

Chemischer Angriff auf Beton *)

Von F. W. Locher, Düsseldorf

Übersicht

Säuren und bestimmte Salze, z. B. Magnesium- und Ammoniumsalze, lösen den Zementstein von der Oberfläche her auf. Weiches Wasser greift praktisch nicht an, während organische Fette und Öle die Festigkeit des Betons herabsetzen. Sulfate können in weniger dichten Zementstein eindringen und durch Bildung von Trisulfat (Ettringit) und Gips Treiben hervorrufen.

Da der Angriffsgrad von Wässern und Böden in erster Linie von der Konzentration der angreifenden Stoffe abhängt, lassen sich Grenzwerte angeben, nach denen die Wirkung in einfacher Weise beurteilt werden kann. Bei höherer Temperatur und in schnell strömendem Wasser ist mit einer Verstärkung des Angriffs zu rechnen. Im Grundwasser ist eine Abschwächung des Angriffs zu erwarten, da sich die angreifenden Bestandteile nur langsam erneuern.

Maßgebend für den Widerstand des Betons gegenüber chemischen Angriffen ist in erster Linie seine Dichtigkeit. Beim Angriff von sauren Wässern und Böden ist die Verwendung von Kalkstein als Zuschlag nur dann vorteilhaft, wenn sich die Säuren nur sehr langsam erneuern, im allgemeinen sind jedoch nichtlösliche Gesteine günstiger. In Wässern mit mehr als $400 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ haben sich sulfatwiderstandsfähige Zemente bewährt. Meerwasser greift dichten Beton unabhängig von der Art des verwendeten Zements praktisch nicht an.

1. Einleitung

Mit dem Verhalten von Beton in angreifenden Wässern und Böden befaßt man sich seit rd. 70 Jahren. Dementsprechend zahlreich sind auch die Veröffentlichungen, die darüber erschienen sind. In der zusammenfassenden Darstellung von J. Biczók „Concrete corrosion and concrete protection“ [1] werden mehr als 500 Schriftumshinweise aufgeführt. Für den Bauingenieur ist es daher häufig sehr schwierig zu entscheiden, welche baulichen Maßnahmen im einzelnen Fall zu treffen sind. Aus diesem Grund hat sich der Verein Deutscher Zementwerke mit seinem

*) Vortrag auf der technisch-wissenschaftlichen Zementtagung 1966 des Vereins Deutscher Zementwerke in München.

Forschungsinstitut die Aufgabe gestellt, aufgrund der im Schrifttum mitgeteilten Erfahrungen und aufgrund eigener Beobachtungen und Untersuchungsergebnisse Empfehlungen für die Baupraxis auszuarbeiten.

Die ersten Ergebnisse dieser Gemeinschaftsarbeit wurden bereits veröffentlicht. In einem zusammen mit H. Pisters verfaßten Bericht [2] wurden die Beurteilung und die Untersuchung betonangreifender Wässer und Böden erläutert, während J. Bonzel außerdem die technologischen Maßnahmen für die Herstellung von Beton beschrieben hat, der bestimmten chemischen Angriffen gegenüber widerstandsfähig ist [3]. Die nachstehenden Ausführungen befassen sich zunächst kurz mit dem Wesen des chemischen Angriffs auf Beton, gehen anschließend auf die Beurteilungsgrundlagen ein und erläutern im letzten Teil einige spezielle Fragen der baulichen Maßnahmen.

2. Wesen des chemischen Angriffs

2.1 Überblick

Verschiedene chemische Verbindungen können mit den Bestandteilen des Zementsteins reagieren. Entstehen dabei wasserlösliche Reaktionsprodukte, so wird der Zementstein von der Oberfläche her aufgelöst. Andere Stoffe, in erster Linie Sulfate, können, wenn sie tiefer in den Zementsstein eindringen, dort neue, schwerlösliche Verbindungen bilden. Der Druck, den die wachsenden Kristalle dieser neuen Verbindungen auf ihre Umgebung ausüben, lockert das Gefüge des Betons und ruft Treiben hervor. Man unterscheidet daher zwischen dem *lösenden* und dem *treibenden* Angriff (Bild 1).

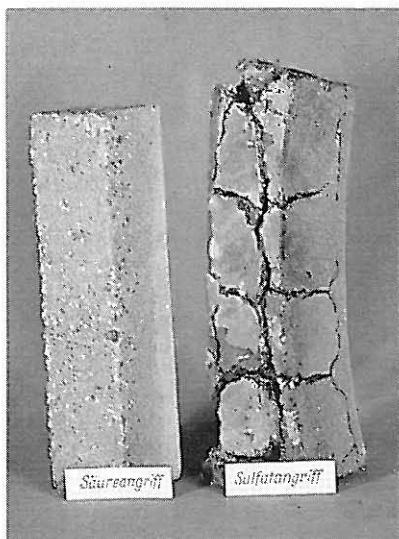


Bild 1
Mörtelprismen
(4 cm × 4 cm × 16 cm)
nach einer Lagerung von
12 Wochen in 0,1 n Salzsäure (pH = 1) (links) und
in 4,4prozentiger Natriumsulfatlösung (rechts)

Lösen des Zementsteins wird bewirkt durch

- Säuren,
- austauschfähige Salze,
- weiches Wasser,
- organische Fette und Öle.

Treiben wird in erster Linie durch Sulfate hervorgerufen.

In vielen Wässern und Böden, die gleichzeitig mehrere angreifende Stoffe enthalten, wirken Lösen und Treiben gemeinsam. Ein chemischer Angriff ist auch von verschiedenen *Gasen* zu erwarten, die in den Beton eindringen und in Gegenwart von Feuchtigkeit mit einigen Bestandteilen des Zementsteins reagieren können.

2.2 Lösender Angriff

2.2.1 Säuren

Für den Angriffsgrad saurer Wässer ist außer der Konzentration der Säure in erster Linie ihre Stärke maßgebend. Starke *Mineralsäuren*, wie z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, lösen alle Bestandteile des Zementsteins unter Bildung von Calcium-, Aluminium- und Eisensalzen und Kieselgel auf. Schwache Säuren, wie z. B. die Kohlensäure, bilden nur mit dem Kalk, nicht aber mit der Tonerde und dem Eisenoxyd wasserlösliche Salze, so daß Aluminium- und Eisenhydroxyd zurückbleiben.

Organische Säuren, wie sie in Molkereien, Fruchtsaftbetrieben, Konservenfabriken u. a. vorkommen, greifen den Beton im allgemeinen weniger stark an als anorganische Säuren. Einige organische Säuren, die schwerlösliche Kalksalze bilden, z. B. die Oxalsäure, greifen praktisch nicht an, da die Reaktionsprodukte auf der Oberfläche des Betons Schutzschichten bilden.

Zu den Säuren ist auch der Schwefelwasserstoff zu rechnen, der sich z. B. in Abwässern durch Zersetzung von Eiweiß bei Abwesenheit von Sauerstoff bildet und an seinem Geruch leicht erkennbar ist. In Wasser gelöst ist er eine schwache Säure, die den Beton kaum angreift. Er kann jedoch den Abwässern gasförmig entweichen, oberhalb des Wasserspiegels in schlecht belüfteten Betonrohren von der Betonfeuchtigkeit aufgenommen und dann zu Schwefelsäure oxydiert werden, die in erster Linie einen Säureangriff bewirkt [4, 5]. Bei der Bildung von Schwefelwasserstoff und bei seiner Oxydation zu Schwefelsäure spielen Bakterien eine wesentliche Rolle.

Die kalklösende Kohlensäure greift den Beton durch Lösen des Kalkes in ähnlicher Weise an wie andere schwache Säuren.

2.2.2 Austauschfähige Salze

Zu den austauschfähigen Salzen, die in Wässern gelegentlich vorkommen, gehören in erster Linie die Chloride von Magnesium und Ammonium. Sie greifen den Beton dadurch an, daß das Chlorid mit dem Kalk des Zementsteins eine wasserlösliche Verbindung eingeht, die ausgelaugt wird. Das Magnesium scheidet sich auf der Betonoberfläche in fester Form als Hydroxyd oder

als wasserhaltiges Silicat ab und bildet eine den weiteren Angriff hemmende Schicht. Das Ammonium entweicht gasförmig als Ammoniak und bildet infolgedessen keine Schutzschicht [6].

2.2.3 Weiches Wasser

Weiche Wässer mit einer Gesamthärte unter 3 °dH enthalten nur sehr wenig gelöste Calcium- und Magnesiumsalze. Sie können daher die Verbindungen des Zementsteins in geringem Grad lösen und infolgedessen die Oberfläche des Betons angreifen. Nach K. Walz [7] zeigten jedoch Platten aus gutem, üblichem Beton, die etwa 9 Jahre bei Parthenen in Vorarlberg in sehr weichem und außerdem schwach saurem, fließendem Gebirgswasser (Carbonathärte 1,1 °dH, pH = 6,3) lagerten, einschließlich der Frosteinwirkung keine wesentlichen Schäden. Daraus kann geschlossen werden, daß sachgemäß hergestellter Beton, der eine angemessene Wasserdichtigkeit besitzt, gegen weiche Wässer widerstandsfähig ist.

2.2.4 Organische Fette und Öle

Eine wesentliche Einwirkung auf den Beton ist nur von den Fetten und Ölen pflanzlicher oder tierischer Herkunft zu erwarten. Sie sind Verbindungen verschiedener Fettsäuren mit Glycerin und enthalten alle einen mehr oder weniger großen Anteil freier Fettsäuren, die den Beton angreifen können. Darüber hinaus können aber auch die gebundenen Fettsäuren mit dem Kalk des Zementsteins reagieren. Dabei entstehen die Kalksalze der Fettsäuren und Glycerin. Die Spaltung des Fetts, Verseifung genannt, weicht den Beton auf.

2.3 Treibender Angriff

In Wasser gelöste Sulfate können in weniger dichten Beton eindringen und dort mit den Aluminathydraten des erhärteten Zements reagieren. Dabei entsteht in erster Linie das Trisulfat (Ettringit). Durch Reaktion mit dem Calciumhydroxyd des erhärteten Zements kann sich außerdem Gips bilden, wenn die Sulfatkonzentration der Lösung so groß ist, daß sie dessen Löslichkeit in einer Calciumhydroxydlösung, d. h. rd. 1200 mg SO₄²⁻/l, übersteigt. Das Sulfattreiben wird durch den Druck verursacht, den die wachsenden Kristalle der Sulfatverbindungen auf ihre Umgebung ausüben.

2.4 Gase

Gase können in trockenen Beton eindringen und mit verschiedenen Bestandteilen des Zementsteins reagieren. Die für diese chemischen Reaktionen notwendigen geringen Feuchtigkeitsmengen sind im allgemeinen in den angreifenden Gasen oder im Beton enthalten. Bei durchfeuchtem Beton lösen sich die Gase in dem Feuchtigkeitsfilm auf der Oberfläche. Auf diese Weise können sich auch schon bei geringen Gehalten an angreifenden Bestandteilen im Gas angreifende Lösungen bilden.

Der Angriff durch gasförmigen Schwefelwasserstoff wurde bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben. Durch die Oxydation entsteht

Schwefelsäure, die in erster Linie einen Säureangriff bewirkt [5]. In ähnlicher Weise wirkt auch das Schwefeldioxyd, das in Verbrennungsgasen enthalten ist und leicht unter Bildung von Schwefelsäure oxydiert wird.

Das gasförmige Kohlendioxyd greift den Beton chemisch nicht an. Es reagiert in erster Linie mit dem Calciumhydroxyd des Zementsteins unter Bildung von Calcit (Calciumcarbonat, CaCO_3). Obwohl der Calcit etwa 10 % mehr Raum einnimmt als das Calciumhydroxyd, aus dem er hervorgegangen ist, wird die Festigkeit des Zementsteins durch die Carbonatisierung nicht erniedrigt, sondern im allgemeinen sogar erhöht.

3. Beurteilung des chemischen Angriffs

3.1 Grundlagen

Der Angriffsgrad von Wässern hängt in erster Linie von der Konzentration der betonangreifenden Bestandteile ab, die durch eine chemische Untersuchung zu ermitteln ist. Zur Beurteilung der betonangreifenden Eigenschaften eines Bodens genügt im allgemeinen die Prüfung des Grund- oder Sickerwassers. Eine Untersuchung von Bodenproben ist erforderlich, wenn keine Wasserproben entnommen werden können und wenn damit zu rechnen ist, daß der Boden betonangreifende Bestandteile enthält. Das kann der Fall sein bei den Böden der Zechstein-, Trias-, Jura- und Tertiärformationen, deren Ablagerungen häufig Sulfid- und Sulfatverbindungen enthalten, außerdem bei Moorböden, im Einzugsgebiet der Aufschüttungen von industriellem und häuslichem Abfall sowie von Schlacken- und Bergehalden.

Obwohl chemische Reaktionen zwischen den Bestandteilen des Zementsteins und den angreifenden Stoffen schon bei sehr geringen Konzentrationen möglich sind, hat die Erfahrung gezeigt, daß besondere bauliche Maßnahmen erst erforderlich sind, wenn die Konzentration der angreifenden Stoffe bestimmte Grenzwerte überschreitet. Außer der Konzentration sind jedoch noch andere Einflüsse von Bedeutung. Mit einer Verstärkung des Angriffs ist bei höherer Temperatur, bei einseitig wirkendem Wasserdruck, bei wechselndem Austrocknen und Durchfeuchten sowie bei mechanischem Abrieb durch schnelle Strömung und mitgeführte Fremdstoffe zu rechnen. Eine Abschwächung des Angriffs ist bei Bauten im Grundwasser zu erwarten, da die angreifenden Bestandteile um so langsamer erneuert werden, je geringer die Durchlässigkeit des Bodens ist.

Bei der Beurteilung des Angriffsvermögens von Wässern und Böden müssen alle Einflüsse berücksichtigt werden. Das ist schwierig, weil sowohl angriffsfördernde als auch -hemmende Wirkungen beachtet werden müssen. Aus diesem Grund gibt die heute noch gültige DIN 4030 nur rohe Richtzahlen für den pH-Wert und den Gehalt an betonangreifenden Salzen an und verlangt die zuverlässige Beurteilung durch einen Fachmann. Aufgrund der Erfahrungen der letzten Jahre ist es jedoch heute möglich, für die einzelnen betonangreifenden Stoffe Grenzwerte anzugeben, nach denen der Angriffsgrad normaler Wässer und Böden

anhand der Ergebnisse einer chemischen Untersuchung einfacher beurteilt werden kann. Ein besonderer Arbeitsausschuß des Vereins Deutscher Zementwerke hat daher Empfehlungen für die Beurteilung angreifender Wässer und Böden erarbeitet, die im nächsten Abschnitt erläutert und die Grundlage für die Neubearbeitung der DIN 4030 bilden werden.

3.2 Chemische Untersuchung

Grundlage für die Beurteilung des Angriffsvermögens von Wässern und Böden ist die chemische Analyse. Sie gibt Aufschluß über Art und Konzentration der angreifenden Bestandteile und umfaßt im allgemeinen folgende Untersuchungen:

Wasser

pH-Wert

kalklösende Kohlensäure (CO_2)

Ammonium (NH_4^+)

Magnesium (Mg^{2+})

Sulfat (SO_4^{2-})

Geruch

Kaliumpermanganalverbrauch

Gesamthärte

Chlorid (Cl^-)

Boden

Säuregrad nach Baumann-Gully [2, 8]

Sulfat (SO_4^{2-})

Sulfid (S^{2-})

3.3 Beurteilung des Angriffsgrades von Wässern

Der Angriff von Wässern wird in drei Angriffsgrade unterteilt, die mit „schwach“, „stark“ und „sehr stark betonangreifend“ bezeichnet werden. Den drei verschiedenen starken Angriffen kann mit entsprechend abgestuften betontechnologischen oder baulichen Maßnahmen begegnet werden.

Der Angriffsgrad von Wässern vorwiegend natürlicher Zusammensetzung wird beurteilt nach

- a) dem pH-Wert

und den Gehalten an

- b) kalklösender Kohlensäure (CO_2)
- c) Ammonium (NH_4^+)
- d) Magnesium (Mg^{2+})
- e) Sulfat (SO_4^{2-})

Dabei ist mit dem Auftreten von Ammonium nur bei Verunreinigung durch Abwässer zu rechnen. Sulfidschwefel und angreifende organische Verbindungen sind in natürlichen Wässern selten

enthalten. Weist jedoch die Herkunft oder der Geruch auf die Anwesenheit von Sulfidschwefel oder auf angreifende organische Verbindungen hin oder wird ein Kaliumpermanganatverbrauch von 50 mg/l überschritten, so ist eine gesonderte Beurteilung durch einen Fachmann erforderlich. Das gilt vor allem für industrielle Abwässer und Sickerwässer aus Schlacken- und Bergehalden und aus Aufschüttungen von Schutt und Abfällen, nicht aber für häusliche Abwässer, deren oxydierbare organische Bestandteile im allgemeinen nicht betonangreifend sind. Die Gesamthärte zeigt, ob das Wasser sehr weich ist und infolgedessen die Oberfläche des Betons angreifen kann. Bei höheren Chloridgehalten ist eine größere Betonüberdeckung der Bewehrung zu empfehlen.

Die Grenzwerte für die drei Angriffsgrade sind in Tafel 1 zusammengestellt. Sie gelten für große Mengen stehendes oder für schwach fließendes Wasser, bei dem also die angreifende Wirkung nicht durch Reaktion mit dem Beton abgebaut wird. In besonderen Fällen, d. h. unter den in Abschnitt 3.1 aufgeführten Bedingungen, ist damit zu rechnen, daß sich der Angriff verstärkt oder abschwächt, im allgemeinen kann man jedoch die in Tafel 1 zusammengestellten Grenzwerte zugrunde legen.

Für die Beurteilung ist der aus Tafel 1 entnommene höchste Angriffsgrad maßgebend, auch wenn er nur von einem der Werte erreicht wird. Liegen zwei oder mehrere Werte im oberen Viertel eines Bereichs (beim pH-Wert im unteren Viertel), so erhöht sich

Tafel 1 Grenzwerte für die Beurteilung des Angriffsgrades von Wässern vorwiegend natürlicher Zusammensetzung (Vorschlag des Ausschusses „Zementchemie“ im Verein Deutscher Zementwerke)

angreifende Bestandteile	Angriffsgrade		
	schwach angreifend	stark angreifend	sehr stark angreifend
Säuren pH-Wert	6,5 bis 5,5	5,5 bis 4,5	unter 4,5
kalklösende Kohlensäure CO_2 in mg/l (Marmorversuch nach Heyer)	15 bis 30	30 bis 60	über 60
Ammonium NH_4^+ in mg/l	15 bis 30	30 bis 60	über 60
Magnesium Mg^{2+} in mg/l	100 bis 300	300 bis 1500	über 1500
Sulfat SO_4^{2-} in mg/l	200 bis 600	600 bis 3000	über 3000

der Angriffsgrad um eine Stufe. Diese Erhöhung gilt nicht für das Meerwasser, da die Erfahrung zeigt, daß dichter Beton dem Angriff des Meerwassers widersteht (Abschnitt 4.4).

3.4 Beurteilung des Angriffsgrades von Böden

Der Angriff von Böden, die häufig durchfeuchtet werden, wird in zwei Angriffsgrade unterteilt, die mit „schwach“ und „stark angreifend“ bezeichnet werden.

Er wird beurteilt nach

- dem Säuregrad nach Baumann-Gully
- dem Sulfatgehalt (SO_4^{2-})

Außerdem ist der Sulfidgehalt (S^{2-}) zu berücksichtigen, da bei Luftzutritt durch die Oxydation sulfidhaltiger Minerale, wie z. B. Pyrit, Markasit und Magnetkies, Lösungen mit hohen Sulfatkonzentrationen entstehen können [9]. Bei einem Sulfidgehalt von mehr als 100 mg S^{2-} /kg lufttrockenen Bodens (über 0,01 % S^{2-}) ist daher eine gesonderte Beurteilung durch einen Fachmann erforderlich.

Tafel 2 Grenzwerte für die Beurteilung des Angriffsgrades von Böden (Vorschlag des Ausschusses „Zementchemie“ im Verein Deutscher Zementwerke)

angreifende Bestandteile	Angriffsgrade	
	schwach angreifend	stark angreifend
Säuren Säuregrad nach Baumann-Gully	über 20	—
Sulfat in mg/kg lufttrockenen Bodens	2000 bis 5000	über 5000

Für die Beurteilung des Bodens ist der aus der Tafel 2 entnommene höchste Angriffsgrad maßgebend; er erniedrigt sich mit abnehmender Durchlässigkeit des Bodens.

4. Betontechnologische Maßnahmen

4.1 Herstellung von dichtem Beton

Angreifende Wässer erfordern besondere bauliche Maßnahmen. Bei schwachen und starken Angriffen genügt es, einen Beton mit erhöhter Widerstandsfähigkeit herzustellen, nur bei sehr starkem Angriff ist ein ständiger Schutz des Betons erforderlich (DIN 4031, DIN 4117).

Beton, der gegen chemische Angriffe widerstandsfähig sein soll, muß in erster Linie so dicht sein, daß die angreifenden Bestandteile möglichst wenig eindringen können. Da das Eindringvermögen der gelösten Stoffe in den Beton und seine Abhängig-

keit von der Betonbeschaffenheit noch nicht untersucht worden sind, wird als Maß für die Dichtigkeit der Grad der Wasserundurchlässigkeit herangezogen, die nach DIN 1048 geprüft wird. Danach soll der Beton mindestens so dicht sein, daß die größte Wassereindringtiefe bei schwachem Angriff 5 cm, bei starkem Angriff 3 cm nicht überschreitet.

Eingehende Richtlinien für die Herstellung eines dichten Betons haben u. a. K. Walz [10, 11] und J. Bonzel [3, 12] veröffentlicht. Die wichtigsten Punkte werden nachstehend nochmal zusammengefaßt.

Es ist ein günstig zusammengesetztes Zuschlaggemisch zu verwenden (Sieblinie im „besonders guten“ Bereich nach Bild 2 der DIN 1045 bzw. Bild 1 der DIN 1047). Der Gehalt an Mehlkorn, d. h. Zement und mehlfeine Stoffe bis 0,2 mm, soll z. B. bei einem Zuschlaggrößtkorn von 30 mm mindestens 350 kg/m^3 , bei einem Größtkorn von 15 mm mindestens 425 kg/m^3 betragen. Diese Gehalte sind erforderlich, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit sicherzustellen und um Entmischungen zu vermeiden, sie sollten jedoch nicht wesentlich überschritten werden, um die Frostbeständigkeit nicht zu vermindern. Der Wasserzementwert soll bei schwachem Angriff 0,60, bei starkem Angriff 0,50 nicht überschreiten. Auch bei starkem Angriff reicht der höhere Wasserzementwert von 0,60 aus, wenn beim Angriff von Wässern, die nur aufgrund ihres hohen Sulfatgehalts stark angreifend sind, Zemente mit hohem Sulfatwiderstand (Abschnitt 4.3) verwendet werden. Der Beton ist vollständig zu verdichten und mindestens 7 Tage feucht zu halten.

Die Herstellung eines dichten Betons ist grundsätzlich nötig, wenn chemische Angriffe zu erwarten sind. Die Maßnahmen, die darüber hinaus beim Angriff von sauren Wässern und Böden, von Sulfaten oder beim Meerwasserangriff angemessen sind, werden in den nächsten Abschnitten erörtert.

4.2 Erfahrungen beim Angriff saurer Wässer

Es wird häufig erörtert, ob beim Angriff von Säuren, insbesondere von kalklösender Kohlensäure, die Widerstandsfähigkeit eines dichten Betons noch dadurch erhöht werden kann, daß als Zuschlag Kalkstein und als Bindemittel ein kalkarmer Zement verwendet wird. Zur Klärung dieser Fragen wurde Mitte 1963 im Forschungsinstitut der Zementindustrie mit Lagerungsversuchen in kalklösender Kohlensäure begonnen, die zwar noch nicht abgeschlossen sind, die aber doch schon einige Schlußfolgerungen erlauben.

Die Untersuchungen wurden mit Mörtelprismen der Abmessungen $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ ausgeführt. Als Zuschlag wurden Rheinsand und Kalksteinsplitt mit einem Größtkorn von 7 mm sowie Quarzsand 0 bis 0,2 mm verwendet. Die Sieblinie des Zuschlaggemisches lag etwa in der Mitte des „besonders guten“ Bereichs der Grenzsieblinien A und B des Bildes 1 der DIN 1045. Der Anteil bis 1 mm bestand auch bei dem Mörtel mit Kalksteinzuschlag aus Quarzsand.

Der Zementgehalt des Mörtels betrug rd. 370 g/dm^3 , der Wasserzementwert 0,50. Als Bindemittel wurden u. a. zwei Portland-

zemente mit rechnerischen Tricalciumaluminatgehalten von 9 und 11 %, zwei Hochfenzemente mit 62 und 74 % Hüttensand und ein Traßzement verwendet.

Von jedem Mörtelgemisch wurden 6 Prismen (4 cm × 4 cm × 16 cm) hergestellt. Die Prüfkörper wurden nach 1 Tag Feucht-lagerung entformt, lagerten bis zum Alter von 7 Tagen in Wasser, dann bis zum Alter von 28 Tagen unter feuchten Tüchern und wurden anschließend dem Angriff des mit Kohlendioxid gesättigten Wassers ausgesetzt.

Bild 2 gibt den Aufbau der Lagerungseinrichtung aus PVC wieder. Durch die Wasserfüllung des zylindrischen Sättigungs-gefäßes wird laufend Kohlendioxid geleitet. Das auf diese Weise mit Kohlendioxid gesättigte Wasser wird über ein Glaswolle-Filter durch die Bohrungen einer Rohrleitung in den Lagerungs-behälter gepumpt, in dem alle Prismen, insgesamt 108, in drei Schichten auf einem Gitter aus PVC-Leisten lagern. Durch einen Überlauf fließt das Wasser in das Sättigungsgefäß zurück.

Der Gehalt an kalklösender Kohlensäure steigt zu Beginn der Lagerung schnell an auf Werte über 250 mg/l. Dabei geht Kalk aus der Oberfläche des Prüfkörpers als Calciumhydrogencarbonat in Lösung. Um dieses Calciumhydrogencarbonat in Lösung zu halten, muß eine bestimmte Menge Kohlendioxid gelöst vor-handen sein, die „zugehörige Kohlensäure“. Mit zunehmendem Gehalt an Calciumhydrogencarbonat steigt der Gehalt an zuge-höriger Kohlensäure sehr steil an. Da sich im Wasser aber nur eine begrenzte Menge Kohlensäure lösen kann, nimmt der Gehalt an kalklösender Kohlensäure mit steigendem Gehalt an Calciumhydrogencarbonat auf sehr geringe Werte ab. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Wasserfüllung des Lagerungs-behälters im Zeitabstand von drei Wochen zu erneuern. Nach jeweils drei Monaten werden alle Prismen gewogen.

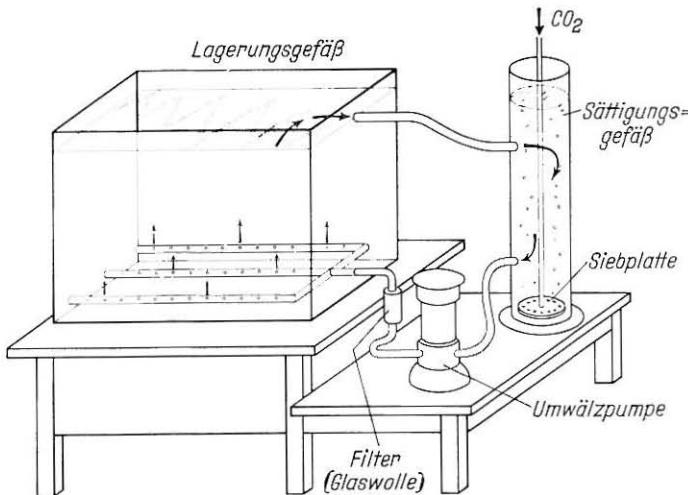


Bild 2 Einrichtung für die Lagerung von Prüfkörpern aus Mörtel oder Beton in Wasser mit kalklösender Kohlensäure

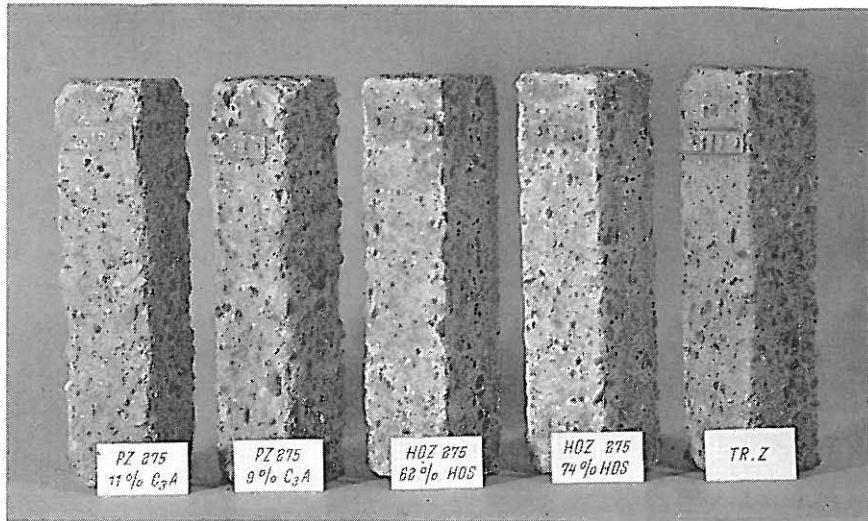


Bild 3 Mörtelprüfkörper ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$) aus verschiedenen Zementen nach 3 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure

Die Ergebnisse nach drei Jahren Lagerung lassen folgende vorläufige Schlußfolgerung zu:

Alle Prismen zeigen deutlich die Wirkung des lösenden Angriffs (Bild 3). Die Prüfkörper aus den beiden Hochofenzementen, insbesondere aus dem hüttensandreichen Hochofenzement, verhalten sich etwas besser als die Prismen aus den Portlandzementen. Der Traßzement nimmt zwischen beiden Gruppen eine Mittelstellung ein. Die Unterschiede sind jedoch noch nicht so groß, daß hiernach die Empfehlung einer bestimmten Zementart gerechtfertigt wäre. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung kam auch F. Gille [13] in seinem Bericht, in dem er anhand des Schrifttums einen zusammenfassenden Überblick über das Verhalten von Beton in sauren Wässern gab.

Unterschiede ergeben sich zwischen Quarz- und Kalksteinzuschlag (Bild 4). Der Quarzzuschlag ist in dem Wasser mit kalklösender Kohlensäure praktisch unlöslich, infogedessen wird in diesem Fall nur der Zementstein gelöst. Demgegenüber löst sich der Kalkstein, auch wenn er wie bei den vorliegenden Untersuchungen sehr dicht ist, deutlich schneller als der Zementstein. Infolgedessen wird eine größere Angriffsfläche im Mörtel geschaffen und dadurch der Angriff verstärkt.

Diesem Befund widersprechen jedoch die Ergebnisse der Untersuchungen von N. Stutterheim und J. H. P. van Aardt [14, 15], die auch F. Gille in seinem zusammenfassenden Bericht [13] anführt. Bei diesen Untersuchungen wurden Mörtelprismen der Abmessungen $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$ mit Quarz, Kalkstein und Dolomit als Zuschlag der Einwirkung 1- und 5prozentiger Säuren, und zwar Schwefelsäure, Essigsäure und Milchsäure, ausgesetzt. Der wesentliche Unterschied zu den oben beschrie-

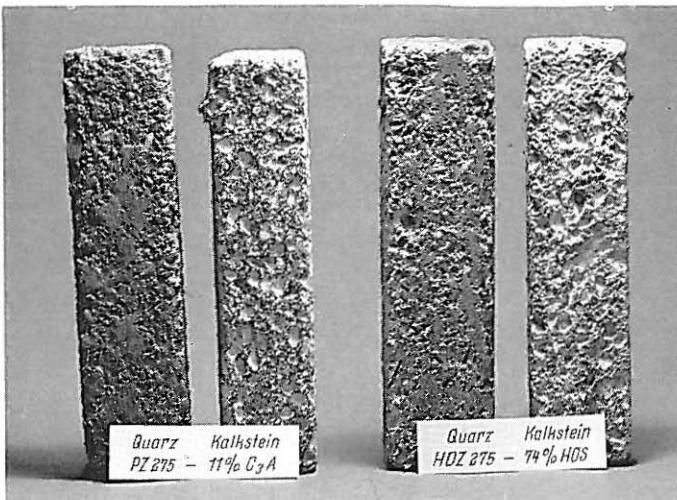


Bild 4 Mörtelprüförper ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$) aus Portlandzement und Hochofenzement mit Quarzsand und Kalksteinsplitt als Zuschlag nach 3 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure

benen Versuchen bestand darin, daß die Prismen einzeln in je einem Kunststoffbehälter mit 850 ml Säure lagerten, die jede Woche erneuert wurde. Gegen diese Versuchsanordnung kann man einwenden, daß sie keine gleichmäßigen Lagerungsbedingungen für alle Prismen gewährleistet. Die carbonathaltigen Zuschläge neutralisieren nämlich die verhältnismäßig geringe Säuremenge sehr schnell, wahrscheinlich schon in 1 Tag, so daß die Prismen anschließend in einer nahezu neutralen Salzlösung lagern. Die Säure, in der die Prismen mit Quarzzuschlag lagern, wird demgegenüber wesentlich langsamer neutralisiert, so daß der Zementstein dieser Prismen der Einwirkung der Säure länger ausgesetzt ist und dementsprechend größere Zementsteinmengen gelöst werden können.

Daraus geht hervor, daß in Fällen, in denen sich die angreifenden Säuren nur sehr langsam erneuern, z. B. in wenig durchlässigen sauren Böden, die Verwendung von Kalksteinzuschlag vorteilhaft sein kann, daß aber dann, wenn sich die angreifenden Säuren laufend erneuern können, nichtlösliche Gesteine als Zuschlagsstoff günstiger sind [13].

4.3 Maßnahmen beim Sulfatangriff

Die Hinweise in Abschnitt 4.1 zur Herstellung eines dichten Betons gelten auch bei Sulfatangriffen. Darüber hinaus sind in Wässern mit Sulfatgehalten von mehr als $400 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ und in Böden mit mehr als $3000 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{kg}$ Zemente mit hohem Sulfatwiderstand zu verwenden. Das sind

1. Portlandzement mit höchstens 3 % Tricalciumaluminat,
2. Hochofenzement mit mindestens 70 % Hüttensand,

3. Hochofenzement, dessen Klinkeranteil höchstens 3 % Tricalciumaluminat und dessen Hüttensand höchstens 13 % Al_2O_3 enthält,
4. Sulfathützenzement.

Der Gehalt an Tricalciumaluminat (C_3A) wird anhand der chemischen Analyse aus dem Al_2O_3 - und dem Fe_2O_3 -Gehalt nach der Formel $\text{C}_3\text{A} = 2,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,69 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ errechnet.

Für diese Zemente wurde in Gemeinschaftsversuchen, an denen 11 Laboratorien des Vereins Deutscher Zementwerke beteiligt waren, ein hoher Sulfatwiderstand nachgewiesen. Zu den gleichen Ergebnissen führten weitere Untersuchungen an labormäßig aus technischen Klinkern und Hüttensanden hergestellten Portland- und Hützenzementen [16].

4.4 Erfahrungen beim Angriff von Meerwasser

Der Salzgehalt des Meerwassers in der Nordsee in größerer Entfernung von der Küste beträgt rd. 36 g/l, bei Helgoland 33 g/l und an der Küste in der Nähe der Elbmündung 31 g/l. Der Salzgehalt des Ostseewassers ändert sich nicht nur mit dem Ort, sondern sehr stark auch mit der Jahreszeit. Im Winter ist er wesentlich höher als im Sommer. Vor der Kieler Bucht in der Nähe des Feuerschiffs Kiel beträgt der Salzgehalt im Jahresmittel nur etwa 16 g/l.

Bei einem Salzgehalt von 36 g/l enthält das Meerwasser u. a. 1330 mg Mg^{2+}/l und 2780 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. Da das Verhältnis der gelösten Bestandteile im Meerwasser, das mit dem Weltmeer in Verbindung steht, konstant ist, lassen sich danach auch die Magnesium- und Sulfatgehalte für andere Salzgehalte errechnen.

Aufgrund seines Magnesium- und Sulfatgehaltes wäre das Meerwasser als sehr stark betonangreifend einzustufen, und der Beton wäre demnach vor dem Zutritt des Meerwassers zu schützen. Erfahrungen und Versuche haben jedoch gezeigt, daß das Meerwasser weit weniger stark angreift als *reine* Magnesium- und Sulfatlösungen gleicher Konzentration. Man führt das auf den hohen Chloridgehalt des Meerwassers zurück, der den Sulfatangriff hemmen soll [17]. Bei eigenen Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, daß der Chloridgehalt praktisch keinen Einfluß auf die angreifende Wirkung von Natrium- und Magnesiumsulfatlösungen hat. Da andererseits beobachtet wurde, daß sich auf der Oberfläche von meerwassergelagerten Betonbauteilen verschiedene Formen des Calciumcarbonats bilden, und zwar Calcit, Aragonit und Vaterit, die anscheinend durch Reaktion des Hydrogencarbonatgehalts des Meerwassers ($145 \text{ mg HCO}_3^-/\text{l}$) mit dem Calciumhydroxyd des Betons entstehen, ist anzunehmen, daß diese Carbonatisierung der Betonoberfläche das Eindringen der angreifenden Stoffe hemmt.

Mit dem Verhalten des Betons im Meerwasser befassen sich sehr viele Untersuchungen [18 bis 23]. Einen zusammenfassenden Überblick insbesondere über die Lagerungsversuche, die in Deutschland schon seit Anfang dieses Jahrhunderts ausgeführt wurden, gab W. Niebuhr auf der technisch-wissenschaftlichen

Zementtagung 1964 des Vereins Deutscher Zementwerke in Hamburg [24]. Dem Erfahrungsaustausch über das Verhalten von Beton im Meerwasser galt außerdem ein RILEM-Symposium, das 1965 in Palermo stattfand [25].

Alle Untersuchungen, Veröffentlichungen und Erörterungen haben übereinstimmend ergeben, daß Beton mit ausreichend hohem Zementgehalt und damit nach oben begrenztem Wasserzementwert, d. h. dichter Beton, unabhängig von der Zementart von Meerwasser praktisch nicht angegriffen wird. Der Einfluß der Zementart tritt erst bei zementärmeren und dementsprechend weniger dichten Betonen hervor, und zwar sollen dann bisher insbesondere die hütten sandreichen Hochofenzemente den Portlandzementen üblicher Zusammensetzung überlegen sein [23]. Sulfatwiderstandsfähige Portlandzemente sind erst seit etwa 10 Jahren auf dem Markt und konnten daher nur bei den jüngeren, z. Z. noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen berücksichtigt werden. Es ist aber zu erwarten, daß sie gegenüber Meerwasser ähnlich widerstandsfähig sind wie die hütten sandreichen Hochofenzemente.

Für die Praxis ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß für die Herstellung von Beton für Meerwasserbauten, der in erster Linie dicht sein muß und dessen Wasserzementwert daher 0,50 nicht überschreiten soll, jeder Normenzement verwendet werden kann. Wird jedoch ein niedrigerer Zementgehalt und dementsprechend ein höherer Wasserzementwert als 0,50 gewählt, z. B. um bei der Herstellung massiger Bauteile den Anstieg der Betontemperatur möglichst klein zu halten, so sollte ein Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand verwendet werden.

5. Zusammenfassung

5.1 Unter der Einwirkung von Säuren wird der Zementstein von der Oberfläche her aufgelöst. Starke Säuren reagieren auch mit der Tonerde und dem Eisenoxyd unter Bildung wasserlöslicher Salze. Schwache Säuren, wie z. B. die kalklösende Kohlensäure, lösen nur den Kalk aus dem Zementstein heraus. Verschiedene Salze, z. B. Magnesium- und Ammoniumsalze, laugen den Zementstein in ähnlicher Weise aus wie schwache Säuren. Weiches Wasser greift praktisch nicht an, Fette und Öle pflanzlicher oder tierischer Herkunft setzen die Festigkeit des Betons herab. Sulfate können in weniger dichten Zementstein eindringen und mit verschiedenen tonerdehaltigen Hydratationsprodukten unter Bildung von Trisulfat (Ettringit) reagieren. Bei hohen Sulfatkonzentrationen in der Lösung kann außerdem Gips entstehen. Der Wachstumsdruck der neugebildeten Sulfatverbindungen verursacht das Sulfattreiben. Gase können in den Beton eindringen und in Gegenwart von Feuchtigkeit ebenfalls mit den Bestandteilen des Zementsteins reagieren. Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid bilden bei ihrer Oxydation Schwefelsäure, die den Zementstein löst. Kohlendioxid reagiert in erster Linie mit dem Calciumhydroxyd des Zementsteins unter Bildung von Calciumcarbonat. Die Festigkeit des Zementsteins wird durch diese Carbonatisierung im allgemeinen erhöht.

5.2 Da der Angriffsgrad von Wässern und Böden in erster Linie von der Konzentration der angreifenden Stoffe abhängt, lassen sich Grenzwerte angeben, nach denen die Wirkung in einfacher Weise beurteilt werden kann. Der Angriffsgrad von Wässern vorwiegend natürlicher Zusammensetzung richtet sich nach dem pH-Wert und den Gehalten an kalklösender Kohlensäure (CO_2), Ammonium (NH_4^+), Magnesium (Mg^{2+}) und Sulfat (SO_4^{2-}). Der Angriffsgrad von Böden wird beurteilt nach dem Säuregrad nach Baumann-Gully und dem Sulfatgehalt (SO_4^{2-}).

Bei höherer Temperatur und in schnell strömendem Wasser ist mit einer Beschleunigung des Angriffs zu rechnen. Im Grundwasser ist im allgemeinen eine Abschwächung des Angriffs zu erwarten, da sich die angreifenden Bestandteile bei geringer Grundwasserströmung nur langsam erneuern. Böden können auf den Beton nur über die wässrige Lösung einwirken. Daher ist mit einem Angriff nur zu rechnen, wenn der Boden mindestens zeitweise durchfeuchtet wird. Sulfide können erst angreifend wirken, wenn der Boden belüftet wird.

5.3 Maßgebend für den Widerstand des Betons gegenüber chemischen Angriffen ist in erster Linie seine Dichtigkeit, die von der Zusammensetzung, der Verdichtung und der Nachbehandlung abhängt. Beim Angriff von sauren Wässern und Böden kann die Verwendung von Kalkstein als Zuschlag nur dann vorteilhaft sein, wenn sich die Säuren sehr langsam erneuern, im allgemeinen sind jedoch nichtlösliche Gesteine günstiger. In Wässern mit mehr als 400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ haben sich sulfatwiderstandsfähige Zemente bewährt.

5.4 Meerwasser greift den Beton, wie die Erfahrung zeigt, trotz seines hohen Sulfatgehalts von rd. 2800 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ weniger stark an als reine Sulfatlösungen gleicher Konzentration. Dichter Beton wird, unabhängig von der Art des verwendeten Zements, vom Meerwasser praktisch nicht angegriffen. Wenn jedoch bei der Herstellung massiger Bauteile ein niedrigerer Zementgehalt und dementsprechend ein höherer Wasserkementwert gewählt wird, um den Anstieg der Betontemperatur möglichst klein zu halten, so sollte auch bei Meerwasserbauten ein Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand verwendet werden.

S C H R I F T T U M

- [1] Biczók, J.: Concrete corrosion and concrete protection. Akademie-Verlag, Budapest 1964.
- [2] Locher, F. W., und H. Pisters: Beurteilung betonangreifender Wässer. Zement-Kalk-Gips 17 (1964) H. 4, S. 129/136.
- [3] Bonzel, J.: Beurteilungsgrundsätze und technologische Maßnahmen für Beton in angreifenden Wässern. Belonstein-Ztg. 29 (1963) H. 11, S. 633/636.
- [4] Eisenwein, P.: Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Beton (Diskussionsbeitrag). Die Bauwirtschaft 12 (1958) H. 39, S. 865/866, und Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 24 (1958) H. 1, S. 25/26.

- [5] Schremmer, H.: Über Belonzerstörungen durch Schwefelwasserstoff bei Abwasseranlagen. *Das Baugewerbe* 42 (1962) H. 14, S. 819/826.
- [6] Lea, F. M.: The action of ammonium salts on concrete. *Mag. Concr. Res.* 17 (1965) Nr. 52, S. 115/116.
- [7] Walz, K.: Witterungsbeständigkeit von Beton. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 127, Berlin 1957.
- [8] Gessner, H.: Vorschrift zur Untersuchung von Böden auf Zementgefährlichkeit. Diskussionsber. Nr. 29 der Eidgenöss. Materialprüf- und Versuchsanstalt, Zürich 1928.
- [9] Moum, J., und I. T. Rosenquist: Sulfate attack on concrete in the Oslo region. *Proc. Amer. Concr. Inst.* 56 (1959/60) S. 257/264.
- [10] Walz, K.: Undurchlässiger Beton. *Bautechnik-Archiv*, H. 13. Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin 1956.
- [11] Anleitung für die Zusammensetzung und Herstellung von Belon mit bestimmten Eigenschaften mit Erläuterungen von K. Walz. *Beton- und Stahlbetonbau* 53 (1958) H. 6, S. 163/169. (Sonderdruck 2. Aufl., Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin/München 1963.)
- [12] Bonzel, J.: Der Einfluß des Zements, des W/Z-Wertes, des Alters und der Lagerung auf die Wasserundurchlässigkeit des Betons. *beton* 16 (1966) H. 9, S. 379/383, und H. 10, S. 417/421; ebenso *Betontechnische Berichte* 1966, *Beton-Verlag*, Düsseldorf 1967, S. 145/168.
- [13] Gille, F.: Über den Einfluß des Kalkgehalts des Zements und Zuschlags auf das Verhalten des Betons in sauren Wässern. *beton* 12 (1962) H. 10, S. 467/470; ebenso *Betontechnische Berichte* 1962, *Beton-Verlag*, Düsseldorf 1963, S. 147/158.
- [14] Stutterheim, N., und J. H. P. van Aardt: The corrosion of concrete sewers and some possible remedies. *South African Industrial Chemist* 7 (1953) H. 10, S. 185/195.
- [15] van Aardt, J. H. P.: Säureangriff auf Beton bei kalkhaltigen Zuschlagsstoffen. *Zement-Kalk-Gips* 14 (1961) H. 10, S. 440/447.
- [16] Locher, F. W.: Zur Frage des Sulfatwiderstands von Hüttenzementen. *Zement-Kalk-Gips* 19 (1966) H. 9, S. 395/401.
- [17] Kind, W. W.: Zur Frage des Einflusses von Chloriden auf die Geschwindigkeit der sulfatischen Korrosion. *Zement* (russ.) 22 (1956) H. 1, S. 3/6.
- [18] Eckhardt, A., und W. Kronsbein: Versuche über das Verhalten von Beton und Zement im Seewasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 102, Berlin 1950.
- [19] Hummel, A., und K. Wesche: Belon im Seewasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 124, Berlin 1956.
- [20] Seidel, K.: Beton in chemisch angreifenden Wässern. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 134, Berlin 1959.
- [21] Campus, F.: Essais de résistance des mortiers et bétons à la mer (1934–1964). *Silicates Ind.* 28 (1963) Nr. 2, S. 79/88.
- [22] Smolczyk, H.-G.: Hochfenzemente in chemisch angreifenden Wässern. *Tonind.-Ztg.* 89 (1965) Nr. 7/8, S. 159/165.
- [23] Twenty-year report on the long-time study of cement performance in concrete. By Advisory Committee, Chairman W. C. Hansen. PCA Research Department, Bulletin 175, Skokie/Illinois 1965.
- [24] Niebuhr, W.: Belon und Zement im Meerwasser – praktische Erfahrungen und Versuchsergebnisse. Vortrag auf der techn.-wissenschaftl. Zementtagung 1964 des Vereins Deutscher Zementwerke in Hamburg.
- [25] Smolczyk, H.-G.: Internationales Symposium über das Verhalten von Beton in Meerwasser (Tagungsbericht). *Betonstein-Ztg.* 31 (1965) H. 8, S. 465/470.