

Über den Einfluß des Kalkgehalts des Zements und Zuschlags auf das Verhalten des Betons in sauren Wässern *)

Von Fritz Gille, Düsseldorf

Übersicht

An Hand bekannt gewordener Untersuchungen wird die häufig auftretende Frage zu beantworten versucht, ob Zemente mit niederem Kalkgehalt oder kalkhaltige Zuschläge den Widerstand des Betons gegen den Angriff schwach saurer Wässer, insbesondere solcher mit viel kalkangreifender Kohlensäure, deutlich erhöhen.

Allgemein ist aus den für eine klare Beurteilung des praktischen Verhaltens nicht immer ausreichenden Einlagerungsversuchen zu folgern, daß der Dichte des Betons (Mörtels) eine überragende Bedeutung zukommt, gegenüber welcher der Kalkgehalt der üblichen Zemente zurücktritt. Auch der Angriff durch Wasser mit hohem Gehalt an kalkangreifender Kohlensäure ist dann, gemessen an den Bauwerksabmessungen oder der in solchen Fällen erhöhten Stahlüberdeckung (siehe DIN 1045, § 14, Ziffer 4), unbedeutend.

Ein eindeutiger Einfluß des Kalkgehalts des Zements kann nach den vorliegenden Untersuchungen nicht abgeleitet werden. Kalkhaltiger Zuschlag erhöhte bei Laboratoriumsversuchen in stehendem Wasser die Widerstandsfähigkeit der Probekörper. Für die Praxis — meist fließendes Wasser — können nicht lösliche Zuschläge jedoch günstiger sein.

1. Allgemeines

Saure Wässer kommen in der Natur im wesentlichen nur in zwei verschiedenen Arten vor:

1. als Wässer mit Kohlensäure und Huminsäure,
2. als schwefelsaure Wässer.

Wenn man von den vielfältigen Möglichkeiten absieht, bei denen in chemischen Fabriken eine Einwirkung von Chemikalien auf Beton möglich ist, so handelt es sich bei den sonst vor allem durch Gärungsprozesse und die Obstverarbeitung erzeugten sauren Wässern eigentlich nur um Lösungen von Milch-, Essig- und verschiedenen Fruchtsäuren, mit denen Beton noch in Berührung kommen kann.

Wir wissen, daß alle hydraulischen Bindemittel sauren Lösungen — wenn man eine Zahl nennen soll, solchen etwa unter $\text{pH} = 4,5$ — für die meisten Zwecke auch als dichter Beton nicht lange genug widerstehen können und daß man dann Maßnahmen ergreifen muß, um den Beton vor solchen Lösungen zu

*) Nach einem Referat auf der 12. Sitzung des Betontechnischen Ausschusses des Vereins Deutscher Zementwerke e. V. in Baden-Baden am 18. Mai 1960. (Das Referat wurde durch Berücksichtigung weiterer Arbeiten ergänzt.)

schützen. Wir wissen ferner, daß nicht die Stärke der Säure allein maßgebend ist, sondern auch eine Reihe von Umständen bei der Einwirkung mitspricht:

1. Die Menge des sauren Wassers bei stehendem Wasser,
2. eine schnelle oder langsame Erneuerung des sauren Wassers an der benetzten Betonoberfläche,
3. die Höhe der Temperatur,
4. die Höhe des Flüssigkeitsdrucks auf den Beton,
5. die Möglichkeit der Bildung von Schutzschichten.

An Hand des nur vereinzelt vorliegenden Schrifttums wird unter Berücksichtigung der zuvor genannten Umstände der Versuch unternommen, den Einfluß des Kalkgehalts von Zement und Zuschlagstoffen auf die Widerstandsfähigkeit von Beton gegen saure Wässer zu beurteilen.

2. Einfluß des Kalkgehalts der Zemente

Der Kalk liegt im Zement überwiegend als Silikat, Aluminat und Aluminatferrit gebunden vor. Beim Erhärten (Hydratation) bilden sich hieraus entsprechende Hydrate. Je nach dem Kalkgehalt des Zements und der Zementart entsteht bei der Hydratation auch ein mehr oder weniger großer Anteil an Calciumhydroxyd.

Der Kalkgehalt des Zements wird in Gewichtsprozent CaO angegeben. Er beträgt bei Portlandzementen etwa 60 bis 67 Gew.-% und kann durch Zugabe von granulierter Hochofenschlacke (Hochofenzement) oder von Traß (Traßzement) bis auf nahezu 40 Gew.-% vermindert werden. Der Kalkgehalt des Sulfathütten- und Tonerdezements unterschreitet manchmal die 40 Gew.-%-Grenze bis auf rd. 35 Gew.-%.

2.1 Versuche im kohlensauren Wasser des Bonner Pumpbrunnens [1, 2]

R. Grün [1] sowie R. Grün und K. Obenauer [2] berichteten über Mörtelwürfel aus Portland-, Hochofen-, Traß- und Tonerdezement, die sie in den Jahren 1930 bis 1935 (Versuchsreihe I) und 1935 bis 1943 (Versuchsreihe II) im stark strömenden Wasser des Brunnens der Elektrizitätswerke der Stadt Bonn lagerten und auf ihr Verhalten prüften. Nach [1] wies das Wasser u. a. bei einer Gesamthärte von 26,3 °dH einen pH-Wert von 6,2 (bis 6,8) auf und enthielt neben 140 (bis 216) mg/l Sulfat (SO₄) rd. 125 mg/l kalkangreifende Kohlensäure. In [2] wird lediglich mitgeteilt, daß dieses Wasser „115 mg/l Kohlensäure enthielt, also überaus angreifend war“. Analysen der Stadtwerke Bonn¹⁾ aus den Jahren 1938 und 1952 weisen Carbonathärten von 20 bis 31 °dH und kalkangreifende Kohlensäure (nach Heyer) von „über 80“ und 90 mg/l aus. Die Temperatur des Wassers schwankte zwischen 11 und 13 °C.

Die Mörtelwürfel mit 7 cm Kantenlänge wurden nach den damals geltenden deutschen Zementnormen hergestellt (nahezu

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung des Betriebsdirektors, Herrn Dipl.-Ing. E. Hennessen.

einkörniger, reiner Quarzsand; Mischungsverhältnis (Gew.-T.) Zement : Zuschlag = 1 : 3; Wasserzementwert 0,32; Verdichtung mit dem Hammerapparat). Vergleichsweise wurde auch ein gemischtkörniger Rheinsand mit 5 mm Größtkorn bei sonst gleichen Verhältnissen in die Versuche mit einbezogen. Die Wasseraufnahme der erhärteten Würfel betrug bei den Normensandmörteln durchschnittlich 2,5 bis 3,5 Gew.-%, bei den Rheinsandmörteln dagegen nur 1,5 bis 2,5 Gew.-%. Die Rheinsandmörtel waren also wegen des gemischtkörnigen Sandes wesentlich dichter. Die Mörtelwürfel wurden frühestens im Alter von 28 Tagen in den Brunnen eingelagert²⁾.

Nach 5 Jahren Lagerung im Bonner Brunnenwasser, bei Versuchsreihe II zusätzlich auch nach 8 Jahren, wurden die Würfel abgebürstet, die Gewichtsverluste bestimmt und dann die Druckfestigkeiten geprüft. (Vermutlich wegen der Arbeitsbeschränkung durch den Krieg wurden die stark gerundeten und unebenen Druckflächen der 8 Jahre alten Würfel nicht abgeglichen, sondern nur durch Filzstreifen unterlegt, so daß die Druckfestigkeiten nur mit Vorbehalt gewertet werden können; sie sind vor allem bei stark gerundeten Würfeln zu niedrig ausgefallen.) In Tafel 1 sind neben der chemischen Zusammensetzung der Zemente und der Normenfestigkeit der Gewichtsverlust der Mörtelkörper aus Rheinsand und die Druckfestigkeit der beiden Versuchsreihen zusammengestellt. Die Mörtel sind nach der Zementart und innerhalb dieser nach steigendem Kalkgehalt geordnet.

Nach *5jähriger Lagerung* betrug der Gewichtsverlust der Mörtel (mit Ausnahme des Mörtels aus Tonerdezement, der praktisch keinen Gewichtsverlust aufwies) 4,1 bis 13,4 Gew.-%. Eine Einordnung nach der Zementart oder nach dem Kalkgehalt innerhalb einer Zementart ist nicht möglich. Der Gewichtsverlust der Mörtel aus Portlandzement lag zwischen 8,7 und 11,5 Gew.-%. Der Mörtel aus Traßzement wies die gleiche Größenordnung auf. Die größten Unterschiede im Gewichtsverlust traten bei den Mörteln aus Hüttenzement auf, die in der ersten Versuchsreihe (5 Jahre) relativ niedere Werte (4,1 bis 5,3 Gew.-%), in der zweiten Versuchsreihe jedoch den höchsten Gewichtsverlust (12,9 und 13,4 Gew.-%) hatten. Man ist versucht, diesen Unterschieden, die immerhin den Faktor 3 aufweisen, größere praktische Bedeutung beizumessen. Rechnet man jedoch die Dicke der abgebürsteten Schicht aus dem Gewichtsverlust aus (unter der nicht ganz zutreffenden Annahme, daß die abgebürstete Schicht überall gleich dick, die Kanten also nicht gerundet sind), so erhält man für 4,1 Gew.-% eine abgelöste Schichtdicke von nur 0,5 mm (Würfelgröße 70 mm) und für 13,4 Gew.-% von nur 1,6 mm. Trotz des sehr hohen Anteils an kalkangreifender Kohlensäure und der langen Lagerungszeit von 5 Jahren ist also in allen Fällen nur eine sehr dünne Schicht zerstört worden, die bautechnisch kaum Bedeutung hätte. Man muß auch beachten, daß bei solchen, insgesamt kleinen Unterschieden sich zufällige Herstellungs- und Prüfeinflüsse stark auswirken.

²⁾ Nach freundlicher Auskunft der seinerzeit an der Versuchsdurchführung beteiligten Herren Dr. Obenauer und Herres.

Tafel 1 Lagerung von Mörtelwürfeln mit 7 cm Kantenlänge in Wasser mit kalkangreifender Kohlensäure des Bonner Pumpbrunnens [1, 2]

Versuchsreihen I und II Zement-Nr.	Zementart	Chem. Zusammensetzung ²⁾ der Zemente in Gew.-%				28 Tage-Normen- druckfestigkeit (w = 0,32) kp/cm ²	Gewichtsverlust ³⁾ in % nach			Druckfestigkeit ³⁾ in kp/cm ² nach		
		CaO	SiO ₂	R ₂ O ₃	MgO		5 Jahren	8 Jahren	Verände- rung	3 Jahren	5 Jahren	8 Jahren
II 90	Hüttenzement	39	28,5	16,5	8	343	13,4	17,2	+ 3,8	298	308	168
I 1		43	29	16	8	442	4,5	—	—	—	380	—
II 96 ¹⁾		45	30	19	3	394	12,9	10,9	— 2,0	338	356	362
I 3		49	30	15	4	397	5,3	—	—	—	370	—
I 2		52,5	29	12,5	3,5	469	4,1	—	—	—	500	—
II 91		52,5	26,5	10	4	415	10,3	13,5	+ 3,2	421	388	372
II 89		53,5	28,5	9	3,5	479	6,6	10,2	+ 3,6	440	512	444
II 95 ¹⁾		53	25	14	3	478	11,4	14,8	+ 3,4	394	408	418
II 92		55	23	11,5	4	575	9,9	9,0	— 0,9	548	398	333
II 93		59	24,5	9,5	2	413	11,1	10,8	— 0,3	479	372	370
II 94	Tonerdezement	37,5	9,5	49	1	574	0,2	0,6	+ 0,4	821	912	856
I TZ		40,5	9,5	48,5	1	665	0	—	—	—	680	—
I 2	Portlandzement	62	23	9,5	2	365	10,0	—	—	—	300	—
I 1		63	23	9,5	3	516	8,7	—	—	—	430	—
II 98		63,5	24,5	8,5	1	366	9,0	10,1	+ 1,1	540	420	474
I 3		63,5	22	9,5	2	394	9,3	—	—	—	240	—
II 99		64	23	8	1,5	422	11,5	10,2	— 1,3	486	496	346
II 100		66	22,5	7,5	0,5	345	10,1	8,7	— 1,4	390	344	386
II 97		66	22	8	1	413	9,2	7,8	— 1,4	490	404	354
II 101 m		Traßzement	51	32,5	11	2	478	9,2	8,5	— 0,7	498	496
I TRZ	51		26	10,5	1,5	518	10,7	—	—	—	350	—

¹⁾ Die chemische Zusammensetzung des Zements wurde aus der Analyse des Kerns der Probekörper errechnet und auf ganze Prozente gerundet

²⁾ CaO nach Abzug von CaSO₄; alle Werte auf 0,5% gerundet

³⁾ Mörtel aus Rheinsand 0/5 mm; Wasserzementwert 0,32; Mischungsverhältnis 1 : 3 nach Gewicht

Nach 5 und noch mehr nach 8 Jahren hatten sich auf den Würfeln trotz des stark strömenden Wassers weiche, kalkarme Schichten gebildet, die zwar durch Bürsten entfernt werden konnten, jedoch für den darunter liegenden Mörtel gegenüber dem stark strömenden Wasser und dem darin enthaltenen gasförmigen Teil der angreifenden Kohlensäure einen gewissen Schutz geboten haben. Der Gewichtsverlust nach 8 Jahren Einlagerung ist gegenüber 5 Jahren bis zu 3,8 Gew.-% größer, zum Teil auch bis zu 2,0 % vermindert, im übrigen fast nicht verändert worden. Der Stillstand des Angriffs könnte durch Fernhalten des angreifenden gasförmigen oder als Gas gelösten Kohlendioxyds (Entbinden an der Schutzschicht), die Gewichtszunahme durch die hohe Carbonathärte dieses Wassers erklärt werden. Das gelöste Calciumhydrogencarbonat in der Schutzschicht könnte zusätzlich mit in dem Mörtel noch zur Verfügung stehendem Calciumhydroxyd Calciumcarbonat bilden und damit eine Gewichtsvermehrung erzeugen. R. Grün und K. Obenauer führen die geringen Gewichtsveränderungen zwischen 5 und 8 Jahren ebenfalls auf die Schutzschicht zurück.

Der höchste Gewichtsverlust nach 8 Jahren betrug 17,2 Gew.-%, das sind 2,0 mm Schichtdicke, der geringste 7,8 Gew.-%, das sind 0,9 mm Schichtdicke (am Mörtel aus Tonerdezement konnte nach acht Jahren praktisch keine Schädigung festgestellt werden). Nach 8 Jahren sind also die Körper insgesamt nur wenig geschädigt worden. Ein Einfluß des Kalkgehalts des Zements auf die Widerstandsfähigkeit gegen kohlensäure Wässer kann aus diesen Untersuchungen nicht abgeleitet werden.

Die Versuche mit dem Mörtel aus Rheinsand lassen erkennen, daß für die Widerstandsfähigkeit des Betons gegen chemische Angriffe vor allem die Dichtigkeit des Betons maßgebend ist. (Die Mörtel aus Rheinsand hatten in der zweiten Versuchsreihe nach 5 und 8 Jahren einen wesentlich geringeren Gewichtsverlust als die aus Normensand.)

2.2 Versuche mit CO₂-haltigem Wasser im Laboratorium

G. Mall [3] untersuchte um 1950 nicht ganz 1¹/₂ Jahre lang die Einwirkung von Wasser mit eingeleiteter Kohlensäure auf Mörtel aus drei Hochofenzementen, einem Ölschieferzement, einem Traßzement 30/70, einer Mischung von Thurament und Portlandzement im Verhältnis 1 : 2 sowie einem Tonerdezement.

Es wurden Mörtelprismen 4 cm · 4 cm · 16 cm mit Granitsplitt bis 7 mm Korngröße hergestellt. Die Sieblinie des Zuschlags lag im besonders guten Bereich des Bildes 1 der DIN 1045. Das Mischungsverhältnis nach Gewicht betrug 1 : 5,7; das sind etwa 300 kg/m³ Zement. Der Wasserzementwert war mit 1,0 außerordentlich hoch. Verdichtet wurde der Mörtel nach DIN 1164. Die Prismen lagerten nach Herstellung 1 Tag in feuchter Luft, 6 Tage unter Wasser, 7 Tage im feuchten Sand und 61 Tage in Raumluft bei 18 bis 21 °C. Die Prismen waren also etwa 70 Tage lang dem Einfluß der atmosphärischen Luft und deren Kohlensäure ausgesetzt, bevor sie in destilliertes Wasser mit Kohlensäureeinleitung gebracht wurden, in das sie bis zu ²/₃ ihrer Höhe eintauchten. Bei der Einlagerung in das Wasser und nach Beendigung der Versuche nach 500 Tagen wurde die Biegezug- und Druckfestigkeit bestimmt.

Vom Beginn der Lagerung in destilliertem Wasser bis 300 Tage Lagerdauer wurde ununterbrochen Kohlensäure eingeleitet, von da ab wurde 3mal täglich eingeleitet. Alle 50 Tage wurde das Wasser erneuert. Während der Lagerzeit wurde die kalkangreifende Kohlensäure nach Tillmanns und Heublein laufend festgestellt. Nach Einleiten von CO_2 in das Wasser ohne Probekörper stieg die Wasserstoffionenkonzentration auf $\text{pH} = 4,3$; das entsprach einer Menge kalkangreifender Kohlensäure von 190 mg/l. Waren Probekörper in den Behältern, so sank die Wasserstoffionenkonzentration auf $\text{pH} = 6,3$, und die kalkangreifende Kohlensäure betrug dann 150 mg/l. Dieser Gehalt blieb während der 500 Tage Lagerzeit praktisch konstant, ebenso der pH-Wert.

Am Ende der Versuche fand sich an den im Wasser stehenden Teilen aller Prismen eine etwa 2 mm dicke mürbe Schicht. Auf den aus dem Wasser herausragenden Teilen der Prismen waren mehr oder weniger starke Ausblühungen zu beobachten, ohne daß andere Veränderungen festzustellen waren.

Die Kohlensäure hat aus fast allen Mörteln 14 bis 21 g/l CaO gelöst, aus der Mischung von Thurament und Portlandzement nur etwa 8 g/l. Diese Mengen wurden aus Prismen mit im ganzen 400 g Zement und sehr großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen herausgelöst. Das sind minimal 2%, maximal 5%, bezogen auf den Zementanteil. Dieser herausgelöste Kalk ist das 3- bis 5fache der Kalkmenge, die gleiche Prismen abgaben, die entsprechend in destilliertem Wasser lagerten.

Die im kohlenensäurehaltigen Wasser stehenden Teile der Prismen wiesen nach Beendigung der Versuche nur eine geringe Zu- oder Abnahme der Druckfestigkeit auf, mit Ausnahme der Prismen aus Thurament, deren Druckfestigkeit um 14% zugenommen hatte. Der Tonerdezement lieferte als einziger Zement einen sehr starken Rückgang der Druckfestigkeit (um 50%).

Die aus der Lösung herausragenden Teile der Prismen hatten bei den meisten Mörteln erheblich an Festigkeit zugenommen; lediglich beim Tonerdezement wurde eine Festigkeitsabnahme von etwas über 60% und beim Ölschieferzement von 18% festgestellt. (Das Absinken der Druckfestigkeit des Tonerdezements ist nicht auf das CO_2 -haltige Wasser zurückzuführen, denn die Festigkeitsminderung stellte sich in gleicher Größenordnung auch bei Leitungs- und destilliertem Wasser ohne CO_2 ein^{*)}; gleiche Verhältnisse fanden sich für den Ölschieferzement.

Die Versuche von G. Mall lassen wegen der Kürze der Versuchsdauer, der mageren Mischung und des hohen Wasserzementwertes – es fehlen auch Angaben über die chemische Zusammensetzung der Zemente – nur den Schluß zu, daß der Kohlensäureangriff auch hier nicht erheblich war. Mall meint

*) Die Ursache des Festigkeitsabfalls des Tonerdezements dürfte zunächst in dem für Tonerdezement viel zu hohen Wasserzementwert von 1,0 liegen. Außerdem ist Granitsplitt kein geeigneter Zuschlag für Tonerdezement (Abspalten von Alkali und damit Herauslösen von Tonerde aus dem Zement). Diese beiden Gründe, dazu noch die erheblich niedrigere Wassertemperatur im Pumpbrunnen der Bonner Stadtwerke, dürften die krassen Unterschiede im Verhalten des Tonerdezements in den Versuchen von R. Grün und K. Obenauer einerseits und G. Mall andererseits erklären.

daher, daß ein Wasser mit 20 mg/l aggressiver Kohlensäure noch nicht als betonangreifend bezeichnet werden kann.

2.3 Zemente in Mineralsäure und stärkeren organischen Säuren

Bei Versuchen in den USA im Rahmen der „Long-time study of cement performances“ [10] wirkte auf Betone aus Portlandzementen verschiedener Zusammensetzung, auch solchen mit hohem Sulfatwiderstand, unbeabsichtigt 3 bis 4 Jahre lang Flußwasser ein, das während dieser Zeit ein pH von etwa 4 bis 5 gehabt haben soll.

In der Zusammenfassung des Berichts heißt es: Die Angriffe waren unter dem Wasserspiegel am stärksten. Der zementreichere Beton zeigte weniger Schäden als der magere Beton gleicher Konsistenz, der stark angegriffen wurde. Der Einfluß der Zementzusammensetzung war gering oder nicht vorhanden. Der Einfluß von Luftporen war ebenfalls gering, im Durchschnitt aber günstig (dies dürfte vorwiegend auf die damit entstandene günstigere Verarbeitbarkeit des Betons zurückzuführen sein).

Nach Untersuchungen von W. C. Hansen, R. P. Vellines und W. W. Brandvold [4] können bei Angriff durch Schwefelsäure Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit von Zementmörteln in Abhängigkeit von der Zementart auftreten. In die Versuche, die zu dieser Folgerung führten, waren ein gewöhnlicher Portlandzement (ASTM Typ I), ein Portlandzement mit erhöhtem Sulfatwiderstand und mäßiger Hydratationswärme (ASTM Typ II) und ein Hochofenzement mit 40 % Hüttensand (ASTM Typ I S) einbezogen. Hergestellt wurden Mörtelzylinder (ϕ 5 cm, Höhe 10 cm) im Mischungsverhältnis 1 : 2,2 nach Gewicht mit einem Wasserzementwert von 0,47 und Rohrstücke (äußerer ϕ 15 cm, Länge 30 cm) aus Mörtel mit gleichem Mischungsverhältnis, jedoch einem Wasserzementwert von nur 0,30. Die Mörtelzylinder lagerten in 0,25 %iger Schwefelsäure (etwa 0,055 N, pH etwa 1,5); dabei konnte sich in den Versuchsbecken der Sulfatgehalt ständig anreichern, weil jede Woche die verbrauchte Säure ergänzt wurde, ohne daß die Lagerungsflüssigkeit ersetzt wurde. Die Zylinder wurden wöchentlich einmal abgebürstet.

Die Rohrstücke wurden mit Säure gleicher Konzentration und Sand gefüllt und drehten sich ständig, so daß die Innenfläche durch den Sand zusätzlich mechanisch abgeschliffen wurde; hier wurde die Säure an jedem Arbeitstag ergänzt und der Sand wöchentlich erneuert.

Nach 8 bis 9 Monaten zeigten die Zylinder aus gewöhnlichem Portlandzement (Typ I) Schäden durch Ablösen und Treiben, während die Zylinder aus den beiden anderen Zementen nur Stoffverluste durch Ablösen zeigten. Bei den Versuchen mit den Rohren wurde kein Unterschied im Widerstand zwischen den drei Zementen gefunden; es fand hier nur reiner Säureangriff durch Ablösen statt.

Das zeigt also, daß in schwefelsauren Lösungen zusätzlich mit einer Treibwirkung durch sich bildende Sulfate zu rechnen ist, wenn das Ablösen durch Säureeinwirkung (von der Oberfläche des Betons aus) langsamer verläuft als die Umsetzung des Sulfats mit den Zementbestandteilen und der Zement keinen erhöhten Widerstand gegen Sulfatangriff besitzt.

Tafel 2 Zusammensetzung, Wasseraufnahme, Gewichtsverlust, Biegefestigkeit und Befund von Betonplatten 50 cm · 25 cm · 8 cm nach 8½ Jahren Lagerung im Presseler Moor [7]; Säuregrad des Moorwassers: pH meist 3 bis 5

Zuschlagstoff	Zement	Mischungsverhältnis in Gew.-Teilen Z : S : K ¹⁾	Wasserzementwert	Wasseraufnahme ²⁾ Gew.-%	Gewichtsverlust %	Biegefestigkeit im Bereich der Wasserspiegelschwankungen kp/cm ²	Befund nach Augenschein im Bereich der Wasserspiegelschwankungen
Quarzkies-sand	Portlandzement	1 : 2,2 : 3,6	0,37	3,8	1,7	93	stark angegriffen, Kiesel freigelegt [†]
Kalkstein	Portlandzement	1 : 2,0 : 3,0	0,46	5,2	0,3	100	gleichmäßige Dickenabnahme um 3 mm, Kalksteinstücke teilweise angegriffen und ausgehöhlt
Quarzkies-sand	Erzzement ³⁾	1 : 2,0 : 3,3	0,31	3,3	1,1	92	stark angegriffen; Kiesel zum Teil freigelegt
Quarzkies-sand	Portlandzement	1 : 4,4 : 7,2	0,46	6,0	1,9	44	stark angegriffen; Kiesel zum Teil herausgebröckelt. Unter dem Wasserspiegel Kanten zur Zeit abgebrochen
Kalkstein	Portlandzement	1 : 4,0 : 6,0	0,61	6,4	0,4	70	gleichmäßige Dickenabnahme von 5 mm. Kalksteinstücke schwach ausgehöhlt
Quarzkies-sand	Erzzement ³⁾	1 : 4,0 : 6,6	0,47	5,5	1,5	70	sehr stark angegriffen; Kiesel freigelegt, zum Teil herausgebröckelt

¹⁾ Zement : Sand : Kies bzw. Splitt

²⁾ Eingetauchter Teil der Platten nach Beendigung der Versuche

³⁾ C₃A-freier Zement (nach Bogue errechnet)

3. Einfluß des Kalkgehalts der Zuschlagstoffe

3.1 Zuschlagstoffe aus Kalkgestein und Dolomit

Kalkhaltige Zuschlagstoffe bestehen überwiegend aus Calciumcarbonaten. Im Verhalten gegen Säuren ist der Dolomit (Calcium- und Magnesiumcarbonat) gleichartig und entsprechend zu beurteilen. Solche Gesteine können sehr verschieden ausgebildet sein. Davon hängt meist auch ihr Verhalten gegenüber sauren Lösungen ab. Die Kalksteine können dicht oder porös sowie grob kristallin mit Übergängen bis zu sehr feinkristallin sein. Sie können ferner wechselnde Mengen Ton oder Quarz enthalten. Einlagerungen von Fremdstoffen wie Ton und Quarz im Gestein bleiben in sauren Lösungen nach Auflösen der Carbonate als feiner Schlamm zurück. Die Lösungsgeschwindigkeit steigt unter sonst gleichen Verhältnissen mit kleiner werdender Korngröße der Carbonate. Vom Dolomitgestein ist außerdem bekannt, daß seine Lösungsgeschwindigkeit in verdünnten Säuren in der Kälte wesentlich geringer ist als die von Kalksteinen.

3.2 Zemente in Verbindung mit Carbonatgesteinen als Zuschlagstoff in sauren Lösungen

O. Graf und H. Göbel [5] empfahlen für Beton, der Säureangriffen ausgesetzt wird, nicht oder wenig angreifbare Zuschläge. Genannt werden u. a. Quarzit, Granit und Basalt. Dazu wird in einem Bild gezeigt, wie aus einem Betonrohr der Kalksteinzuschlag herausgelöst wurde und tiefe Löcher in dem noch vorhandenen Mörtel hinterlassen hatte. Über die näheren Umstände, die zu diesen Erscheinungen führten, insbesondere die Art des Kalksteins, wird nichts mitgeteilt. Daneben ist der Angriff auf Beton mit säurewiderstandsfähigerem Zuschlag abgebildet, bei dem der Zuschlag als Erhebung im sich herauslösenden Bindemittel übrig bleibt.

Erfahrungen mit Zuschlag aus Kalkstein brachten auch die Versuche im Presseler Moor [6, 7]. Hierbei wurden im Jahre 1925 Betonplatten 50 cm · 25 cm · 8 cm aus Portlandzement und quarzhaltigem Sand und Kies bzw. Kalksteinbrechsand und -splitt über 8 Jahre lang dem Moorwasser ausgesetzt. (Mischungszusammensetzung der erdfeuchten Betone siehe Tafel 2.) – Das Moorwasser hatte sich während der Versuchsdauer verändert; die ersten 3/2 Jahre war fast ausschließlich kalklösende Kohlensäure der angreifende Bestandteil (im Mittel 36 mg/l). In den folgenden 4/4 Jahren sank die kalklösende Kohlensäure auf im Mittel 18 mg/l, während die freie Mineralsäure (als H₂SO₄) von im Mittel 1,4 auf 24 mg/l anstieg. Der pH-Wert lag zunächst bei rd. 5,5 und sank dann auf rd. 4,1. Die Gesamthärte betrug rd. 5 bis 6° dH und der Sulfatgehalt (SO₄) 80 bis 260 mg/l (anfänglich 50 bis 80 mg/l).

Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt. Beton aus Kalksteinzuschlag war in dem vermutlich langsam fließenden Moorwasser etwas widerstandsfähiger als Beton aus Quarzkiesand, wie vor allem aus dem Gewichtsverlust zu schließen ist. Beton aus Quarzsand und „Erzzement“ (Tonerdemodul 0,37, daher rechnerisch C₃A-frei) verhielt sich – nach Augenschein und Gewichtsverlust beurteilt – ähnlich wie Beton aus normalem Portlandzement.

N. Stutterheim und J.H.P. van Aardt [8, 9] untersuchten in neuerer Zeit die Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren an Mörtelprismen 2,5 cm · 2,5 cm · 25 cm, die vergleichsweise mit Quarz, Kalkstein und Dolomit als Zuschlagstoff hergestellt waren. Diese Versuche, welche Einwirkungen von stehender Schwefelsäure, Essig- und Milchsäure in 1%iger und 5%iger Konzentration auf Mörtel aus Portlandzement und Sulfathüttenzement (Mischungsverhältnis nach Gewichtsteilen 1 : 3, Wassermenge 0,45 und 0,65) umfaßten, ergaben eine wesentliche Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen den Säureangriff bei Dolomit und Kalk als Zuschlag. Eine Säurekonzentration von 1% wirkte bei Dolomit nur geringfügig besser als bei Kalkstein.

Die Lösungen, von denen in den Behältern auf ein Prisma 850 ml Flüssigkeit kamen, wurden wöchentlich erneuert. Niedrigere Konzentration der Schwefelsäure (1%) führte zur Sulfaterstörung (Treiben), während bei 5%iger Schwefelsäure nur Auflösen stattfand, was mit der in Abschnitt 2.3 erwähnten Abhängigkeit der Treibmöglichkeit von der Lösungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Diffusionsmöglichkeit des Sulfations übereinstimmt.

In organischen Säuren waren außer einem Lösen keine Treibererscheinungen zu beobachten. Die carbonathaltigen Zuschläge (Kalk und Dolomit) lieferten auch hier einen größeren Widerstand gegen die saure Lösung als Quarzzuschläge und waren unter sich in der Wirkung kaum zu unterscheiden. Für die kleinere Konzentration (1%) ist der Unterschied zum Quarzzuschlag aber nur gering.

Sulfathüttenzement verhielt sich mit Quarz als Zuschlag in 1%iger Schwefelsäure nicht viel anders als der Portlandzement. Dagegen war der Mörtel mit Dolomit als Zuschlag wesentlich widerstandsfähiger als der sonst gleiche Portlandzement-Mörtel.

4. Zusammenfassung

4.1 Saure Wässer lösen den Kalk aus Zementmörtel und Beton und führen so zu einer von außen nach innen fortschreitenden Auflösung des Gefüges. Die Geschwindigkeit dieser Auflösung nimmt im allgemeinen mit der Stärke der Säure, ihrer Menge und Erneuerung, der Temperatur, dem Flüssigkeitsdruck und einer gegebenenfalls gleichzeitig einwirkenden mechanischen Beanspruchung zu.

4.2 Der Kalkgehalt, als CaO in Gewichtsprozent, beträgt bei Portlandzement 60 bis 67%. Durch Zumahlen von Hüttsand oder Traß kann er bis auf nahezu 40% vermindert werden. Sulfathütten- und Tonerdezement können mit einem Kalkgehalt von nahezu 35% hergestellt werden.

4.3 In dem vorliegenden Schrifttum wurde ein Einfluß der Zementart oder des Kalkgehalts des Zements auf die Widerstandsfähigkeit gegen saure Wässer nicht festgestellt. Es traten zwar – vor allem bei stehendem Wasser und solchem, das im Laboratorium nur in bestimmten Zeiträumen erneuert wurde – gewisse Unterschiede innerhalb einzelner Zementmarken auf, die jedoch nicht systematisch und von geringer praktischer Bedeutung sind.

4.4 Beim Angriff kohlenaurer Wässer wurden dichte Mörtel und Betone aus Normzementen nur wenig geschädigt. Mörtel aus Tonerdezement wiesen keine Schäden auf, wenn die Herstellung und Lagerung den besonderen Bedingungen für Tonerdezement entsprachen.

4.5 Beim Angriff schwefelsaurer Wässer kann neben einer Korrosion durch Ablösen zusätzlich Sulfatreiben auftreten, wenn die Diffusion des Sulfations größer ist als die Lösungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure; dies ist bei niedriger Konzentration der Schwefelsäure möglich. In solchen Fällen verhalten sich Zemente mit erhöhter Sulfatwiderstandsfähigkeit wesentlich günstiger.

4.6 Zuschlagstoffe aus Kalkstein oder Dolomit werden durch saure Wässer ebenfalls aufgelöst. Ihre Lösungsgeschwindigkeit ist sehr unterschiedlich und hängt von ihrer Dichte und ihrer mineralogischen Beschaffenheit ab. In Laboratoriumsversuchen (stehendes oder schwach bewegtes Wasser und Erneuerung nur in größeren Zeitabschnitten) wiesen Mörtelprismen aus Kalkstein- und Dolomitzuschlägen eine größere Lebensdauer auf als sonstige gleiche Prismen aus unlöslichen Zuschlägen (Quarz). Es besteht jedoch die Gefahr, daß in Fällen, in denen sich der Zuschlag schneller löst als ein sehr dichter Zementstein, eine größere Angriffsfläche im Zementstein geschaffen wird. Daher können in der Praxis – vor allem bei fließendem Wasser – nicht lösliche Gesteine als Zuschlagstoff günstiger sein.

4.7 Für die Widerstandsfähigkeit von Zementmörtel und Beton gegen saure Wässer ist weniger die stoffliche Auswahl der Betonkomponenten als die Dichtigkeit des Mörtels oder Betons maßgebend. Neben geeigneter Kornzusammensetzung, ausreichendem Mehlkorngehalt, guter Verarbeitbarkeit, vollständiger Verdichtung und sorgfältiger Nachbehandlung ist ein niedriger Wasserzementwert besonders wichtig. Bei stark sauren Wässern (pH dauernd unter 4,5) ist ein Schutz des Betons notwendig.

SCHRIFTTUM :

- [1] Grün, R.: Einwirkung von Kohlensäure auf Zementmörtel und Beton. Zentralblatt der Bauverwaltung 56 (1936) H. 50, S. 1373 ff.
 - [2] Grün, R., und K. Obenauer: Einwirkung von Kohlensäure auf Zementmörtel und Beton. Zement 33 (1944) H. 1, S. 10/12.
 - [3] Mall, G.: Einwirkung von kohlenensäurehaltigem Wasser auf Zement. Zement-Kalk-Gips 4 (1951) H. 11, S. 291/293.
 - [4] Hansen, W. C., Vellines, R. P., und W. W. Brandvold: Corrosion of concrete by sulfuric acid. ASTM Bulletin (Juli 1958) Nr. 231, S. 85/89.
 - [5] Graf, O., und H. Göbel: Verhütung von Bauschäden. Deutscher Fachzeitschriften- und Fachbuch-Verlag, Stuttgart 1934, S. 36/37.
 - [6] Grün, R.: Der Beton. Verlag von Julius Springer, Berlin 1937, S. 115.
 - [7] Burchartz, H., und S. Krüger: Versuche über das Verhalten verschiedener Zemente und Betonschutzmittel im Moor. Deutscher Ausschuß für Eisenbeton, Heft 95. Verlag von W. Ernst & Sohn, Berlin 1941.
- Seidel, K.: Beton in chemisch angreifenden Wässern. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 134. Verlag von W. Ernst & Sohn, Berlin 1959.

- [8] Stutterheim, N., und J. H. P. van Aardt: The corrosion of concrete sewers and some possible remedies. *South African Industrial Chemist* 7 (November 1953) H. 10, S. 185/195.
- [9] van Aardt, J. H. P.: Säureangriff auf Beton bei kalkhaltigen Zuschlagstoffen. *Zement-Kalk-Gips* 14 (1961) Heft 10, S. 440/447.
- [10] Tyler, L.: Long-time study of cement performance in concrete. Chapter 12: Concrete exposed to sea water and fresh water. *Proc. Amer. Concr. Inst.* 56 (1959/60) S. 825/836.