

## ORIGINAL ARTICLE



# Entwicklung eines chemischen Schnelltestverfahrens mit Gesteinsmehl zur Detektion alkalireaktiver Gesteinskörnung

Gyde Hartmut<sup>1</sup> | Frank Schmidt-Döhl<sup>1</sup> | Anna Püstow<sup>1</sup>**Korrespondenz**

Gyde Hartmut  
Technische Universität Hamburg  
Institut für Baustoffe, Bauphysik  
und Bauchemie  
Eißendorfer Strasse 42  
21073 Hamburg  
Email: [gyde.hartmut@tuhh.de](mailto:gyde.hartmut@tuhh.de)

<sup>1</sup> Technische Universität Hamburg,  
Hamburg, Deutschland

**Abstract**

Die Alkalikieselsäure Reaktion (AKR) führt zu schweren bis irreparablen Schäden in Bauwerken und kann nur durch präventives Testen der Gesteinskörnung vermieden werden, allerdings haben die angewandten Testverfahren noch Potential zur Optimierung, welches auf schnellere und präzisere Verfahren hoffen lässt. Am Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie der Technischen Universität Hamburg wird ein neues Testverfahren entwickelt, welches den chemischen Testverfahren ähnelt. Anders als bei den üblichen chemischen Verfahren wird die Reaktivität der Gesteinskörnung nicht von dem Masseverlust oder Konzentration einzelner Komponenten bestimmt. In diesem Ansatz wird die Reaktivität der Gesteinskörnung aus der Veränderung chemischer Parameter, die infolge der Lösung von Gesteinsmehl in hochkonzentrierter heißer Lauge hervorgerufen werden, abgeleitet. Während des Versuchs werden der pH-Wert, das Redoxpotential und die elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet. Die Zeitverläufe dieser Parameter haben mathematisch quantifizierbare Eigenschaften, wie Geschwindigkeitskonstanten, stationäre Zustände oder Extrempunkte anhand derer die Reaktivität der Gesteinskörnung gefolgert werden soll. Dies basiert auf der Annahme, dass sich das Lösungsverhalten verschieden reaktiver Materialien unterscheidet. Die bisherigen Ergebnisse zeigen sich wiederholende Ergebnisse und eine Differenzierbarkeit der quantifizierbaren Punkte bezüglich der jeweiligen Proben.

**Keywords**

AKR, AKR Testverfahren, Lösungsversuch, elektrische Leitfähigkeit

**1 Einleitung****1.1 Die Alkali-Kieselsäure Reaktion**

Die Alkali-Kieselsäure Reaktion (AKR) ist eine Reaktion, die in der Porenlösung von Betonstrukturen stattfindet und deren detaillierte chemischen Reaktionen in der Literatur bereits ausführlich diskutiert wurden, siehe [1–3]. Das Produkt einer AKR ist das Alkali-Kieselsäuregel, dessen Volumen durch Aufnahme von Feuchtigkeit expandiert. Die zunehmende Menge Gel füllt zunächst Porenräume des Betons. Übersteigt der Druck durch die Expansion allerdings die maximale Zugspannung des Betons, reißt dieser [4]. Kennzeichen einer schädigenden AKR sind ein unregelmäßiges Rissmuster, auch „Map Cracking“ genannt, trichterförmige Abplatzungen an der Betonoberfläche oder das Alkali-Silikat Gel selbst. Da das Gel abwaschbar ist, ist es weniger an der Betonoberfläche zu finden als vielmehr bei mikroskopischen Untersuchungen der Betonstruktur. Diese zeigen bei einem von der AKR betroffenen Bauteil Alkali-Silikat Gel in den Poren der Struktur und an den Rändern der Gesteinskörnung [3; 5; 6]

Eine AKR findet nicht in jeder Betonstruktur statt, obwohl alle Reaktionsteilnehmer bereits in den drei Hauptbestandteilen des Betons gegeben sein können. An einer AKR sind Feuchtigkeit, Alkalihydroxide und reaktives Silikatgestein beteiligt. Die Feuchtigkeit ist durch das Anmachwasser des Betons bereits ausreichend gegeben und die Alkalihydroxide (NaOH und KOH) entstehen durch die Reaktion von Alkalien aus dem Zement mit Portlandit während der Hydratation des Zementklinkers [3]. Des Weiteren können Alkalien die Betonstruktur durch die Gesteinskörnung des Betons, durch weitere Hauptbestandteile des Zements neben den Klinkermineralen oder auch durch externe Quellen, wie Meerwasser oder Tausalz erreichen [6]. Da sowohl die Alkalien als auch ausreichend Feuchtigkeit den Reaktionsort der AKR von außerhalb der Betonstruktur erreichen können, ist es praktisch unmöglich diese beiden Faktoren vollständig zu verhindern. Allerdings ist der entscheidende Aspekt, ob eine AKR stattfindet die Gesteinskörnung. Nur eine gittergestörte, amorphe oder kryptokristalline Gesteinskörnung führt zu einer Alkali-Kieselsäure Reaktion

[4–6]. Sobald jedoch diese drei Reaktionspartner aufeinandertreffen, findet die AKR statt. Das Unterbinden einer bereits begonnen AKR ist nur durch Trocknung der gesamten Betonstruktur möglich und damit schwierig bis überhaupt nicht umsetzbar. Deswegen ist die Verhinderung von Schäden durch die AKR am zuverlässigsten und nachhaltigsten umzusetzen durch die Vermeidung einer dieser drei Voraussetzungen. Wasser und Alkalien sind sowohl unabdingbar für die Erhärtung des Betons als auch ist deren Präsenz in der Umgebung des Betons nicht unbedingt zu vermeiden. Daher wird die verwendete Gesteinskörnung präventiv bezüglich ihrer Reaktivität geprüft [6–9]. Es gibt verschiedene Testverfahren zur Identifikation von alkalireaktiver Gesteinskörnung. Die gebräuchlichen Methoden sind petrografische Untersuchungen [8; 10], Methoden, die auf reaktionsbedingter Expansion von genormten Probenkörpern aus Beton oder Mörtel basieren [8; 11–13] und verschiedene chemische Verfahren [8; 14].

In petrografischen Untersuchungen wird die Gesteinskörnung händisch untersucht und aussortiert, falls das Potential einer AKR gegeben ist [8; 10; 15]. Diese initiale Untersuchung der Gesteinskörnung ist unerlässlich, jedoch individuell durchzuführen, zeitintensiv und eine korrekte Einschätzung erfordert ausreichend Erfahrung der beurteilenden Person. Der Grad der Reaktivität kann nicht eingeschätzt werden.

Vorherrschend wird nach DAfStb-Richtlinie [8] Gesteinskörnung außerhalb des norddeutschen eiszeitlichen Ablagerungsgebiet mit dem Schnellprüfverfahren oder dem Betonversuch geprüft. Die Reaktivität der Gesteinskörnung wird dann aus der Dehnung von Probekörpern, hergestellt aus Mörtel oder Beton nach einer gewissen Lagerungszeit abgeleitet. Es gibt weltweit verschiedene national angepasst Varianten dieser Testmethoden. Diese unterscheiden sich in der Größe und Rezeptur der Prüfkörper, der Lagerungszeit und -bedingung und der maximal zulässigen Dehnung der Prüfkörper. Die Lagerungsdauer variiert zwischen zwei Wochen [13] und mehreren Monaten [8]. Je nach Testverfahren können die Probenkörper in 100% relative Luftfeuchte [12] aber auch in 1 molarer Hydroxidlösung (Kalium- oder Natriumhydroxid) [11] gelagert werden. Die Lagerungstemperatur variiert zwischen 38°C [13] und 80°C in [16], welches allerdings 2018 wieder zurück gezogen wurde. Diese Testmethoden ergeben zwar überwiegend zuverlässige Ergebnisse, haben aber dennoch Optimierungsbedarf. So können sie nicht für beliebige Gesteinskörnung angewandt werden, es werden teilweise für eine zuverlässige Aussage mehrere Monate benötigt und genormte Prüfkörper müssen hergestellt werden.

Mit den chemischen Methoden wird Gesteinskörnung zur Beurteilung in heißer alkalischer Lösung (NaOH) gelagert. Die Konzentration und Temperatur sowie die Dauer der Lagerung ist in den jeweiligen Beschreibungen des Testverfahrens festgelegt. Die Reaktivität der Gesteinskörnung wird über den Masseverlust des Prüfmaterials [8] oder durch die Konzentration des in der Lösung enthaltenen Siliciumdioxide und Natriumoxides bestimmt [14]. Auch diese Prüfverfahren sind nicht für beliebige Gesteinskörnung verwendbar, welche zudem gegebenenfalls im Voraus petrografisch untersucht werden muss. Außerdem erhöhen Nachbehandlungen, wie Elementanalysen, den Aufwand für diese Prüfungen.

Darüber hinaus ist für die Einschätzung einer Gesteinskörnung selten nur eine Prüfmethode ausreichend. Eine als vermeintlich reaktiv geprüfte Gesteinskörnung wird im Allgemeinen mit einer weiteren Prüfmethode erneut getestet, bevor sie endgültig als gefährdend für eine AKR eingestuft wird. Die Abfolge der Prüfverfahren und länderspezifischen Anpassungen sind in den jeweiligen nationalen Regeln festgelegt. Die lange Evaluationsdauer bis zur endgültigen Beurteilung der Reaktivität, die Notwendigkeit mehrerer unterschiedlicher Prüfverfahren, einheitlicher Proben und petrographischer Untersuchungen des Materials zeigen, dass bei der Identifizierung alkalireaktiver Gesteinskörnungen Optimierungsbedarf besteht. Darüber hinaus fehlt ein Prüfverfahren, das die Reaktivität des Materials in Bezug auf eine Alkali-Kieselsäure Reaktion kurzfristig quantifizieren kann.

## 1.2 Ziel der Forschung

Ziel dieser Forschung an der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) ist es, ein schnelles und zuverlässiges Prüfverfahren zu entwickeln, mit dem beliebige Gesteinskörnung hinsichtlich ihrer Alkalireaktivität eingestuft werden kann. Das Prüfverfahren soll die Gesteinskörnung zuverlässig ohne eine vorangegangene Klassifizierung, ohne die Herstellung von Beton- oder Mörtelprüfkörpern und ohne weitere chemische Nachbehandlung klassifizieren. Die Prüfmethode basiert auf Lösungsexperimenten der zu untersuchenden Gesteinskörnung in heißer hochkonzentrierter Lauge und ähnelt daher dem Testverfahren nach ASTM C289 [14]. Während des Lösungsprozesses werden kontinuierlich der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und das Redoxpotential des Laugen-Gesteinskörnungsgemisch gemessen. Die Veränderungen dieser Parameter in Abhängigkeit der Zeit sollen Aufschluss über die Alkalireaktivität der Gesteinskörnung geben. Die Verwendung von einem Liter 1 M Kaliumhydroxid führt zu einer stark basischen Umgebung, die der Porenlösung im Beton ähnelt und ein Überangebot an Alkalien liefert. Das Mahlen der Gesteinskörnung im Vorfeld zur Vergrößerung der Oberfläche und eine konstante Versuchstemperatur von 60°C beschleunigen den Lösungsprozess zusätzlich.

Zahlreiche Experimente wurden bereits mit unterschiedlicher Gesteinskörnung bekannter Alkalireaktivität durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Veränderung der drei Bewertungsparameter gewissen Mustern mit mathematisch quantifizierbaren charakteristischen Punkten folgen. Der exakte Betrag und die Lage dieser charakteristischen Punkte wird vor allem von der Probenart, aber auch von der Probenmenge beeinflusst, was eine Unterscheidung der Graphen hinsichtlich des Probenmaterials ermöglicht. Das Ziel der Untersuchungen ist es den Einfluss der Alkalireaktivität auf die zeitlichen Verläufe und charakteristischen Punkte der Bewertungsparameter zu ermitteln und deren Grenzwerte in Bezug auf alkalireaktives Material zu identifizieren.

Die drei Bewertungsparameter sollen die verschiedenen Prozesse während der Lösung der Gesteinskörnung veranschaulichen. In diesem Beitrag werden Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit von Flint, Mikrosilika und Opalsandstein mit unterschiedlicher, aber bekannter Alkalireaktivität vorgestellt. Untersuchungen des pH-Wertes und des Redoxpotentials sowie anderer Aggregate werden Teil zukünftiger Beiträge sein.

### 1.3 Leitfähigkeit und Reaktionsmechanismus

Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung ist antiproportional zum spezifischen Widerstand der Lösung. Mit der elektrischen Leitfähigkeit wird die Summe aller Ladungsträger einer Lösung, allerdings ohne Differenzierungsmöglichkeit in die einzelnen Ionenarten zusammengefasst. Zudem gehen die Geschwindigkeit, die Beweglichkeit und die Ladung der betrachteten Ionen, sowie die Faraday-Konstante in die Leitfähigkeit ein. Die molare Leitfähigkeit ist eine Stoffkonstante, allerdings ist die molare Leitfähigkeit einer Lösung ab einer bestimmten Konzentration der Ionen nicht mehr proportional zur Konzentration der Ionen. Wird diese Konzentration überschritten, nimmt die Leitfähigkeit der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration wieder ab. Verantwortlich für diese Verringerung sind interionische Wechselwirkungen. Die Ionen behindern sich gegenseitig in ihrer Beweglichkeit und Geschwindigkeit, der Widerstand der Lösung nimmt zu und die Leitfähigkeit sinkt. Auch die Ionenradien haben eine verstärkende Wirkung auf die interionischen Wechselwirkungen. Ein größerer Ionenradius verringert die Leitfähigkeit der Lösung. Bei maximaler Verdünnung der Lösung lässt sich dieser Zusammenhang mit dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch quantifizieren. Die molare Leitfähigkeit ist also nur bei unendlicher Verdünnung stoffspezifisch, im Allgemeinen hängt sie von der Konzentration der Ionen in der Lösung ab [17; 18].

Bei diesem Prüfverfahren wird die bei einer AKR initiale Lösung der Gesteinskörnung in der Porenlösung des Betons nachgeahmt. Prinzipiell resultiert der Kontakt von reaktiver silikatischer Gesteinskörnung und alkalischer Lösung in verschiedenen auch gegenläufigen Prozessen. Einerseits steigt die Anzahl der Ladungsträger in der Lösung und damit auch die Leitfähigkeit. Andererseits entstehen nicht nur mehr, sondern auch größere Spezies, die den Widerstand der Lösung erhöhen und damit die Leitfähigkeit verringern.

Im Allgemeinen deprotonieren Hydroxidionen in alkalischen Lösungen, wie auch der Porenflüssigkeit, zunächst die Silanolgruppen (Si-OH) an der Oberfläche des silikatischen Materials. Dieser Vorgang verringert die Konzentration der Hydroxidionen in der Lösung und führt zu einer überwiegend negativ geladenen Oberfläche (Si-O<sup>-</sup>) des Feststoffs [1; 2]. Die Neutralisation der Feststoffoberfläche durch die Alkalkationen in der Lösung begünstigt den fortbestehenden Kontakt zwischen Feststoff und Hydroxidionen. Dies ermöglicht die Auflösung der Siloxanverbindungen des Feststoffes durch die Hydroxidionen und die Freisetzung verschiedener Kieselsäure-Spezies in die Lösung bei analogem Verbrauch der Hydroxidionen [2]. Die Silikate können als Monokieselsäure (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) oder als Oligomere (Si<sub>n</sub>O<sub>a</sub>(OH)<sub>b</sub> mit 2a + b = 4n) gelöst werden [1; 19]. Monokieselsäure ist eine schwache Säure mit den Ionisationskonstanten  $K_1 = 10^{-9,8}$  und  $K_2 = 10^{-12,4}$  [20]. In stark alkalischen Lösungen wird Monokieselsäure demnach zu ihrem Anion (SiO(OH)<sub>3</sub>)<sup>-1</sup> und ihrem Dianion (SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)<sup>-2</sup> und unter Verbrauch von Hydroxidionen deprotoniert [20; 21]. Die aus der Bildung der Anionen folgende Verringerung der Konzentration der Monokieselsäure führt zu weiterer Lösung dieser Spezies aus dem Feststoff [1]. Zudem können Monokieselsäuren und ihre Anionen zu Polykieselsäuren durch Auflösung einer Silanolgruppe zu einer Siloxangruppe kondensieren [20; 22;

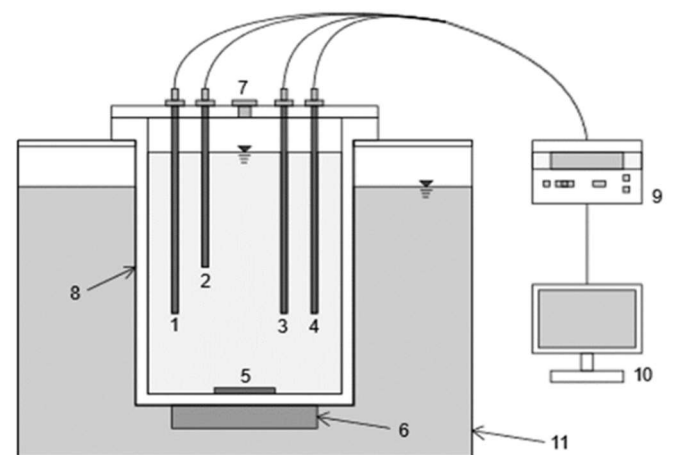
23]. Die Auflösungsraten für kristalline, also nicht reaktive und amorphe, reaktive Silikatstrukturen suggerieren eine Analogie beider Reaktionswege, wenngleich die Auflösungsraten der amorphen Strukturen größer sind [24]. Zudem bewirkt eine geringere Konzentration der Monokieselsäure in der Lösung eine langsamere Polymerisation [4].

Die neue Testmethode macht sich die Auswirkungen des unterschiedlichen Auflösungs- und Kondensationsverhalten bedingt durch die jeweilige Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen auf das umgebende Milieu zunutze. Die im Experiment ermittelte Leitfähigkeit ist zwar ein Summenparameter, der lediglich den Einfluss der gegenläufigen Prozesse auf die Leitfähigkeit anzeigt. Da diese Prozesse jedoch beeinflusst werden durch die Menge und Reaktivität der Gesteinskörnung, wird die Veränderung der Leitfähigkeit verwendet, um die Geschwindigkeitskonstanten der Summe dieser Reaktionen zu bestimmen.

## 2 Methoden und Material

### 2.1 Versuchsaufbau

Diese neue Prüfmethode, dessen Versuchsaufbau in Abbildung 1 zu sehen ist, wurde erstmals in Osterhus und Schmidt- Döhl [25] genau beschrieben. Der Versuchsbehälter (8) aus Polytetrafluorethylen (PTFE) ist im Deckel eines beheizbaren Wasserbades (11) befestigt. Der Versuchsbehälter ist durch einen Deckel aus PTFE hermetisch geschlossen. In diesem Deckel sind verschiedene Elektroden und ein Temperaturmessfühler (1-4) installiert, um die chemischen Parameter und Veränderungen der Versuchslösung direkt zu messen. Die Probe wird über eine verschließbare Öffnung im Deckel (7) dem Versuchsbehälter zugeführt. Ein Magnetrührer (5, 6) am Boden des PTFE-Behälters verhindert die Sedimentation der Gesteinskörnung. Die Kalibrierung sämtlicher Elektroden vor jedem Versuch ist unabdingbar. Die 1 M Kaliumhydroxidlösung



**Abbildung 1** Versuchsaufbau: (1) pH-Elektrode, (2) Temperatursensor, (3) Leitfähigkeitsmesszelle, (4) Redoxpotential-Elektrode, (5) Rührfisch, (6) Magnetrührer, (7) Öffnung, (8) Versuchsbehälter, (9) Multiparametergerät, (10) Computer, (11) Heizbad

wird mit 56,11 g KOH-Plättchen und 1 l destilliertem Wasser hergestellt. Das Gesteinsmehl wird auf 0,001 g abgewogen, 24 Stunden bei 60 °C gelagert und nach Erreichen konstanter Bedingungen im Versuchsbehälter diesem hinzugeführt. Nach 48 Stunden wird der Versuch beendet. Der pH-Wert, das Redoxpotential, die Temperatur und die

elektrische Leitfähigkeit werden alle 30 Sekunden gemessen. Der Zeitpunkt der Probenzugabe gilt für alle Messungen als Nullpunkt.

Bisherige Lösungsversuche mit Silikatgestein aus der Literatur werden entweder bei weitaus höheren Temperaturen, bei geringeren pH-Werten oder in einem anderen Verhältnis von Gesteinskörnung zu Lösungsmedium durchgeführt. Der Ansatz, eine zu Gesteinsmehl gemahlene Gesteinskörnung einem Überschuss Alkalien in einer hochalkalischen Lösung bei einer Temperatur von 60°C auszusetzen und die drei hier genannten Parameter zu messen, wurde bisher nicht durchgeführt. Daher gibt es in der Literatur noch keine Vergleichswerte über die Veränderung der Parameter.

## 2.2 Material

Die chemische Zusammensetzung der Probenmaterialien wurde mit der RFA-Spektroskopie mit dem XGT-7200 Spektrometer von „Horiba“ bestimmt. Die quantitative Verteilung der Elemente wurde mit dem Referenzstandard "NIST1881" ermittelt. Die spezifische Oberfläche des Gesteinsmehls wurde nach der BET-Methode mit dem Micromeritics Accelerated Surface Area and Porosimetry System 2010 (ASAAP 2010) bestimmt und die Partikelgrößenverteilung mit dem Laserbeugungssystem Mastersizer 3000 von „Malvern“ gemessen. Alle verwendeten Elektroden sind von „Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG“ und wurden speziell für die stark basischen Bedingungen und hohen Temperaturen ausgewählt. Die pH-Elektroden weisen keinen Alkalifehler auf. In diesem Beitrag werden Ergebnisse von Untersuchungen mit Mikrosilika (MS), zwei verschiedenen Flintsteinen (F\_AD, F\_NB) und zwei unterschiedlichen Opalsandsteinen (OSSH, OSSN) vorgestellt. Zum Vergleich der Ergebnisse mit einem inerten Material wurden von Osterhus und Schmidt-Döhl [25; 26] Versuche mit Quarzpulver Millisil (QP) der „Quarzwerke“ [27] durchgeführt. Die Materialeigenschaften des Mikrosilikas und Quarzpulvers wurden aus den jeweiligen Datenblättern entnommen.

Die Reaktivität der Flinte wurde gemäß deutscher Alkali-Richtlinie [8] anhand ihrer Dichten bestimmt. Die Dichte von F\_AD beträgt 2,41 g/m<sup>3</sup>, demnach sind 16,75% reaktive Strukturen enthalten und das Material gilt nach [8] als bedenklich im Sinne einer AKR. Der andere Flint, F\_NB, dessen Dichte 2,59 g/m<sup>3</sup> beträgt, enthält der Richtlinie entsprechen nur 1,75% reaktive Strukturen und wird infolgedessen als unbedenklich hinsichtlich einer AKR angesehen. Die Opalsandsteine wurden von Franke in [28] detailliert beschrieben, petrografisch untersucht und deren Reaktivität in Bezug auf eine AKR mit dem Betonversuch bei 40°C nach [8] bestimmt. Die OSSH enthaltenden Probenkörper überschritten bereits nach 14 Tagen den Grenzwert der Dehnung  $\epsilon > 0,6$  mm/m und OSSH wurde dementsprechend als reaktiv gemäß einer AKR eingestuft. Die Verwendung von OSSN als Zuschlag führte zwar ebenfalls zu Dehnungen der Probenkörper, diese betrugen jedoch nach mehr als 250 Tagen lediglich 0,275 mm/m, was innerhalb des akzeptablen Bereiches liegt. Dem folgend wurde OSSN als unbedenklich bezüglich einer AKR bewertet. Allerdings wurden in den Probenkörpern beider Gesteinskörnungen bei der mikroskopischen Untersuchung

nach der Lagerung nahezu vollständig aufgelöste Opalkörner beobachtet. Demnach fand auch in den Probenkörpern mit dem als nicht reaktiv eingestuften OSSN eine Reaktion statt, die jedoch zu gering war, um eine treibend schadenauslösende Dehnung zu verursachen. Die Dichten und weitere geometrische Eigenschaften: die spezifische Oberfläche, der Anteil des D<sub>10</sub>, des D<sub>50</sub> und des D<sub>90</sub>-Durchmessers der untersuchten Gesteinskörnungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1** Eigenschaften der Gesteinskörnung

|      | BET<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dichte<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | D <sub>10</sub> | D <sub>50</sub><br>[μm] | D <sub>90</sub> |
|------|----------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| F_AD | 7,88                       | 2,41                           | 0,7             | 2,62                    | 15,2            |
| F_NB | 3,64                       | 2,59                           | 1,03            | 3,11                    | 11,84           |
| OSSH | 41,42                      | 2,42                           | 2,09            | 9,43                    | 33,69           |
| OSSN | 51,56                      | 2,45                           | 3,75            | 35,9                    | 72,55           |
| MS   | 15                         | 2,16                           | -               | 0,1                     | -               |
| QP   | 0,9                        | 2,65                           | 10,0            | 16,00                   | 42,86           |

Das Ergebnis der chemischen Untersuchungen der Probenmaterialien ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Siliziumdioxid ist Hauptbestandteil aller Proben, in den Flintsteinen sind zusätzlich lediglich Spuren von Calcium-, Aluminium-, Eisen-, und Kaliumoxiden (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>O) zu finden und daher nicht explizit aufgeführt. In den beiden Opalsandsteinen nimmt Siliziumdioxid ebenfalls den größten Anteil ein, zusätzlich sind weitere Oxide in größeren Anteilen, aber jeweils unter 10% enthalten.

**Tabelle 2** Anteile der Oxide der Gesteinskörnung

|      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O |
|------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|
|      | [%]              |                                |      |                                |                  |
| F_AD | 98               | -                              | -    | -                              | -                |
| F_NB | 98,5             | -                              | -    | -                              | -                |
| OSSH | 86,93            | 4,74                           | 2,55 | 2,93                           | 2,28             |
| OSSN | 83,14            | 6,67                           | 2,58 | 3,71                           | 1,24             |
| MS   | 85 - 98          | -                              | -    | -                              | -                |
| QP   | 99               | -                              | -    | -                              | -                |

Die Anzahl der durchgeführten Experimente für die jeweilige Probenmenge sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Probenmenge wurden zwischen 3 g und 12 g variiert. Damit ist ein Überangebot an Kaliumhydroxid gewährleistet und es steht ausreichend Probenmaterial zur Verfügung, um signifikante Änderungen der Messparameter zu bewirken.

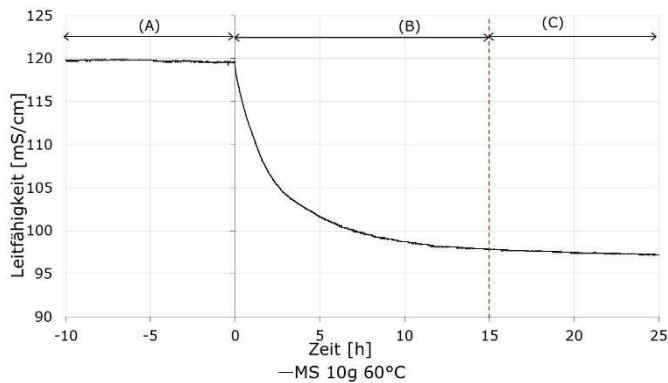
**Tabelle 3** Anzahl der Wiederholungen der Experimente für verschiedene Probenmengen

|      | 3g | 5g | 8g | 10 | 12 |
|------|----|----|----|----|----|
| F_AD | 4  | 6  | 4  | 5  | 4  |
| F_NB | 10 | 5  | 8  | 6  | 4  |
| OSSH | -  | 4  | 8  | 10 | -  |
| OSSN | 8  | 6  | -  | 4  | 8  |
| MS   | 3  | 7  | 3  | 8  | -  |
| QP   | -  | -  | -  | 4  | -  |

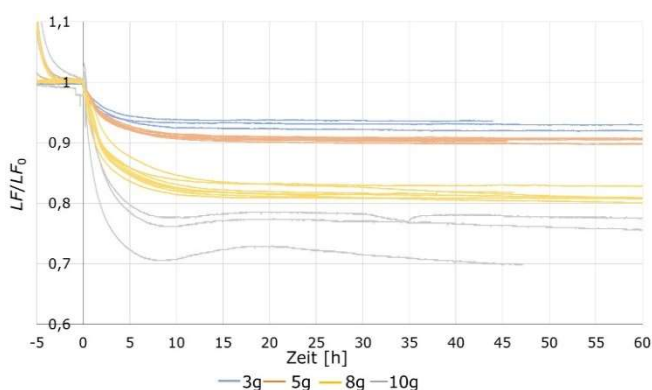


### 3 Ergebnisse

Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich in drei verschiedene Abschnitte unterteilen, wie in Abbildung 2 dargestellt. Im ersten Abschnitt, Abschnitt A, wird nur die 60°C heiße KOH gemessen. Der konstante Wert in diesem Abschnitt wird  $LF_0$  bezeichnet. Nach der Zugabe des Probenmaterials in Abschnitt B nimmt die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich ab, bis in Abschnitt C wieder ein konstanter Wert,  $LF_1$ , erreicht wird. Die Zugabe des nicht reaktiven Quarzmehls führt während des gesamten Experiments zu keiner Änderung der Leitfähigkeit.



**Abbildung 2** Die elektrische Leitfähigkeit eingeteilt in drei Abschnitte. Für eine anschauliche Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Probenmengen wurden die elektrische Leitfähigkeit mit  $LF_0$  normiert und somit in Bereich A auf 1 gesetzt. Diese Normierung zeigt unmittelbar die Intensität der Verringerung der Leitfähigkeit durch die Probenzugabe. In der normierten Darstellung entspricht  $LF_1$  der prozentualen Verringerung der Leitfähigkeit. Die normierten Zeitverläufe einer Probenart häufen sich gemäß der verschiedenen Probenmengen mit nur geringer Abweichung, wie in Abbildung 3 exemplarisch für Mikrosilika zu sehen ist. Zudem ist eine Sortierung in Bezug auf die Probenmenge zu erkennen. Die Verringerung der Leitfähigkeit ist bei Versuchen mit größeren Probenmengen stärker,  $LF_1$  demnach kleiner.



**Abbildung 3** Die elektrische Leitfähigkeit sortiert nach Probenmenge von Mikrosilika

Um die gegenläufigen Reaktionen des Auflösungsprozesses besser zu verstehen, die Unterschiede in den Reaktionen in Abhängigkeit von der Probenart und -menge und den Einfluss der Reaktivität der Probe zu ermitteln, werden Funktionsgleichungen für die normierten Leitfähigkeitskurven bestimmt.

Zunächst wird von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen. Es sollten jedoch sowohl die Prozesse, die die Leitfähigkeit ansteigen lassen als auch die, die die Leitfähigkeit verringern, berücksichtigt werden und dies ist in der einfachsten Form einer Reaktion erster Ordnung nicht gegeben. Daher wird die Leitfähigkeit durch die Summe zweier Funktionen, eine für die Zunahme und eine für die Abnahme der Leitfähigkeit, dargestellt. Diese beiden Funktionen beruhen auf Zerfalls- und Wachstumsfunktionen und sind somit auch Reaktionen erster Ordnung. Die Zunahme der Leitfähigkeit aufgrund vermehrter Ladungsträger in der Lösung wird durch eine Wachstumsfunktion  $W_{LF}(t)$  dargestellt, siehe Gleichung (1), die Zunahme des Widerstands der Lösung und damit die simultane Abnahme der Leitfähigkeit durch eine Abklingfunktion  $Z_{LF}(t)$ , Gleichung (2). Die Summe beider Funktionen,  $LF_m(t)$  in Gleichung (3), zeigt somit die summierte Veränderung der Ladungsträger der Lösung und damit die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit.

$$W_{LF}(t) = g_w + d_w \times e^{-k_w \times t} \quad (1)$$

$$Z_{LF}(t) = g_z + d_z \times e^{-k_z \times t} \quad (2)$$

$$LF_m(t) = Z_{LF}(t) + W_{LF}(t) \quad (3)$$

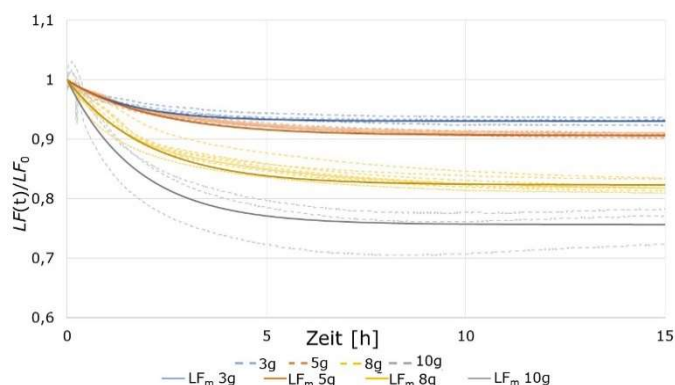
$$= g_w + g_z + d_z \times e^{-k_z \times t} + d_w \times e^{-k_w \times t}$$

Dabei ist  $t$  die unabhängige Variable,  $g_w$  und  $g_z$  sind die jeweiligen Grenzwerte der Funktionen, wenn  $t$  gegen unendlich läuft. Ferner sind  $k_x$  die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten und die Werte der Funktionen für  $t=0$  werden mit  $s_x$  bezeichnet. Es gilt  $d_x = s_x - g_x$ . Für  $Z_{LF}(t)$  ist  $d_z > 0$ . Somit ist der Funktionswert  $s_z$  für  $t = 0$  größer als der Grenzwert der Funktion,  $g_z$ . Für  $W_{LF}(t)$  ist dies reziprok. Die Funktionswerte steigen und damit ist der Grenzwert der Funktion  $g_w$  größer als der Funktionswert zum Zeitpunkt  $t = 0$  und es gilt  $d_w < 0$ . Zur Bestimmung der Unbekannten in den Modellfunktionen wurden einige Annahmen getroffen. Die Funktion  $LF_m(t)$  erreicht den Grenzwert  $LF_1$ , wenn  $t$  gegen unendlich läuft. Entsprechend ergänzen sich die Grenzwerte beider Funktionen  $g_z$  und  $g_w$  zu  $LF_1$  und es gilt  $LF_1 = g_z + g_w$ . Außerdem ist die Summe der Anfangswerte  $s_z$  und  $s_w$  beider einzelnen Funktionen der Anfangswert der summierten Funktion  $LF_m$  und es gilt also  $LF_m(t) = LF_0 = s_z + s_w$ . Die Geschwindigkeitskonstanten werden aus den experimentellen Daten bestimmt. Dazu wird in Anlehnung an die klassische Halbwertszeit der Wert zwischen  $LF_0$  und  $LF_1$  mit  $LF_{0,5} = LF_0 + 0,5LF_1$  und dessen Zeitpunkt bestimmt. Da die experimentellen Ergebnisse die Differenzierung in die jeweiligen Einzelfunktionen nicht zulassen und zudem die aufsummierte Gesamtfunktion  $LF_m(t)$  gesucht ist, wird zunächst auch nur die Existenz einer gemeinsamen Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  angenommen und damit gilt  $k_z = k_w = k_m$ . Diese Randbedingungen ergeben für  $LF_m(t)$  Gleichung (4).

$$LF_m(t) = LF_1 + (LF_0 - LF_1) \times e^{-k_m \times t} \quad (4)$$

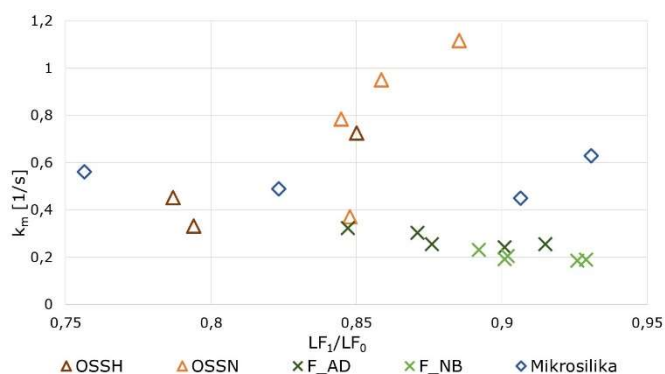
Die auf diese Weise ermittelten Modellfunktionen geben die experimentellen Ergebnisse gut wieder, wie in Abbildung 4 wieder exemplarisch für Mikrosilika zu sehen ist. Allerdings ist eine Abweichung in den ersten Minuten nach der Probenzugabe auffällig. Die experimentellen Daten steigen direkt nach der Probenzugabe für eine kurze Zeit stark an,

was durch die Funktion  $LF_m(t)$  nicht abgebildet ist und für eine Differenzierung von  $LF_m(t)$  in zwei Unterfunktionen mit unterschiedlichen Ratenkonstanten spricht. Allerdings scheint die Relevanz der Differenzierung für den späteren Verlauf der Funktion geringer zu sein, denn mit fortschreitender Zeit werden die experimentellen Daten mit Ausnahme der 10 g Versuche zuverlässig durch  $LF_m(t)$  dargestellt.



**Abbildung 4** Experimentelle Daten der elektrischen Leitfähigkeit und modulierte Funktionen für Mikrosilika.

Der Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  und des Gleichgewichtszustandes  $LF_1/LF_0$  aller fünf betrachteten Gesteinskörnungen in Abbildung 5 zeigt eine Differenzierung bezüglich der Probenart. Die Geschwindigkeitskonstanten der Versuche mit Flint (Kreuz) sind proportional zum Gleichgewichtszustand  $LF_1/LF_0$ . Eine geringere Gesamtveränderung der Leitfähigkeit  $LF_1/LF_0$  korreliert mit einer geringeren Geschwindigkeitskonstante. Zudem sind die beiden Flintsteine bezüglich ihrer Reaktivität geordnet. Die Geschwindigkeitskonstante des reaktiven Flints ist leicht größer trotz ähnlicher Werte für  $LF_1/LF_0$ . Diese Tendenz wird durch das stark reaktive Mikrosilika (Raute) bestätigt, deren Versuche zu einer allgemein größeren Geschwindigkeitskonstante führen als die Versuche mit Flint. Der proportionale Zusammenhang zwischen  $k_m$  und  $LF_1/LF_0$  ist bei der Betrachtung von Mikrosilika kaum

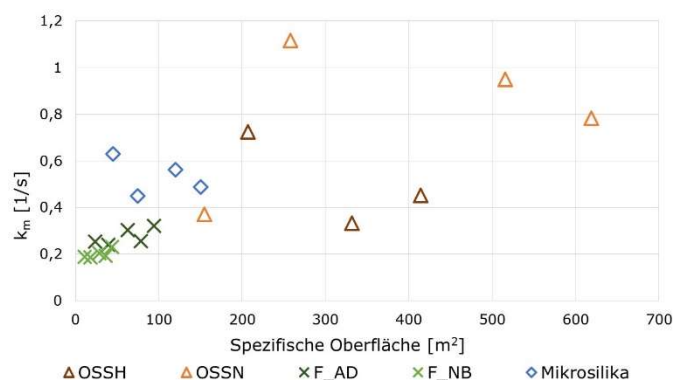


**Abbildung 5** Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit

ersichtlich, vielmehr ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Gesteinskörnung, trotz differierender Gesamtveränderung der Leitfähigkeit und Probengröße, nahezu konstant. Das scheint eine Besonderheit der Versuche mit Mikrosilika zu sein, denn auch bei den Versuchen mit Opalsandstein (Dreieck) ist, wie bei Flint kein konstanter Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  und Gesamtveränderung der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen. Eine größere Gesamtveränderung der Leitfähigkeit korreliert hier allerdings mit einer geringeren Ge-

schwindigkeitskonstante. Zudem führt das reaktivere Material zu geringeren Geschwindigkeitskonstanten. Die Versuche mit Opalsandstein ergeben also Zusammenhänge, die den Ergebnissen der Flint-Versuche entgegengesetzt sind.

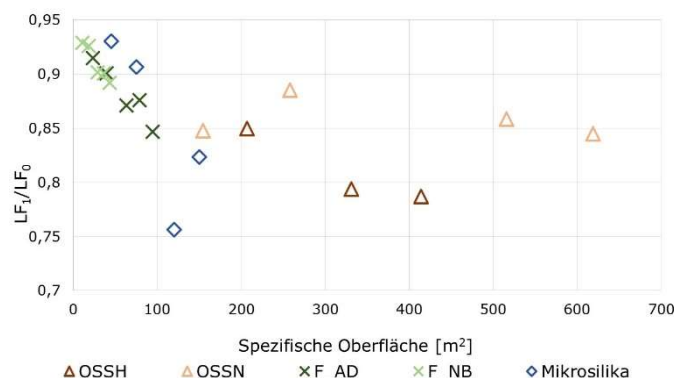
Um diesen gesteinspezifischen Unterschied zu untersuchen, wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  und der Grenzwert der Leitfähigkeit  $LF_1/LF_0$  einzeln in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des jeweiligen Versuches betrachtet. Diese wurde durch die Multiplikation der Probenmenge mit der BET-Oberfläche aus Tabelle 2 ermittelt. In Abbildung 6 steht eine größere spezifische Oberfläche in Zusammenhang mit einer größeren Geschwindigkeitskonstante. Zudem ist bei Flint und Mikrosilika weiterhin eine Sortierung bezüglich der Reaktivität sichtbar. Trotz ähnlicher spezifischer Oberfläche führen die Versuche mit



**Abbildung 6** Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  zu spezifischer Oberfläche

Mikrosilika zu den größten Geschwindigkeitskonstanten und der nicht reaktive Flint zu den kleinsten. Dieser Zusammenhang ist erneut bei Opalsandstein diametral. Die Versuche der reaktiven Probe ergeben eine geringere Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  unabhängig von der Größe der spezifischen Oberfläche. Allgemein scheint eine geringere spezifische Oberfläche mit einer geringeren Geschwindigkeitskonstante zu korrelieren.

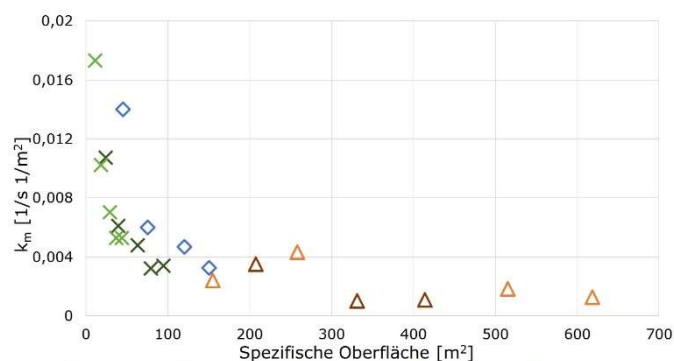
Der Quotient  $LF_1/LF_0$  in Abbildung 7 sinkt mit größerer spezifischer Oberfläche. Demnach wird die Veränderung der Leitfähigkeit in den Versuchen größer. Bezüglich der einzelnen Flinte ist allerdings keine Differenzierung möglich. Mikrosilika hingegen führt im Vergleich zu Flint trotz ähnlicher spezifischer Oberfläche zu leicht größeren Quotienten und somit zu einer leicht geringeren Gesamtveränderung der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch. Opalsandstein zeigt insgesamt die größten Veränderungen



**Abbildung 7** Veränderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche

der Leitfähigkeit, bringt allerdings auch die größte spezifische Oberfläche in den Versuch. Tendenziell lässt Abbildung 7 vermuten, dass der Haupteinfluss auf die Gesamtveränderung der elektrischen Leitfähigkeit die spezifische Oberfläche des Probenmaterials ist, unabhängig von der Reaktivität des Materials und dass die Gesamtveränderung der Leitfähigkeit 0,75 bis 0,85 entgegenstrebt.

Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Funktionen sollten proportional zur reaktiven Oberfläche des Probenmaterials sein. Abbildung 8 zeigt die auf die reaktive Oberfläche normierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_m$  pro Quadratmeter Probenmaterial in Abhängigkeit der gesamten spezifischen Oberfläche des Probenmaterials im Versuch. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine größere spezifische Oberfläche zu einer Verringerung der Geschwindigkeitskonstante in Bezug auf einen Quadratmeter führt. Der konstante Zustand  $LF_I$  in Abschnitt C wird also bei der Beteiligung von mehr Probenoberfläche später erreicht.



**Abbildung 8** Normierte Reaktionsgeschwindigkeit pro spezifische Oberfläche

#### 4 Fazit

Um eine neues Schnelltestverfahren zur Identifikation alkalireaktiver Gesteinskörnungen zu entwickeln, wurden Lösungsversuche mit gemahlten Gesteinskörnungen in einer Kaliumhydroxidlösung bei 60°C durchgeführt. Während des Auflösungsprozesses werden der pH-Wert, die Leitfähigkeit und das Redoxpotential aufgezeichnet. In diesem Beitrag wurden die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit diskutiert. Der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit wurde in Abhängigkeit der Probenmenge für jeweils zwei unterschiedlich reaktive Flinte und Opalsandsteine und rein amorphes, also im Sinne einer AKR reaktives Mikrosilika modelliert. Dazu wurde zunächst eine Reaktion erster Ordnung gewählt. Darüber hinaus wurde angenommen, dass während des Lösungsversuches Prozesse ablaufen, die sich gegenläufig auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken. Dies wurde durch die Summierung einer Wachstumsfunktion und einer Zerfallsfunktion berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wurde aus den experimentellen Daten ermittelt. Da die Daten die Summe der Leitfähigkeit aller ablaufenden Reaktionen darstellen, konnte die Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  der Gesamtfunktion  $LF_m(t)$  gleich den Konstanten der beiden Einzelfunktionen gesetzt werden. Die modellierten Funktionen zeigen gute Ergebnisse.

Weitere Untersuchungen der Gesamtveränderung der elektrischen Leitfähigkeit zeigten, dass diese maßgeblich von der an der Lösungsreaktion beteiligten Oberfläche be-

einflusst wird. Eine genauere Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten zeigte, dass diese nicht proportional zur spezifischen Oberfläche ist. Daraus lässt sich schließen, dass entweder unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten in der Gesamtgleichung berücksichtigt werden müssen oder nicht die gesamte spezifische Oberfläche zur Reaktion beiträgt. Nichtsdestotrotz ist eine Differenzierung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Reaktivität des Aggregats möglich. Allerdings ist der Zusammenhang diametral bezüglich des Flints und Opalsandstein. Dies kann an der deutlich größeren spezifischen Oberfläche, die Opalsandstein dem Versuch zuführt, begründet sein oder an weiteren bisher vernachlässigten Charakteristika der Proben. Zusammenfassend scheint die Gesamtveränderung der Leitfähigkeit überwiegend beeinflusst von der spezifischen Oberfläche, während die Reaktivität der Materialien sich durchaus in der Geschwindigkeitskonstanten widerspiegelt.

#### Literaturverzeichnis

- [1] Bulteel, D.; Garcia-Diaz, E.; Vernet, C.; Zanni, H. (2002) *Alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research 32, H. 8, S. 1199–1206. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00759-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00759-7)
- [2] Rajabipour, F.; Giannini, E.; Dunant, C.; Ideker, J. H.; Thomas, M. D. (2015) *Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps*. Cement and Concrete Research 76, S. 130–146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.024>
- [3] Helmuth, R.; Stark, D.; Diamond, S.; Moranville-Regourd, M. (1993) *Alkali-silica reactivity – An overview of research*. Washington, DC: National Academy of Sciences.
- [4] Amjad, Z. [Hrsg.] (2014) *Mineral scales in biological and industrial systems*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- [5] Fernandes, I.; Broekmans, M. A. T. M. (2013) *Alkali-Silica Reactions: An Overview. Part I*. Metallography, Microstructure, and Analysis 2, H. 4, S. 257–267. doi: <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0085-5>
- [6] Thomas, M. D. A.; Fournier, B.; Folliard, K. J. (2013) *Alkali-aggregate Reactivity (AAR) Facts Book*. Washington, DC, USA: Federal Highway Administration, Office of Pavement Technology.
- [7] Nixon, P. J.; Sims, I. [Hrsg.] (2016) *RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 219-ACS*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- [8] DAfStb (2013) *DAfStb-Richtlinie Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton: (Alkali-Richtlinie)*. Berlin: Beuth Verlag.
- [9] ASTM C1778-20 (2020) *Guide for Reducing the Risk of Deleterious Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. West Conshohocken, PA: ASTM International.

- [10] ASTM C295 (2019) *Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [11] ASTM C1260-21 (2021) *Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [12] ASTM C1293-20a (2020) *Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [13] RILEM Recommended Test Method AAR-2 (2003) *Detection of Potential Alkali-Reactivity of Aggregates: Accelerated Mortar-Bar*. RILEM Publications SARL.
- [14] ASTM C289-07 (2007) *Standard test method for potential alkali-silica reactivity of aggregates (chemical method)*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [15] RILEM Recommended Test Method AAR-1 (2003) *Detection of potential alkali-reactivity aggregates: Petrographic method*. RILEM Publications SARL.
- [16] ASTM C227-10 (2010) *Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [17] Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R. (2010) *Basiswissen physikalische Chemie*. 4. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner.
- [18] Wedler, G. (2010) *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- [19] Iler, R. K. (1979) *The chemistry of silica – Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York, NY: Wiley.
- [20] Eikenberg, J. (1990) *On the Problem of Silica Solubility at High PH* in: PSI, H. 74, S. 57.
- [21] Visser, J. H. M. (2018) *Fundamentals of alkali-silica gel formation and swelling: Condensation under influence of dissolved salts* in: *Cement and Concrete Research* 105, S. 18–30. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.11.006>
- [22] Goto, K. (1956) *Effect of pH on Polymerization of Silicic Acid* in: *The Journal of Physical Chemistry* 60, H. 7, S. 1007–1008. <https://doi.org/10.1021/j150541a046>
- [23] Greenberg, S. A. (1957) *The Depolymerization of Silica in Sodium Hydroxide Solutions* in: *The Journal of Physical Chemistry* 61, H. 7, S. 960–965. doi: <https://doi.org/10.1021/j150553a027>
- [24] Dove, P. M.; Han, N.; Wallace, A. F.; Yoreo, J. J. de (2008) *Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs* in: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105, Nr. 29, pp. 9903–9908. doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.0803798105>
- [25] Osterhus, L.; Schmidt-Döhl, F. (2014) *Verbessertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen basierend auf Lösungsversuchen*. GDCh Tagung Bauchemie, 6.-8.10.2014, Kassel. GDCh-Monographie, Bd. 48, S. 41–44.
- [26] Osterhus, L.; Dombrowski, C.; Schmidt-Döhl, F. (2015) *Löslichkeitsuntersuchungen zur schnellen Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen*. 19. Int Baustofftagung ibausil, 16.09.–18.09.2015, Weimar. Vol. 1, S. 1405–1412.
- [27] (2021) *Datenblatt Millisil-Mehle*. [https://www.quarzwerte.com/fileadmin/quarzwerte/Leistungserklärungen/Leistungserkl-Sortenverz-EN12620-SMF\\_Revision\\_1.pdf](https://www.quarzwerte.com/fileadmin/quarzwerte/Leistungserklärungen/Leistungserkl-Sortenverz-EN12620-SMF_Revision_1.pdf) [Zugriff am: 28. Apr. 2021].
- [28] Franke, L. (2002) *Schnelltest auf Alkalireaktion für deutsche Beton-Zuschläge – [Forschungsbericht]*. Stuttgart: Fraunhofer-IRB-Verl.