

# Säurewiderstand von Beton

## Acid resistance of concrete

### Übersicht

Hohe Anforderungen an den Säurewiderstand von Beton können sich im Wesentlichen im Bereich der Abwasserkanäle und -anlagen ergeben. Die Praxis zeigt, dass übliche Rohrbetone dann chemisch angegriffen werden, wenn konzentrierte Säuren mit pH-Werten  $< 6,5$  dauernd auf den Beton einwirken. Die Erhöhung des Säurewiderstands von beispielsweise Rohrbeton wird deshalb für Betriebsbedingungen gewünscht, bei denen langfristig ein Säureangriff zwischen pH 6,5 und pH 4,5 besteht.

In einem AiF-Forschungsprojekt wurden die Möglichkeiten untersucht, die chemische Widerstandsfähigkeit von Beton im Allgemeinen und von Betonrohren im Besonderen zu verbessern. Zur Optimierung der Betonzusammensetzung wurden die grundsätzlichen betontechnologischen Möglichkeiten für eine Erhöhung des chemischen Widerstands durch Ausrichtung der Betone auf eine erhöhte Festigkeit und vor allem Dichtigkeit näher untersucht. Es wurden Betonzusammensetzungen entwickelt, die gegenüber dem an die Eigenschaften der Praxisbetone angepassten Referenzbeton einen deutlich verbesserten Säurewiderstand aufwiesen. Die wesentliche Ursache für den erhöhten Säurewiderstand der untersuchten Betone ist auf die Ausbildung einer sehr dichten Zementsteinmatrix mit Kontaktzonen zur Gesteinskörnung zurückzuführen, die sehr niedrige Porositäten aufweisen.

Anhand der Ergebnisse wurden für die untersuchten Betone abschließend Prognosen bezüglich der Dauerhaftigkeit bei langjähriger Dauerbeanspruchungen erstellt.

### 1 Einleitung

Die umfassende Leistungsfähigkeit der Betone im Abwasserbereich, die sich in den mechanischen Eigenschaften Festigkeit, Formstabilität und Abriebfestigkeit sowie im Widerstand gegenüber Feuchte, Temperatur und chemischem Angriff ausdrückt, stellt sicher, dass die Beanspruchungen beim Einbau, im Betrieb und über die auf 80 bis 100 Jahre anzusetzende Nutzungsdauer [1] ausgehalten werden. In der Praxis entstehen immer wieder Fachdiskussionen über den chemischen Widerstand von z.B. Betonrohren gegenüber Säure im Abwasserbereich [2].

Zementgebundene Baustoffe wie der Beton von Abwasserrohren sind säurelöslich [3, 4]. Allerdings hängt der Grad der Säurelöslichkeit von der Betonzusammensetzung und von der Dichtheit des Betongefüges ab. Je mehr schwer lösliche Bestandteile im Beton enthalten sind und je höher die Betondichtheit ist, desto stärker ist der Widerstand des Betons gegenüber einer Säurebeanspruchung. Inwieweit die zur Sicherstellung der Gebrauchstauglichkeit notwendige Höhe des Säurewiderstands vorliegt, wird einerseits durch den Widerstand des Betons und andererseits durch die Art und Menge der Säure sowie die Art und Dauer der Einwirkung bestimmt [5].

Bei den geltenden Vorgaben für den Bau und den Betrieb von Abwasserkanälen müssen Betonrohre kommunalem Abwasser, d.h. sowohl häuslichem als auch industriellem Abwasser, mit einem pH-Wert  $\geq 6,5$  über die Nutzungsdauer von 80 bis zu 100 Jahren widerstehen [6]. Die Erfahrung hat gezeigt, dass nach Norm hergestellte Rohre aus Beton diesem Leistungsanspruch gerecht werden. Die monolithisch aus Beton bestehende Rohrwand weist

### Abstract

Heavy demands on the acid resistance of concrete arise mainly in the area of sewers and sewage plants. Practical experience shows that normal pipe concretes are attacked chemically if concentrated acids with pH values of less than 6.5 act for long periods on the concrete. Raising the acid resistance of, for example, pipe concrete is therefore desirable for operating conditions in which there is a long-term acid attack of between pH 6.5 and 4.5.

Possible ways of improving the chemical resistance of concrete in general and of concrete pipes in particular were investigated in an AiF research project. The basic concrete technology options for raising the chemical resistance by increasing the strength and, in particular, the impermeability of the concretes were examined in detail in order to optimize the concrete composition. Concrete compositions were developed which exhibited significantly better acid resistance than the reference concrete which had been adjusted to have the same properties as the concretes used in practice. The main reason for the increased acid resistance of the concretes investigated is the formation of a very dense hardened cement paste matrix with contact zones with the aggregate which have very low porosities.

The results were then used for predicting the durability of the concretes investigated during continuous exposure for many years.

### 1 Introduction

The comprehensive capabilities of concretes in the wastewater sector, expressed by their mechanical properties of strength, dimensional stability and abrasion resistance as well as by their resistance to moisture, temperature and chemical attack, ensure that they can withstand the stresses during installation, in operation and over a service life of 80 to 100 years [1]. Technical discussions occur repeatedly in practical circles about the chemical resistance of, for example, concrete pipes to acid in the wastewater sector [2].

Cement-bonded building materials, like the concrete in sewage pipes, are soluble in acid [3, 4]. However, the degree of acid solubility depends on the concrete composition and on the impermeability of the concrete microstructure. The greater the quantity of sparingly soluble constituents in the concrete and the higher the concrete impermeability the stronger is the resistance of the concrete to acid attack. Whether the concrete has the level of acid resistance needed to ensure fitness for use is determined partly by the resistance of the concrete and partly by the nature and quantity of the acid and the nature and duration of the attack [5].

In the guidelines applying to the construction and operation of sewers concrete pipes have to withstand municipal wastewater, i.e. both domestic and industrial wastewater, with pH values  $\geq 6.5$  over a service life of 80 to 100 years [6]. Experience has shown that concrete pipes produced in compliance with the standards can cope with this demand. The pipe wall consisting of monolithic concrete exhibits the required acid resistance. It needs no additional protection for this attack [7]. When considering the level of the attack it should be borne in mind that in practice the chemi-

den dafür notwendigen Säurewiderstand auf. Sie bedarf für diese Beanspruchung keines zusätzlichen Schutzes [7]. Zur Höhe der Beanspruchung ist in der Praxis zu beachten, dass die chemische Beanspruchung des Betons beispielsweise durch die Sichelbildung vermindert wird.

Im Gegensatz zu den normalen Betriebsbedingungen in kommunalen Abwassernetzen können, besonders in Gebieten mit einem hohen Anteil an industriellem Abwasser, auch Abwässer mit pH-Werten bis zu 4,5 längerfristig anfallen. Dies muss bei der Planung berücksichtigt werden [8]. Auch für diese durch industrielle Abwässer beaufschlagten kommunalen Abwassernetze müssen Betonrohre mit ihren anerkannten technischen und wirtschaftlichen Vorteilen und einem entsprechend höheren Säurewiderstand ohne zusätzlichen Schutz zur Verfügung gestellt werden können.

## 2 Stand der Erkenntnisse

Festigkeit und Dichtheit sind die wesentlichen Merkmale, auf die die Betontechnologie für Bauteile im Abwasserbereich ausgerichtet ist. Dabei kommt in der Regel eine hohe Dichtheit auch dem chemischen Widerstand zugute [9, 10]. Ein möglichst niedriger Wasserzementwert im Bereich zwischen 0,35 und 0,40 bei einem Zementgehalt von 320 kg/m<sup>3</sup> bis 360 kg/m<sup>3</sup> führt dazu, dass relativ hohe Betondruckfestigkeiten um 60 N/mm<sup>2</sup> erzielt werden und dass durch die damit verbundene geringe Kapillarporosität eine hohe Betondichtheit eintritt. Bei Versuchen an praxisingerechten Rohrbetonen zur Feststellung des Durchtritts von Chlorkohlenwasserstoffen wurden neben hohen Festigkeiten Porengrößenvolumina ermittelt, die im Porenradialbereich zwischen 0,1 µm und 1 µm um 50 % bis 70 % unter denen lagen, die für Beton mit w/z = 0,60 ermittelt wurden [11].

Ein höherer Säurewiderstand als bei herkömmlichem Beton kann insbesondere durch Hochleistungsbetone spezieller Zusammensetzung erreicht werden. Untersuchungen (z.B. [12 bis 17]) haben gezeigt, dass Hochleistungsbetone, bei denen reaktive Feinstoffe oder Kunststoffdispersionen eingesetzt wurden, einen erhöhten chemischen Widerstand aufweisen.

Obwohl grundsätzlich bekannt ist, dass Betone mit einer erhöhten Dichtheit und verringerter Löslichkeit einen gegenüber normalem Beton gesteigerten Säurewiderstand erreichen können, fehlen für die Praxis die entsprechenden Hinweise für die Zusammensetzung dieser Hochleistungsbetone sowie die Nachweise ihres erhöhten Säurewiderstands. Die bisherigen Kenntnisse deuten darauf hin, dass bis zu einer Beanspruchung von pH ≈ 4,5 im Dauerbetrieb ein derart hoher chemischer Widerstand erreicht werden kann, der über eine Nutzungsdauer von 80 bis 100 Jahren die Abtragstiefen auf ein vertretbares Ausmaß begrenzt.

## 3 Forschungsziel und Lösungsweg

Das Forschungsvorhaben sollte zu einer Erhöhung des Widerstands von Beton gegenüber Säureangriffen im pH-Wertbereich zwischen 6,5 und 4,5 führen, indem spezielle Betonzusammensetzungen entwickelt und labormäßig überprüft werden. Ziel sollte es sein, die Abtragsraten (Schädigungstiefe) so gering zu halten, dass die geforderte Nutzungsdauer von etwa 100 Jahren bei ausreichen-

den Angriffen der Säure auf den Beton reduziert wird, beispielsweise durch die Bildung von Abwasserfilmen.

In contrast to the normal operating conditions it is also possible for wastewater with pH values down to 4.5 to be present for long periods in municipal sewage networks, especially in areas with a high proportion of industrial wastewater. This must be taken into account in the design [8]. It must also be possible to provide concrete pipes, with their recognized technical and economic advantages and a correspondingly higher acid resistance, for these municipal sewage networks exposed to industrial wastewater without employing any additional protection.

## 2 Current state of knowledge

Strength and impermeability are the essential features towards which concrete technology is directed for components in the wastewater sector. A high level of impermeability usually also benefits the chemical resistance [9, 10]. The lowest possible water/cement ratio in the range between 0.35 and 0.40 with a cement content of 320 kg/m<sup>3</sup> to 360 kg/m<sup>3</sup> results in relatively high concrete compressive strengths around 60 N/mm<sup>2</sup> and achieves a high concrete impermeability due to the resulting low capillary porosity. Trials with the pipe concretes used in practice to establish the penetration of chlorinated hydrocarbons not only found high strengths but also pore size volumes which were 50 % to 70 % below those determined for concrete with water/cement = 0.60 in the pore radius range between 0.1 µm and 1 µm [11].

A higher acid resistance than in conventional concrete can be achieved by using high-performance concretes of specific composition. Investigations (e.g. [12 to 17]) have shown that high-performance concretes in which reactive fines or synthetic dispersions were used exhibit increased chemical resistance.

In principle it is known that concretes with increased impermeability and reduced solubility can achieve a higher acid resistance than normal concrete, but in practice there is a lack of the corresponding information about the composition of these high-performance concretes and proof of their increased acid resistance. Previous findings indicate that for continuous attack at down to pH ≈ 4.5 it is possible to achieve a chemical resistance such that the depth of erosion over a service life of 80 to 100 years is kept to a tolerable level.

## 3 Research objective and approach

The research project was intended to increase the resistance of concrete to acid attack in the pH range between 6.5 and 4.5 by developing special concrete compositions and checking them in the laboratory. The aim was to keep the erosion rate (depth of damage) so low that the required service life of about 100 years could be achieved while maintaining adequate serviceability. In order to achieve the underlying objectives the research project was divided into the following focal points which follow on from one another.

### Focal point 1: Test procedure

There was no existing generally recognized test method so the first sub-task was to establish a suitable test method based on literature searches.



Bild 1: pHstat-Versuchsaufbau mit kontinuierlicher Endpunkttitration  
Figure 1: pHstat test set-up with permanent titration



Bild 2: pHstat-Versuchsaufbau mit Säure/Base-Puffersystem  
Figure 2: pHstat test set-up with acid/base buffer system

der Gebrauchsfähigkeit erreicht werden kann. Um die gesteckten Ziele zu erreichen, wurde das Forschungsprojekt in die folgenden aufeinander aufbauenden Untersuchungsschwerpunkte gegliedert:

#### **Schwerpunkt 1: Prüfverfahren**

Da derzeit keine als allgemeingültig anerkannte Prüfmethode existiert, bestand die erste Teilaufgabe darin, aufbauend auf Literaturrecherchen ein geeignetes Prüfverfahren festzulegen.

#### **Schwerpunkt 2: Anknüpfung an die Praxis**

Mit Hilfe des festgelegten Prüfverfahrens wurde im zweiten Schritt zunächst der Säurewiderstand praxisüblicher Betone, für z.B. Rohre, unter zuvor definierten Randbedingungen ermittelt. Um die Anknüpfung aller weiteren Untersuchungen an die Praxisverhältnisse sicherzustellen, wurde ein Referenzbeton entwickelt, der von seinen Eigenschaften her mit denen der geprüften Rohrbetone gleichzusetzen ist.

#### **Schwerpunkt 3: Leistungsfähigkeit des Prüfverfahrens**

Im dritten Schritt wurde anhand des Referenzbetons die Leistungsfähigkeit des Prüfverfahrens untersucht. Alle relevanten Einflussgrößen auf das Messergebnis wie z.B. Art, Konzentration, pH-Wert und Temperatur der Prüflüssigkeit, Versuchsdauer, Wiederholbarkeit etc. wurden ermittelt.

#### **Schwerpunkt 4: Betone mit hohem Säurewiderstand**

Das Hauptziel des Projekts war es, Betonzusammensetzungen zu entwickeln, die nachweislich einen erhöhten chemischen Widerstand aufweisen. Dabei wurden die grundsätzlichen betontechnologischen Möglichkeiten für eine Erhöhung des chemischen Widerstands durch Ausrichtung der Betone auf eine erhöhte Festigkeit und vor allem Dichtheit näher untersucht. Insbesondere der Einsatz von puzzolanisch reagierenden Feinstoffen, wie Mikrosilica und Flugasche, wurde näher untersucht. Gleichfalls wurde untersucht, inwieweit Zemente mit hohem Hüttensandanteil geeignet sind, den chemischen Widerstand des Betons zu erhöhen.

#### **Schwerpunkt 5: Chemische und mechanische Dauerbeanspruchung**

Zur Simulation der Bedingungen im Kanal (Abrieb, Reinigung etc.) wurden mit den optimierten Betonzusammensetzungen weiterführende Laboruntersuchungen bezüglich ihrer Dauerhaftigkeit bei gleichzeitiger chemischer und mechanischer Dauerbeanspruchung durchgeführt.

#### **Schwerpunkt 6: Dauerhaftigkeitsprognose für langjährige Dauerbeanspruchung**

Anhand der Untersuchungsergebnisse aus den Schwerpunkten 3, 4 und 5 wurden Abschätzungen zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit bei langjähriger Dauerbeanspruchung erstellt. Diese Dauerhaftigkeitsprognosen standen unter anderem vor dem Hintergrund, die im Merkblatt ATV-M 168 [8] getroffenen Festlegungen labormäßig zu überprüfen.

### **4 Prüfverfahren**

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden als betonangreifende Säuren Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) aus der Gruppe der anorganischen Säuren und Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) aus der Gruppe der organischen Säuren untersucht.

Die Versuche mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) konstanter Konzentration wurden mittels kontinuierlicher Endpunkttitration durchgeführt (Bild 1). Da Salpetersäure zu den leicht dissoziierbaren Säuren zählt, kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass ein versuchstechnisch konstant gehaltener pH-Wert (Mess- und Steuergröße) im pHstat-Versuch mit kontinuierlicher Endpunkttitration einer konstanten Säurekonzentration entspricht.

Die Versuche mit Essigsäure als betonangreifendes Medium wurden als pHstat-Versuch mit Säure/Base-Puffersystem durchgeführt (Bild 2). Es wurde ein gepuffertes Essigsäure-Acetat-System eingesetzt ( $x \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ,  $y \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Acetat}$ ). Als Puffer wurden unterschiedliche Acetate – Ammoniumacetat und Natriumacetat – verwendet.

#### **Focal point 2: Links with practical conditions**

The second stage was to use the established test method to determine the acid resistance of concretes normally used in practice, e.g. for pipes, under previously defined conditions. A reference concrete was developed with the same properties as the pipe concretes tested in order to ensure that all further investigations were linked to practical conditions.

#### **Focal point 3: Effectiveness of the test method**

The third step used the reference concrete to examine the effectiveness of the test method. All relevant variables which affect the test result, such as nature, concentration, pH and temperature of the test liquid, test duration, repeatability, etc., were determined.

#### **Focal point 4: Concretes with high acid resistance**

The main aim of the project was to develop concrete compositions which could be shown to have increased chemical resistance. The basic concrete technology options for raising the chemical resistance by increasing the strength and, above all, the impermeability of the concrete were examined closely. In particular the use of fines which have pozzolanic reactions, such as microsilica and fly ash, was examined in detail. The extent to which cements with a high proportion of granulated blastfurnace slag are suitable for raising the chemical resistance of concrete was also examined.

#### **Focal point 5: Continuous chemical and mechanical attack**

The optimized concrete compositions were submitted to more extensive laboratory investigations with respect to durability under continuous simultaneous chemical and mechanical attack to simulate the conditions in a sewer (abrasion, cleaning, etc).

#### **Focal point 6: Durability prediction for continuous attack over many years**

Estimates for predicting the durability under continuous attack over many years were drawn up with the aid of the test results from Focal points 3, 4 and 5. Part of the purpose of these durability predictions is to check the measures laid down in Code of Practice ATV-M 168 [8] in the laboratory.

### **4 Test method**

Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) from the inorganic acids and acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) from the organic acids were investigated within the research project as acids which attack concrete.

The trials with nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) at constant concentration were carried out using continuous end-point titration (Figure 1). Nitric acid is one of the acids which dissociates readily so it can be assumed, as an approximation, that a pH value (measured and manipulated variable) which is kept constant in the pHstat trial with continuous end-point titration corresponds to a constant acid concentration.

The trials using acetic acid as the concrete-attacking medium were carried out as pHstat trials with an acid/base buffer system (Figure 2). A buffered acetic acid – acetate system was used ( $x \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ,  $y \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ acetate}$ ). Different acetates – ammonium acetate and sodium acetate – were used as buffers.

A value of  $0.1 \text{ m}^{-1}$  (10-times the test piece surface area) was chosen for the ratio of test piece surface area to test liquid volume on the basis of the experience from the elution method [18].

The chemical resistance of concrete was characterized by determining the mass loss as a function of time, analyzing the calcium leaching (mobilizable concentration) as a function of time, and measuring the depth of damage on completion of the acid attack.

### **5 Links with practical conditions**

Normal commercial pipe concretes were tested first to establish a link with the conditions used in practice. The pipe concretes investigated were produced with aggregates which do not enter into any reactions with the acids. Figure 3 shows the measured mass loss relative to the test piece surface area as a function of the duration of the acid attack. The result of the investigation showed that pipe concretes A and C exhibited virtually the same mass losses, while for pipe concrete B the erosion by acid attack took place more slowly.

Das Verhältnis von Prüfkörperoberfläche zu Prüfflüssigkeitsvolumen wurde in Anlehnung an die Erfahrungen aus dem Bereich der Elutionsverfahren [18] zu  $0,1 \text{ m}^{-1}$  (10fache der Prüfkörperoberfläche) gewählt.

Zur Charakterisierung des Masseverlusts als Funktion der Zeit, die analytische Ermittlung der Calcium-Auslaugung (mobilisierbare Konzentration) als Funktion der Zeit und die Bestimmung der Schädigungstiefe nach Abschluss des Säureangriffs eingesetzt.

## 5 Anknüpfung an die Praxis

Zur Anknüpfung an die Bedingungen in der Praxis wurden zunächst handelsübliche Rohrbetone geprüft. Die untersuchten Rohrbetone wurden mit Gesteinskörnungen hergestellt, die keine Reaktionen mit den Säuren eingehen. Bild 3 zeigt den ermittelten Masseverlust bezogen auf die Prüfkörperoberfläche in Abhängigkeit von der Dauer des Säureangriffs. Das Ergebnis der Untersuchungen zeigte, dass die Rohrbetone A und C nahezu gleiche Masseverluste aufwiesen, während beim Rohrbeton B der Abtrag durch den Säureangriff langsamer abließ. Das in den Untersuchungen ermittelte Ergebnis bestätigte die Erfahrungen des Herstellers.

Um die Anknüpfung aller weiteren Untersuchungen an die Praxisverhältnisse sicherzustellen, wurde ein Referenzbeton entwickelt, der von seinen Eigenschaften her mit denen der Rohrbetone gleichzusetzen ist. Wie aus Bild 3 hervorgeht, wurde mit dem Referenzbeton RB 350 (CEM I 42,5 R,  $z = 350 \text{ kg/m}^3$ ,  $w/z = 0,50$ , keine Betonzusatzstoffe, inerte Gesteinskörnung) in etwa der gleiche Säurewiderstand erzielt, wie er auch bei der Prüfung der Rohrbetone A und C ermittelt wurde.

Die Ermittlung der Schädigungstiefe mit Hilfe des Phenolphthalein-Tests im Anschluss an die 3-wöchige Prüfung mit Essigsäure/Ammoniumacetat-Pufferlösung ist für den Referenzbeton und den Rohrbeton A in Bild 4 dargestellt. Für die Proben mit einem Ausgangsdurchmesser von 80 mm wurde nach Abschluss des Säureangriffs ein Durchmesser des ungeschädigten Betons von 69,4 mm (Referenzbeton) bzw. 69,2 mm (Rohrbeton A) bestimmt.

## 6 Leistungsfähigkeit des Prüfverfahrens

Im dritten Schritt wurde anhand des Referenzbetons die Leistungsfähigkeit des Prüfverfahrens untersucht. Alle relevanten Einflussgrößen auf das Messergebnis wie z.B. Art, Konzentration, pH-Wert und Temperatur der Prüfflüssigkeit, Versuchsdauer, Wiederholbarkeit etc. wurden ermittelt. Ermittelt wurden in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Masseverlust und die Calcium-Auslaugung sowie die Schädigungstiefe nach Abschluss der Prüfung. Die Ergebnisse in der Zusammenfassung:

- Im Rahmen der Versuche wurden unterschiedliche Prüfkörpergeometrien untersucht. Die unterschiedlichen Prüfkörpergeometrien führten bei flächenbezogener Darstellung zu gleichem Ergebnis. Die Prüfkörpergeometrie hat somit keinen relevanten Einfluss auf das flächenbezogene Messergebnis, sofern ein konstantes Verhältnis zwischen Prüfkörperoberfläche und Flüssigkeitsvolumen eingehalten wird.
- Zur Pufferung der Essigsäure wurde sowohl Natriumacetat als auch Ammoniumacetat eingesetzt. Die untersuchten Acetate führten zu gleichem Ergebnis. Eine erhöhte Betonkorrosion durch Ammoniumacetat wurde nicht beobachtet.
- Eine tägliche Erneuerung der Säure bei Puffersystemen führte zu keiner höheren Betonkorrosion. Bei gepufferten Systemen ist die Kontrolle des Versuchs durch kontinuierliche pH-Wert-Messung ausreichend. Eine Erneuerung der Säure muss dann durchgeführt werden, wenn der festgelegte pH-Wert nicht mehr gehalten werden kann.
- Mit zunehmendem pH-Wert verringert sich der Säureangriff auf Beton. Zwischen pH-Wert und Masseverlust wurde bei doppeltlogarithmischer Darstellung ein linearer Zusammenhang ermittelt. Die pH-Wert-Abhängigkeit wurde ebenfalls durch die Bestimmung der Calcium-Auslaugung bestätigt.
- Die Konzentrationsabhängigkeit bei gepufferten Systemen konnte nicht abschließend geklärt werden, hierzu müssen weitere Variationen der Ausgangskonzentration untersucht werden.

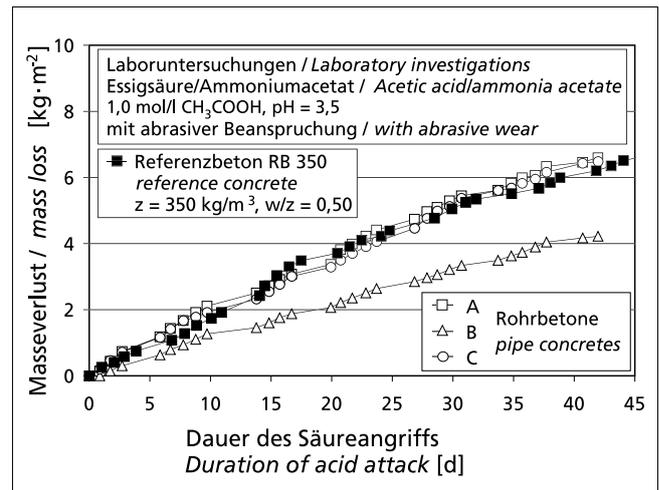


Bild 3: Vergleich von verschiedenen Rohrbetonen aus der Praxis mit dem Referenzbeton für Laboruntersuchungen

Figure 3: Comparison of several pipe concretes with the reference concrete made for laboratory tests

The results determined in the investigations confirmed the manufacturer's experience.

A reference concrete with the same properties as the pipe concretes was developed to ensure that all further investigations were linked to practical conditions. As can be seen from Figure 3, approximately the same acid resistance was achieved with the reference concrete RB 350 (CEM I 42,5 R,  $c = 350 \text{ kg/m}^3$ ,  $w/c = 0.50$ , no concrete additions, inert aggregate) as was measured when testing pipe concretes A and C.

The determination of the depth of damage with the aid of the phenolphthalein test at the conclusion of the 3-week test with acetic acid/ammonium acetate buffer solution is shown in Figure 4 for the reference concrete and pipe concrete A. On conclusion of the acid attack the samples with an initial diameter of 80 mm had diameters of the undamaged concrete of 69.4 mm (reference concrete) and 69.2 mm (pipe concrete A).

## 6 Effectiveness of the test method

In the third step the reference concrete was used to investigate the effectiveness of the test method. All relevant variables which affect the test result, such as nature, concentration, pH and temperature of the test liquid, test duration, repeatability, etc., were determined. The mass loss and the calcium leaching were measured as a function of time and the depth of damage was measured after conclusion of the test. The results can be summarized as follows:

- Different test piece geometries were investigated during the trials. Relative to the surface area the different test piece

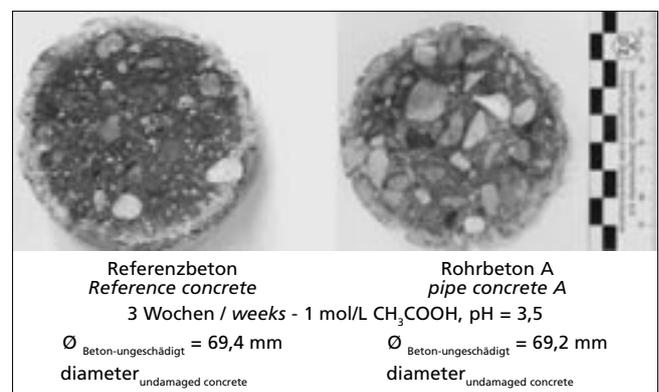


Bild 4: Vergleich der Schädigungstiefe – Referenzbeton und Rohrbeton A

Figure 4: Comparison of the depth of damage – Reference concrete and pipe concrete A

**Tafel 1: Betonzusammensetzungen**  
**Table 1: Concrete composition**

Bezeichnung Marking	Zement Cement	Zementgehalt Cement content	Wassergehalt Water content	$(w/z)_{eq}^{6)}$	Betonzusatzstoff Additions	
					Mikrosilica Micro silica	Flugasche Fly ash
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	–	M.-% v.z / wt.-% of c	
1	2	3	4	5	6	7
R <sup>1)</sup> B <sup>2)</sup> 350	CEM I 42,5	350	175,0	0,50	–	–
S <sup>3)</sup> 8/B600	CEM I 42,5	556	150,0	0,25	8	–
S8/B450	CEM I 42,5	417	157,5	0,35	8	–
S8/B300	CEM I 42,5	278	105,0	0,35	8	–
S8/F <sup>4)</sup> 20/B450	CEM I 42,5	352	157,5	0,35	8	20
S25/F60/B450	CEM I 42,5	243	157,5	0,35	25	60
HB450	CEM III/B 42,5 NWH/HS/NA <sup>5)</sup>	450	157,5	0,35	–	–

<sup>1)</sup> R = Referenzbeton  
Reference concrete

<sup>2)</sup> B = Gesamtmenge Zement plus ggf. Betonzusatzstoff in kg/m<sup>3</sup>  
Total content cement plus additions

<sup>3)</sup> S = Mikrosilica (M.-% bezogen auf Zementgehalt) (Silicasuspension, Feststoffgehalt 50,8 M.-%)  
Micro silica (wt.-% of cement content) (silica suspension, solid content 50,8 wt.-%)

<sup>4)</sup> F = Steinkohlenflugasche (M.-% bezogen auf Zementgehalt)  
fly ash (wt.-% of cement content)

<sup>5)</sup> 72 M.-% Hüttensandgehalt  
Content of slag

<sup>6)</sup> k = 1,0 für Flugasche und Mikrosilica  
for fly ash and micro silica

- Mit steigender Temperatur nimmt der Grad des Säureangriffs zu. Der Einfluss der Temperatur beim Säureangriff auf Beton kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung berücksichtigt werden.
- Die Untersuchungen zur Art der Säure – Salpetersäure- oder Essigsäure-Puffersystem – haben gezeigt, dass die pufferbaren Säuren hinsichtlich der Betonkorrosion als kritischer eingestuft werden müssen.
- Der zeitliche Verlauf des Masseverlusts und der Calcium-Auslaugung weist bei zeitbezogener Wurzelardarstellung eine lineare Abhängigkeit auf ( $\sqrt{t}$ -Gesetz). Eine Versuchsdauer von drei Wochen führte zu vergleichbaren Ergebnissen, wie der Parallelversuch mit 9-wöchiger Säurebeanspruchung. Die Versuchsdauer sollte daher zwischen drei und neun Wochen liegen.
- Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden zu definierten Zeiten Kleinstproben aus dem Prüfmedium entnommen und die Konzentrationen an Calcium-, Kalium- und Natriumionen analysiert. Erwartungsgemäß nahm der Gehalt an Calciumionen im Prüfmedium mit zunehmender Dauer des Säureangriffs zu. Die Konzentration der Kaliumionen in Abhängigkeit von der Dauer des Säureangriffs zeigte ein ähnliches Verhalten. Die Bestimmung der Kaliumionen im Fall des Betonangriffs durch Salpetersäure führte zu keinem deutbaren Ergebnis. Die Analysewerte wiesen große Streuungen und keinen Zusammenhang zur Dauer des Säureangriffs auf. Für die ermittelten Natriumionenkonzentrationen konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Konzentrationshöhe und Dauer des Säureangriffs nachgewiesen werden.

## 7 Betone mit hohem Säurewiderstand

Nachdem die Leistungsfähigkeit des Prüfverfahrens nachgewiesen wurde, stand im Vordergrund der weiteren Untersuchungen die Entwicklung von Betonzusammensetzungen, die einen erhöhten chemischen Widerstand aufweisen. Dabei wurden die grundsätzlichen betontechnologischen Möglichkeiten für eine Erhöhung des chemischen Widerstands durch Ausrichtung der Betone auf eine erhöhte Festigkeit und vor allem Dichtigkeit näher untersucht. Vor allem der Einsatz puzzolanisch reagierender Feinstoffe, wie Mikrosilica und Steinkohlenflugasche, wurde vor dem Hintergrund der im Merkblatt ATV-M 168 gestellten Anforderungen beleuchtet.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden Betonzusammensetzungen (Tafel 1) ausgewählt, die im Wesentlichen die Eckpunkte der technisch möglichen und sinnvollen Anwendungsgrenzen der Betonzusatzstoffe abprüfen. Untersucht wurden der Einsatz von Mikrosilica und Steinkohlenflugasche. Die Betone wur-

geometries led to the same results. The test piece geometries therefore had no relevant influence on the area-related test results provided a constant ratio was maintained between test piece surface area and liquid volume.

- Both sodium acetate and ammonium acetate were used for buffering the acetic acid. The acetates investigated led to the same result. No increased concrete corrosion due to ammonium acetate was observed.
- Daily renewal of the acid in the buffer systems did not lead to any greater concrete corrosion. With buffered systems it is sufficient to keep a check on the trial by continuous pH measurement. The acid must be renewed when the stipulated pH value can no longer be maintained.
- The acid attack on the concrete is reduced with increasing pH value. A double-logarithmic plot gave a linear relationship between pH and mass loss. The dependence on the pH value was also confirmed by the determination of the calcium leaching.
- No ultimate clarification of the dependence on the concentration in buffered systems was achieved; this will require investigation of further variations of the initial concentration.
- The level of acid attack increases with rising temperature. The influence of temperature during acid attack on concrete can be taken into account using the Arrhenius equation.
- The investigations into the nature of the acid – nitric acid or acetic acid buffer system – have shown that acids which can be buffered must be classed as more critical with respect to concrete corrosion.
- The behaviour of mass loss and calcium leaching with time exhibits a linear relationship with the square root of the time ( $\sqrt{t}$  law). A test duration of three weeks led to results comparable with the parallel test with nine-week acid attack. The test duration should therefore lie between three and nine weeks.
- During the research project very small samples were taken from the test medium at defined times and the concentrations of calcium, potassium and sodium ions were analyzed. As expected, the content of calcium ions in the test medium increased with increasing duration of the acid attack. The concentration of potassium ions plotted as a function of the duration of the acid attack showed a similar behaviour pattern. The determination of the potassium ions in the case of concrete attack by nitric acid did not produce an explicable result. The analysis values showed great scatter and no relationship with the duration of the acid attack. No significant relationship between level of concentration and duration of the acid attack could be found for the sodium ion concentrations measured.

den, unter Bezug auf die Praxis, zum überwiegenden Teil mit CEM I 42,5 R hergestellt. Des Weiteren wurde Hochofenzement CEM III/B 42,5 NW/HS/NA mit einem Hüttensandanteil von 72 M.-% verwendet. Die Gehalte an Zement plus Betonzusatzstoff wurden zu 300 kg/m<sup>3</sup>, 450 kg/m<sup>3</sup> und 600 kg/m<sup>3</sup> gewählt. Der äquivalente Wasserzementwert wurde einheitlich mit 0,35 eingestellt, wobei Mikrosilica und Flugasche mit  $k = 1,0$  angesetzt wurden. Lediglich bei der Betonzusammensetzung S8/B600 (siehe Tafel 1) betrug der äquivalente Wasserzementwert 0,25. Es wurden für alle Betonzusammensetzungen inerte, d.h. säureresistente, Gesteinskörnungen verwendet.

Neben den üblichen Frischbetonprüfungen gemäß DIN 1048, wie Ausbreit- oder Verdichtungsmaß, Luftporengehalt und Frischbetonrohichte, wurden verschiedene Festbetoneigenschaften (Druck- und Biegezugfestigkeit, Wassereindringtiefe, spezifischer Permeabilitätskoeffizient bei 250 bar Wasserdruck und bei Sauerstoff, Quecksilberdruckporosität) und insbesondere der Säurewiderstand der Betone ermittelt.

Der Säurewiderstand wurde mit Hilfe des zuvor festgelegten Prüfverfahrens (siehe Abschnitt 4) untersucht. Als Prüfmedien wurden Salpetersäure und Essigsäure (gepuffert mit Ammoniumacetat) eingesetzt. Als Messgrößen wurden während des Versuchs der zeitliche Masseverlust bzw. die Calcium-Auslaugung erfasst, nach Abschluss der Untersuchungen wurde mit Hilfe der Indikatorlösung der Durchmesser des ungeschädigten Betons ermittelt.

Exemplarisch zeigt Bild 5 das Ergebnis der Untersuchungen zum Säurewiderstand der in Tafel 1 aufgelisteten Betonzusammensetzungen. Als Prüfmedium wurde 1-molare Essigsäure verwendet, die mit Ammoniumacetat auf einen pH-Wert von 3,5 gepuffert wurde. Die ausgewählten Betonzusammensetzungen wiesen gegenüber dem Referenzbeton einen deutlich verbesserten Säurewiderstand auf. Der Säurewiderstand konnte bei den gegebenen Umgebungsbedingungen um einen Faktor zwischen etwa 2,5 und 4,5 erhöht werden. Wie aus der Darstellung in Bild 5 hervorgeht, lagen die untersuchten Betone mit erhöhtem Säurewiderstand in einem relativ engen Bereich. Der zeit- und flächenbezogene Masseverlust lag zwischen etwa 0,04 kg·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> und 0,07 kg·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Unter Berücksichtigung der Streuungen des angewandten Messverfahrens ist eine weitere Differenzierung der untersuchten Betone in diesem Bereich nicht sinnvoll. Dies ist insofern positiv zu beurteilen, da der Betonhersteller die für sich wirtschaftlichste Variante auswählen kann, um Betone mit hohem Säurewiderstand herzustellen.

Neben dem Masseverlust, der kontinuierlich während des Versuchablaufs ermittelt wurde, wurde nach Abschluss der Untersuchungen der Durchmesser des ungeschädigten Restbetons bestimmt. Korrespondierend zu der Abhängigkeit zwischen pH-

## 7 Concretes with high acid resistance

After the effectiveness of the test method had been proved the rest of the investigations concentrated on developing concrete compositions with increased chemical resistance. The basic concrete technology options for raising the chemical resistance were examined in detail by increasing the strength and, above all, the impermeability of the concretes. In particular the use of fines which have pozzolanic reactions, such as microsilica and coal fly ash, was examined against the background of the requirements set in the Code of Practice ATV-M 168.

During the research project concrete compositions (Table 1) were chosen which essentially checked out the corners of the technically feasible and appropriate application limits for the concrete additions. The use of microsilica and fly ash was investigated. The majority of the concretes were produced with CEM I 42,5 R cement as used in practice. Blastfurnace slag cement CEM III/B 42,5 NW/HS/NA containing 72 wt.-% blastfurnace slag was also used. Values of 300 kg/m<sup>3</sup>, 450 kg/m<sup>3</sup> and 600 kg/m<sup>3</sup> were chosen for the levels of cement plus concrete additions. The equivalent water/cement ratios were all set to 0.35, for which microsilica and fly ash were given the value  $k = 1.0$ . Only for the concrete composition S8/B600 (see Table 1) was an equivalent water/cement ratio of 0.25 used. Inert, i.e. acid-resistant, aggregates were used for all concrete compositions.

Various hardened concrete properties (compressive strength and flexural tensile strength, depth of water penetration, specific permeability coefficient with 250 bar water pressure and with oxygen, mercury intrusion porosity) and, in particular, the acid resistance of the concretes were determined in addition to the usual fresh concrete tests defined in DIN 1048, such as flow diameter or degree of compaction, air void content and fresh concrete bulk density.

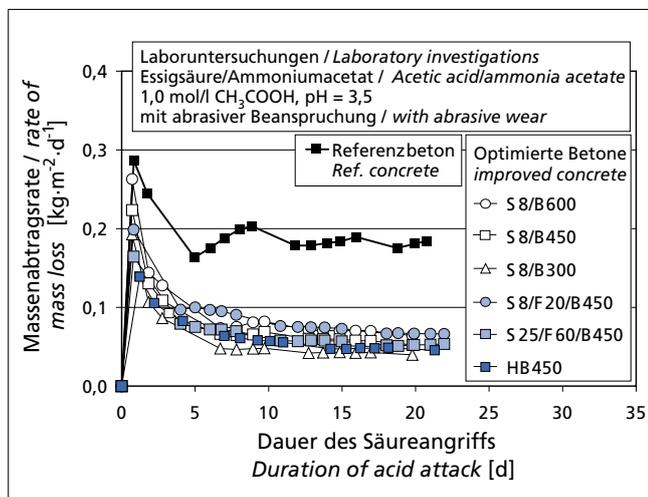
The acid resistance was investigated with the aid of the test method defined above (see Section 4). Nitric acid and acetic acid (buffered with ammonium acetate) were used as the test media. During the test the mass loss and the calcium leaching with time were measured as test variables; after conclusion of the investigations the diameter of the undamaged concrete was determined with the aid of the indicator solution.

Figure 5 shows an example of the results of the investigations of the acid resistance of the concrete compositions listed in Table 1. The test medium was 1-molar acetic acid which had been buffered with ammonium acetate to a pH of 3.5. The chosen concrete compositions show significantly improved acid resistance compared with the reference concrete. Under the given ambient conditions the acid resistance was raised by a factor of between about 2.5 and 4.5. As can be seen from Figure 5, the concretes with increased acid resistance lay in a relatively narrow range. The mass loss relative to time and surface area lay between about 0.04 kg·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> and 0.07 kg·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Bearing in mind the scatter of the test method used any further differentiation of the concretes investigated in this range would not be meaningful. This is beneficial because concrete manufacturers can then select the variant which is most cost-effective for them for producing concretes with high acid resistance.

In addition to the mass loss, which was measured continuously during the test, the diameter of the remaining undamaged concrete was determined on conclusion of the investigations. The remaining undamaged concrete was found to have a greater diameter with increasing pH value, i.e. the depth of penetration of the acid front decreased with increasing pH; this corresponds to the relationship between pH and mass loss. The dependence of the diameter of the undamaged concrete on the mass loss could be described by a power relationship.

It was not possible to identify any functional relationships between the material parameters for describing the acid resistance (mass loss, diameter of the undamaged concrete, calcium leaching) and the characteristic mechanical variables (compressive strength, flexural tensile strength) or the structural parameters (oxygen permeability coefficient and water flow coefficient, mercury intrusion porosity).

As a rule the concrete compositions with increased acid resistance exhibited sharp boundaries between the acid or reaction front and undamaged concrete or undamaged hardened cement paste matrix in the microscopic examinations. The penetrating acid was



**Bild 5: Referenzbeton im Vergleich zu den untersuchten Betonen mit hohem Säurewiderstand**  
**Figure 5: Reference concrete in comparison with the acid-resistant test concretes**

Wert und Masseverlust ergab sich mit zunehmendem pH-Wert ein größerer Durchmesser des ungeschädigten Restbetons, d.h. die Eindringtiefe der Säurefront nahm mit zunehmendem pH-Wert ab. Die Abhängigkeit des Durchmessers des ungeschädigten Betons vom Masseverlust konnte durch einen potenziellen Zusammenhang beschrieben werden.

Funktionale Abhängigkeiten zwischen den Materialparametern zur Beschreibung des Säurewiderstands (Masseverlust, Durchmesser des ungeschädigten Beton, Calcium-Auslaugung) und den bestimmten mechanischen Kenngrößen (Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit) oder den ermittelten Strukturparametern (Sauerstoffpermeabilitäts- und Wasserdurchflusskoeffizient, Quecksilberdruckporosität) konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei den Betonzusammensetzungen mit erhöhtem Säurewiderstand wurde in den mikroskopischen Untersuchungen in der Regel eine scharfe Grenze zwischen Säure- bzw. Reaktionsfront und ungeschädigtem Beton bzw. ungeschädigter Zementsteinmatrix vorgefunden. Eine Umwanderung der Gesteinskörnungen durch die eindringende Säure innerhalb der Kontaktzone konnte offensichtlich nicht stattfinden. Das bedeutet, dass durch die gewählten Betonzusammensetzungen sowohl die Matrixdichtigkeit als auch die Porosität der Kontaktzone deutlich verbessert wurde. Selbst poröse Gesteinskörnungen wiesen keine Schädigungen an ihren „Rückseiten“ auf. Inerte Gesteinskörnungen in Betonsystemen mit Kontaktzonen, in denen der Stofftransport langsamer abläuft als in der übrigen Zementsteinmatrix, erfüllen damit eine abschirmende Funktion gegenüber dem angreifenden Medium und reduzieren auf diese Weise die schädigende Reaktionsfront.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die wesentliche Ursache für den erhöhten Säurewiderstand der untersuchten Betone auf die Ausbildung einer sehr dichten Zementsteinmatrix mit Kontaktzonen zur Gesteinskörnung, die sehr niedrige Porositäten aufweisen, zurückzuführen ist.

## 8 Chemische und mechanische Dauerbeanspruchung

Zur Simulation der Bedingungen im Kanal (Abrieb, Reinigung etc.) wurden mit den optimierten Betonzusammensetzungen weiterführende Untersuchungen bezüglich ihrer Dauerhaftigkeit bei gleichzeitiger chemischer und mechanischer Dauerbeanspruchung in einer im Forschungsinstitut modifizierten Prüfapparatur durchgeführt.

Bild 6 zeigt die Prüfapparatur zur Simulation der Kanalbedingungen mit abrasiver Beanspruchung. Als Prüfkörper wurden Betonzyylinder ( $\varnothing = 150 \text{ mm}$ ,  $h = 300 \text{ mm}$ ) verwendet, aus denen über die gesamte Länge ein Bohrkern ( $\varnothing = 100 \text{ mm}$ ) entnommen wurde. Durch Zugabe von inerten Partikeln zu einer betonangreifenden Prüflüssigkeit wurde der Extremfall simuliert, d.h. ein chemischer Angriff in Kombination mit einem abrasiven Angriff. In der Apparatur konnten jeweils zwei Prüfkörper parallel untersucht werden.

Da während des laufenden Versuchs keine Möglichkeit bestand, die Säurekonzentration zu steuern, wurden die Versuche ausschließlich mit gepufferter Essigsäure durchgeführt. Die Essigsäure wurde wie zuvor mit Ammoniumacetat auf einen pH-Wert von 3,5 gepuffert. Der pH-Wert wurde während der Versuche viermal pro Tag kontrolliert. Nach rd. 6000 bis 8000 Umdrehungen wurde die Säure erneuert (etwa zweimal pro Tag). Durch die abschließende Untersuchung des Verschleißverhaltens konnte der durch die vorangegangenen Untersuchungen (s. Abschnitt 7) nachgewiesene erhöhte Säurewiderstand der untersuchten Betone bestätigt werden.

## 9 Dauerhaftigkeitsprognose bei langjähriger Beanspruchung

### 9.1 Allgemeines

Anhand der Versuchsergebnisse aus den Laborversuchen lässt sich für verschieden zusammengesetzte Betone der Säurewiderstand quantitativ bestimmen, indem die Abtragstiefen in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Säure prognostiziert werden.

Ziel dieser Prognose ist es u.a. qualitativ die im Merkblatt ATV-M 168 [8] festgelegten Grenzwerte zu überprüfen. Dabei sind zwei Fälle zu betrachten:

clearly not able to diffuse within the contact zone around the aggregate. This means that the chosen concrete composition had significantly improved both the impermeability of the matrix and the porosity of the contact zone. Even porous aggregates exhibited no damage to their “reverse sides”. Inert aggregates in concrete systems with contact zones in which the material transport takes place more slowly than in the rest of the hardened cement paste matrix therefore fulfil a screening function against the attacking medium and in this way reduce the damaging reaction front.

This can be summarized by stating that the increased acid resistance of the concretes investigated is essentially attributable to the formation of a very dense hardened cement paste matrix with contact zones with the aggregate which have very low porosities.

## 8 Continuous chemical and mechanical attack

Further investigations were carried out with the optimized concrete compositions with respect to their durability under simultaneous and continuous chemical and mechanical attack in a test apparatus modified at the Research Institute to simulate the conditions in a sewer (abrasion, cleaning, etc.).

Figure 6 shows the test apparatus for simulating sewer conditions with abrasive attack. The test pieces were concrete cylinders (dia. = 150 mm, h = 300 mm) from which drill cores (dia. = 100 mm) had been taken over the entire length. The extreme case, i.e. chemical attack combined with abrasive attack, was simulated by adding inert particles to a test liquid which attacks concrete. Two test pieces could be investigated simultaneously in the apparatus.

It was not possible to adjust the acid concentration while the test was in progress so the tests were all carried out with buffered acetic acid. The acetic acid was buffered beforehand with ammonium acetate to a pH value of 3.5. The pH was checked four times per day during the trials. After about 6000 to 8000 revolutions the acid was renewed (about twice per day). Subsequent examination of the wear behaviour confirmed that the concretes examined had increased acid resistance as demonstrated by the previous investigations (see Section 7).

## 9 Durability prediction for attack over many years

### 9.1 General

The test results from the laboratory trials can be used to determine the acid resistance quantitatively for concretes of varying composi-



**Bild 6:** Prüfapparatur zur Simulation der Kanalbedingungen mit abrasiver Beanspruchung

**Figure 6:** Test apparatus for simulating the conditions of abrasive wear inside a sewer

Fall A: Normaler Beton  
 Fall B: Hochleistungsbeton

Gleichzeitig muss darauf hingewiesen werden, dass die Prognosen hinsichtlich der Abtragstiefen einige Vereinfachungen beinhalten, die im Detail nicht nachgeprüft werden konnten. Hierzu zählt beispielsweise die Extrapolation der Messwtergebnisse (maximal 65-tägige Beanspruchung) auf einen Zeitraum von bis zu 100 Jahren. Die im Folgenden getroffenen Aussagen zur Dauerhaftigkeit können daher nur grobe Richtwerte sein, die noch durch Ergebnisse aus der Praxis überprüft werden müssen. Die Abtragstiefen wurden anhand der Ergebnisse der Laborversuche unter Dauerbeanspruchung prognostiziert und stellen die jeweils ungünstigsten Bedingungen des zu betrachtenden Falls dar.

Aufgrund der sich in der Praxis ändernden und langfristig nicht vorhersehbaren betrieblichen Bedingungen im Kanal können aus den Laborprüfwerten nur qualitative Einschätzungen für die Nutzungsdauer der Kanalbauteile abgeleitet werden.

## 9.2 Normaler Beton

Für die Anwendung von normalem Beton sind gemäß dem Merkblatt ATV-M 168 drei unterschiedliche Fälle zu betrachten:

- 1) Im Fall einer dauernden Beanspruchung durch anorganische und organische Säuren darf ein pH-Wert von 6,5 nicht unterschritten werden.
- 2) Im Fall einer zeitweiligen Beanspruchung (maximal ein Jahr pro zehn Jahre) durch anorganische Säuren darf ein pH-Wert von 5,5 nicht unterschritten werden; für organische Säuren liegt der untere Grenzwert bei  $\text{pH} = 6,0$ .
- 3) Im Fall einer kurzzeitigen Beanspruchung (maximal eine Stunde pro Woche) durch anorganische und organische Säuren darf ein pH-Wert von 4,0 nicht unterschritten werden.

Für die Punkte 1) bis 3) liegt gemäß ATV-M 168 ein ausreichender Betonwiderstand vor, wenn der Wasserzementwert  $< 0,50$  und die Wassereindringtiefe (geprüft nach DIN 1048)  $< 3$  cm ist. Bezüglich dieser Werte sind Rohrbetone in der Regel deutlich günstiger.

Die Laborversuche haben die praktischen Erfahrungen bestätigt, dass bei normalem Beton bei einer dauernden Beanspruchung von  $\text{pH} \geq 6,5$  praktisch kein Abtrag auftritt. Das bedeutet, dass die Maßgaben im ATV-M 168 [8], die einen langfristigen Bestand bei entsprechender Beanspruchung sicherstellen sollen, zutreffend sind.

Für die Sonderfälle einer zeitweiligen bzw. einer kurzzeitigen Beanspruchung konnte im Rahmen der Prognose einer 100-jährigen Beanspruchung gezeigt werden, dass bei normalem Beton durch die

tion by predicting the depth of erosion as a function of the duration of the acid attack.

The aim of this prediction is, among other things, to carry out a qualitative check on the limit values defined in the Code of Practice ATV-M 168 [8]. Two cases have to be considered:

- Case A: Normal concrete  
 Case B: High-performance concrete

At the same time, it must be pointed out that the predictions with respect to the depth of erosion contain some simplifications which cannot be tested in detail. This includes, for example, the extrapolation of the measured results (maximum 65-day attack) to a period of up to 100 years. The statements made below on durability can therefore only be approximate guide values which still have to be checked by practical results. The depth of erosion was predicted with the aid of the results from the laboratory trials under continuous attack and in each case represents the most unfavourable conditions for the case under consideration.

The operational conditions in a sewer change in practice and cannot be predicted in the long term, so only qualitative estimates for the service life of the sewer components can be deduced from the laboratory test values.

## 9.2 Normal concrete

According to the Code of Practice ATV-M 168 three different cases have to be considered when using normal concrete:

- 1) In the case of continuous attack by inorganic and organic acids the pH must not fall below a value of 6.5.
- 2) In the case of intermittent attack (maximum one year per ten years) by inorganic acids the pH must not fall below 5.5; for organic acids the lower limit lies at  $\text{pH} = 6,0$ .
- 3) In the case of short-term attack (maximum one hour per week) by inorganic and organic acids the pH must not fall below 4.0.

According to ATV-M 168 there is adequate concrete resistance for Points 1) to 3) if the water/cement ratio is less than 0.50 and the water penetration depth (tested in accordance with DIN 1048) is less than 3 cm. As a rule the values for pipe concretes are significantly better than these values.

The laboratory trials have confirmed the practical experience that with normal concrete practically no erosion takes place during continuous attack at  $\text{pH} \geq 6.5$ . This means that the terms in ATV-M 168 [8], which are intended to ensure long-term resistance during a corresponding attack, are correct.

For the special cases of intermittent or short-term attacks it was possible within the framework of the prediction of a 100-year attack to show that the durability of normal concrete is ensured by the time restrictions for these attacks given in ATV-M 168.

## 9.3 High-performance concrete

In accordance with the Code of Practice ATV-M 168 the following case has to be considered for the application of high-performance concrete:

Particular concrete technology requirements have to be fulfilled where there is increased continuous chemical attack of the concrete by inorganic and organic acids down to a minimum pH of 4.5. Adequate concrete resistance is achieved if a high-performance concrete of the strength class C75/85 (or higher) is used together with at least 5 wt.-% of highly reactive pozzolanic fineness relative to the content of cement plus concrete addition and/or special cements of appropriate composition. The water/cement ratio must be less than 0.45 and the depth of watered penetration (tested in accordance with DIN 1048) must be less than 2 cm.

It can be seen from Figure 7 that under laboratory conditions an erosion depth of about 20 mm is to be expected for continuous attack by an acid with a pH above 4.5. Erosion depths of about 80 mm would be predicted for the reference concrete investigated with this type of acid attack. This shows that the concrete technology measures taken can significantly increase the durability of the concretes investigated when compared with normal concrete.

## 10 Practical recommendations

As a result of the investigations the test methods developed can be used to assess the acid resistance of concretes, and the under-

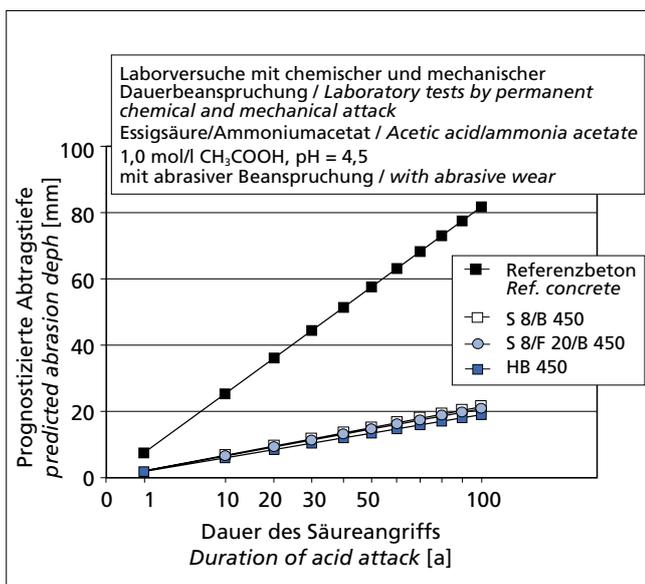


Bild 7: Prognostizierte Abtragstiefen für normalen und Hochleistungsbeton unter chemischer und mechanischer Dauerbeanspruchung  
 Figure 7: Predicted abrasion depth of normal and high performance concrete caused by permanent chemical and mechanical attack

in ATV-M 168 getroffenen zeitlichen Beschränkungen dieser Beanspruchungen, die Dauerhaftigkeit des Betons gewährleistet ist.

### 9.3 Hochleistungsbeton

Für die Anwendung von Hochleistungsbeton ist gemäß dem Merkblatt ATV-M 168 folgender Fall zu betrachten:

Bei erhöhter chemischer dauernder Beanspruchung des Betons durch anorganische und organische Säure bis zu einem unteren pH-Wert von 4,5 sind besondere betontechnische Anforderungen zu erfüllen. Ein ausreichender Betonwiderstand liegt vor, wenn ein Hochleistungsbeton der Festigkeitsklasse C75/85 (oder höher) unter Verwendung von hochreaktiven puzzolanischen Feinstoffen mit mindestens 5 M.-% des Zement- plus Betonzusatzstoffgehalts und/oder entsprechend zusammengesetzten Sonderzementen eingesetzt wird. Der Wasserzementwert muss  $< 0,45$  und die Wasser-eindringtiefe (geprüft nach DIN 1048)  $< 2$  cm sein.

Aus Bild 7 geht hervor, dass unter Laborbedingungen bei einer dauernden Beanspruchung durch eine Säure mit einem pH-Wert von über 4,5 mit einer Abtragtiefe von etwa 20 mm zu rechnen ist. Für den untersuchten Referenzbeton würden bei einem derartigen Säureangriff Abtragstiefen von etwa 80 mm prognostiziert werden. Das zeigt, dass durch die getroffenen betontechnischen Maßnahmen die Dauerhaftigkeit der untersuchten Betone gegenüber dem normalen Beton deutlich gesteigert werden konnte.

### 10 Empfehlungen für die Praxis

Die Untersuchungen haben dazu geführt, dass mit dem entwickelten Prüfverfahren Betone hinsichtlich ihres Säurewiderstands beurteilt werden können und dass die Erkenntnisse über die Schädigungsprozesse erweitert wurden. Aufgrund der Prüfergebnisse können folgende Empfehlungen für die Praxis vor allem für den Bereich der Abwasserrohre aus Beton abgeleitet werden:

Eine deutliche Verbesserung des Säurewiderstands ist durch den gezielten Einsatz von Feinstoffen möglich. Die wesentliche Ursache für den erhöhten Säurewiderstand der untersuchten Betone ist auf die Ausbildung einer sehr dichten Zementsteinmatrix mit Kontaktzonen zur Gesteinskörnung, die sehr niedrige Porositäten aufweisen, zurückzuführen. Die Transportprozesse weisen sowohl für den Bereich der Zementsteinmatrix als auch der Kontaktzonen etwa gleich geringe Reaktionsgeschwindigkeiten auf.

Empfehlenswert ist beispielsweise der Einsatz von Hochofenzementen CEM III/B. Bei Verwendung von CEM I-Zementen kann der Säurewiderstand des Betons durch den Einsatz von Mikrosilica bis zu 8 M.-% bezogen auf den Zementgehalt erhöht werden. Hierbei sind Kombinationen mit Steinkohlenflugasche möglich.

### Danksagung

Das Forschungsvorhaben wurde von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft gefördert (AiF-Nr. 11705 N).

### Literatur / Literature

- [1] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin, 1998
- [2] Sawatzki, J.: Schadensverteilung an Steinzeug- und Betonrohren in TV-untersuchten Abwasserkanälen – Teil 1. Korrespondenz Abwasser 42 (1995), Nr. 3, S. 422–424 – Teil 2. Korrespondenz Abwasser 43 (1996), Nr. 3, S. 363–367
- [3] Locher, F. W.; Sprung, S.: Die Beständigkeit von Beton gegenüber kalklösender Kohlensäure. Beton 25 (1975), H. 7, S. 241–245
- [4] Locher, F. W.; Rechenberg, W.; Sprung, S.: Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure. Beton 34 (1984), H. 5, S. 193–198
- [5] Grube, H.; Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wasser. Beton 37 (1987), H. 11, S. 446–451, H. 12, S. 495–498
- [6] Abwassertechnische Vereinigung e.V. (ATV): Arbeitsblatt ATV-M 115: Einleiten von nicht häuslichem Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. (GFA), Oktober 1994
- [7] Grube, H.; Neck, U.: Beton widerstandsfähig gegen chemische Angriffe. Betonwerk + Fertigteil-Technik 62 (1996), H. 1, S. 122–130.
- [8] Abwassertechnische Vereinigung e.V. (ATV): Merkblatt ATV-M 168: Korrosion von Abwasseranlagen – Abwasserableitung. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. (GFA), Juli 1998
- [9] Grün, R.; Obenauer K.: Einwirkung von Kohlensäure auf Zementmörtel und Beton. Zement 33 (1944), Nr. 1, S. 10–12

standing of the damage processes has been extended. The following practical recommendations, especially for the area of concrete sewer pipes, can be deduced from the test results

A significant improvement in acid resistance can be achieved by carefully controlled use of ultrafines. The main reason for the increased acid resistance of the concretes investigated was the formation of a very dense hardened cement paste matrix with contact zones with the aggregate which have very low porosities. The transport processes exhibited approximately equally low reaction rates for the area of the hardened cement paste matrix and for the contact zones.

The use of CEM III/B blastfurnace slag cements is recommended. When CEM I cements are used the acid resistance of the concrete can be increased by using up to 8 wt.-% microsilica relative to the cement content. In this instance it is possible to use combinations with fly ash.

### Acknowledgement

The research project was supported by the “Otto von Guericke” AiF (Federation of Industrial Research Associations) with funds provided by the Federal Ministry for Economic Affairs (AiF No. 11705 N).

- [10] Friede, H.; Schubert, P.; Lühr, H. P.: Angriff kalklösender Kohlensäure auf Beton. Beton 29 (1979), H. 7, S. 250–253
- [11] Neck, U.; Spanka, G.: Dichtigkeit von Rohrbeton gegenüber CKW-Durchtritt. Beton 42 (1992), H. 10, S. 562–567
- [12] Paschmann, H.; Grube, H.: Einfluß mineralischer und organischer Zusatzstoffe auf die Dichtigkeit gegenüber organischen Flüssigkeiten und auf weitere Eigenschaften des Betons. Beton 44 (1994), H. 1, S. 24–29, H. 2, S. 86–91
- [13] Nischer, P.: Hochleistungsbeton – Verbesserung besonderer Eigenschaften. Betonwerk + Fertigteil-Technik 61 (1995), H. 1, S. 76–84
- [14] Nischer, P.: Rohre und Schachtunterteile aus Hochleistungsbeton. Betonwerk + Fertigteil-Technik 61 (1995), Nr. 12, S. 103–119
- [15] Dorner, H. W.: Widerstand von Beton sehr geringer Porosität gegenüber einem sehr starken chemischen Angriff. DFG-Forschungsbericht vom 23. 12. 1999, 29 Seiten
- [16] Hillemeier, B.: Sauer macht listig – wie man Beton für den Umweltschutz auf Hochleistung trimmt. Neuzzeitliche Werkstoffkonzepte für innovative Bauwerke – Visionen und Wirklichkeit (Festschrift Prof. Grübl), Darmstadt: Freunde des Instituts für Massivbau, 2001 – Darmstädter Massivbau-Seminar 23
- [17] Hüttl, R.; Hillemeier, B.: Hochleistungsbeton – Beispiel Säureresistenz. Betonwerk und Fertigteil-Technik 66 (2000), S. 52–60
- [18] Hohberg, I.; Müller, C.; Schießl, P.; Volland, G.: Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe. Berlin: Beuth. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 458, 1996

