

# Einwirkung von salzsäurehaltigen PVC-Brandgasen auf Beton \*)

Von F. W. Locher und S. Sprung, Düsseldorf

## Übersicht

*Der heute in großen Mengen verwendete thermoplastische Kunststoff Polyvinylchlorid (PVC) zersetzt sich bei Temperaturen über 120 °C und spaltet dabei gasförmige Salzsäure ab. Bei Bränden bilden sich daraus in Gegenwart von Feuchtigkeit Salzsäurenebel, die an Maschinen und anderen Einrichtungsgegenständen erhebliche Korrosion verursachen können. Auch Gebäudeteile aus Stahlbeton werden hiervon betroffen, wenn tiefer eindringendes Chlorid den Korrosionsschutz der Stahlbewehrung beeinträchtigt.*

*Diffusionsversuche an Beton, der im Laboratorium Salzsäuredämpfen ausgesetzt wurde, sowie die Untersuchung von Bohrkernen aus alten Stahlbetonbauwerken, die ständig Salzsäuredämpfen ausgesetzt waren, zeigten, daß die bei PVC-Bränden entstehende Salzsäure mit dem Zementstein des Betons zunächst unter Bildung von Calciumchlorid reagiert, ohne hierbei das Betongefüge zu schädigen. Bei Salzsäurekonzentrationen, wie sie im allgemeinen im Verlauf von Schadensfeuern in den Brandgasen auftreten können, ist in einer Tiefe von 5 bis 10 mm im Beton mit einer Chloridkonzentration von weniger als 0,05 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf den Beton, zu rechnen. Diese Chloridmengen werden zu schwer wasserlöslichem Calciumaluminatchloridhydrat (Friedelsches Salz) gebunden und können infolgedessen nicht mehr den Korrosionsschutz der Bewehrung beeinträchtigen.*

*Mit einem tieferen Eindringen größerer Chloridmengen ist nur dann zu rechnen, wenn die Brandgase viel Salzsäure enthalten, diese sehr lange einwirken kann und eine hohe Feuchtigkeit im Beton das tiefere Eindringen der zunächst in oberflächennahen Schichten gebundenen Chloridionen fördert. Eine hohe Widerstandsfähigkeit des Betons gegen das Eindringen von PVC-Brandgasen kann durch eine zweckmäßige Zusammensetzung und sorgfältige Herstellung des Betons gewährleistet werden.*

\*) Nach einem Vortrag auf der technisch-wissenschaftlichen Zementtagung 1969 des Vereins Deutscher Zementwerke in Wiesbaden.

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde im Schrifttum mehrfach über Korrosionsschäden an Gebäuden und Einrichtungen verschiedener Betriebe berichtet, die durch die beim Verbrennen von Polyvinylchlorid (PVC) entstehenden salzsäurehaltigen Dämpfe verursacht worden sind [1–6]. Diese Brandfälle sind dadurch gekennzeichnet, daß die unmittelbar durch Hitzeeinwirkung hervorgerufenen Schäden oft klein und örtlich begrenzt, die Folgeschäden im Vergleich dazu aber sehr groß waren. Ursache der Folgeschäden war in allen Fällen Korrosion, die durch die Salzsäuredämpfe ausgelöst wurde. Davon wurden in erster Linie ungeschützte Metallteile von Maschinen, elektrischen Geräten und Einrichtungen betroffen.

Die Salzsäuredämpfe können aber auch auf Bauteilen kondensieren. Ein Säureangriff ist in einem solchen Fall nicht zu erwarten, da immer nur geringe Mengen Salzsäure kurze Zeit einwirken. Insbesondere bei Bauteilen aus kalkhaltigen Baustoffen, z. B. Beton, wird die Salzsäure schnell unter Bildung von Calciumchlorid neutralisiert und dadurch als Säure unwirksam. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die zunächst auf der Oberfläche niedergeschlagenen Chloridionen später in Gegenwart von Feuchtigkeit in den Baustoff eindringen. Schäden können daher nur bei bewehrtem Beton auftreten, wenn das Chlorid in größeren Mengen bis zur Stahlbewehrung vordringt und dort Korrosion hervorruft.

Für die Beurteilung, ob eine Korrosion möglich ist, muß bekannt sein, ob und gegebenenfalls wie schnell das Chlorid in den Beton eindringt, wie es sich dabei im Beton verteilt und mit welcher Chloridkonzentration im Laufe der Zeit in der Umgebung der Bewehrung zu rechnen ist. Außerdem muß Klarheit darüber bestehen, welche Chloridgehalte an der Bewehrung noch ohne Beeinträchtigung des Korrosionsschutzes zugelassen werden können. Da diese Fragen zunächst weitgehend ungeklärt waren, ist es auch verständlich, wenn zur Wiederherstellung betroffener Bauwerke oder Bauteile gelegentlich Maßnahmen empfohlen werden, die unwirksam sind oder einen unnötig hohen Aufwand erfordern.

Um Grundlagen für eine Beurteilung zu schaffen, wurde in erster Linie die Diffusion von Chlorid in Beton näher untersucht. Die Versuche wurden im Forschungsinstitut der Zementindustrie ausgeführt und durch einige Untersuchungen von Dr. H. Pisters im Zement- und Beton-Laboratorium Beckum ergänzt. Außerdem wurden Probekörper aus Beton einbezogen, die in den Chemischen Werken Hüls bei Brandversuchen PVC-Brandgasen ausgesetzt waren. In Verbindung mit den Feststellungen von W. Rihartz [7] über das Verhalten von Chlorid im Beton liefern die Ergebnisse dieser Untersuchungen die Grundlage für eine Beurteilung möglicher Korrosionsschäden an Stahlbeton bei PVC-Bränden. Außerdem ergeben sich daraus Schlußfolgerungen für die Wiederherstellung der betroffenen Bauwerke.

## 2. Beschaffenheit und Reaktion von PVC-Brandgasen

Das reine Polyvinylchlorid enthält, seiner chemischen Zusammensetzung und Konstitutionsformel entsprechend, durchschnittlich

etwa 58 Gew.-% Chlor. Der Chlorgehalt kann durch Nachchlorieren auf über 65 Gew.-% erhöht, durch Zusatz von Weichmachern und Füllstoffen unter 30 Gew.-% gesenkt werden. Je höher der Chlorgehalt ist, um so schwerer ist das PVC entflammbar. Beim Erhitzen zersetzt es sich jedoch unter Abspaltung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Die Zersetzung von unstabilisiertem PVC beginnt bereits bei etwa 120 °C und nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 300 °C werden etwa 85 % des Chlorgehalts abgegeben. Außerdem bilden sich bei dieser thermischen Zersetzung, bei der das PVC schließlich zerstört wird, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, verschiedene dampfförmige organische Verbindungen und Wasserdampf [8].

Um die angreifende Wirkung von PVC-Brandgasen beurteilen zu können, wären Angaben über die dabei auftretenden Chlorwasserstoffkonzentrationen erwünscht. Zuverlässige Berechnungen oder auch nur grobe Abschätzungen sind jedoch nicht möglich. Der Mengenanteil der verschiedenen Zersetzungsprodukte hängt nämlich in starkem Maß von der Temperatur und dem Sauerstoffangebot am oder in der Nähe des Brandherdes ab. Bei niedrigen Temperaturen, wie z. B. bei Schwelbränden mit geringer Frischluftzufuhr in abgeschlossenen Räumen, bei denen zwar schon Chlorwasserstoff abgespalten wird, die weitere thermische Zersetzung aber nur sehr langsam abläuft, ist mit chlorwasserstoffreichen Dämpfen zu rechnen. Bei höherem Sauerstoffangebot und entsprechend hohen Temperaturen wird sich ein höherer Gehalt an Kohlendioxid und ein niedrigerer Gehalt an Kohlenmonoxid und an organischen Dämpfen einstellen. Eine vollständige Verbrennung zu Chlorwasserstoff, Kohlendioxid und Wasser wird unter praktischen Verhältnissen nicht erreicht. Die Abschätzung der Brandgas-Zusammensetzung wird außerdem dadurch erschwert, daß es nicht möglich ist, den Grad der Verdünnung durch Luft auch nur angenähert anzugeben.

Das Verhalten des Chlorwasserstoffs in den PVC-Brandgasen ist durch seine große Affinität zum Wasser gekennzeichnet. Infolgedessen wird bei Zutritt von geringen Mengen Chlorwasserstoff zu feuchter Luft deren Taupunkt wesentlich erhöht. Der Taupunkt von chlorwasserstoff-freier Luft mit einem Wassergehalt von 11,3 g H<sub>2</sub>O/Nm<sup>3</sup> — entsprechend 60 % relativer Luftfeuchtigkeit bei 20 °C — liegt bei etwa 12 °C. Enthält die Luft bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt 0,5 Vol.-% Chlorwasserstoff — entsprechend etwa 8 g HCl/Nm<sup>3</sup> —, so erhöht sich der Taupunkt schon auf etwa 30 °C [9].

Da die PVC-Brandgase immer verhältnismäßig viel Wasser enthalten, das bei der Verbrennung entsteht oder durch Verdampfung des Löschwassers in die Brandgase gelangt, liegt deren Taupunkt sehr hoch. Wird das Brandgas abgekühlt und dabei sein Taupunkt unterschritten, so schlägt sich chlorwasserstoffhaltiges Wasser, d. h. Salzsäure, auf den betroffenen Oberflächen nieder. Gleichzeitig kondensieren auch die Dämpfe der organischen Verbindungen, die beim Verbrennen von PVC ebenfalls entstehen. Es bilden sich demnach Flüssigkeitsgemische, die außer Salzsäure organische Bestandteile enthalten und infolgedessen Fett- und Ölfilme lösen können. Das ist der Grund dafür, daß bei dem von R. Schuh [4] beschriebenen Versuch das Kondensat von PVC-

Brandgasen auf eingefettete Indikatorfolien stärker wirkt als reine Salzsäure, die den Fettfilm nicht durchdringen kann. Mit einer entsprechenden Wirkung ist auch bei eingefetteten Metalloberflächen zu rechnen. Demgegenüber sind aber überall dort, wo schützende Öl- oder Fettschichten fehlen, z. B. bei Bauteilen aus Beton, keine Unterschiede in der Wirkung von Salzsäure und PVC-Brandgasen zu erwarten.

Bei Berührung mit Beton reagieren die Salzsäuredämpfe mit den Bestandteilen des Zementsteins zunächst unter Bildung von Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$ . Die Säuremenge, die während eines Brandes auf den Beton einwirkt, ist auch im ungünstigsten Fall sehr klein und beeinträchtigt daher den Beton in seinem Gefüge und in seiner Tragfähigkeit praktisch nicht. Eine Abschätzung der reagierenden Chloridmenge ist aufgrund der Ergebnisse von R. Schuh [4] möglich, der nach einem PVC-Brand die Chloridkonzentrationen auf Metalloberflächen gemessen hat. Dabei handelte es sich um einen Brand, bei dem etwa 150 t PVC vernichtet wurden und der erst nach mehreren Tagen gelöscht werden konnte. Die Chloridkonzentrationen waren dementsprechend in der Nähe des Brandherdes sehr groß und betragen bis  $0,3 \text{ mg/cm}^2$ . Unter der Annahme, daß die gleiche Menge auf der Betonoberfläche gebunden wird und sich schon in kurzer Zeit gleichmäßig auf eine 5 mm dicke Schicht verteilt, ergibt das eine Chloridkonzentration in dieser Schicht von 0,026 Gew.-% oder, auf das Zementgewicht bezogen, von höchstens 0,2 %. Dabei wurde eine Rohdichte des Betons von  $2,3 \text{ kg/dm}^3$  und ein Zementgehalt von  $300 \text{ kg/m}^3$  zugrunde gelegt. Dringt diese Chloridmenge tiefer in den Beton ein, so verteilt sie sich über einen größeren Bereich, und die Konzentration nimmt weiter ab. Eine dickere Betonüberdeckung schützt daher die Stahlbewehrung nicht nur dadurch, daß sie das Vordringen des Chlorids zur Bewehrung verzögert, sondern auch durch Verminderung der Chloridkonzentration. Im Einklang damit stehen auch die von C. Reiter angeführten Brandfälle [1, 3], bei denen die Roststreifen und -punkte auf der Betonoberfläche erkennen lassen, daß nur die Teile der Bewehrung korrodierten, die unmittelbar unter der Betonoberfläche lagen und bei denen daher die Betonüberdeckung der Bewehrung nicht den Vorschriften der DIN 1045 bzw. des „Korrosionsschutz-Erlasses“ [10] entsprach.

Für die Auslösung von Korrosion am Bewehrungsstahl ist die Chloridkonzentration in der Porenlösung des umgebenden Betons maßgeblich. Nach Untersuchungen von A. Bäumel und H.-J. Engell [11] ist eine Stahlkorrosion möglich, wenn die Chloridkonzentration  $35 \text{ mg CaCl}_2/\text{l}$  bzw.  $22 \text{ mg Cl}^-/\text{l}$  übersteigt. Dieser Wert entspricht, auf das Zementgewicht bezogen, einem Chloridgehalt von 0,0006 Gew.-%, wenn man annimmt, daß das Gewicht der Porenlösung in einem feuchtigkeitsgesättigten Beton 25 % des Zementgewichts beträgt und daß die gesamte Chloridmenge in der Porenlösung enthalten ist.

Da meistens schon mit dem Anmachwasser wesentlich größere Chloridmengen in den Beton gelangen, wäre der praktisch immer der Korrosionsschutz des Bewehrungsstahls gefährdet. Nach vielen Untersuchungen, z. B. von A. Bäumel [12], J. Tomek und F. Vavrin

[13], C. A. Lobry de Bruyn und E. M. Theissing [14], ist jedoch in der Praxis mit Korrosion erst dann zu rechnen, wenn der Beton mehr als 1 bis 2 %  $\text{CaCl}_2$ , entsprechend 0,6 bis 1,3 %  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf das Zementgewicht, enthält. Der Unterschied zwischen den beiden Grenzwerten ist darauf zurückzuführen, daß das Chlorid im Beton mit dem Calciumaluminat-hydrat des Zementsteins unter Bildung von Calciumaluminatchloridhydrat (Friedelsches Salz,  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) reagiert. Diese Verbindung ist nach Untersuchungen, u. a. von H. Lafuma [15], in gesättigten Calciumhydroxid-Lösungen schwer löslich und bindet daher das Chlorid so fest, daß es nicht mehr korrosionsfördernd wirken kann. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß sich das Friedelsche Salz nicht nur bildet, wenn das Chlorid beim Anmachen des Betons zugesetzt wird, sondern auch dann, wenn Chloridionen nachträglich in den erhärteten Beton eindringen. Der Grenzwert für das wirksame Chlorid hängt demnach von den Bildungsbedingungen und der Beständigkeit dieser Chloridverbindung ab. Nach erneuter, sehr eingehender Untersuchung der Zusammenhänge gibt W. Richartz [7] an, daß der Korrosionsschutz der Bewehrung im nichtcarbonatisierten Beton erhalten bleibt, wenn der Chloridgehalt des Betons, bezogen auf das Zementgewicht, 0,4 %  $\text{Cl}^-$  nicht überschreitet.

Dieser Grenzwert kann für die Beurteilung von Bauteilen aus schlaff bewehrtem Beton nach PVC-Bränden zugrunde gelegt werden. Für die Anwendung auch auf Spannbeton ist er jedoch noch nicht ausreichend gesichert. Daher sollten für die Beurteilung von Brandfällen, bei denen Spannbeton mit direktem Verbund betroffen ist, die im Korrosionsschutz-Erlaß [10] festgelegten Werte herangezogen werden. Da darin für den Zement rohstoffbedingte Chloridgehalte bis 0,10 Gew.-%, für den Zuschlag bis 0,02 Gew.-% wasserlösliches Chlorid und für das Anmachwasser bis 300 mg  $\text{Cl}^-/\text{l}$  zugelassen sind, ergibt sich für einen Beton mittlerer Zusammensetzung ein höchstzulässiger Chloridgehalt von 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Zementgewicht. Dieser Chloridgehalt kann demnach als Grenzwert für die Beurteilung von Maßnahmen bei Spannbeton mit direktem Verbund gelten. Bei Spannbeton mit nachträglichem Verbund ist wegen des verfahrensbedingten zusätzlichen Schutzes der Bewehrung durch Hüllrohre und durch eine dickere Betonüberdeckung der gleiche Grenzwert wie bei schlaff bewehrtem Beton zugrunde zu legen.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche, bei denen das Chlorid unter definierten Bedingungen mit Beton unterschiedlicher Zusammensetzung reagierte, sollen darüber Aufschluß geben, nach welcher Zeit und bei welcher Eindringtiefe die Grenzwerte von 0,4 % bzw. 0,2 %, bezogen auf das Zementgewicht, erreicht werden.

### 3. Diffusionsversuche

Die Diffusionsversuche hatten zum Ziel, Aufschluß über die Eindringtiefe und Wanderungsgeschwindigkeit von Chloridionen in Beton zu gewinnen, der dem Einfluß von feuchtigkeitsgesättigtem

Salzsäuregas ausgesetzt war. Hierbei sollte geprüft werden, ob und in welcher Weise die Wanderungsgeschwindigkeit der Cl<sup>-</sup> Ionen bei konstanter Salzsäuregas-Konzentration, gleicher Einwirkdauer und -temperatur von der Zusammensetzung des Betons und von der Art der Nachbehandlung abhängt.

### 3.1 Durchführung der Versuche

#### 3.1.1 Zusammensetzung des Betons

Für die Versuche wurden aus drei verschiedenen zusammengesetzten Feinbetonmischungen 10-cm-Würfel hergestellt. Die Zusammensetzung geht aus Tafel 1 hervor. Als Zuschlag wurde Rheinsand 0/7 mm, als Bindemittel Portlandzement PZ 275 verwendet. Die Würfel lagerten bei 20 °C 1 Tag lang in den Formen in feuchter Luft, anschließend 6 Tage unter Wasser und 21 Tage im Klimaraum bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Tafel 1 Zusammensetzung des Betons

	Beton		
	A	B	C
Zementgehalt in kg/m <sup>3</sup>	440	367	314
Wasserzementwert	0,50	0,60	0,70
Größtkorn in mm	7	7	7
Mehlkorngehalt in kg/m <sup>3</sup>	634	569	522
Mischungsverhältnis Zement: Zuschlag in Gew.-T.	1:3,68	1:4,58	1:5,50

#### 3.1.2 Vorbereitung der Würfel

Während der Lagerung im Klimaraum wurden sämtliche Flächen bis auf zwei einander gegenüberliegende Seitenflächen eines jeden Würfels mit einem 3fachen gasdichten Anstrich aus Epoxidharz versehen. Die beiden Flächen, auf die später das salzsäurehaltige Gas einwirken sollte, wurden leicht abgeschliffen, um das Schalöl zu entfernen. Im Alter von 28 Tagen war der Anstrich vollständig ausgehärtet. Hieran schloß sich die 24stündige Lagerung in salzsäurehaltigem Gas an.

#### 3.1.3 Lagerung in salzsäurehaltiger Luft

Die Vorrichtung für die Begasung, deren Aufbau Bild 1 wiedergibt, konnte 4 Würfel aufnehmen. Sie bestand im wesentlichen aus einem zylindrischen Glasgefäß, einer vorgeschalteten Frittenwaschflasche und einer Pumpe. Die Frittenwaschflasche war mit konzentrierter 37prozentiger Salzsäure etwa bis zur Hälfte gefüllt. Durch die Waschflasche wurden 40 bis 50 l Luft/h gesaugt und, mit HCl-Dampf beladen, in das zylindrische Begasungsgefäß eingeleitet. Das Gasgemisch durchströmte hierbei zunächst

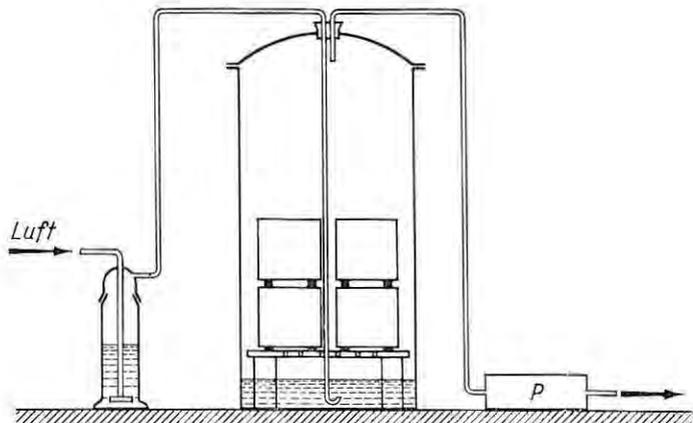


Bild 1 Vorrichtung für die Begasung von Betonwürfeln mit Salzsäuredampf

die vor Versuchsbeginn noch zusätzlich in das Begasungsgefäß eingefüllte konzentrierte Salzsäure, bevor es mit den darüber gelagerten Würfeln in Berührung kam. Auf diese Weise wurde sichergestellt, daß die Luft mit Salzsäuregas gesättigt war und daß an den Flächen der Würfel stets Gas mit gleichbleibender und von der Reaktion mit dem Beton unbeeinflusster HCl-Konzentration vorbeiströmte. Aus dem von A. Schmidt [9] beschriebenen System HCl/Wasser geht hervor, daß sich unter diesen Bedingungen in dem Gasgemisch bei 20 °C ein Salzsäurepartialdruck von etwa 97 mm Hg einstellt, was einer Konzentration von etwa 190 g HCl/Nm<sup>3</sup> oder knapp 13 Vol.-% entspricht. Der Wasserdampfgehalt des Gases betrug bei vollständiger Sättigung 0,4 Vol.-%.

Über der Salzsäure waren die zu untersuchenden Betonwürfel so aufgestellt, daß sie sich nicht gegenseitig berührten und auch nicht von mitgerissenen Salzsäuretröpfchen getroffen werden konnten. Die ungeschützten Flächen, auf die das Gas einwirken konnte, lagen parallel zur Strömungsrichtung des Gases. Das salzsäurehaltige Gasgemisch wurde von der nachgeschalteten Pumpe abgesaugt und abgeleitet.

### 3.1.4 Nachbehandlung der begasten Würfel

Eine unterschiedlich lange und unter verschiedenartigen Bedingungen durchgeführte Lagerung der Würfel nach der einmaligen und 24 h dauernden Einwirkung von Salzsäuregas sollte Aufschluß über die Wanderungsgeschwindigkeit der Chloridionen geben, die sich auf der Oberfläche der Betonwürfel niederschlagen und mit dem Zementstein unter Bildung von Calciumchlorid reagiert hatten. Daß eine Reaktion mit Bestandteilen des erhärteten Zements stattgefunden hatte, war sofort nach Beginn der Salzsäureeinwirkung daran zu erkennen, daß sich auf den betroffenen Flächen ein feuchter Belag bildete, der u. a. gelbes Eisenchlorid enthielt.

Zur Feststellung der Wanderungsgeschwindigkeit der Chloridionen wurden die begasten Betonwürfel bis zur Untersuchung wie folgt bei 20 °C gelagert:

- Serie I: Untersuchung sofort nach der Begasung
- Serie II: 2 Monate Lagerung abwechselnd 7 Tage bei 100 % und 7 Tage bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit
- Serie III: 1 bis 6 Monate bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit
- Serie IV: 1 bis 6 Monate bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit
- Serie V: 1 bis 6 Monate bei 32 % relativer Luftfeuchtigkeit

### 3.1.5 Vorbereitung und Untersuchung der Proben

Aus der Mitte der begasten Würfelflächen wurde je ein 10 cm langer Bohrkern mit einem Durchmesser von etwa 30 mm entnommen. Um ein Auslaugen des Chlorids zu vermeiden, wurde als Bohrflüssigkeit Butylenglykol verwendet. Der Kern wurde anschließend in 2 mm dicke Scheiben zersägt; der Schnittverlust betrug 1 mm. Nach Zerkleinerung der Scheiben wurde ihr Cl<sup>-</sup>-Gehalt röntgenfluoreszenzanalytisch mit Phosphor als innerem Standard bestimmt. Aus früheren Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie [16] ging hervor, daß dieses Verfahren sehr zuverlässig ist. Die Wiederholstandardabweichung im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,03 % Cl<sup>-</sup> beträgt etwa  $\pm 0,003$  % Cl<sup>-</sup>, im Bereich von 0,03 bis 0,1 % Cl<sup>-</sup>  $\pm 0,003$  bis 0,006 % Cl<sup>-</sup> und im Bereich von 0,1 bis 2 % Cl<sup>-</sup>  $\pm 0,006$  bis 0,05 % Cl<sup>-</sup>. Die ermittelten Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen wurden mit Hilfe des Glühverlustes der Betonproben und dem bekannten Mischungsverhältnis auf den Zementgehalt bezogen.

## 3.2 Eindringen von Chloridionen in Beton

### 3.2.1 Eindringtiefe

Über das Eindringen des Chlorwasserstoffs während der Begasung gaben die Bohrkern der Serie I Aufschluß. Danach war die Chloridkonzentration unmittelbar nach der Begasung in der Oberflächenschicht um so höher, je geringer der Zementgehalt des Betons oder je höher sein Wasserzementwert war. So betrug z. B. die Eindringtiefe, wie aus Bild 2 (Abschnitt 3.2.2) zu entnehmen ist, bei Beton A mit 440 kg/m<sup>3</sup> Zement und einem Wasserzementwert von 0,50 rd. 2,7 mm und bei Beton C mit 314 kg/m<sup>3</sup> Zement und einem Wasserzementwert von 0,70 rd. 7,4 mm. Mit zunehmendem Abstand von der Außenfläche fiel die Chloridkonzentration jeweils mehr oder weniger steil auf Null ab.

Die analytisch bestimmten und auf den glühverlustfreien Zementgehalt bezogenen Chloridgehalte wurden in Abhängigkeit vom Abstand der Scheiben von der Betonoberfläche aufgetragen und daraus die maximale Eindringtiefe der freien Chloridionen ermittelt. Unter der Eindringtiefe freier Chloridionen wird der Abstand von der Betonoberfläche (äußere Fläche des Bohrkerns) verstanden, bei dem die Chloridkonzentration bis auf 0,4 Gew.-%, bezogen auf den glühverlustfreien Zement, bzw. bis auf etwa 0,05 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf den Beton, abgenommen hatte.

Diese Zone entspricht dem Bereich, in dem sich durch Ansprühen mit Silbernitrat- und Kaliumdichromatlösung (Abschnitt 4.2) freie Chloridionen nachweisen ließen und in dem nach W. Richartz [7] der Korrosionsschutz der Bewehrung beeinträchtigt ist.

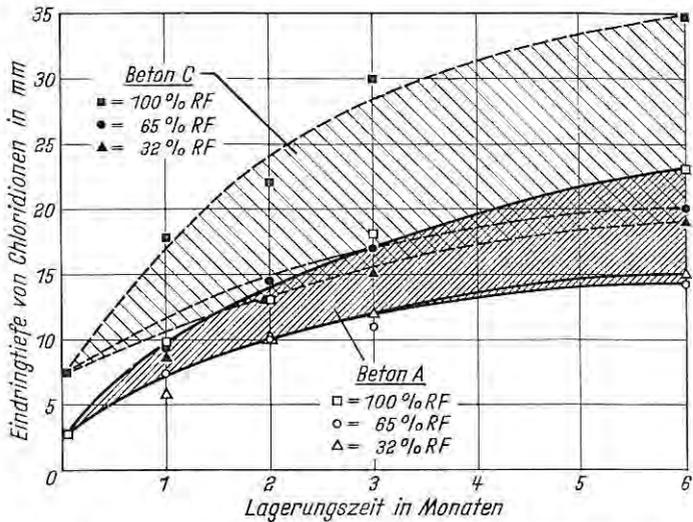


Bild 2 Eindringtiefe von Chloridionen in Beton bei verschieden langer Lagerung in Luft unterschiedlicher Feuchte

### 3.2.2 Wanderungsgeschwindigkeit

Wurden die Betonwürfel nach der Begasung mit Salzsäure in Luft mit verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten gelagert, so diffundierten die Chloridionen tiefer in den Beton hinein. Das geht aus Bild 2 hervor, in dem die Zunahme der Eindringtiefe mit der Zeit dargestellt ist.

Der Verlauf der Kurven läßt zunächst erkennen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Chloridionen zu Beginn der Lagerung verhältnismäßig groß war, sich aber dann mit der Zeit verminderte. Dabei spielte die Feuchtigkeit im Beton, die von der umgebenden Luftfeuchtigkeit abhängt, eine entscheidende Rolle.

Im unteren Teil von Bild 2 sind im eng schraffierten Feld die Eindringtiefen aufgetragen, die am zementreichen Beton A (440 kg/m<sup>3</sup> Zement, Wasserzementwert 0,50) gemessen wurden. Es zeigte sich, daß das Chlorid am tiefsten — nach 6 Monaten etwa 23 mm — in den bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagerten Beton eingedrungen war. Nach 6monatiger Lagerung an Luft mit 65 und an Luft mit 32 % relativer Feuchtigkeit betrug die Eindringtiefe in beiden Fällen nur etwa 15 mm. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Chloridionen ist demnach unterhalb einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % praktisch konstant.

Im oberen Teil von Bild 2 sind in dem weit schraffierten Feld die am zementärmeren Beton C ( $314 \text{ kg/m}^3$  Zement, Wasserzementwert 0,70) ermittelten Eindringtiefen aufgetragen. Daraus geht hervor, daß in den Beton C nach 6 Monaten Lagerung bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit das Chlorid etwa 35 mm tief, bei Lagerung an Luft mit 65 und mit 32 % relativer Feuchtigkeit nur etwa 20 mm tief eingedrungen war. Ein Vergleich mit den am zementreicheren Beton A ermittelten Eindringtiefen zeigt, daß die Unterschiede in der Eindringtiefe, die zwischen Beton A und Beton C unmittelbar nach der Begasung bestanden, sich während der Lagerung an der Luft mit 100 % relativer Feuchtigkeit deutlich vergrößert hatten, bei Lagerung an Luft mit 65 und mit 32 % relativer Feuchtigkeit aber praktisch gleichgeblieben waren. Das bedeutet, daß hohe Feuchtigkeitsgehalte im Beton die Wanderung des Chlorids beschleunigten, und zwar um so stärker, je weniger dicht der Beton war, d. h. je weniger Zement er enthielt und je höher sein Wasserzementwert war. Bei geringeren Feuchtigkeitsgehalten wanderte das Chlorid langsamer, außerdem wirkten sich dann auch die Unterschiede in der Betondichte weniger stark auf die Wanderungsgeschwindigkeit aus.

Für die Praxis ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß es von der Dichte des Betons abhängt, wie tief das Chlorid während der Gaseinwirkung eindringt. Je dichter er ist, um so geringer ist die Eindringtiefe und um so geringer ist infolgedessen die insgesamt aufgenommene Chloridmenge. In trockenem Beton wandert das Chlorid wesentlich langsamer als in Beton, der hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt ist. Für die Geschwindigkeit, mit der das einmal eingedrungene Chlorid in trockenem Beton wandert, ist die Betondichte nur noch von untergeordneter Bedeutung.

### 3.2.3 Einfluß der Temperatur

Die Temperatur, bei der diese Untersuchungen durchgeführt wurden, betrug sowohl bei der Begasung mit Salzsäuredampf als auch bei der anschließenden Lagerung  $20^\circ\text{C}$ . Aus Untersuchungen von H. Pisters [17] geht jedoch hervor, daß die Chloriddiffusion in Mörtel (Prismen  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ , Normensand nach DIN 1164, Zementgehalte 660, 355,  $224 \text{ kg/m}^3$ , Wasserzementwerte 0,40, 0,80, 1,20) mit steigender Temperatur während der Begasung erheblich zunimmt, insbesondere bei zementarmen Mörteln mit hohem Wasserzementwert. Die Prismen lagerten vor der Begasung 2 Tage unter Wasser, 3 Tage an Luft und wurden dann einen Tag lang bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Sie hatten demnach eine wesentlich kürzere Erhärtungszeit und waren schärfer getrocknet, bevor sie dem Salzsäuredampf ausgesetzt wurden, als die Würfel bei den zuvor beschriebenen Versuchen. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß während der 8stündigen Begasung mit Salzsäuredampf das Chlorid bei  $150^\circ\text{C}$  tiefer in den Beton eindrang als bei  $20^\circ\text{C}$ , und zwar bei Mörteln mit einem Wasserzementwert von 0,40 um etwa 50 % und bei Mörteln mit einem Wasserzementwert von 0,80 um etwa 100 %. Bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  drang das Chlorid in den zementreichen Mörtel ( $660 \text{ kg/m}^3$  Zement, Wasserzementwert 0,40) nicht tiefer ein als bei  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4 Einfluß der Betonbeschaffenheit

Aus Bild 2 geht hervor, daß die Eindringtiefe der Chloridionen nicht nur von der Lagerungsdauer und von der Betonfeuchtigkeit, sondern in erster Linie auch von der Betonzusammensetzung, d. h. vom Zementgehalt und vom Wasserzementwert, abhing. Da an Betonen unbekannter Zusammensetzung nachträglich zwar die Porosität, nicht aber der sie beeinflussende Wasserzementwert mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden kann, wurde die Betonbeschaffenheit durch das aus Roh- und Reindichte errechnete Gesamtporenvolumen gekennzeichnet. Die Rohdichte wurde nach DIN 52 102 „Prüfung von Naturstein, Bestimmung der Dichte“ und die Reindichte an einer zerkleinerten Durchschnittsprobe des Betons (0/0,09 mm) im Pyknometer mit n-Heptan als Pyknometerflüssigkeit bestimmt. Erwartungsgemäß drangen die Chloridionen um so tiefer in den Beton ein, je größer die Porosität war, und zwar war der Anstieg im Bereich von 8 bis 13 % Porenvolumen etwa linear. Bei Lagerung in Luft mit 100 % relativer Feuchtigkeit nahm die Eindringtiefe in stärkerem Maß mit der Porosität zu als bei Lagerung in Luft mit 65 bzw. 32 % relativer Feuchtigkeit. Diese Beobachtung sowie die Tatsache, daß die Streuung der in Abhängigkeit vom Gesamtporenvolumen aufgetragenen Eindringtiefe der Chloridionen sich als sehr groß herausstellte, läßt darauf schließen, daß das Eindringen von Chlorid in Beton außerdem noch von anderen Einflüssen abhängt.

Faßt man die Porosität  $P$  (in Vol.-%), den Zementgehalt  $Z$  (in  $\text{kg}/\text{m}^3$ ) und die Lagerungszeit  $t$  (in Jahren) in einem Quotienten  $\frac{Z}{P \sqrt{t}}$  zusammen, so ergibt sich mit hinreichender Genauigkeit eine lineare Abhängigkeit der im logarithmischen Maßstab aufgetragenen Eindringtiefe der Chloridionen von diesem Quotienten. In Bild 3 sind die für die Versuchsserien II und III bzw. IV und V aus allen Versuchswerten berechneten Regressionsgeraden dargestellt. Die obere Gerade gilt für die bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit, die untere Gerade für die bei 65 bzw. 32 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagerten Würfel. Die Geraden besitzen Bestimmtheitsmaße von 0,71 bzw. 0,90.

Aus dieser Darstellung ist zu entnehmen, daß die Eindringtiefe von Chlorid in Beton nach der Einwirkung salzsäurehaltiger Gase mit der Zeit zunahm. Sie stieg weiterhin an, wenn der Zementgehalt bei gleichem Wasserzementwert vermindert war oder wenn sich die Porosität des Betons mit höheren Wasserzementwerten bei gleichbleibendem Zementgehalt vergrößerte. Der Einfluß der Zeit geht jedoch nur in der Quadratwurzel oder in einem gebrochenen Exponenten ähnlicher Größe ein, wie es häufig bei Reaktionen der Fall ist, bei denen die Geschwindigkeit durch den Diffusionswiderstand bestimmt wird. Das langsamere Wandern der Chloridionen in trockenem Beton (Lagerung an Luft mit 32 und mit 65 % relativer Feuchtigkeit) nach der Einwirkung des Salzsäuredampfes kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Gerade einen steileren Anstieg aufweist und außerdem zu geringeren Eindringtiefen hin verschoben ist.

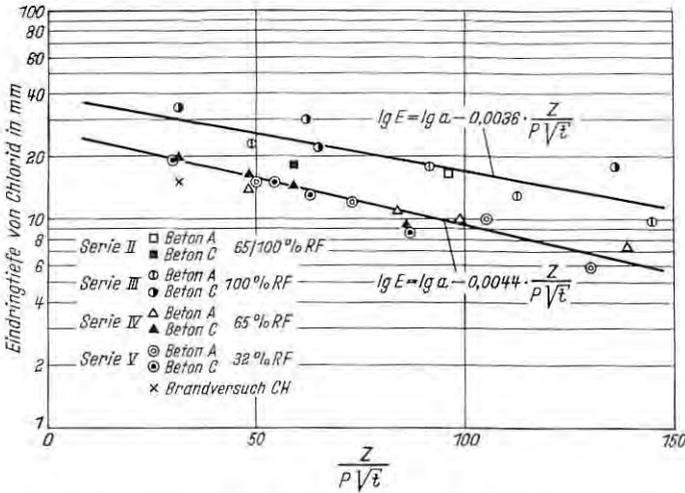


Bild 3 Eindringtiefe von Chloridionen in Beton in Abhängigkeit vom Zementgehalt  $Z$ , vom Porenvolumen  $P$  und von der Zeit  $t$  nach Einwirkung des Salzsäuredampfes

In der Nähe der Geraden, die für die bei 32 und bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagerten Betone gilt, liegt ein Meßpunkt, der sich aus den Versuchsergebnissen der von den Chemischen Werken Hüls AG durchgeführten Brandversuche errechnete. Der Beton dieser Versuche (Wasserzementwert 0,50; Zementgehalt etwa 300 kg/m<sup>3</sup>) war 24 Stunden lang einem Angriff durch Salzsäuregas ausgesetzt, das jedoch im Gegensatz zu den Laborversuchen durch Verbrennung von PVC in einem abgeschlossenen Raum entstand. Anschließend lagerte der Beton etwa ein Jahr lang im Freien unter Dach bei relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 64 und etwa 85 % und bei Temperaturen von 0 bis 18 °C (Monatsmittelwerte).

Aus diesen statistisch ausreichend gesicherten Ergebnissen ist zu folgern, daß das Eindringen von Chlorid in Beton bei gleichbleibendem Zementgehalt mit der Porosität und der Quadratwurzel aus der Zeit zunimmt und bei konstantem Wasserzementwert mit dem Zementgehalt vermindert wird. Unterschiede in der Einwirkdauer des Chlorids, der Salzsäurekonzentration im Brandgas, der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt des Betons während und nach der Salzsäureeinwirkung verändern nur den Anstieg der Geraden.

#### 4. Untersuchungen an Stahlbeton

Um Aufschluß darüber zu gewinnen, wie sich Beton in der Praxis im Vergleich zu dem im Laboratorium untersuchten verhält, wurden aus verschiedenen Bauten Bohrkerne entnommen und untersucht. Der Beton stammte aus Betriebsteilen von großen chemischen Werken, in denen Salzsäure hergestellt und abgefüllt

wurde. Der Beton von Stützpfeilern, Wänden und Decken war seit 6 bis 50 Jahren mehr oder weniger ungeschützt dem Angriff von Salzsäuredampf ausgesetzt. Diese negative Auswahl wurde in der Absicht getroffen, das Eindringen von Chlorid in Beton und das Verhalten des Bewehrungsstahls unter so ungünstigen Bedingungen zu untersuchen, wie sie bei PVC-Bränden niemals auftreten können. Außerdem bot sich hier auch die Möglichkeit, Schnellverfahren zur Ermittlung der Eindringtiefe von Chloridionen für die Praxis zu erproben.

#### **4.1 Herkunft der Bohrkern**

Aus der Bauwerksbeschreibung sind die wichtigsten Merkmale der Bauwerke in Tafel 2 zusammengestellt.

Die Bohrkern wurden in vier Betrieben entnommen. Entnahmestellen waren Stahlbetonbauteile, wie z. B. Wände, Decken, Podestplatten, Stützpfeiler, Deckenunterzüge und Fensterstürze, die der Einwirkung salzsäurehaltiger Luft, gelegentlich aber auch flüssiger Salzsäure ausgesetzt waren. Wie groß die tatsächliche Einwirkdauer und die mittlere Salzsäure-Konzentration in der Luft war, ließ sich in keinem Fall genau ermitteln, jedoch ist zumindest mit zeitweise recht hohen Konzentrationen zu rechnen. Die Stahlbetonbauteile waren zum Teil mit einer mehr oder weniger gut erhaltenen Beschichtung versehen, die aus Bitumen-, Binderfarben- und Latexanstrichen oder aus Zementputz, Polyesterermörtel oder einer Steinzeugplattierung mit Kunststoffverfugung bestand. Äußerlich wies ein großer Teil der untersuchten Stahlbetonbauteile keine sichtbaren Spuren einer Einwirkung von salzsäurehaltiger Luft auf. In anderen Fällen hatte die Einwirkung zu teilweise tiefen Abtragungen durch Herauslösen des Feinmörtels und zu Abplatzungen des Betons über der völlig korrodierten Bewehrung geführt. Aufgrund der sehr starken Schäden in den teilweise bis zu 50 Jahre alten Betriebsteilen des Werkes DN bestand Einsturzgefahr und die Notwendigkeit, das Gebäude abzubauen.

#### **4.2 Untersuchung der Bohrkern**

An den Bohrkern wurde zunächst die Eindringtiefe der Chloridionen ermittelt. Da über die Zusammensetzung des Betons keine Unterlagen zur Verfügung standen, wurden näherungsweise der Zementgehalt sowie aus der gemessenen Rein- und Rohdichte der Bohrkern das Gesamtporenvolumen ermittelt.

##### *4.2.1 Eindringtiefe von Chlorid*

Zum Nachweis der Eindringtiefe des Chlorids wurde eine bereits früher erprobte Indikatormethode [18] verwendet, die sich an die Chlorid-Titration nach Mohr anlehnt. Die durch Spalten der Bohrkern erhaltene frische und trockene Betonbruchfläche wird zunächst mit schwach salpetersaurer Silbernitratlösung,  $\text{pH} \approx 5$ , und nach Antrocknen mit Kaliumchromat- oder -dichromatlösung angesprüht. Die Konzentration vor allem der Silbernitratlösung ist den zu erwartenden Chloridkonzentrationen im Beton anzupassen. Für die Untersuchung in dem hier gegebenen Konzentrations-

Tafel 2 Herkunft der Beton-Bohrkerne

Betrieb	Einwirkung	Zahl der Bohrkerne	Äußerer Zustand	Bauteil	Bauwerk		Oberflächen- schutz
					Zement- art	Aller- in Jahren	
BA	HCl-Gas	5	ohne Veränderung	Wand, Podest, Pfeiler, Unterzug	PZ	14	Bitumen
		5	Abtragungen bis 1 cm, Rostflecken				
FH	HCl-Gas, HCl flüssig	4	Oberfläche ausgebessert	Stütze, Unterzug, Decke, Sturz	PZ oder HOZ	31 - 42	Bitumen, Zementputz
		4	Abtragungen, Vertikalrisse				
CH	HCl-Gas und Wasserdampf, HCl flüssig, Chlorgas	5	ohne Veränderung	Stütze, Wand	HOZ	16 - 28	Latex, Zementputz, Polyestermörtel
		5	Abplatzungen, Abtragungen, Vertikalrisse, Rostflecken				
DN	HCl-Gas, HCl flüssig, Chlorgas	1	ohne Veränderung	Decke, Stütze, Unterzug	PZ	6 - 50	Binderfarbe, Zementestriche, Steinzeugfliesen, Zementputz
		7	Abtragungen, Abplatzungen				

bereich hat sich eine 1 %ige Lösung bewährt. Die Kaliumdichromatlösung war 5 %ig. In den chloridfreien Bereichen des Betons, in denen die Silberionen nicht an Chlorid zu wasserunlöslichem Silberchlorid gebunden werden, entsteht eine durch Silberchromat- bzw. -dichromatbildung hervorgerufene intensive Rotbraun-Färbung. Die chloridhaltigen Bereiche behalten die gelbe Chromatfärbung. In Bild 4, das die Aufnahme eines aufgespaltenen, zuvor mit Salzsäuredampf behandelten Betonwürfels wiedergibt, ist das eingedrungene freie Chlorid an dem helleren Saum zu erkennen. Der Kern ist durch Silberchromat- bzw. -dichromatbildung dunkler gefärbt.



Bild 4 Aufgespalte-  
ner und mit  
 $\text{AgNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -  
Indikator angefärb-  
ter Beton; das  
eingedrungene  
freie Chlorid ist an  
dem hellen Saum  
zu erkennen

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Nachweisgrenze dieses Verfahrens bei Chloridkonzentrationen von etwa 0,3 bis 0,4 Gew.-%  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf das Bindemittel, liegt. Diese Nachweisgrenze ist wahrscheinlich so zu erklären, daß Chloridmengen von weniger als 0,4 % des Zementgewichts von den Aluminhydraten des Zementsteins im Friedelschen Salz fest gebunden werden, wie W. Richartz [7] nachwies, und infolgedessen auch nicht mehr auf den Indikator ansprechen.

#### 4.2.2 Zement- und Porengehalt

Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses und des Zementgehalts wurden an den Betonproben der unlösliche Rückstand, der  $\text{CO}_2$ - und der Wassergehalt sowie die Rohdichte nach Trock-

nung bei 105 °C ermittelt. Aus der im Pyknometer mit n-Heptan als Pyknometerflüssigkeit gemessenen Reindichte und der Rohdichte ergab sich das Gesamtporenvolumen jeder Betonprobe. Die Genauigkeit einer nachträglichen Ermittlung des Mischungsverhältnisses an alten Betonproben hängt von verschiedenen Voraussetzungen ab, vor allem aber von der Größe und Gleichmäßigkeit der zu untersuchenden Probe sowie davon, ob die Probe für den Beton repräsentativ ist. Hier standen nur verhältnismäßig kleine Bohrkern zur Verfügung, so daß die ermittelten Zement- und Porengehalte nur die Größenordnung richtig wiedergeben können. Sie sind jedoch als Anhaltswerte ausreichend genau, um sie zur Eindringtiefe der Chloridionen in Beziehung zu setzen und das Ergebnis mit den Ergebnissen der Laborversuche zu vergleichen.

### 4.3 Ergebnisse der Bohrkernuntersuchung

Wie bei der Auswertung der Laborversuche wurde geprüft, ob zwischen der mit dem Farbindikator ermittelten Eindringtiefe von Chloridionen in den Beton und seinem Zementgehalt, dem Gesamtporenvolumen und der Benutzungsdauer der Gebäude, die vereinfachend der Einwirkdauer von Salzsäuredampf gleichgesetzt werden kann, eine Beziehung besteht. Über die Festigkeitsklasse der verwendeten Zemente standen keine Angaben zur Verfügung. Unberücksichtigt mußte auch bleiben, wie hoch in jedem Einzelfall die Konzentration des Salzsäuredampfes war, ob und wie stark sie während dieser Zeit schwankte, in welchem Maße sich Beschichtungen, wie z. B. Bitumen oder Latexfarben, diffusionshemmend auswirkten und ob schadhafte Stellen des Betons des öfteren ausgebessert worden sind.

In Bild 5 wurde in der gleichen Weise wie bei den Laboruntersuchungen die Eindringtiefe des Chlorids in Abhängigkeit vom Quotienten  $\frac{Z}{P \sqrt{t}}$  dargestellt, in dem Z den Zementgehalt in kg/m<sup>3</sup>, P die Porosität in Vol.-% und t die Einwirkdauer in Jahren bedeuten.

Aus der Darstellung geht hervor, daß zwischen dem Logarithmus der Eindringtiefe und dem Zementgehalt im Beton, seiner Porosität und der Einwirkdauer für den hier untersuchten Bereich ein linearer Zusammenhang besteht. Die eingezeichnete Gerade ist die aus 35 Meßpunkten nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate berechnete Regressionsgerade, deren Bestimmtheitsmaß zwar nur 0,56 betrug, jedoch innerhalb des Vertrauensbereiches für eine 99 %ige statistische Sicherheit lag. Daraus folgt, daß der hier dargestellte Zusammenhang trotz der großen Streuungen, die sich aufgrund der genannten Unsicherheiten, Annahmen und Meßfehler ergaben, statistisch ausreichend gesichert ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich trotz großer Unterschiede in der Art und der Dauer der Einwirkung von Salzsäuredampf und in der Konzentration für diesen Beton aus den Bauwerken der gleiche Zusammenhang zwischen Zementgehalt und Porosität des Betons, der Einwirkdauer der Salzsäuredämpfe und

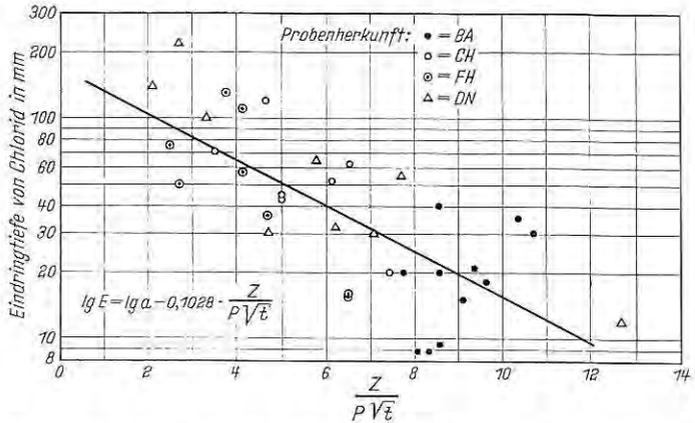


Bild 5 Eindringtiefe von Chloridionen in Beton aus verschiedenen Bauwerken in Abhängigkeit vom Zementgehalt  $Z$ , vom Porenvolumen  $P$  und von der Benutzungsdauer  $t$  der Gebäudeteile

der Eindringtiefe ergeben hat wie bei den im Abschnitt 3.2 beschriebenen Laborversuchen. Der steilere Anstieg der Geraden im Vergleich zu den Laborversuchen ist auf Unterschiede in der Salzsäurekonzentration sowie auf die wechselnden Umweltbedingungen zurückzuführen. Die durch die Gleichung beschriebenen Zusammenhänge bleiben dieselben, wonach die Eindringtiefe der Chloridionen vom Diffusionswiderstand des jeweiligen Betons abhängt. Steigende Zementgehalte bei konstantem Wasserzementwert erhöhen den Diffusionswiderstand, zunehmende Porosität vermindert ihn.

#### 4.4 Korrosion der Bewehrung

Sofern beim Herausbohren der Kerne auch die Stahlbewehrung durchgeschnitten wurde, war auch eine Beurteilung ihres Zustandes möglich.

Es zeigte sich, daß die Chloridionen immer über die Grenze des neutralisierten Bereichs hinaus eingedrungen waren, die durch Ansprühen der Betonbruchfläche mit Phenolphthaleinlösung kenntlich gemacht worden war. Wenn freie Chloridionen den Bewehrungsstahl erreichten, ließ sich trotz basischer Umgebung immer eine, wenn auch unterschiedlich starke Korrosion am Stahl beobachten. Die Rostung reichte von Rostanflug über Lochfraßkorrosion bis zur vollständigen Umsetzung des Stahls in Blätterrost. Die Stahlstäbe waren, soweit das noch festgestellt werden konnte, immer an der Seite am stärksten korrodiert, an der die Chloridfront auf die Bewehrung traf.

#### 5. Schutzmaßnahmen

Als Schutzmaßnahmen, die vorsorglich zu ergreifen sind, um einen Beton vor einer möglichen Gefährdung durch salzsäure-

haltige Brandgase zu schützen, bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten an: 1. betontechnische Maßnahmen und 2. Schutz des Betons durch gasdichte Beschichtungen.

## 5.1 Betontechnische Maßnahmen

Wie in Abschnitt 2 bei der Erörterung der Beschaffenheit von PVC-Brandgasen bereits dargelegt wurde, sind die bisher nachgewiesenen Salzsäuremengen, die sich im Brandfall auf den Oberflächen von Einrichtungsgegenständen niederschlugen, so gering gewesen, daß sich durch diese Mengen auf einer Betonoberfläche und bei einer angenommenen Eindringtiefe von 5 mm Chloridkonzentrationen von höchstens  $0,2\% \text{ Cl}^-$ , bezogen auf das Zementgewicht, errechneten. Weiterhin wurde darauf hingewiesen, daß aufgrund des Gehalts an Aluminathydrat im erhärteten und nicht carbonatisierten Beton etwa bis zu  $0,4\% \text{ Cl}^-$ , bezogen auf das Zementgewicht, durch Bildung des schwer wasserlöslichen Friedelschen Salzes gebunden werden können. Erst bei Überschreiten dieses Grenzwertes kann der Korrosionsschutz des Stahls im Beton beeinträchtigt werden.

Für schlaff bewehrten Stahlbeton ist dieser Grenzwert durch die praktische Erfahrung gesichert. Demgegenüber liegen für Spannbeton noch keine ausreichenden Untersuchungsergebnisse vor. Daher wird empfohlen, für die Beurteilung von Brandfällen, bei denen Spannbeton mit direktem Verbund betroffen ist, die im Korrosionsschutz-Erlass festgelegten Grenzwerte für den Chloridgehalt heranzuziehen. Für einen Beton mittlerer Zusammensetzung ergibt sich danach ein höchstzulässiger Chloridgehalt von insgesamt  $0,2 \text{ Gew.-%}$ , bezogen auf den Zementgehalt. Spannbeton mit nachträglichem Verbund kann wie schlaff bewehrter Beton beurteilt werden, da der Spannstahl durch Hüllrohre und Einpreßmörtel in Verbindung mit einer erhöhten Betondeckung zusätzlich geschützt ist.

Die Laborversuche haben ergeben, daß auch bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen im einwirkenden Gasgemisch und 6monatiger Lagerung in trockener Umgebung (etwa  $65\%$  relative Luftfeuchtigkeit) das Chlorid nicht tiefer als etwa 15 mm in dichten Beton eindringt. Mit einem tieferen Eindringen größerer Chloridmengen ist nur bei jahrelanger Einwirkung salzsäurehaltiger Brandgase, bei Einwirkung unter höherer Temperatur des Betons oder bei hohem Feuchtigkeitsgehalt des Betons zu rechnen. Für die Beurteilung der Verhältnisse bei PVC-Bränden ist außerdem zu berücksichtigen, daß die Salzsäurekonzentration in den Brandgasen mit der Entfernung vom Brandherd meistens abnimmt und daher im allgemeinen um Zehnerpotenzen geringer sein wird als bei den Laborversuchen. Unter diesen Bedingungen wird auch die Temperatur an der Oberfläche der betroffenen Bauteile  $50\text{ °C}$  nur selten überschreiten. Daraus ergibt sich, daß Bauteile aus entsprechend zusammengesetztem und hergestelltem Stahlbeton im allgemeinen in ihrer Tragfähigkeit durch PVC-Brandgase auch auf die Dauer nicht beeinträchtigt werden. Voraussetzung dafür ist ein dichter Beton mit einem Zementgehalt von mindestens

300 kg/m<sup>3</sup> und einem Wasserzementwert von höchstens 0,55. Außerdem muß eine auf der sicheren Seite liegende und auf die Nutzung des Raumes abgestimmte Mindestüberdeckung der Bewehrung an allen Stellen vorhanden sein.

In näherer Umgebung des Brandherdes und unter dem Einfluß höherer Temperaturen sowie höherer Salzsäurekonzentrationen, die sich beim Verbrennen größerer PVC-Mengen (mehrere Tonnen) bilden, muß jedoch aufgrund der Untersuchungsergebnisse damit gerechnet werden, daß Chlorid ohne vorherige Kondensation schon während des Brandes tiefer in den Beton eindringen und die Bewehrung angreifen kann. Wie die Praxis zeigt, liegt in solchen Fällen dann aber nicht mehr ein Folgeschaden, sondern ein unmittelbarer Brandschaden vor.

## 5.2 Schutzanstriche

Bei besonders feuergefährdeten Räumen, in denen zusätzlich die Gefahr einer Einwirkung salzsäurehaltiger Gase besonders hoch ist, kann es angebracht sein, den Beton vorsorglich durch Schutzanstriche zu schützen. Die Wirkung verschiedener Anstrichmittel wurde an 10-cm-Betonwürfeln unter den gleichen Bedingungen geprüft, denen auch die Prüfkörper der im Abschnitt 3 beschriebenen Diffusionsversuche ausgesetzt waren. Die zu beschichtenden Oberflächen wurden nach 21 Tagen Erhärtung zunächst durch schwaches Anschleifen mit Sandpapier von anhaftendem Schalöl gereinigt und anschließend mit 10 %igen Blei- und Magnesiumfluorsilicatlösungen 3fach, mit einer Latexfarbe 1fach sowie mit einem Epoxidharz 1- und 3fach gestrichen. Nach weiteren 7 Tagen wurden die zehn vorbehandelten Würfel dem Salzsäuredampf ausgesetzt. Aus den Würfeln wurden Kerne mit etwa 3 cm Durchmesser gebohrt und die mittlere Chloridkonzentration in der 10 mm dicken Oberflächenschicht röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Bild 6 in einem Säulendiagramm dargestellt.

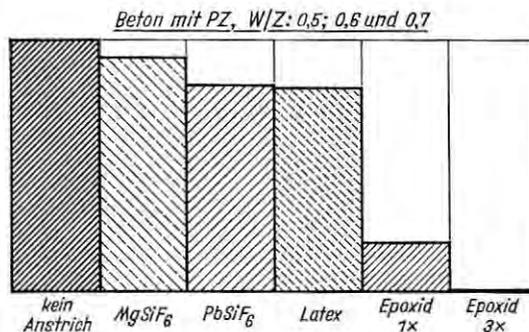


Bild 6 Schutzwirkung von Anstrichen gegen das Eindringen von Chlorid in Beton

Im Vergleich zur eingedrungenen Chloridmenge eines Vergleichswürfels ohne Anstrich, die gleich 100 gesetzt wurde, ergab sich bei den verschiedenen Schutzanstrichen eine unterschiedlich große Abnahme des Chloridgehalts.

Die Fluat-Anstriche waren unter diesen Versuchsbedingungen praktisch wirkungslos, denn die eingedrungene Chloridmenge verminderte sich nur auf etwa 80 bis 90 % der Chloridmenge des ungestrichenen Vergleichswürfels. Ähnlich verhielt sich der Latexanstrich. Einfach aufgetragene Epoxidharzanstriche führten zu einer Verminderung der Chloridkonzentration auf etwa 20 % der Konzentration der Vergleichsprobe. 3fache Epoxidharzanstriche erwiesen sich dagegen als völlig dicht gegenüber dem Salzsäuredampf. Solche Anstriche sind jedoch nur dann wirksam, wenn sie nicht Temperaturen über 120 bis 150 °C ausgesetzt werden.

### 5.3 Ausbesserung und Wiederherstellung

In den Abschnitten 5.1 und 5.2 wurden vorbeugende Maßnahmen beschrieben. Vor der Wiederherstellung von Bauteilen, die bei einem Brand salzsäurehaltigen Brandgasen ausgesetzt waren, muß festgestellt werden, wie tief das Chlorid in den Beton eingedrungen und ob die Bewehrung gefährdet ist. Hierfür kann das im Abschnitt 4 beschriebene einfache Silbernitrat/Chromat-Indikatorverfahren herangezogen werden. Bauliche Maßnahmen sind erst dann erforderlich, wenn in der Umgebung der Bewehrung ein Chloridgehalt von 0,4 Gew.-%, bezogen auf den Zementgehalt, überschritten wird oder aufgrund eines hohen Chloridgehalts in der Betonüberdeckung mit einer Überschreitung im Lauf der Zeit zu rechnen ist. Dabei ist außerdem zu berücksichtigen, daß dieser Grenzwert nur für Beton gilt, der noch nicht carbonatisiert ist. Liegt die Stahlbewehrung im bereits carbonatisierten Bereich des Betons, so können auch schon niedrigere Chloridgehalte Korrosion hervorrufen. Daher ist bei einer Beurteilung, ob mit einer Korrosion der Bewehrung durch eingedrungenes Chlorid zu rechnen ist, immer auch die Dicke des carbonatisierten Bereichs durch Ansprühen einer frischen Betonbruchfläche mit einer 1 %igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung zu prüfen.

Die Bereiche, in denen aufgrund des höheren Chloridgehaltes die Bewehrung nicht mehr ausreichend vor Korrosion geschützt ist, sind dann durch Abspitzen zu entfernen. Der freigelegte Stahl ist zu entrostern, z. B. durch Sandstrahlen. Auf die frischen Flächen kann anschließend in sachgemäßer Weise nach Anbürsten mit fettem Zementleim Mörtel oder Beton aufgebracht werden.

Im Schrifttum [4] findet sich die Empfehlung, betroffene Betonoberflächen mit Bleifluorsilicatlösungen ( $PbSiF_6$ ) zu behandeln und anschließend scharf zu trocknen, um eingedrungenes Chlorid durch Diffusion wieder an die Oberfläche zu befördern und dort als festes Bleichlorid ( $PbCl_2$ ) zu binden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß das eingedrungene Chlorid im nichtcarbonatisierten Bereich des Betons als festes Calciumaluminatchloridhydrat gebunden wird, das mit 125 mg  $Cl^-/l$  [15] in wesentlich geringerem Maß in Calciumhydroxidlösung und in Wasser löslich ist als das Bleichlorid mit 2500 mg  $Cl^-/l$  in Wasser. Aus dem Calciumalumi-

natchloridhydrat kann infolgedessen das bereits gebundene Chlorid nicht mehr durch Bleifluorsilicatlösungen entfernt werden. Eine Behandlung mit solchen Lösungen kann daher allenfalls in den Bereichen des Betons wirksam sein, die größere Mengen an freien Chloridionen enthalten. Aber auch hier erscheint die Wirksamkeit aufgrund der noch verhältnismäßig hohen Wasserlöslichkeit des Bleichlorids fraglich.

Das häufiger bei Sanierungen empfohlene Abwaschen des Betons mit Alkalicarbonatlösungen ist wegen der großen Wasserlöslichkeit der sich bildenden Alkalichloride ohne praktische Bedeutung. Auch zur Neutralisierung der auf der Betonoberfläche niedergeschlagenen Salzsäuredämpfe können Alkalicarbonatlösungen nicht beitragen, da die Salzsäure in jedem Fall bereits durch Calciumchloridbildung unmittelbar nach ihrer Kondensation neutralisiert wurde.

## 6. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Untersuchungen über das Verhalten von Beton gegenüber salzsäurehaltigen PVC-Brandgasen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

6.1 Die bei Bränden mit PVC-Beteiligung entstehenden Salzsäuredämpfe reagieren mit dem Zementstein des Betons unter Calciumchloridbildung. Die Chloridkonzentration, die sich dadurch in einer etwa 10 mm dicken Oberflächenschicht des Betons einstellt, ist jedoch in den meisten Fällen so niedrig, daß die Nachweisgrenze des Silbernitrat/Chromat-Indikatorverfahrens, die bei etwa 0,4 %  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf das Zementgewicht, liegt, nicht erreicht wird.

6.2 Mit einem tieferen Eindringen größerer Chloridmengen in Beton und dementsprechend mit einer Gefährdung der Bewehrung ist nur dann zu rechnen, wenn entweder

beim Verbrennen größerer Mengen PVC (mehrere Tonnen) sehr hohe Salzsäurekonzentrationen in den Brandgasen auftreten,

die Salzsäuredämpfe mehrere Tage lang einwirken können, die Temperatur des beaufschlagten Betons 50 °C wesentlich übersteigt oder

der Beton nach der Einwirkung der Salzsäuredämpfe ständig durchfeuchtet ist.

6.3 Die Untersuchungen im Laboratorium und an Bohrkernen aus vier Bauwerken zeigten jedoch übereinstimmend, daß die Eindringtiefe der Chloridionen mit steigender Betondichte abnimmt. Ein hoher Widerstand des Betons gegen die Einwirkung von salzsäurehaltigen Gasen setzt folgende betontechnische Maßnahmen voraus:

Zementgehalte von mindestens 300 kg/m<sup>3</sup> oder Wassermenge von höchstens 0,55,

sorgfältige Zusammensetzung und Herstellung von Beton mit geschlossenem Gefüge sowie

Einhaltung der auf die Nutzung der Räume abgestimmten Mindestüberdeckung des Bewehrungsstahls nach DIN 1045.

6.4 In besonders feuergefährdeten Räumen, in denen im Brandfall eine Einwirkung durch salzsäurehaltige Gase möglich ist, kann die Betonoberfläche vorsorglich durch Anstriche geschützt werden. Als gasdicht erwiesen sich z. B. in drei Lagen aufgebrauchte Anstriche aus Epoxidharzen. Sie schützen jedoch nur Bauteile, die keiner höheren Temperatur als 120 bis 150 °C ausgesetzt werden.

6.5 Unter der Voraussetzung, daß die Betonüberdeckung nicht schon vor dem Brandfall durchcarbonatisiert war, ist eine Wiederherstellung oder Ausbesserung nur dann erforderlich, wenn der Chloridgehalt an der Bewehrung bei Bauteilen aus schlaff bewehrtem Stahlbeton 0,4 Gew.-% und bei Bauteilen aus Spannbeton mit direktem Verbund 0,2 Gew.-%, bezogen auf den Zementgehalt, übersteigt. In solchen Fällen ist der Beton durch Abspitzen zu entfernen, der freigelegte Stahl gegebenenfalls zu entrostern und Beton oder Mörtel aufzubringen.

6.6 Unbewehrter Beton wird durch die Einwirkung von Salzsäuredämpfen nicht geschädigt.

## SCHRIFTTUM

- [1] Reiter, C.: Chloridschäden durch PVC-Brände. Versicherungswirtschaft 22 (1967) H. 19, S. 1144/1149.
- [2] Der Abbrand von Kunststoffen und seine Folgen. Schadenspiegel 11 (1968) April, S. 33/56.
- [3] Reiter, C.: Das Schadenrisiko neuzeitlicher Kunststoffe — Möglichkeiten einer Verminderung des Risikos. Brandschutztagung der Bayer. Versicherungskammer, München 1968, S. 74/87.
- [4] Schuh, R.: Folgeschäden von Bränden mit Beteiligung des Werkstoffes PVC. Brandschutztagung der Bayer. Versicherungskammer, München 1968, S. 88/107.
- [5] Purl, G.: Korrosionsgefahr bei PVC-Bränden. Chemie, Anlagen und Verfahren (1969) H. 4, S. 79/80.
- [6] Purl, G.: Neue Gefahrenmomente von Elektrobränden. Bull. des Schweiz. Elektrotechn. Vereins 60 (1969) H. 6, S. 205/207.
- [7] Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zement erhärtung. Zement-Kalk-Gips 22 (1969) H. 10, S. 447/456.
- [8] Dufour, R. E.: Survey of available information on the toxicity of the combustion and thermal decomposition products of certain building materials under fire conditions. Underwriters Laboratories, Bulletin of Research (1963) Nr. 53.
- [9] Schmidt, A.: Über das System Chlorwasserstoff/Wasser. Chemie-Ing.-Techn. 25 (1953) Nr. 8/9, S. 455/466.
- [10] Erlaß der Obersten Bauaufsichtsbehörden: Korrosionsschutz bei Spannbeton- und Stahlbetonbauteilen, Fassung Februar 1967.
- [11] Bäumel, A., und H.-J. Engell; Korrosion von Stahl im Beton. Archiv f. d. Eisenhüttenw. 30 (1959) H. 7, S. 417/428.
- [12] Bäumel, A.: Die Auswirkung von Kalziumchlorid auf das Korrosionsverhalten von Stahl im Beton. beton 10 (1960) H. 6, S. 256/259.

- [13] Tomek, J., und F. Vavrin: Zur Frage der Stahlkorrosion im Beton durch Calciumchlorid. Zement-Kalk-Gips 14 (1961) H. 3, S. 108/112.
- [14] Lobry de Bruyn, C. A., und E. M. Theissing: Elektrochemische Untersuchungsmethoden zur Frage der Betonstahlkorrosion durch Chlorid. Zement-Kalk-Gips 15 (1962) H. 2, S. 71/74.
- [15] Lafuma, H.: Recherches sur les aluminates de calcium. Librairie Vuibert, Paris 1932.
- [16] Verein Deutscher Zementwerke — Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1967/68, S. 39.
- [17] Pisters, H.: Die Einwirkung von Salzsäuregas auf Mörtel unterschiedlicher Zusammensetzung. Bericht Nr. 66, Zement- und Beton-Laboratorium Beckum GmbH u. Co. KG, 1968 (nicht veröffentlicht).
- [18] Verein Deutscher Zementwerke — Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1967/68, S. 41/43