

DGZfP-Berichtsband BB 69-CD  
Poster 3

## Bedeutung der relativen Feuchtigkeit für die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) an einem chemischen Modell für diese Reaktion

W. Wieker, C. Hübert, R. Ebert, D. Heidemann, WITEGA Angewandte Werkstoff-Forschung g.GmbH, Berlin-Adlershof

### Kurzfassung

Als Modell für die betonschädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion, die hervorgerufen wird durch die Reaktion von Na- bzw. K-Hydroxid mit reaktivem  $\text{SiO}_2$  in den Zuschlagstoffen, wählten wir die Reaktion von  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  mit reaktiven  $\text{SiO}_2$ -Varietäten wie z.B. Kieselgel, Opal, Kieselkreide und Flint. Aus Mischungen dieser Stoffe wurden Tabletten gepreßt und ihr Dehnungsverhalten sowie die dabei gebildeten Produkte in Abhängigkeit von der rel. Feuchtigkeit, bei der sie aufbewahrt wurden, verfolgt. Dabei zeigte sich, daß beginnend ab 60% Luftfeuchtigkeit bei 20°C eine Reaktion einsetzt, die unter starken Dehnungserscheinungen zur Bildung eines Natriumhydrogenschichtsilicats  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  führt. Bei 100% Luftfeuchtigkeit wird anfänglich ebenfalls eine Dehnung beobachtet, die bei längeren Reaktionszeiten unter Zerfall der genannten Verbindung und Bildung wasserglasähnlicher Substanzen wieder abnimmt. Bei Einsatz von Gemischen aus  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  werden Dehnungsreaktionen bereits bei ~20% rel. Luftfeuchtigkeit beobachtet. Hier wird jedoch eine relativ schnelle Abnahme der Dehnungen bei höherer rel. Luftfeuchtigkeit unter Bildung klebriger Massen mit einem strukturellen Aufbau, wie er aus Wassergläsern bekannt ist, beobachtet. Hieraus folgt, daß Natrium- bzw. Kaliumsalze unterschiedlich starke Effekte bei Alkali-Kieselsäure-Reaktionen zeigen sollten. Anhand von Dehnungsversuchen an Mörteln aus einem sehr alkaliarmen Zement, dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bis zu einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äquiv.}} = 1,2 \%$  und als alkalireaktiver Zuschlag Duranglas zugesetzt wurden, ließ sich dies auch experimentell nachweisen.

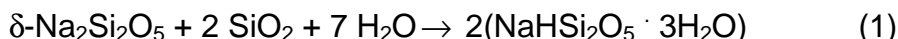
### Einleitung

Seit STANTON /1/ im Jahr 1940 die betonschädigende Bildung von Natrium- und Kaliumoxid enthaltenden Kieselsäuregelen und die damit verbundenen Rißbildungen an Betonen beobachtete, sind viele Untersuchungen durchgeführt worden, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser mit Treiberscheinungen verbundenen Reaktion zu erhalten. Hierbei standen besonders Fragen nach der chemischen Zusammensetzung und dem molekularen Aufbau der bei der Reaktion von Natrium- bzw. Kaliumhydroxid mit reaktiven Kieselsäurebestandteilen der Zuschlagstoffe gebildeten Gele im Vordergrund der Untersuchungen. Erst 1993 gelang es CONG und Koautoren /2/ mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$  Kernresonanz-(NMR)-Untersuchungen zu zeigen, daß Kaliumhydroxid mit dem  $\text{SiO}_2$  im Mineral Opal unter Bildung von Alkalischichtsilicaten reagiert. Dieser Vorgang kann in Übereinstimmung mit vorhergehenden Untersuchungen zu den Kondensationsgleichgewichten der Silicatanionen in Lösungen /3/ so erklärt werden, daß aus den primär gebildeten niedermolekularen Silicaten bei weiterer Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  immer höherkondensierte

Silicatanionen entstehen, bis schließlich Schichten aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern gebildet werden. Für unsere Versuche, die Vorgänge bei der Alkali-Kieselsäure-Reaktion aufzuklären, gingen wir daher von einem bereits vorgebildeten Schichtsilicat  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  aus und setzten es in Gegenwart von Wasser mit weiterem  $\text{SiO}_2$  um. Nach TAPPER und Koautoren /4/ entsteht dabei das Schichtsilicat Kanemit  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Bei unseren Versuchen wurden entsprechend der Reaktionsgleichung (1)



Gemische der Reaktionspartner hergestellt, zu Tabletten gepreßt und deren einaxiale Dehnung in Abhängigkeit von der Zeit bei Lagerung in einem Exsikkator zunächst über Wasser bei 100 % r. F. bei 20°C verfolgt (Abb.1). Man erkennt, daß bei dieser Reaktion beachtliche Dehnungserscheinungen zu beobachten sind. Führt man die Reaktion jedoch unter Bedingungen durch, bei denen die Lagerung der Tabletten bei niedrigeren relativen Luftfeuchtigkeiten durchgeführt wird, so erkennt man, daß bei 16% r.F. keine Dehnung erfolgt. Erst bei 56% r.F. zeigt sich eine Dehnung von ~25% und bei 87% r.F. von ~58%. Die niedrigere Dehnung bei 100% r.F. gegenüber der bei 87% r.F. wird durch einen Abbau der Schichtsilicate zu niedermolekularen Silicatspezies infolge zunehmender Verdünnung der wässrigen Phase hervorgerufen. Damit wird deutlich, welcher starken Einfluß die relative Feuchtigkeit auf die Dehnungsvorgänge bei der AKR besitzt, zumal in Betonen meistens r.F.-Werte zwischen 80 und 90% vorliegen. Auf der anderen Seite zeigt sich, daß durch ein Austrocknen des Betons das Ausmaß der Dehnung und damit die Schädigung der AKR wesentlich reduziert werden kann. Im Betonbau wird versucht, dies durch die Anbringung von hinterlüfteten Vorhangfassaden zu erreichen.

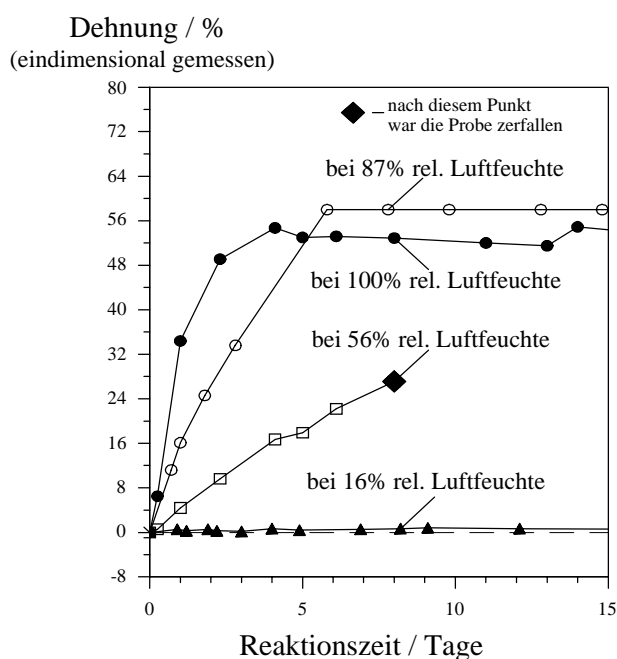


Abb. 1: Einaxiale Dehnung von Gemischen aus 1 mol  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und 2 mol  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Luftfeuchtegehalten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei 20 °C

Setzt man bei dieser Reaktion anstelle des  $\text{SiO}_2$  Minerale wie Opal, Kieselkreide oder Grauwacke, die als AKR reaktiv bekannt sind, ein, erkennt man (Abb. 2), daß ebenfalls Dehnungen auftreten. Quarz dagegen ergibt beim Umsatz mit  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  praktisch keine bzw. nur kleine Dehnungen, was in Übereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen an Betonen steht.

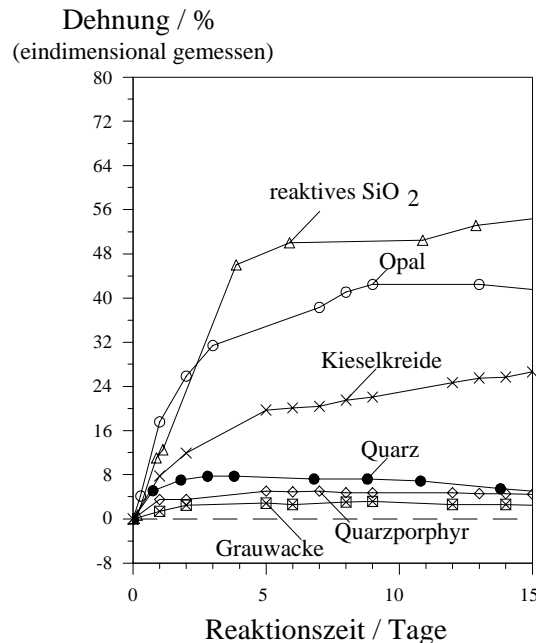


Abb. 2: Einaxiale Dehnung von Gemischen aus 1 mol  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und 2 mol reaktivem  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Mineralien in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei 87 % rel. Luftfeuchte

Da der Alkaligehalt eines Zements nicht nur aus Natriumoxid sondern zumindest in unseren Regionen zum überwiegenden Anteil aus Kaliumoxid besteht, war es naheliegend, auch  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  anstelle von  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bei der Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  nach Gleichung (1) einzusetzen, um zu untersuchen, ob ähnliche oder gleiche Dehnungserscheinungen auftreten. Außerdem wurde diese Reaktion mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$  Kernresonanzmethode untersucht. In Abbildung 3 sind sowohl die  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektren der Ausgangssubstanzen als auch der Reaktionsprodukte nach zwei bzw. vier Tagen bei 18 % r.F. und 87 % r.F. sowie das Spektrum der analog zur Gleichung (1) erwarteten Verbindung  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  angegeben.

Man erkennt zunächst die Bildung völlig unterschiedlicher Reaktionsprodukte. So wird bei 87 % r.F. ein Spektrum erhalten, welches dem einer Wasserglaslösung sehr ähnlich ist, in der ein Gemisch aus nieder- und höhermolekularer Silicatanionen vorliegt. Das  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum der Probe, die bei 18 % r.F. aufbewahrt wurde, zeigt die Resonanzsignale der Ausgangsprodukte bei -92,4 ppm und -110 ppm. Neben diesen ist ein intensitätsschwaches Signal bei -96,6 ppm zu erkennen, welches Schichtsilicaten zuzuordnen ist /5/. Ob die erwartete Verbindung  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  bei dieser Reaktion gebildet wird, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, da das Signal des  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  bei -91,4 ppm von denen der Ausgangsverbindung  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bei -91,7 ppm und -92,9 ppm überlagert wird.

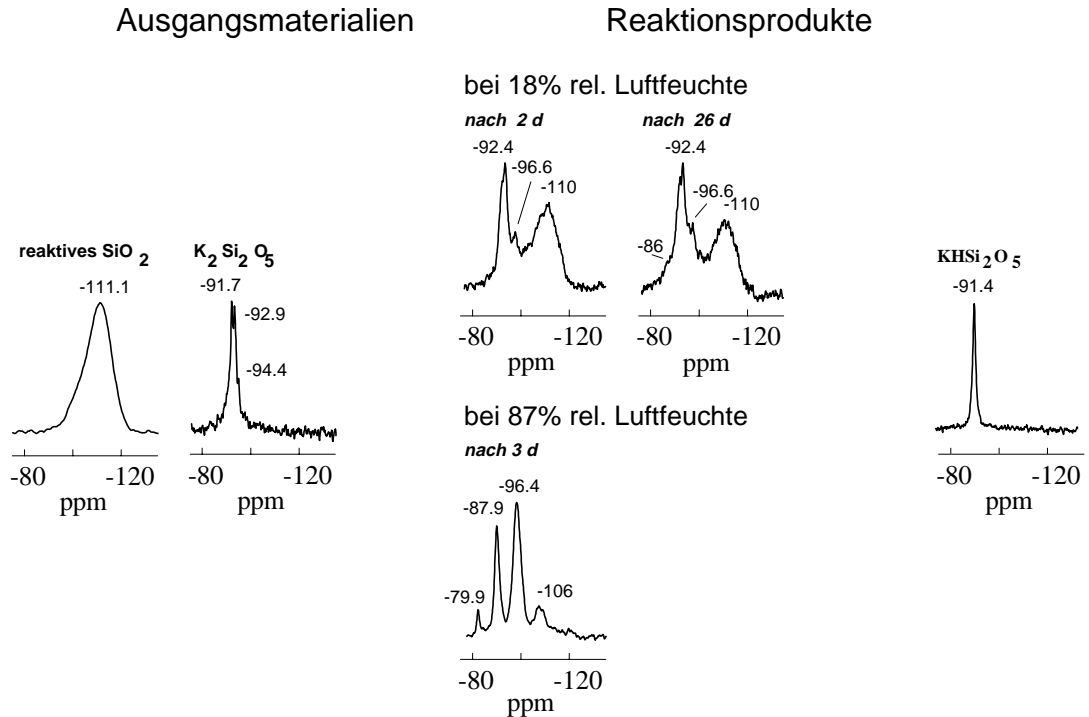


Abb. 3:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und reaktivem  $\text{SiO}_2$  sowie deren Reaktionsprodukten nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei verschiedenen relativen Luftfeuchtegehalten. Zum Vergleich ist das Spektrum vom  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  angegeben.



Abb. 4: Einaxiale Dehnung von  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 / \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Mischungen in den angegebenen Verhältnissen sowie von  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  mit reaktivem  $\text{SiO}_2$  bei etwa 80 % rel. Luftfeuchte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Führt man Dehnungsmessungen an Tabletten aus Gemischen aus  $K_2Si_2O_5$  und  $SiO_2$  durch, die bei 87 % r.F. gelagert werden, so findet man (Abb. 4) zunächst einen steilen Anstieg der Dehnung, die dann aber nach etwa 130 Stunden auf sehr niedrige Werte abfällt. Bei gleichen Reaktionsbedingungen steigt die Dehnung von Gemischen mit  $\delta-Na_2Si_2O_5$  dagegen langsamer an, bleibt dann aber während eines längeren Zeitintervalls bei einem relativ hohen Dehnungswert erhalten. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Kaliumschichtsilicate bei 87 % r.F. sehr schnell zu niedermolekularen Silicaten abgebaut werden, die keine oder nur noch kleine Dehnungen hervorrufen. Das Natriumschichtsilicat  $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$  ist dagegen wesentlich beständiger gegenüber hydrolytischen Abbaureaktionen. Hierfür spricht auch, daß diese Verbindung als Mineral Kanemit in der Natur vorkommt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die mit den Zementen in den Beton eingebrachten Gehalte an Kaliumoxid bei normalen Feuchtegehalten von 80-90 % r.F. im Hinblick auf Treibreaktionen infolge AKR weniger problematisch sein sollten als solche von Natriumoxid.

Daher wurden aus einem industriell hergestellten Zement mit einem  $Na_2O$ -Äquivalent von 0,36 % Mörtelprüfkörper (4 x 4 x 16 cm) gefertigt, bei denen der Alkaligehalt durch Zugabe von  $Na_2SO_4$  bzw.  $K_2SO_4$  auf einen  $Na_2O_{Äquiv}$ -Wert von 1,2 % erhöht wurde. Als Zuschlag wurde ein Gemisch aus Normsand und gebrochenem Duranglas verwendet, wobei letzteres international als alkalireaktives Material eingesetzt wird. Diese Prüfkörper wurden bei 40°C und 100 % r.F. aufbewahrt und ihre Dehnung verfolgt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5 zusammengestellt. Man erkennt, daß  $K_2SO_4$  bei gleichen molaren Zusätzen eine wesentlich niedrigere Dehnung ergibt als  $Na_2SO_4$ . Zum Vergleich sind auch die Dehnungen entsprechender Prüfkörper mit Normsand bzw. einem Gemisch aus Normsand und Duranglas mit eingezeichnet.

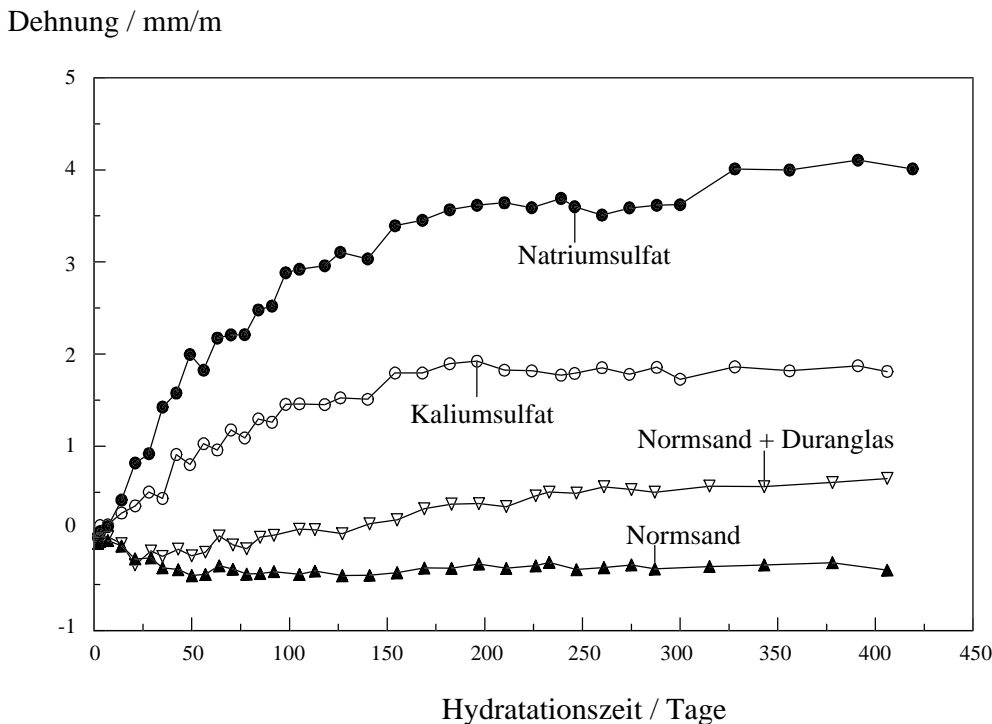


Abb. 5: Einaxiale Dehnung von Mörtelprismen mit Alkalizusatz ( $Na_2O_{Äquiv.} = 1,2$  %) und ohne Alkalizusatz ( $Na_2O_{Äquiv.} = 0,36$  %) bei 40 °C und 100% relativer Feuchte

Da aber Kaliumschichtsilicate, wie oben gezeigt wurde, bei relativ niedrigen r.F.-Werten hydrolytischen Abbaureaktionen weniger stark unterliegen, ist zu erwarten, daß dann auch stärkere bleibende Dehnungserscheinungen auftreten können. Eine solche Situation könnte sich in hochfesten Betonen ergeben, in denen bis zu 30% des eingesetzten Portlandzements unhydratisiert vorliegen, wodurch bei dem sowieso niedrigen Wasser/Zement-Wert dieser Betone relativ niedrige Feuchtigkeitwerte zu erwarten sind, so daß sich möglicherweise hierdurch Dauerhaftigkeitsprobleme für solche Betone ergeben können.

## Schlußfolgerung

Mit diesem Beitrag soll gezeigt werden, daß die Feuchtigkeit nicht nur in bezug auf Wohnklima, Ausblühungen und Frost-Tauwechsel Schäden von Interesse ist, sondern auch chemische Reaktionen hervorrufen kann, die direkt zu Bauschäden führen können.

## Literatur

- /1/ Stanton, T.E.:  
"Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate",  
Proceedings of the American Society of Civil Engineering  
66 1781 – 1811 (1940)
- /2/ Cong, X.-D., Kirkpatrick, R.J., Diamond, S.:  
„<sup>29</sup>Si MAS NMR Spectroscopic Investigation of Alkali-Silica Reaction Product  
Gels", Cement and Concrete Research 23 [4] 811 –823 (1993)
- /3/ Wieker, W.:  
"Neuere Ergebnisse der Chemie der Silicate", in:  
Neuere Entwicklungen der Anorganischen Chemie 231 – 276 (1974),  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974
- /4/ Tapper, A., Adrian, R., Schimmel, G.:  
"Procedure of Preparation of a crystalline Sodium Layer Silicate with Kanemite  
structure", EP 0627383, April 30<sup>th</sup>, 1994
- /5/ Wieker, W., Hübert, C., Heidemann, D., Ebert, R.:  
"Alkali-Silica Reaction – A Problem of the Insufficient Fundamental Knowledge  
of its Chemical Base", Proceedings Material Science of Concrete – The  
Sidney Diamond Symposium , S. 395 (1998)  
Editors: Cohen, M., Mindess, S., Skalny, J.  
Published by: The Amer. Ceram. Society, 1998
- /6/ Hübert, C., Wieker, W., Dewitz, K.-D., Ebert, R.:  
"Über den Einfluß des Natrium- und Kaliumgehaltes von Zementen auf das  
Dehnungsverhalten von daraus hergestellten Mörteln", in:  
Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis S. 31 – 35  
Ges. Deutscher Chemiker Frankfurt /M., Monographie 15, 1999