.: Influence of Character of Blending Component on the Diffusion of Na and Cl ions in Hardened Blended Cement Paste. J. Res. Onoda Cem. Co (1987), 39, Nr. 116, 7-18
- [16] Zementaschenbuch, Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.), Düsseldorf. – Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2000
- [17] Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie): Teil 1: Allgemeines; Teil 2: Betonzuschlag mit Opalsandstein und Flint; Teil 3: Betonzuschlag aus präkambrischer Grauwacke oder anderen alkaliempfindlichen Gesteinen/Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.). – Berlin: Beuth, 1997. (DAfStb-Richtlinie)

