

Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion ^{*)}

Von F. W. Locher und S. Sprung, Düsseldorf

Übersicht

Alkaliempfindliche kieselensäurehaltige Zuschlagbestandteile reagieren in Gegenwart von Feuchtigkeit mit Alkalihydroxid unter Bildung von Alkalisilicatlösungen. Diese Alkalireaktion kann im Beton unter bestimmten Bedingungen zum Alkalitreiben führen. Voraussetzung dafür ist ein Alkaligehalt im Beton von mindestens 3 kg Na₂O-Äquivalent je m³. Die Alkalien stammen im allgemeinen überwiegend aus dem Zement, können jedoch auch mit Zusatzstoffen und Zusatzmitteln eingebracht werden oder nachträglich z. B. mit Meerwasser oder Tausalzlösungen in den Beton eindringen. Alkaliempfindlicher Zuschlag ruft kein Alkalitreiben hervor, wenn er in Verbindung mit Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) verwendet wird, sofern der Zementgehalt 500 kg/m³ nicht überschreitet und keine Alkalien auf andere Weise in den Beton gelangen.

Aus Versuchen und der praktischen Erfahrung geht hervor, daß die Alkaliempfindlichkeit einiger Betonzuschläge aus Schleswig-Holstein nahezu ausschließlich auf ihrem Gehalt an Opalsandstein beruht. Flint mit einer Rohdichte über rd. 2,50 g/cm³ führt zwar bei Laborversuchen in Verbindung mit extrem hohen Gehalten von alkalireichem Zement zu schwächerem Alkalitreiben, unter praxisnäheren Bedingungen ruft er jedoch keine Dehnungen hervor.

1. Ablauf der Alkali-Kieselensäure-Reaktion

Kieselensäure mit der chemischen Formel SiO₂ löst sich in starken Hydroxidlösungen auf. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs hängt von dem kristallinen Zustand der Kieselensäure und der Art der Hydroxidlösungen ab. Grobkristalliner Quarz wird nur sehr schwach angegriffen. Im Beton bleibt dieser Vorgang daher auf die Oberfläche des Quarzkorns beschränkt, die auf diese Weise angeätzt und aufgeraut wird, wodurch sich ein guter Verbund mit dem Zementstein ergibt.

Andere Kieselensäurearten, z. B. der kristalline Cristobalit oder amorphe Kieselensäure, die beide im Opal vorkommen, oder kieselensäurehaltige Gläser reagieren mit Hydroxidlösungen wesentlich schneller. Dabei bildet sich mit Calciumhydroxid festes, schwer-

^{*)} Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der Vortragsveranstaltung des Forschungsinstituts der Zementindustrie über „Vorbeugende Maßnahmen gegen Alkalireaktion“ am 20. 2. 1973 in Hamburg.

lösliches Calciumsilicathydrat, d. h. eine Verbindung, die den Hydratationsprodukten des Zements sehr ähnlich ist und zur Festigkeitsbildung beiträgt. Bei der Reaktion mit Alkalihydroxid entsteht jedoch keine feste Verbindung, sondern eine zunächst klare, häufig hochkonzentrierte und dann dickflüssige Alkalisilicatlösung, die sich an der Oberfläche des Betons mit der Luftkohlen-säure unter Bildung von Alkalicarbonat und Kieselsäuregel umsetzt. Das Kieselsäuregel besteht aus außerordentlich feinkörnigen Partikeln von amorpher Kieselsäure, die nach dem Verdunsten des Wassers einen lockeren, leicht zu entfernenden weißen Belag bilden. Das Alkalicarbonat ist wasserlöslich und kann daher vom Niederschlagswasser herausgelöst werden [1].

Im Beton ist mit dieser Reaktion stets zu rechnen, wenn alkaliempfindliche Zuschläge in Verbindung mit alkalihaltigem Zement verwendet werden und der Beton feucht gelagert wird. Zu einem schädlichen Alkalitreiben kann die Alkalireaktion jedoch nur dann führen, wenn die alkaliempfindlichen Bestandteile in bestimmten, von der Korngröße sowie vom Zement- und Alkaligehalt des Betons abhängigen Mengen vorliegen und wenn außerdem der Alkaligehalt des Betons einen bestimmten Mindestwert überschreitet. Das Alkalitreiben bleibt häufig auf den engen Bereich um die alkaliempfindlichen und durch die Reaktion aufgeweichten Zuschlagkörner beschränkt. Liegen diese Zuschlagkörner in der Nähe der Betonoberfläche, so können sich trichterförmige Aus-sprengungen bilden. Im Extremfall führt das Alkalitreiben zur Bildung von Rissen, an deren Flanken sich gelegentlich das bei der Reaktion entstandene Kieselsäuregel nachweisen läßt.

Die Vorgänge, die das Alkalitreiben bewirken, sind noch nicht vollständig geklärt. Im Schrifttum werden folgende Ursachen genannt:

Nach W. C. Hansen [2] wird das Alkalitreiben durch hydrostatischen Druck hervorgerufen, der durch osmotische Vorgänge entsteht. Danach bildet sich zunächst als Produkt der Alkalireaktion eine konzentrierte Alkalisilicatlösung, die bestrebt ist, sich zu verdünnen und daher Wasser aus der Umgebung ansaugt. Unter der Voraussetzung, daß nur die Wassermoleküle den Zementstein durchdringen können, nicht aber die Natriumsilicatmoleküle oder die entsprechenden Natrium- und Silicationen, entsteht in der Umgebung des alkaliempfindlichen Zuschlagkorns ein osmotischer Druck, der schließlich zur Bildung von Rissen führt, aus denen dann die Alkalisilicatlösung austreten kann.

H. E. Vivian [3] ist der Meinung, daß das Alkalitreiben durch das Quellen des gelförmigen Alkalisilicats bei Zutritt von Wasser verursacht wird. Er nimmt demnach an, daß sich bei der Reaktion des alkaliempfindlichen Zuschlags mit Alkalihydroxid ein Gel, d. h. ein sehr feinkörniger Feststoff, bildet, dessen Partikel bestrebt sind, sich mit einer Wasserhülle zu umgeben. Da mit steigendem Feuchtigkeitsangebot die Dicke der Wasserhülle und infolgedessen auch der Platzbedarf zunimmt, übt das Gel auf seine Umgebung einen entsprechenden Quelldruck aus.

L. S. Brown [4] kam aufgrund mikroskopischer Untersuchungen an Betondünnschliffen zu der Schlußfolgerung, daß die alkaliemp-

findlichen Zuschlagkörner bei Einwirkung von Alkalihydroxidlösung quellen und dadurch das Alkalitreiben hervorrufen. Er verglich den Vorgang mit dem Kalk- oder dem Magnesiatreiben, die darauf zurückzuführen sind, daß Calcium- oder Magnesiumhydroxid ein größeres Volumen einnehmen als die entsprechenden Oxide, aus denen sie durch Reaktion mit Wasser hervorgegangen sind. Ursache des Alkalitreibens wäre demnach der erhöhte Raumbedarf des Alkalisilicathydrats, der das Volumen des ursprünglichen Zuschlagkorns wesentlich übersteigt. Eine ähnliche Auffassung vertraten auch R. G. Pike, D. Hubbard und H. Insley [5], die rechnerisch nachwiesen, daß das Volumen des Alkalisilicathydrats etwa viermal so groß ist wie das Volumen des Opals, aus dem es als Produkt der Reaktion mit einer Natriumhydroxidlösung entstanden ist.

Eingehendere Untersuchungen haben sich bisher nur mit den osmotischen Vorgängen als Ursache des Alkalitreibens befaßt [6, 7]. Dabei wurden in einer osmotischen Zelle mit einer Mörtelplatte als halbdurchlässige Membran osmotische Drücke bis zu etwa 40 kp/cm² gemessen [6]. Für höhere Drücke war die Apparatur nicht ausgelegt. Aus den Ergebnissen ließ sich jedoch ableiten, daß die bei der Alkali-reaktion entstehende Alkalisilicatlösung auch noch höhere osmotische Drücke hervorrufen kann. Auf diese Weise können demnach in der Umgebung der alkaliempfindlichen Zuschlagkörner hydrostatische Drücke und infolgedessen Spannungen entstehen, die der Zugfestigkeit des Betons etwa gleichkommen. Noch wesentlich höhere Drücke stellte R. G. Pike [8] fest, als er Mörtel aus Opal als Zuschlag und alkalireichem Zement in einem luftdicht verschlossenen Stahlzylinder lagerte, wobei der Druck anhand der mit Dehnungsmeßstreifen gemessenen Verformung des Stahlzylinders ermittelt wurde.

2. Alkaliempfindlichkeit silicatischer Zuschlagbestandteile

Die Kieselsäure kommt in der Natur in verschiedenen Formen oder Modifikationen vor, die sich in ihrem atomaren Aufbau und infolgedessen auch in ihrer Alkaliempfindlichkeit wesentlich unterscheiden. Am häufigsten ist die stabilste Modifikation, der Quarz, Hauptbestandteil des Rheinkieses, der sich als besonders guter Betonzuschlag erwiesen hat.

Feinfaserig ausgebildeter Quarz wird Chalcedon genannt. Er ist neben körnigem Quarz Hauptbestandteil des Achats, der seine mechanische Festigkeit dem sehr dichten Chalcedongeflecht verdankt. Da der Chalcedon den gleichen stabilen atomaren Aufbau besitzt wie der Quarz, wäre zu erwarten, daß er mit Alkalihydroxidlösungen praktisch nicht reagiert. In verschiedenen Untersuchungen [6, 9] hat sich jedoch gezeigt, daß er mäßig alkaliempfindlich ist, was im allgemeinen der Feinheit der Quarzkristalle zugeschrieben wird, möglicherweise aber auch auf Anwesenheit von Opal zurückzuführen ist, mit dem der Chalcedon häufig zusammen vorkommt.

In Form von Quarz liegt die Kieselsäure im allgemeinen auch im dichten Flint (Feuerstein) vor, wobei jedoch der Quarz meist mikrokristallin oder kryptokristallin ausgebildet ist. Die „mikrokristalline“ Ausbildung ist noch unter dem Mikroskop, die „krypto-

kristalline“ Ausbildung (krypto = verborgen) nur noch mit den besonderen Verfahren der Kristalluntersuchung zu erkennen, z. B. mit der Röntgenbeugungsanalyse.

Eine weitere kristalline Kieselsäuremodifikation ist der Cristobalit, dessen atomarer Aufbau von dem des Quarzes abweicht und der infolgedessen weniger stabil und gegenüber Alkalihydroxidlösungen wesentlich reaktionsfähiger ist. Zusammen mit der noch reaktionsfähigeren amorphen Kieselsäure ist er Hauptbestandteil des Opals, der sich als der alkaliempfindlichste Zuschlagbestandteil erwiesen hat [6, 9].

Etwa gleiche Alkaliempfindlichkeit besitzt auch die unter der Bezeichnung Kieselglas bekannte geschmolzene und dann glasig erstarrte Kieselsäure [9] sowie das für die Untersuchung der Alkalireaktion im Labor häufig verwendete Pyrex- und Duranglas [10]. Dabei handelt es sich um besonders kieselsäurereiche Bor-silicatgläser, die u. a. für den Bau chemischer Apparate verwendet werden. Als alkaliempfindlich gelten außerdem natürlich vorkommende vulkanische Gläser, z. B. Obsidian, und vulkanische Gesteine, die bei ihrer Bildung so schnell abkühlten, daß sie Glas enthalten, z. B. Rhyolith. Auch Bauglas üblicher Zusammensetzung kann mit Alkalihydroxidlösungen im Beton reagieren.

3. Einflüsse auf das Alkalitreiben

3.1 Untersuchungsverfahren

Nach der ASTM-Vorschrift C 227 [11] läßt sich die Alkaliempfindlichkeit von Zuschlägen anhand der Dehnung von Mörtelprismen mit den Abmessungen 2,5 x 2,5 x 28,5 cm prüfen, die in feuchtigkeitsgesättigter Luft bei 40 °C lagern. Die Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragbar, weil

der Zementgehalt des Prüfmörtels mit rd. 600 kg/m³ die in der Praxis für den Beton üblichen Werte deutlich übersteigt,

der Zuschlag nicht mit der ursprünglichen Korngröße verwendet, sondern für die Prüfung auf eine Korngröße von max. 4,8 mm gebrochen wird und

die für den Prüfmörtel vorgeschriebene Kornverteilung des Zuschlags wesentlich von derjenigen des Betons abweicht.

Für die Untersuchungen im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurde dieses Verfahren in einigen Punkten etwas abgewandelt. Die wesentlichen Merkmale des geänderten Prüfverfahrens gehen aus Tafel 1 hervor. Als Prüfkörper wurden Prismen mit den Abmessungen 2,5 x 2,5 x 28,5 cm, für einige Untersuchungen auch 4 x 4 x 16 cm-Prismen verwendet, die bei 40 °C in angenähert feuchtigkeitsgesättigter Luft lagerten. Von den Prismen der ASTM-Vorschrift unterscheiden sich diese Prüfkörper vor allem in der Kornzusammensetzung des Zuschlags mit einem im Verhältnis zum Querschnitt des Prismas außerordentlich groben Größtkorn von 15 mm. Auf diese Weise wurde die Empfindlichkeit des Prüfverfahrens wesentlich gesteigert, so daß auch schwache Treibvorgänge schon nach kurzer Zeit an deutlichen Dehnungen erkennbar wurden. Die Aufteilung in 6 verschiedene Korngruppen wurde gewählt, um insbesondere den Einfluß der Korngröße auf

Tafel 1 Zusammensetzung der Prüfkörper zur Untersuchung der Alkalireaktion

Kornzusammensetzung des Zuschlags						
Prüfsieb in mm	0.09	0.2	1	3	7	15
Durchgang in Gew.-%	10	20	40	60	80	100
Zusammensetzung des Betons						
Beton	A		B		C	
Zementgehalt in kg/m ³	606		389		337	
Wasserzementwert	0.45		0.55		0.70	

die Wirkung der alkaliempfindlichen Bestandteile prüfen zu können.

Zementgehalt und Wasserzementwert entsprachen bei Beton A den in der ASTM-Vorschrift C 227 angegebenen Werten. Um außerdem einen Überblick über den Einfluß des Zementgehalts zu erhalten, wurden einige Versuche mit den Betonen B und C mit verminderten, praxisnäheren Zementgehalten durchgeführt.

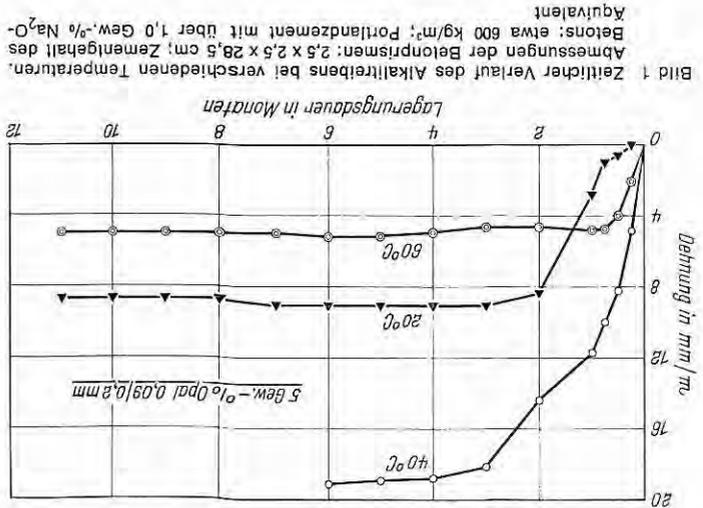
Für alle Untersuchungen wurde Zuschlag mit der in Tafel 1 angegebenen Kornzusammensetzung verwendet. Der Zuschlag bestand aus Quarzsand und -kies, wobei jedoch der Quarz jeweils nur in einer Korngruppe teilweise oder vollständig durch alkaliempfindliche Bestandteile ersetzt wurde, z. B. in der Korngruppe 1/3 mm in 3 Schritten nacheinander zu einem Viertel, zur Hälfte und vollständig. Da der Anteil der Korngruppe 1/3 mm 20 Gew.-% vom Gesamtzuschlag ausmachte, betrug der Gehalt an alkaliempfindlichen Bestandteilen, bezogen auf den gesamten Zuschlag, 5, 10 und 20 Gew.-%.

Die Prüfkörper lagerten zunächst bis zum Entformen im Alter von 24 h in feuchter Luft bei 20 °C. Unmittelbar nach dem Entformen wurde die Ausgangslänge zwischen den an den Stirnflächen der Prismen einbetonierten Stahlmeßzapfen mit einer Meßuhr auf 0,01 mm/m gemessen. Danach wurden die Prismen in dicht verschlossenen Metallkästen über Wasser bei (40 ± 1) °C gelagert.

Die Längenänderungen wurden bis zum Alter von 1 Monat wöchentlich, danach monatlich gemessen. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurden jeweils die Längenänderungen der als Bezugsproben ohne Opalzusatz hergestellten Prismen berücksichtigt.

3.2 Zeitliche Änderung der Dehnung, Einfluß der Temperatur

Um den Einfluß der Lagerungstemperatur auf die Dehnung zu untersuchen, wurden jeweils Prismen mit gleicher Zusammensetzung und mit Opal als alkaliempfindlichem Zuschlagbestandteil in den verschlossenen Metallkästen außer bei 40 °C auch noch bei (20 ± 1) °C und (60 ± 1) °C gelagert. Über die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche gibt Bild 1 Aufschluß. Darin ist die Dehnung der Prismen mit einem Zusatz von 5 Gew.-% Opal in der Korngruppe 0,09/0,2 mm in Abhängigkeit von der Dauer der



Lagerung bei 20, 40 und 60 °C dargestellt. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Dehnung verhältnismäßig schnell ansteigt und nach etwa 6 Monaten meistens ihren Endwert erreicht. Danach nimmt die Dehnung meistens geringfügig ab, was möglicherweise auf Schwinden zurückzuführen ist, hervorgerufen durch schwaches Austrocknen der Prismen in-sphäre in den Metallkästen. Die höchste Dehnung wurde bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C gemessen, wobei gleichzeitig die Dehnung besonders schnell anstieg. Sowohl die Lagerung bei 20 °C als auch die bei 60 °C führte zu geringeren Dehnungen. Die Lagerung bei 40 °C wird daher bevorzugt, weil sie die Prüfung sowohl verschärft als auch beschleunigt.

Solche Untersuchungen über den Ablauf des Alkalitreibens bei verschiedenen Temperaturen sind schon früher mehrfach ausgeführt worden. Dabei ergab sich jedoch kein einheitliches Bild. R. W. Carlson [12] sowie R. F. Blanks und H. S. Meissner [13] fanden z. B. in Übereinstimmung mit den in Bild 1 dargestellten Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung, daß bei Verwendung von Opal oder Stoffen mit ähnlicher Alkalimpfindlichkeit als Zuschlag der Endwert der Dehnung schon z. T. nach 6 bis 12 Monaten erreicht war. Demgegenüber war die Dehnung bei den Versuchen von H. E. Vivian [14] nach gleicher Lagerungsdauer insgesamt geringer und hatte auch nach einem Jahr noch nicht ihren Endwert erreicht. Dabei zeigte es sich außerdem, daß bei der niedrigeren Temperatur die Dehnung zwar langsamer zunahm, nach längerer Lagerungsdauer aber größer war als bei höherer Temperatur. Abweichend davon, aber in Übereinstimmung mit einer Diskussionbemerkung von R. W. Carlson [15], führte bei den hier vorliegenden Versuchen die Lagerung bei 40 °C zu den höchsten Dehnungen.

Als Ursache für diesen nicht einheitlichen Befund kommen in erster Linie Unterschiede in der Kornzusammensetzung des Zuschlags in Betracht, da die als Prüfkörper verwendeten Mörtelprismen in ihren Abmessungen und in der Zusammensetzung des Mörtels weitgehend übereinstimmen. Die Abmessungen der Prismen betragen im allgemeinen 2,5 x 2,5 x 28,5 cm, in einem Fall [12] 3,8 x 3,8 x 15,2 cm. Der Mörtel bestand stets aus 2 bis 2,25 Gewichtsteilen Zuschlag und 0,45 bis 0,50 Teilen Wasser je Gewichtsteil Zement. Wesentliche Unterschiede bestanden demnach nur in der Korngröße des Zuschlags, die bei den Untersuchungen von R. F. Blanks und H. S. Meissner [13] zwischen etwa 0,32 und 4,75 mm und bei den Versuchen von H. E. Vivian [14] zwischen 0,60 und 0,85 mm lag, während für die vorliegenden Untersuchungen ein wesentlich gröberer Zuschlag mit einem Größtkorn von 15 mm gewählt wurde.

Unterschiede im Ablauf der Alkalireaktion und der hierdurch hervorgerufenen Prüfkörperdehnung können aber auch durch verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten in den Lagerungsbehältern hervorgerufen werden.

3.3 Einfluß von Menge und Korngröße des alkaliempfindlichen Bestandteils

Schon bei der ersten eingehenden Untersuchung der Alkalireaktion durch T. E. Stanton [16] zeigte sich, daß die Dehnung der Prüfkörper mit steigendem Gehalt an alkaliempfindlichen Bestandteilen zunächst zunimmt, bei einem bestimmten Gehalt ein Maximum erreicht und bei höheren Gehalten wieder abnimmt. Dieses Dehnungsmaximum wurde von T. E. Stanton als „Pessimum“ bezeichnet. D. McConnell, R. C. Mielenz, W. Y. Holland und K. T. Greene [6] stellten fest, daß der Gehalt an alkaliempfindlichem Gestein, bei dem sich das Pessimum einstellt, je nach Art des Gesteins in sehr weiten Grenzen zwischen weniger als 5 und 100 Gew.-% schwanken kann.

Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Gehalt, der die höchste Dehnung hervorruft, um so kleiner ist, je alkaliempfindlicher das Gestein ist. Nach Untersuchungen von H. E. Vivian [17] liegt das Pessimum für Opal bei Gehalten zwischen etwa 5 und 10 Gew.-%, bezogen auf den Zuschlag, wobei die Dehnung insgesamt geringer wird, wenn die Korngröße des Opals größer als etwa 0,3 mm ist. Bei den höchsten untersuchten Opalgehalten von 40 Gew.-% war unabhängig von der Korngröße keine Dehnung mehr festzustellen.

Der Opal, den H. E. Vivian für seine Versuche verwandte, hatte eine Korngröße von höchstens 2,4 mm, er war demnach wesentlich kleiner als die alkaliempfindlichen Bestandteile, die in der Praxis im Betonzuschlag vorkommen können. Daher wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen der Einfluß von Gehalt und Korngröße des Opals im Zuschlag mit dem in Abschnitt 3.1 angegebenen Verfahren erneut untersucht. Dazu wurden Prismen mit den Abmessungen 2,5 x 2,5 x 28,5 cm sowohl aus dem Beton A (Tafel 1) mit einem Zementgehalt von etwa 600 kg/m³ und einem Wasserzementwert von 0,45 als auch aus dem zementärmeren Beton C mit einem Zementgehalt von etwa 340 kg/m³ und einem

Wasserelementwert von 0,70 hergestellt. Um den Einfluß von Gehalt und Korngröße des Opals auf das Alkalitreiben möglichst deutlich erkennen zu können, wurde zur Herstellung der Prismen ein Portlandzement mit einem hohen Alkaligehalt von deutlich über 1,0 Gew.-% Na_2O -Äquivalent verwendet. Die Ergebnisse sind in Bild 2 dargestellt, das für verschiedene Opalkorngrößen bis 15 mm die Dehnung der Prismen in mm/m in Abhängigkeit vom Opalgehalt im Zuschlag wiedergibt.

Ein Zusatz von Opal in den beiden feinsten Korngruppen 0/0,09 mm und 0,09/0,2 mm ergab ein ausgeprägtes Pessimum mit einer Dehnung bis zu etwa 20 mm/m bei einem Opalgehalt im Zuschlag von etwa 5 Gew.-%. Dieses Pessimum ist schon nach einer Lagerungsdauer von 21 Tagen deutlich zu erkennen (unteres Diagramm). Zusätze von 10 Gew.-% an Opal mit dieser Korngröße ergaben praktisch keine Dehnung mehr. Zusätze von Opal mit einer Korngröße zwischen 0,2 und 3 mm riefen geringere Dehnungen bis zu etwa 6 mm hervor; dabei lag in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von H. E. Vivian das Pessimum unverändert bei einem Opalgehalt von etwa 5 Gew.-%. Eine praktisch zu vernachlässigende Dehnung wurde bei diesen Korngrößen jedoch erst bei Opalgehalten von 20 Gew.-% erreicht. Die Korngruppe 3/7 mm

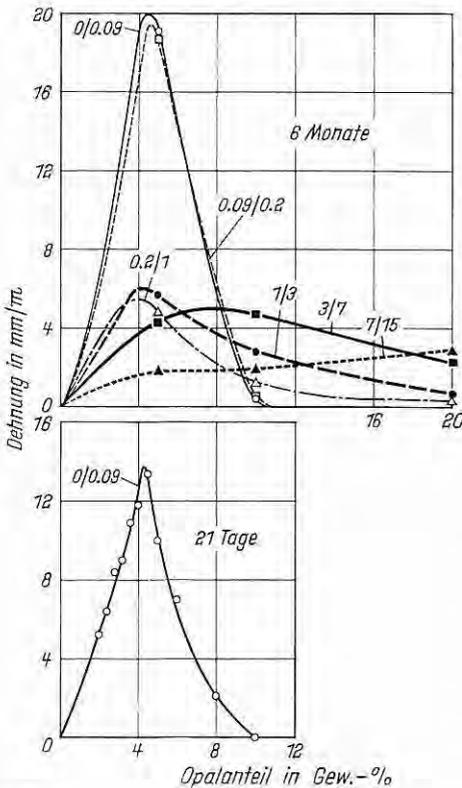


Bild 2
Einfluß des Opalgehalts in den verschiedenen Korngruppen des Zuschlags auf die Dehnung von Betonprismen. Abmessungen der Betonprismen: 2,5 x 2,5 x 28,5 cm, Zementgehalt des Betons: etwa 600 kg/m³; Portlandzement mit über 1,0 Gew.-% Na_2O -Äquivalent

ergab ein Pessimum bei einem Opalgehalt von etwa 8 Gew.-% und noch verhältnismäßig hohe Dehnungen bei einem Opalgehalt von 20 Gew.-%. Bei der Korngruppe 7/15 mm reichte der Opalzusatz bis 20 Gew.-% nicht aus, um die Lage des Pessimums zu erfassen.

Bei dem verminderten Zementgehalt von etwa 340 kg/m^3 ergaben sich bei den Opalfractionen unter 3 mm keinerlei Dehnungen. Bei den Opalfractionen über 3 mm traten noch Dehnungen bis über 2 mm/m auf; dabei wurden jeweils die höchsten Dehnungen bei den niedrigsten Opalgehalten von 5 Gew.-% gemessen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei Verminderung des Zementgehalts im Beton das Pessimum in Richtung niedrigerer Opalgehalte verschoben und dabei auch enger wird.

Aus dem in Bild 2 dargestellten Verhalten insbesondere der feinen Opalfractionen bis 0,2 mm läßt sich ableiten, daß sich durch Zusatz einer ausreichenden Menge an gemahlenem Opal das Alkalitreiben verhindern läßt. Dieses Verfahren hat sich auch in verschiedenen Versuchen, u. a. von T. E. Stanton [16] sowie von I. C. Bennett und H. E. Vivian [18], als erfolgreich erwiesen. Unter den Bild 2 zugrunde liegenden Versuchsbedingungen, d. h. bei einem Zementgehalt im Beton von etwa 600 kg/m^3 , wäre dazu eine Opalmenge von mindestens 10 Gew.-% bezogen auf den Zuschlag erforderlich, entsprechend 22 Gew.-% bezogen auf den Zement. Stoffe mit geringerer Alkaliempfindlichkeit müssen in größerer Menge zugesetzt werden, da bei ihnen das Pessimum erst bei höheren Gehalten auftritt. In der Praxis ist daher diese Maßnahme zur Verhinderung der Alkalireaktion im allgemeinen nicht anwendbar, da ein unverhältnismäßig hoher Zusatz erforderlich wäre, der die Betonqualität vermindern würde.

3.4 Einfluß des Alkaligehalts

Eine schädliche Alkalireaktion ist nur möglich, wenn der Beton außer alkaliempfindlichen Bestandteilen eine Alkalihydroxidlösung in größerer Menge und mit höherer Konzentration enthält. Voraussetzung ist daher ein ausreichendes Angebot an Feuchtigkeit und an Natrium- und Kaliumhydroxid. Die beiden Alkaliverbindungen stammen vorwiegend aus dem Zement, gelegentlich auch aus verwitterten Zuschlagbestandteilen oder Zusatzstoffen. Sie können sich jedoch auch im erhärteten Beton nachträglich bilden, wenn Alkalisalze z. B. mit Betonzusatzmitteln zugegeben werden oder von außen z. B. mit Meerwasser oder mit Tausalzlösungen eindringen.

3.4.1 Alkalibindung im Zement

Die deutschen Zementrohstoffe und dementsprechend auch der Zementklinker enthalten die Oxide des Kaliums und Natriums im Gewichtsverhältnis von etwa 4 : 1 bis 10 : 1. Im Gegensatz zu Erfahrungen u. a. in den USA und Australien ist daher Kaliumoxid stets in einem beträchtlichen Überschuß vorhanden. Die Frage, welche der beiden Alkaliverbindungen stärker reagiert, wurde von C. E. S. Davis [19] eingehend untersucht. Danach verursacht das Kaliumoxid eine schneller beginnende Dehnung, eine

äquivalente Menge Natriumoxid eine größere Gesamtdéhnung. Demgegenüber stellte K. Káwert [20] fest, daß das Natriumoxid wesentlich stärker wirkt als das Kaliumoxid. Dieser Befund dürfte zumindest teilweise auf deren unterschiedliche Bindung als Alkalisulfat oder als Bestandteil der Klinkerphasen zurückzuführen sein. Die wasserlöslichen Alkalisulfate lösen sich nach dem Anmachen des Zements sehr schnell im Anmach- oder Porenwasser. Die in den Klinkerphasen gebundenen Alkalien werden dagegen erst während der Hydratation des Zements und infolgedessen wesentlich langsamer abgespalten. Die Alkaliabspaltung unterbleibt, wenn die Erhärtung durch Austrocknen unterbrochen wird. Als wesentliche Schlußfolgerung läßt sich aus den Untersuchungen von C. E. S. Davis [19] jedoch entnehmen, daß äquivalente Mengen Natrium- und Kaliumoxid auch etwa gleich große Déhnungen hervorrufen. Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch die früheren Untersuchungen von T. E. Stanton, O. J. Porter, L. C. Meder und A. Nicol [21]. Aus diesem Grunde ist es gerechtfertigt, die Gehalte an Na_2O und K_2O zu einem Gesamtalkaligehalt zu addieren, der als Gew.-% Na_2O -Äquivalent angegeben wird. Dazu ist der K_2O -Gehalt zuvor mit dem Faktor 0,658 zu multiplizieren, der das Molekulargewichtsverhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ angibt.

Alkalien, die chemisch in einem Glas gebunden sind, gehen erheblich langsamer in Lösung. Das trifft nach C. E. S. Davis [19] schon für Zementklinker zu, dessen Sinterschmelze infolge schnellen Kühlens glasig erstarrte, besonders ausgeprägt aber für den Hüttensand, der nach J. D'Ans und H. Eick [22] aufgrund seines geringeren Kalkgehalts langsamer hydratisiert und wahrscheinlich überhaupt nur einen geringen Teil der Alkalien im Laufe der Zeit als wirksame Alkalimenge an die Porenlösung des Betons abgibt. Der Gesamtalkaligehalt gebräuchlicher Hüttensande ist nach F. Keil [23] im allgemeinen höher als der des Zementklinkers, wobei das Gewichtsverhältnis von Kaliumoxid zu Natriumoxid meistens etwa 2 : 1 beträgt.

Der Traß weist nach F. Keil [24] einen verhältnismäßig hohen Alkaligehalt auf. Dabei sind die Alkalien nach H. E. Schwiete, U. Ludwig und K.-H. Wigger [25, 26] anscheinend unterschiedlich fest in den noch teilweise glasigen, vorwiegend aber stark umgewandelten Bestandteilen des vulkanischen Tuffs gebunden. Dementsprechend konnte gelegentlich auch eine Alkaliabgabe an die Porenlösung beobachtet werden.

3.4.2 Alkaligehalt des Zements

Eine Alkalireaktion findet grundsätzlich immer dann statt, wenn ein Mörtel oder Beton aus alkaliempfindlichem Zuschlag und alkalihaltigem Zement hergestellt und in feuchter Umgebung gelagert wird. Ein schädliches Alkalitreiben ist aber erst dann möglich, wenn der Alkaligehalt des Zements einen bestimmten Schwellenwert überschreitet. Die im Schrifttum genannten Zahlen über die Höhe solcher Grenzwerte sind sehr uneinheitlich. In der ersten Veröffentlichung über Alkalireaktion gab T. E. Stanton [16] an, daß schädliches Alkalitreiben praktisch nicht mehr auftritt, wenn der Alkaligehalt des Portlandzements 0,6 Gew.-% Na_2O -Äquivalent nicht übersteigt. Zu der gleichen Schlußfolgerung führten auch

spätere Untersuchungen, z. B. von T. C. Powers und H. H. Steinour [27] sowie von W. Lerch [28]. In einer weiteren Veröffentlichung gaben T. E. Stanton und Mitarbeiter [21] ebenso wie D. O. Woolf [29] und C. E. S. Davis [19] jedoch auch niedrigere Grenzwerte an, z. T. bis zu 0,22 Gew.-% Na_2O -Äquivalent herab. Auch bei noch niedrigeren Alkaligehalten von z. B. 0,09 Gew.-% Na_2O -Äquivalent im Zement soll Alkalitreiben auftreten können [30]. Da diese Werte im allgemeinen aus den Ergebnissen von Laboruntersuchungen mit extrem zementreichen Mörtelprüfkörpern abgeleitet wurden, sind sie nicht ohne weiteres auf Beton mit üblicher Zusammensetzung zu übertragen. Größere Bedeutung für die Baupraxis hat die Feststellung von D. McConnell, R. C. Mielenz, W. Y. Holland und K. T. Greene [6], daß durch Verwendung von „low-alkali cement“, d. h. von Portlandzement mit einem Gesamtalkaligehalt von höchstens 0,6 Gew.-% Na_2O -Äquivalent, Schäden durch Alkalitreiben verhindert werden können. Zu dieser Schlußfolgerung kam auch C. S. Forum [31].

Weiteren Aufschluß über die Auswirkung des Alkaligehalts und der Zusammensetzung des Zements auf das Alkalitreiben geben die umfangreichen Untersuchungen, die im Forschungsinstitut der Zementindustrie und in einem Arbeitskreis des Vereins Deutscher Zementwerke an Betonprismen mit der in Tafel 1 angegebenen Zusammensetzung, mit verschiedenen Zementen sowie mit Opal, Flint und Duranglas als alkaliempfindlichem Zuschlag ausgeführt wurden. Dabei ergaben sich Festlegungen für Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt, die bei den in der Praxis gebräuchlichen Zementgehalten einen ausreichenden Schutz vor Alkalitreiben bieten. Als solche Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) gelten

Portlandzement mit einem Gesamtalkaligehalt von höchstens 0,60 Gew.-% Na_2O -Äquivalent,

Hochofenzement mit mindestens 65 Gew.-% Hüttensand und den in der Praxis üblichen Gesamtalkaligehalten von höchstens 2,00 Gew.-% Na_2O -Äquivalent sowie

Hochofenzement mit mindestens 50 Gew.-% Hüttensand und einem vorläufig noch auf höchstens 0,90 Gew.-% Na_2O -Äquivalent begrenzten Gesamtalkaligehalt.

Der Grenzwert von 0,90 Gew.-% Na_2O -Äquivalent für den Gesamtalkaligehalt des zuletzt genannten Hochofenzements wurde so festgelegt, daß eine angemessene Sicherheit gewährleistet ist. Das war erforderlich, weil dazu die statistische Auswertung vorläufiger Untersuchungsergebnisse herangezogen werden mußte [32]. Der Grenzwert kann erst dann genauer festgelegt werden, wenn eine größere Zahl z. Z. noch laufender Untersuchungen abgeschlossen ist.

3.4.3 Zementgehalt des Betons

Der Alkaligehalt in der Porenlösung des Betons, der für den Ablauf der Alkalireaktion bestimmend ist, hängt nicht nur vom Alkaligehalt des Zements, sondern auch vom Zementgehalt des Betons ab. Aus diesem Grund kommt auch dem Zementgehalt des

Betons eine besondere Bedeutung für die Alkalireaktion zu. Das geht insbesondere aus Untersuchungen von R. F. Blanks und H. S. Meissner [13] hervor, die fanden, daß sich das Ausmaß des Alkalitreibens mit abnehmendem Zementgehalt vermindert.

Zur Klärung dieses Zusammenhangs wurden im Forschungsinstitut der Zementindustrie Untersuchungen an Betonprismen $2,5 \times 2,5 \times 28,5$ cm mit der in Tafel 1 angegebenen Kornzusammensetzung des Zuschlags, einem Opalgehalt von 5 Gew.-% im Zuschlag, der bei den hier gewählten Opalkorngrößen etwa den Bedingungen für das Pessimum entspricht, und Gehalten von etwa 320 bis 670 kg eines alkalireichen Portlandzements durchgeführt. Einige typische Ergebnisse sind in Bild 3 dargestellt. Sie zeigen, daß die Dehnung einheitlich bei allen Opalkorngrößen mit abnehmendem Zementgehalt kleiner wird und daß bei den hier gewählten Versuchsbedingungen kein Alkalitreiben mehr festzustellen war, wenn der Zementgehalt auf etwa 320 kg/m^3 erniedrigt wurde.

Aus einer großen Zahl ähnlicher Untersuchungen an Beton mit opalhaltigem Zuschlag und Zementen mit verschiedenen Gehalten an wirksamen Alkalien ging weiterhin hervor, daß im feuchten Beton die Alkalireaktion erst dann zum Alkalitreiben führt, wenn eine bestimmte Mindestmenge an Alkalien im Beton überschritten wird, die sich aus dem Zementgehalt und dem wirksamen Alkaligehalt des Zements ergibt. Diese Mindestmenge beträgt bei Verwendung von opalhaltigem Zuschlag etwa $3 \text{ kg Na}_2\text{O}$ -Äquivalent je m^3 Beton. Auf der Grundlage dieses aufgrund der gewählten Versuchsbedingungen auf der sicheren Seite liegenden Grenzwerts

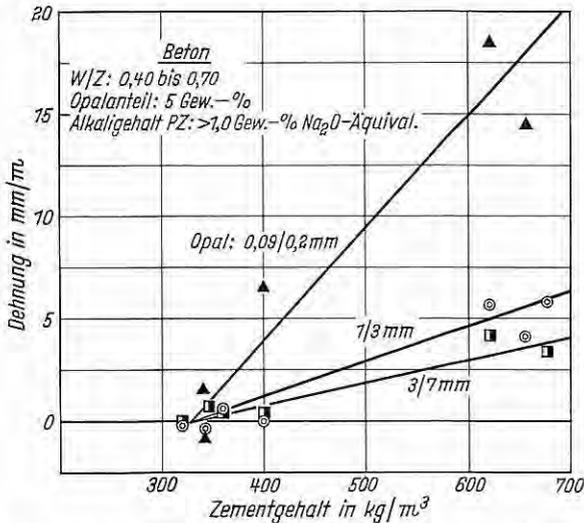


Bild 3 Einfluß des Zementgehalts auf die Dehnung von Betonprismen nach 6 Monaten. Abmessungen der Betonprismen: $2,5 \times 2,5 \times 28,5$ cm

läßt sich für jeden Zement, dessen wirksamer Alkaligehalt bekannt ist, der obere Grenzwert für den Zementgehalt des Betons errechnen, der nicht überschritten werden sollte, wenn besonders alkaliempfindliche opalhaltige Zuschläge verwendet werden müssen und die Umgebungsbedingungen für eine Alkalireaktion besonders förderlich sind. Dieser Zusammenhang zwischen dem wirksamen Alkaligehalt des Zements und dem Grenzwert für den Zementgehalt des Betons ist in Bild 4 dargestellt. Daraus läßt sich z. B. ableiten, daß auch bei Verwendung eines NA-Zements mit einem wirksamen Alkaligehalt von 0,6 Gew.-% Na_2O -Äquivalent

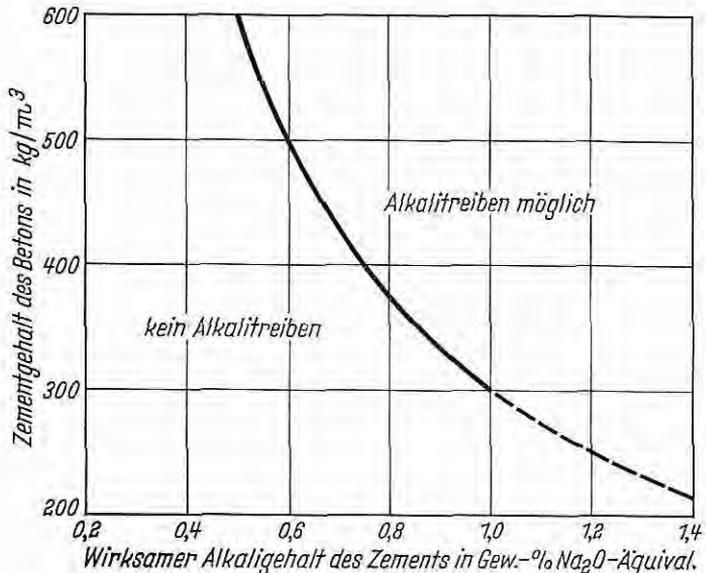


Bild 4 Grenzwerte für den wirksamen Alkaligehalt im Zement und den Zementgehalt im Beton zur Vermeidung von Alkalitreiben bei Verwendung opalhaltiger Zuschläge

der Zementgehalt auf höchstens 500 kg/m^3 begrenzt werden sollte, um Alkalitreiben mit Sicherheit zu vermeiden. Weitere Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, deuten schon darauf hin, daß sich die in Bild 4 für opalhaltigen Zuschlag eingezeichnete Grenzkurve parallel zu höheren Alkali- oder Zementgehalten hin verschiebt, wenn der Zuschlag Bestandteile mit geringerer Alkaliempfindlichkeit enthält, z. B. reaktionsfähigen Flint.

3.4.4 Alkalizufuhr von außen

Das in der Porenlösung des Betons enthaltene Alkalihydroxid stammt in erster Linie aus dem Zement. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch alkalihaltige Zuschläge, z. B. Granit, und Betonzusätze Alkalihydroxid an die Porenlösung abgeben oder

daß Alkaliverbindungen mit dem Anmachwasser zugeführt werden. Außerdem ist gelegentlich damit zu rechnen, daß Alkaliverbindungen dem erhärteten Beton von außen zugeführt werden, z. B. durch Meerwasser oder Tausalzlösungen. Eine Reaktion mit alkaliempfindlichen Zuschlagbestandteilen ist jedoch nur möglich, wenn die Alkalien als Hydroxid vorliegen. Andere Salze, z. B. Natriumchlorid, werden nur in dem Maß wirksam, wie das Anion, z. B. Chlorid, von den Bestandteilen des Zements in schwerlöslicher Form gebunden wird und sich dementsprechend Natriumhydroxid bilden kann. In ähnlicher Weise reagiert zu Beginn der Zementhydratation das im Zementklinker enthaltene Alkalisulfat mit Aluminat unter Bildung von schwerlöslichem Aluminiumsulfathydrat und Alkalihydroxid. Da jedoch der Zement nur eine begrenzte Menge von Sulfat und Chlorid binden kann, wird die Alkalireaktion durch nachträgliche Zufuhr von Alkalisalzen nur in Grenzen gefördert.

3.5 Einfluß von Zusätzen

In Abschnitt 3.3 wurde schon darauf hingewiesen, daß sich durch Zusatz von feingemahlenem Opal in Mengen von 20 Gew.-%, bezogen auf den Zement, das Alkalitreiben verhindern läßt. Als wirksames Mittel gegen Alkalitreiben wird auch ein Zusatz von natürlichen oder künstlichen Puzzolanen zum Beton angesehen. Bei der Beurteilung der Wirksamkeit ist jedoch zu unterscheiden, ob durch solche Zusätze ein Teil des Zements oder ein Teil des Zuschlags ersetzt wird.

Puzzolane, denen eine solche Wirkung zugeschrieben wird, sind Stoffe, die amorphe Kieselsäure und/oder Tonerde enthalten, z. B. opalhaltige Gesteine, vulkanische Gläser, Diatomeenerde und calcinierter Kaolin. Die Wirkungsweise dieser Stoffe beruht in erster Linie auf ihrer hohen Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkalihydroxid und die dadurch bewirkte Verschiebung des durch die Zuschlagzusammensetzung gegebenen Pessimums.

Um diese Wirkung zu prüfen, wurden bei Untersuchungen im Forschungsinstitut der Zementindustrie bis zu 20 Gew.-% des feinkörnigen Quarzzuschlags durch Hüttensand, Traß, Molererde, Flugasche und Aerosil (amorphe, sehr feinkörnige Kieselsäure) als Zusatzstoff ersetzt. Der Zementgehalt blieb konstant, um die Menge der mit dem Zement zugeführten Alkalien nicht zu verändern. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ging hervor, daß Hüttensand, Flugasche und Aerosil die Dehnung gegenüber zustofffreien Prüfkörpern höchstens um etwa 20 bis 40 % verminderten. Der Zusatz von Traß ergab wahrscheinlich infolge einer zusätzlichen Alkaliabgabe teilweise höhere Dehnungen. Als wirkungsvoll erwies sich nur der Austausch von 10 Gew.-% des Zuschlags gegen Molererde. Dadurch wurde zwar der Wasseranspruch des Betons deutlich erhöht, ein Alkalitreiben jedoch vollständig verhindert. Zusätze von LP-Mitteln waren praktisch unwirksam.

Das Alkalitreiben nahm in etwas stärkerem Maß ab, wenn ein Teil des Zements durch die Zusatzstoffe ersetzt wurde, da dadurch der wirksame Alkaligehalt des Betons gesenkt wurde [33].

4. Untersuchungen an Zuschlägen aus Schleswig-Holstein

4.1 Opalsandstein

Verschiedene Untersuchungen sowie die praktische Erfahrung haben ergeben, daß die Alkaliempfindlichkeit einiger Betonzuschläge aus Schleswig-Holstein nahezu ausschließlich auf ihrem Gehalt an Opalsandstein beruht. Verantwortlich für dieses Verhalten ist der darin enthaltene Opal, der in reiner Form als alkaliempfindlicher Zuschlagbestandteil für die Untersuchung der verschiedenen Einflüsse auf Ablauf und Ausmaß des Alkalitreibens verwendet wurde.

Die „Opalsubstanz“ im Opalsandstein besteht aus den Resten von Kieselorganismen, sie ist somit organischen Ursprungs [34]. Untersuchungen im Forschungsinstitut der Zementindustrie haben gezeigt, daß sich aus dem Opalsandstein durch Kochen mit 1 n Natronlauge in 30 min bis zu 50 Gew.-% Kieselsäure herauslösen läßt, die anschließend nach dem Filtrieren durch Eindampfen der angesäuerten Lösung wieder abgeschieden und gravimetrisch bestimmt werden kann. Diese lösliche Kieselsäure dürfte im wesentlichen aus der „Opalsubstanz“ stammen, die als Bindemittel im Opalsandstein vorliegt. Wird sie durch eine Behandlung mit Natronlauge herausgelöst, so zerfällt der Opalsandstein zu fein-

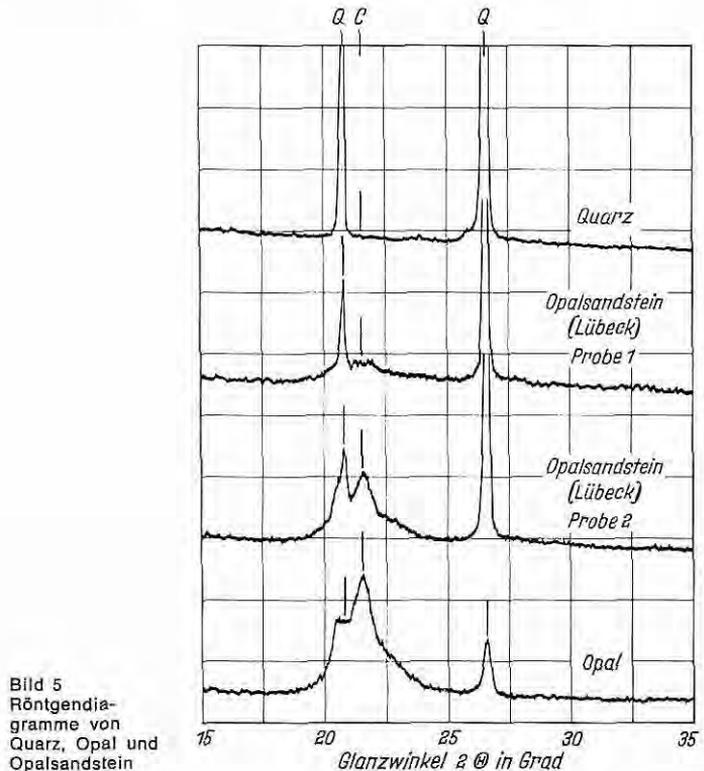


Bild 5
Röntgendiagramme von
Quarz, Opal und
Opalsandstein

körnigem Sand. Kennzeichnend für den Opalgehalt ist der Cristobalit, der bei einer Röntgenbeugungsanalyse anhand seiner charakteristischen Interferenzen zu erkennen ist. Da dieses Untersuchungsverfahren nur auf kristallisierte Stoffe anspricht, ist die ebenfalls vorhandene amorphe Kieselsäure auf diese Weise nicht nachzuweisen.

Typische Röntgenbeugungsdiagramme von Opal und Opalsandstein sind in Bild 5 zusammengestellt. Das untere Diagramm stammt von dem für die Laboruntersuchungen verwendeten reinen Opal und zeigt, mit C gekennzeichnet, die Interferenzen des Cristobalits. Das obere Diagramm wurde mit reinem Quarz aufgenommen. Aus einem Vergleich mit dem Opaldiagramm geht hervor, daß die mit Q gekennzeichneten Quarzinterferenzen auch noch schwach im Opaldiagramm auftreten. Das bedeutet, daß diese Opalprobe auch geringe Mengen an Quarz enthält.

Die beiden mittleren Diagramme wurden bei der röntgenographischen Untersuchung von 2 Opalsandsteinproben erhalten, die aus einer Kiesgrube in Schleswig-Holstein stammen. Man erkennt in beiden Diagrammen sowohl die Interferenzen des Quarzes als auch die des Cristobalits. Aus einem Vergleich beider Diagramme geht außerdem hervor, daß die Opalsandsteinprobe 2 deutlich mehr Cristobalit und dementsprechend wahrscheinlich auch mehr Opal enthielt als die Probe 1. Dieser Befund deutet darauf hin, daß der Opalgehalt im Opalsandstein nicht einheitlich ist und daß daher auch Unterschiede in der Alkaliempfindlichkeit zu erwarten sind.

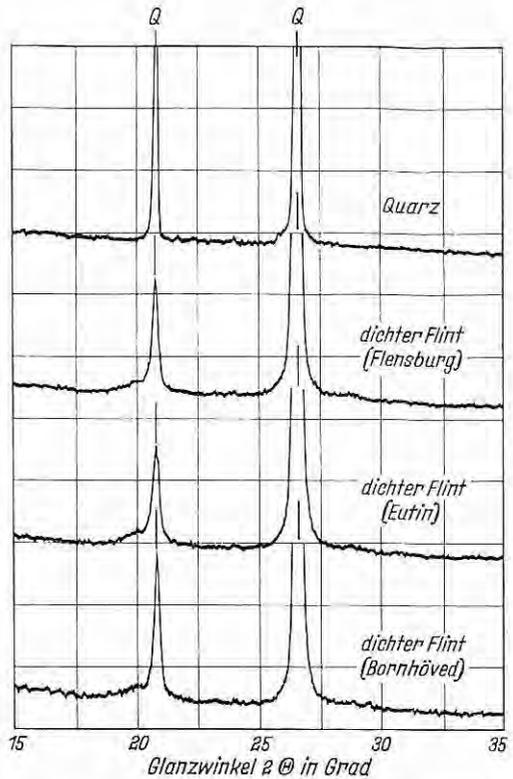
4.2 Flint

4.2.1 Zusammensetzung

Als Flint oder Feuerstein werden die in der Kreide vorkommenden Ausscheidungen von Kieselsäure bezeichnet. Bei der Verfestigung im Lauf der Zeit bildeten sich aus dem ursprünglich wahrscheinlich amorphen Gel je nach den Temperatur- und Druckbedingungen mehr oder weniger schnell die verschiedenen kristallisierten Modifikationen der Kieselsäure, und zwar zunächst der weniger beständige Cristobalit und zuletzt der Quarz als stabiles Endprodukt. Die Zusammensetzung des Flints kann daher in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken. Dabei kommt anscheinend Flint mit einem höheren Gehalt an Cristobalit vorwiegend in einem begrenzten Gebiet in Nordjütland vor [35].

Die Hauptmenge des in den norddeutschen Zuschlägen enthaltenen Flints besteht überwiegend aus Quarz. Das geht aus einer eingehenden mineralogischen Untersuchung an Flint aus 8 Kiesgruben Schleswig-Holsteins hervor, die P. Beltermann [36] im Forschungsinstitut der Zementindustrie ausführte. Als Beispiel dafür sind in Bild 6 die Röntgendiagramme von Flintproben aus 3 verschiedenen Kiesgruben Schleswig-Holsteins zusammengestellt. Ein Vergleich mit dem Röntgendiagramm von grobkristallinem Quarz (oberes Diagramm) zeigt, daß andere Interferenzen als die des Quarzes nicht auftreten, insbesondere nicht die Interferenzen des Cristobalits.

Bild 6
Röntgendiagramme von Quarz und Flint aus 3 Kiesgruben Schleswig-Holsteins



Ein hoher Quarzgehalt ergibt sich auch aus der verhältnismäßig hohen Rohdichte des Flints. Aus den in Tafel 2 zusammengestellten Ergebnissen von Schweretrennungen, die P. Bettermann [36] an den gleichen Flintproben aus 8 Kiesgruben Schleswig-Holsteins ausführte, geht hervor, daß die überwiegende Menge des Flints eine Rohdichte von über $2,56 \text{ g/cm}^3$ aufweist. Da die Reindichte des Quarzes $2,65 \text{ g/cm}^3$, die des Cristobalits $2,32 \text{ g/cm}^3$ und die des Opals $2,1$ bis $2,2 \text{ g/cm}^3$ beträgt, kann der Opalanteil nicht sehr groß sein. Im übrigen deuten Untersuchungsergebnisse von H. G. Midgley [37] darauf hin, daß die gegenüber Quarz verminderte Rohdichte solcher Flintproben, in denen röntgenographisch nur Quarz nachzuweisen ist, von Mikroporen mit einem Durchmesser zwischen $0,02$ und $0,28 \mu\text{m}$ herrührt und daher nicht als Kennzeichen für einen Opalgehalt gewertet werden kann.

4.2.2 Alkaliempfindlichkeit

Die Erfahrung zeigt, daß Flint mit hoher Rohdichte, der überwiegend aus Quarz besteht und der mit Gehalten bis zu etwa 40 Gew.-% in den norddeutschen Betonzuschlägen vorkommt, kein Alkalitreiben hervorruft. Es ist jedoch nicht ganz auszuschließen, daß gelegentlich, insbesondere im nördlichen Teil von Schleswig-

Tafel 2 Rohdichtevertelung von Flint aus Schleswig-Holstein, Angaben in Gew.-%; nach [36]

Probe Nr.	Rohdichte in g/cm ³			
	< 2,53	2,53—2,56	2,56—2,59	> 2,59
Raum Flensburg—Husum—Schleswig				
1	10	14	63	13
9	17	13	47	23
Raum Rendsburg—Neumünster—Kiel				
34	9	11	59	21
39	16	16	55	13
Raum Neumünster—Plön—Bad Segeberg				
51	13	13	60	14
58	7	10	55	28
Raum Hamburg				
82	7	16	60	17
Ostsee-Kies				
24	4	1	42	53

Holstein, auch Flint mit einem höheren Opalgehalt vorkommt, der möglicherweise Alkalitreiben verursachen kann [34]. Sein Mengenanteil im Zuschlag läßt sich nach einem Vorschlag von H. G. Smolczyk [38] anhand seiner Rohdichte ermitteln.

Um sicherzustellen, daß Flint mit hoher Rohdichte als unbedenklicher Zuschlagbestandteil gelten kann, wurde seine Alkaliempfindlichkeit in Laborversuchen geprüft. Dazu wurde aus der Korngruppe 15/30 mm einer größeren Kiesprobe, die aus dem Raum Neumünster-Plön-Bad Segeberg stammte (Probe 51, Tafel 2), der Flint ausgelesen und mit Schwerelösungen in die 4 in Tafel 2 aufgeführten Dichtefraktionen zerlegt. Anschließend wurde der Flint jeder Dichtefraktion gebrochen und durch Absieben in die 4 Korngruppen 0,09/0,2 mm, 0,2/1 mm, 1/3 mm und 3/7 mm aufgeteilt. Die Flintproben jeder Korngruppe aus jeder Dichtefraktion wurden dann mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren auf ihre Alkaliempfindlichkeit geprüft, d. h. es wurden Prismen mit den Abmessungen 2,5 x 2,5 x 28,5 cm aus Beton hergestellt, dessen Quarzzuschlag jeweils nur in einer Korngruppe schrittweise durch Flint ersetzt wurde. Auch für diese Versuche wurde wieder der Beton mit dem hohen Gehalt von über 600 kg/m³ an alkalireichem Zement mit deutlich über 1,0 Gew.-% Na₂O-Äquivalent gewählt. An den Prismen wurden in der schon beschriebenen Weise die Längenänderungen bei Lagerung in feuchtigkeitsgesättigter Luft von 40 °C gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 7 dargestellt.

Die 4 Diagramme des Bildes 7 geben für jede der 4 Dichtefraktionen die Dehnung der Betonprismen nach 6 Monaten in Abhän-

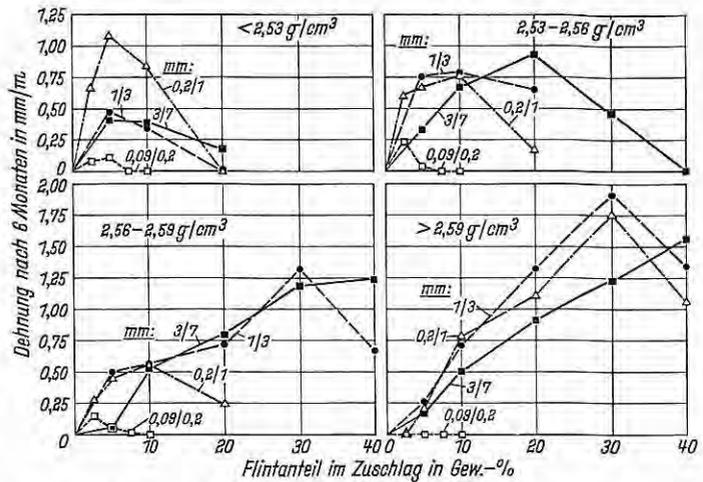


Bild 7 Einfluß des Gehalts an Flint verschiedener Rohdichte in den verschiedenen Korngruppen des Zuschlags auf die Dehnung von Betonprismen nach 6 Monaten. Abmessungen der Betonprismen: $2,5 \times 2,5 \times 28,5$ cm; Zementgehalt des Betons: etwa 600 kg/m^3 ; Portlandzement mit über $1,0 \text{ Gew.-% Na}_2\text{O}$ -Äquivalent

gigkeit vom Flintgehalt in den 4 Korngruppen wieder. Aus dem Verlauf der Kurven sind wieder deutlich die Pessima zu erkennen, die sich mit zunehmender Flintkorngröße zu höheren Flintgehalten im Zuschlag verschieben. Da aufgrund der gewählten Kornzusammensetzung des Zuschlags (Tafel 1) der Anteil aller Korngruppen über $0,2 \text{ mm}$ auf je 20 Gew.-% begrenzt war, mußte bei allen Untersuchungen mit höheren Flintgehalten in einer Korngruppe der Anteil an Quarz auch in der nächst höheren Korngruppe um den entsprechenden Gewichtsanteil vermindert werden.

Aus den 4 Diagrammen des Bildes 7 geht außerdem hervor, daß die Dehnung im Pessimum für gleiche Korngruppen mit zunehmender Rohdichte des Flints ansteigt. Dieser Befund kann im Bereich von Rohdichten größer als etwa $2,50 \text{ g/cm}^3$ nicht auf eine entsprechende Abstufung der Alkaliempfindlichkeit zurückgeführt werden, da bei der röntgenographischen Untersuchung der Flintproben nur die Interferenzen des Quarzes mit etwa gleicher Intensität nachgewiesen werden konnten und daher anzunehmen ist, daß der Flint der 4 Rohdichteklassen in seiner Zusammensetzung praktisch übereinstimmte. Unterschiede bestanden demnach nur in der Porosität, wobei nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen von P. Bettermann [36] die Poren höchstens $0,1 \mu\text{m}$ groß waren. Darauf deuten auch die in Tafel 3 zusammengestellten Werte für die Wasseraufnahme hin, die nach DIN 52 103 [39] geprüft wurde. Die schwächere Dehnung der Flintproben mit der niedrigeren Rohdichte und dementsprechend mit der höheren Porosität ist daher wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß wenigstens ein Teil der bei der chemischen Reaktion zwischen Flint und Alkalihydroxid entstehenden flüssigen oder festen Reak-

Tafel 3 Wasseraufnahme des Flints, geprüft nach DIN 52 103; nach [36]

Dichteklassen in g/cm ³	Wasseraufnahme in Gew.-%
< 2,53	2,1
2,53—2,56	1,1
2,56—2,59	0,6
> 2,59	0,3

tionsprodukte im Innern des Flints Platz fand und infolgedessen keine Dehnung hervorrufen konnte.

Voraussetzung für eine schädliche Alkalireaktion wären demnach Zuschlagbestandteile mit hoher Alkaliempfindlichkeit und zugleich mit einer niedrigen Porosität. Das trifft u. a. für den extrem reaktionsfähigen reinen Opal zu, der keine nennenswerte Porosität aufweist, und außerdem auch für das vollständig dichte Duranglas. Im Einklang damit stehen auch die Ergebnisse von Versuchen mit Flint mit sehr hoher Porosität, bei denen in keinem Fall eine Dehnung festgestellt wurde, obwohl der Flint praktisch ausschließlich aus Cristobalit und amorpher Kieselsäure bestand und infolgedessen besonders reaktionsfähig war. Die höchste Dehnung, die bei den oben beschriebenen Versuchen mit Flint mit Rohdichten über etwa 2,50 g/m³ gemessen wurde, betrug 1,9 mm/m (Bild 7). Ein Vergleich mit Bild 2, in dem das entsprechende Verhalten von Prismen mit Opal wiedergegeben wird, läßt erkennen, daß auch unter den sehr scharfen Bedingungen des hier gewählten Prüfverfahrens die durch den Flint mit hoher Rohdichte hervorgerufene Dehnung um den Faktor 3 bis 10 geringer war als die durch Opal verursachte Dehnung.

Um festzustellen, wie sich der Flint im Beton mit einer praxisnäheren Zusammensetzung verhält, wurden die Versuche in etwa gleichem Umfang und unter sonst gleichen Bedingungen mit Prismen aus Beton mit einem Zementgehalt von etwa 390 kg/m³ wiederholt. Bei diesen Versuchen wurde in keinem Fall irgendeine Dehnung festgestellt. Die schon beschriebenen entsprechenden Untersuchungen mit Opal (Abschnitt 3.3) hatten auch bei einem noch niedrigeren Zementgehalt von 340 kg/m³ noch Dehnungen bis zu über 2 mm/m ergeben.

Aus diesem Befund ist demnach als Schlußfolgerung abzuleiten, daß unter praktischen Bedingungen opalhaltige Zuschläge Treiben hervorrufen können, sofern die sonstigen Voraussetzungen erfüllt sind, daß jedoch bei Verwendung von Zuschlag mit „dichtem“ Flint mit einer schädlichen Alkalireaktion nicht zu rechnen ist.

5. Zusammenfassung

Alkaliempfindliche kieselensäurehaltige Bestandteile des Zuschlags, z. B. Opal, können im Beton in Gegenwart von Feuchtigkeit mit Alkalihydroxid unter Bildung von Alkalisilicatlösungen reagieren.

Diese Alkalireaktion kann im Beton unter bestimmten Bedingungen zum Treiben führen. Kennzeichen des Alkalitreibens sind Austreten einer zunächst klaren Alkalisilicatlösung, aus der sich beim Verdunsten des Wassers ein lockerer, weißer Belag aus sehr feinkörnigen Partikeln von amorpher Kieselsäure abscheidet, trichterförmige Aussprengungen über einem aufgeweichten kieselsäurehaltigen Zuschlagkorn und Rißbildung.

Als Ursache des Treibens vermutet man das Quellen des mit der Alkalihydroxidlösung reagierenden Zuschlags, den erhöhten Raumbedarf der Reaktionsprodukte oder osmotische Vorgänge.

Das alkaliempfindlichste Mineral ist der Opal, ein Gemisch aus wasserhaltiger amorpher Kieselsäure und der in Form von Cristobalit kristallisierten Kieselsäure. Gleiche Empfindlichkeit besitzt auch das für die Untersuchung der Alkalireaktion im Labor häufig verwendete Pyrex- und Duranglas. Wesentlich weniger empfindlich ist Chalcedon, ein sehr feinkörniger, faserig gewachsener Quarz. Grobkristalliner Quarz, Hauptbestandteil z. B. des Rheinkieses, ist nicht alkaliempfindlich.

Die für den Ablauf des Alkalitreibens maßgeblichen Zusammenhänge wurden im Labor mit Prismen $2,5 \times 2,5 \times 28,5$ cm aus Beton mit einem Größtkorn des Zuschlags von 15 mm untersucht. Bei ausreichend hohem Gehalt an alkalireicherem Zement nimmt mit steigendem Anteil an alkaliempfindlichen Bestandteilen im Zuschlag die durch die Alkalireaktion hervorgerufene Dehnung des Betons zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Dieses Maximum der Dehnung, auch Pessimum genannt, liegt bei um so höheren Gehalten an alkaliempfindlichen Bestandteilen, je größer das empfindliche Zuschlagkorn ist.

Alkalitreiben ist möglich, wenn der Beton alkaliempfindliche Zuschläge enthält und sein Alkaligehalt 3 kg Na_2O -Äquivalent je m^3 übersteigt. Unter praxisnahen Bedingungen tritt kein Alkalitreiben mehr auf, wenn Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) verwendet wird. Als solcher gilt

Portlandzement mit einem Gesamtalkaligehalt von höchstens 0,60 Gew.-% Na_2O -Äquivalent,

Hochofenzement mit mindestens 65 Gew.-% Hüttensand und den in der Praxis üblichen Gesamtalkaligehalten von höchstens 2,00 Gew.-% Na_2O -Äquivalent sowie

Hochofenzement mit mindestens 50 Gew.-% Hüttensand und einem vorläufig auf höchstens 0,90 Gew.-% Na_2O -Äquivalent begrenzten Gesamtalkaligehalt.

Der teilweise Ersatz von Zement oder von Zuschlag durch natürliche oder künstliche Puzzolane reicht nach den derzeit vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht aus, um Alkalitreiben zu vermeiden.

Versuche und praktische Erfahrungen zeigen, daß die Alkaliempfindlichkeit einiger Betonzuschläge aus Schleswig-Holstein nahezu ausschließlich auf ihren Gehalt an Opalsandstein zurückzuführen

ist. Die darin als Bindemittel vorliegende Opalsubstanz ist organischen Ursprungs. Sie läßt sich mit Natronlauge herauslösen.

Der in den norddeutschen Zuschlägen vorkommende Flint besteht überwiegend aus Quarz. Laborversuche ergaben, daß dieser Flint im Beton mit über 600 kg alkalireichem Zement je m³ schwächeres Alkalitreiben verursachen kann, im Beton jedoch selbst mit einem hohen Gehalt von 390 kg/m³ alkalireichem Zement keine Dehnungen hervorruft. Bei Verwendung von Zuschlag mit „dichtem“ Flint ist daher mit einer schädlichen Alkalireaktion nicht zu rechnen.

SCHRIFTTUM

- [1] Verein Deutscher Zementwerke e. V./Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1969—71, S. 88/92.
- [2] Hansen, W. C.: Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete. Proc. Amer. Concr. Inst. 40 (1943/44) S. 213/227.
- [3] Vivian, H. E.: Studies in cement-aggregate reaction. XV. The reaction product of alkalis and opal. Commonwealth Sci. Ind. Res. Org., Australia; Bull. Nr. 256 (1950) S. 60/78.
- [4] Brown, L. S.: Some observations on the mechanics of alkali-aggregate reaction. ASTM-Bull. (1955) Nr. 205, S. 40/44; PCA Res. Dep. Bull. 54.
- [5] Pike, R. G., D. Hubbard und H. Insley: Mechanism of alkali-aggregate reaction. Proc. Amer. Concr. Inst. 52 (1955/56) S. 13/34.
- [6] McConnell, D., R. C. Mielenz, W. Y. Holland und K. T. Greene: Cement-aggregate reaction in concrete. Proc. Amer. Concr. Inst. 44 (1947/48) S. 93/128.
- [7] Verbeck, G., und C. Gramlich: Osmotic studies and hypothesis concerning alkali-aggregate reaction. ASTM-Proc. 55 (1955) S. 1110/1128.
- [8] Pike, R. G.: Pressures developed in cement pastes and mortars by the alkali-aggregate reaction. Highway Res. Board Bull. Nr. 171 (1958) S. 34/36.
- [9] Gaskin, A. J., R. H. Jones und H. E. Vivian: Studies in cement-aggregate reaction. XXI. The reactivity of various forms of silica in relation to the expansion of mortar bars. Austr. Journ. Appl. Sci. 6 (1955) Nr. 1, S. 78/87.
- [10] ASTM-Designation C 441-69: Standard method of test for effectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction. Annual Book of ASTM Standards (1972) Part 10, S. 260/263.
- [11] ASTM-Designation C 227-71: Standard method of test for potential alkali reactivity of cement-aggregate combinations (mortar bar method). Annual Book of ASTM Standards (1972) Part 10, S. 141/146.
- [12] Carlson, R. W.: Accelerated tests of concrete expansion due to alkali-aggregate reaction. Proc. Amer. Concr. Inst. 40 (1943/44) S. 205/212.
- [13] Blanks, R. F., und H. S. Meissner: The expansion test as a measure of alkali-aggregate reaction. Proc. Amer. Concr. Inst. 42 (1945/46) S. 517/539.
- [14] Vivian, H. E.: Studies in cement-aggregate reaction. XVII. Some effects of temperature on mortar expansion. Austr. Journ. Appl. Sci. 2 (1951) Nr. 1, S. 114/122.
- [15] Carlson, R. W.: Diskussionsbeitrag zu T. E. Stanton, O. J. Portep, L. C. Meder, A. Nicol: California experience with the expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Proc. Amer. Concr. Inst. 38 (1941/42) S. 236-13/236-14.
- [16] Stanton, T. E.: Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs. 66 (1940) S. 1781/1811; Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs. 107 (1942) S. 54/84 (Nachdruck).

- [17] Vivian, H. E.: Studies on cement-aggregate reaction. XIX. The effect on mortar expansion of the particle size of the reactive component in the aggregate. *Austr. Journ. Appl. Sci.* 2 (1951) Nr. 4, S. 488/494.
- [18] Bennett, I. C., und H. E. Vivian: Studies in cement-aggregate reaction. XXII. The effect of fine-ground opaline material in mortar expansion. *Austr. Journ. Appl. Sci.* 6 (1955) Nr. 1, S. 88/93.
- [19] Davis, C. E. S.: Studies in cement-aggregate reaction. XXVI. Comparison of the effect of soda and polash on expansion. *Austr. Journ. Appl. Sci.* 9 (1958) Nr. 1, S. 52/62.
- [20] Káwert, K.: Entwicklung eines LH-Zementes von hoher Sulfatbeständigkeit. *Zement-Kalk-Gips* 21 (1968) H. 7, S. 287/292.
- [21] Stanton, T. E., O. J. Porter, L. C. Meder und A. Nicol: California experience with the expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. *Proc. Amer. Concr. Inst.* 38 (1941/42) S. 209/236.
- [22] D'Ans, J., und H. Eick: Untersuchungen über das Abbinden hydraulischer Hochofenschlacken. *Zement-Kalk-Gips* 7 (1954) H. 12, S. 449/459.
- [23] Keil, F.: Hochofenschlacke. 2. Auflage. Verlag Stahl Eisen, Düsseldorf 1963, S. 43.
- [24] Keil, F.: Zement, Herstellung und Eigenschaften. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1971, S. 112.
- [25] Schwiete, H. E., und U. Ludwig: Der Tuff, seine Entstehung und Konstitution und seine Verwendung im Baugewerbe im Spiegel der Literatur. *Forschungsber. d. Landes NRW* H. 948 (1961).
- [26] Schwiete, H. E., U. Ludwig und K.-H. Wigger: Die Konstitution einiger rheinischer und bayerischer Trasse. *Forschungsber. d. Landes NRW* H. 956 (1961).
- [27] Powers, T. C., und H. H. Steinour: An interpretation of published researches on the alkali-aggregate reaction. Part I. The chemical reactions and mechanism of expansion. Part II. A hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica in concrete. *Proc. Amer. Concr. Inst.* 51 (1954/55) S. 497/516 und S. 785/812; *PCA Res. Dep. Bull.* 55.
- [28] Lerch, W.: Studies of some methods of avoiding the expansion and pattern cracking associated with the alkali-aggregate reaction. *Amer. Soc. Test. Mat., Spec. Techn. Publ.* Nr. 99 (1950), S. 153/177.
- [29] Woolf, D. O.: Reaction of aggregate with low-alkali cement. *Publ. Roads* 27 (1952) Nr. 3, S. 50/56 und 49.
- [30] Bredsdorff, P., G. M. Idorn, A. Kjaer, N. M. Plum und E. Poulsen: Chemical reactions involving aggregate. *Proc. IV. Intern. Sympos. Chem. Cem.* (1960) Vol. II, S. 749/783; *Nat. Bur. Stand. Monograph* 43 (1962).
- [31] Forum, C. S.: Alkali-Reaktion der Zuschlagstoffe im Beton. *Beton- und Stahlbetonbau* 60 (1965) H. 7, S. 163/168.
- [32] Sprung, S.: Einfluß von Zement und Zusätzen auf die Alkaliaktion. *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Heft 40, Beton-Verlag, Düsseldorf 1973, S. 69/78.
- [33] Andreasen, A. H. M., K. E. H. Christensen und P. Bredsdorff: Investigation of the effect of some pozzolans on alkali reactions in concrete. *The Danish Nat. Inst. Build. Res. and Acad. Techn. Sci.; Committee on Alkali Reactions in Concrete*, Progress Report L1 (1957).
- [34] Niemeyer, E. A.: Betonzuschlag in Schleswig-Holstein. *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Heft 40, Beton-Verlag, Düsseldorf 1973, S. 37/55.
- [35] Gry, H., und B. Söndergaard: The occurring of flint in Denmark. *The Danish Nat. Inst. Build. Res. and Acad. Techn. Sci.; Committee on Alkali Reactions in Concrete*, Progress Report D2 (1958).
- [36] Bettermann, P.: Petrographische und betontechnologische Untersuchungen zur Alkaliempfindlichkeit von Geschiebefeuersstein aus Schleswig-Holstein. *Diplomarbeit*, Kiel (1972).
- [37] Midgley, H. G.: Chalcedony and flint. *Geol. Mag.* 88 (1951) S. 179/184.
- [38] Smolczyk, H.-G.: Prüfung und Beurteilung von Betonzuschlag. *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Heft 40, Beton-Verlag, Düsseldorf 1973, S. 57/67.
- [39] DIN 52 103 — Prüfung von Naturstein; Bestimmung der Wasseraufnahme (Ausgabe Nov. 1972).