

Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure

Von Friedrich W. Locher, Wolfram Rechenberg
und Siegbert Sprung, Düsseldorf

Übersicht

Wasser mit einem Gehalt an kalklösender Kohlensäure von mehr als 60 mg CO₂/l gilt nach DIN 4030 als „sehr stark betonangreifend“. Nach DIN 1045 muß Beton vor dem unmittelbaren Zutritt solchen Wassers geschützt werden. Bei der Festlegung der Grenzwerte, nach denen die angreifende Wirkung zu beurteilen ist, standen nur wenige ältere Erfahrungen zur Verfügung. Daher war es erforderlich, zunächst Regelungen zu treffen, die sehr weit auf der sicheren Seite liegen.

Darüber hinaus wurden Langzeituntersuchungen eingeleitet mit dem Ziel, diese Grenzwerte zu überprüfen. Hierzu wurden Feinbetonprismen unterschiedlicher Zusammensetzung in Wasser mit mehr als 100 mg kalklösender Kohlensäure je Liter gelagert. Nach einer Einwirkungsdauer von rd. 20 Jahren ergab sich, daß bei dichtem Feinbeton mit Quarz als Zuschlag nur der oberflächennahe Bereich bis zu einer Tiefe von höchstens etwa 6 mm abgetragen wurde. Für den chemischen Widerstand maßgebend war in erster Linie die Dichtigkeit des Betons. Zementart und -menge hatten einen geringeren Einfluß. Kalkstein als Zuschlag beeinträchtigte merklich die Dauerhaftigkeit des Betons. Als Schlußfolgerung ergab sich, daß dichter Beton mit säureunlöslichem Zuschlag dem lösenden Angriff von Wasser mit einem Gehalt bis 100 mg kalklösender Kohlensäure je Liter ohne zusätzlichen Schutz widerstehen kann.

Die für die Beurteilung des Angriffsgrades von Wasser in Tabelle 2 der DIN 4030 genannten Grenzwerte gelten für Wasser mit vorwiegend natürlicher Zusammensetzung. Für die Beurteilung anderer betonangreifender Wässer, z. B. industrielles Abwasser, reichen die Kriterien der Tabelle 2 nicht immer aus, sondern es müssen dann bei einem Säureangriff neben dem pH-Wert auch die Konzentration, die Art der Reaktion und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie die Umgebungsbedingungen für eine gesicherte Beurteilung einbezogen werden.

1. Einleitung

Seit 1963 werden im Forschungsinstitut der Zementindustrie Untersuchungen durchgeführt, bei denen Feinbetonprismen mit den Abmessungen 4 x 4 x 16 cm in Wasser mit kalklösender Kohlen-

säure lagern. Über die Ergebnisse nach einer Lagerungsdauer von 11 Jahren wurde bereits berichtet [1]. Nachstehend wird der Stand der Untersuchungen nach 20jähriger Lagerung beschrieben.

2. Versuchsdurchführung

Eine vollständige Darstellung der Versuchsdurchführung findet sich in der ersten Veröffentlichung [1]. Daher werden hier nur die Angaben nochmals aufgeführt, die zum Verständnis der Ergebnisse unmittelbar erforderlich sind.

Das Zuschlaggemisch des Feinbetons mit einem Größtkorn von 7 mm bestand aus den vier Kornfraktionen 0/0,2 mm, 0/1 mm 1/3 mm und 3/7 mm und war so zusammengesetzt, daß seine Sieblinie etwa in der Mitte des „besonders guten“ Bereichs zwischen den Grenzsieblinien A und B des Bildes 1 der DIN 1045 (Fassung Nov. 1959) verlief. Für den Anteil bis 1 mm war Quarzmehl bzw. Quarzsand und für den Anteil 1/7 mm Rheinsand oder Kalksteinbruchsand eines devonischen, dichten Massenkalks verwendet worden. Als Bindemittel enthielt der Feinbeton Portlandzement mit unterschiedlichem Gehalt an Tricalciumaluminat, Hochofenzement mit unterschiedlichem Hüttensandgehalt sowie Traßzement und Traßhochofenzement. Der Wasserzementwert betrug 0,50 oder 0,70, der Zementgehalt 350 kg/m³, 375 kg/m³ oder 500 kg/m³. Diese Versuchsbedingungen waren gewählt worden, um einen möglichen Einfluß der Zementart, der Zementmenge, des Wasserzementwerts und der Art des Zuschlags auf den chemischen Widerstand von Beton gegen kalklösende Kohlensäure beurteilen zu können.

Die Feinbetonprismen lagerten vollständig untergetaucht in Wasser, dessen Gehalt an kalklösender Kohlensäure im Mittel etwa 100 bis 120 mg CO₂/l betrug. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen [2] wurde der Versuchsablauf den in der Praxis herrschenden Bedingungen so angenähert, daß durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid in das Wasser des Lagerungsbehälters und Umwälzen des Wassers die Konzentration an kalklösender Kohlensäure etwa konstant blieb. Das durch Calciumhydrogencarbonat im Verlauf der Zeit abgepufferte Wasser wurde in monatlichem Abstand erneuert und durch Frischwasser ersetzt.

3. Ergebnisse

3.1 Beurteilung nach Augenschein

Nach 20jähriger Lagerung in Wasser mit einem Gehalt an kalklösender Kohlensäure von im Mittel mehr als 100 mg CO₂/l konnten deutliche Unterschiede im Aussehen der Prismen beobachtet werden, wie aus den Bildern 1 bis 4 hervorgeht. Unabhängig von Zementart oder -gehalt, dem Wasserzementwert oder der Art des Zuschlags war die Wirkung des lösenden Angriffs deutlich festzustellen. Sie machte sich durch eine Aufrauung der Oberfläche und im fortgeschrittenen Stadium auch durch verstärkte Abrundungen der Ecken und Kanten bemerkbar.

In den Bildern 1, 2 und 3 sind Prismen dargestellt, deren Feinbeton mit Quarz als Zuschlag hergestellt wurde. Die Feinbetone unterscheiden sich in der Zementart (Bild 1), im Wasserzementwert (Bild 2) und im Zementgehalt (Bild 3). In Bild 1 sind Prismen aus Feinbeton mit 5 verschiedenen Zementen, jedoch einheitlichem Zementgehalt von 375 kg/m^3 und einheitlichem Wasserzementwert von 0,50 dargestellt. Alle Prismen zeigen deutliche Anzeichen eines lösenden Angriffs, kenntlich an abgetragener Oberfläche und abgerundeten Ecken und Kanten. Das gilt auch für die hier nicht dargestellten Prismen aus den anderen Zementen. Bei den Prismen aus Portlandzement war der Abtrag etwas stärker fortgeschritten. Der Feinbeton aus Traßzement nahm eine Mittelstellung zwischen Hochofen- und Portlandzement ein, während der Feinbeton aus Traßhochofenzement dem Feinbeton aus Hochofenzement ähnelte.

Bild 2 läßt erkennen, daß ein Feinbeton mit einem höheren Wasserzementwert von 0,70 (rechter Bildteil) stärker abgetragen wurde als Feinbeton mit niedrigerem Wasserzementwert von 0,50 und entsprechend dichterem Gefüge (linker Bildteil). Aus Bild 3 geht hervor, daß bei gleichem Wasserzementwert von 0,50 der Beton mit dem höheren Zementgehalt von 500 kg/m^3 (rechter Bildteil) etwas stärker angegriffen wurde als der Beton mit einem zur Herstellung eines dichten Gefüges ausreichend hohen Zementgehalt von 375 kg/m^3 (linker Bildteil).

Die Feinbetonprismen, die aus dichtem Kalkstein als Zuschlag hergestellt worden waren, wurden deutlich stärker angegriffen als Prismen mit Quarzzuschlag. Das ist an den in Bild 4 dargestellten Prismen deutlich zu erkennen. Bei den Prismen mit Quarz als Zuschlag (linker Bildteil) war nur der Zementstein teilweise gelöst worden, nicht jedoch der Zuschlag. Bei den Prismen mit Kalkstein als Zuschlag löste sich demgegenüber der Kalkstein wesentlich stärker als der Zementstein (rechter Bildteil). Das führte, besonders von den Ecken und Kanten ausgehend, zu einem verstärkten Abtrag und damit zu einer entsprechend größeren Querschnittsverminderung.

3.2 Quantitative Auswertung

3.2.1 Berechnungsmodelle

Zur Übertragung der Untersuchungsergebnisse an $4 \times 4 \times 16$ -cm-Feinbetonprismen auf Beton in der Praxis wählten F. W. Locher und S. Sprung [1] ein Modell – im folgenden Prismenmodell genannt –, mit dem auch die einzelnen Punkte in Bild 5 berechnet wurden. Dabei wurde mit der jeweiligen Rohdichte aus dem Gewichtsverlust ein entsprechender, auf die ursprüngliche Oberfläche bezogener Abtrag in mm berechnet. Mit den entsprechend verringerten Abmessungen ergab sich ein neues, kleineres Prisma mit entsprechend kleinerer Oberfläche, auf die der neuerliche Gewichtsverlust beim nächsten Prüftermin bezogen wurde. Nach diesem Modell wird der berechnete Abtrag einheitlich auf alle vor dem betreffenden Prüftermin gegebenen Flächen bezogen. Dadurch wird auch dem vermehrten Abtrag an Ecken und Kanten der Prüfkörper Rechnung getragen. Die Bilder 2 bis 4 in [1] zeigen bereits eine entsprechende Abrundung. Dabei war nach 11jähriger Lagerung bei allen Prüfkör-

pern noch die ursprüngliche Form des Prismas erkennbar. Das ist auch noch bei einer Reihe von Prismen in den Bildern 1 bis 4 (Abschnitt 3.1) nach einer Einwirkungsdauer der kalklösenden Kohlensäure von rund 20 Jahren erkennbar.

Bei einigen Prüfkörpern war der Abtrag aber bereits so weit fortgeschritten, daß eine zylindrische Form entstanden war. Das ist besonders deutlich an den kalksteinhaltigen Prüfkörpern im rechten Teil von Bild 4 erkennbar. Es ist demnach anzunehmen, daß alle

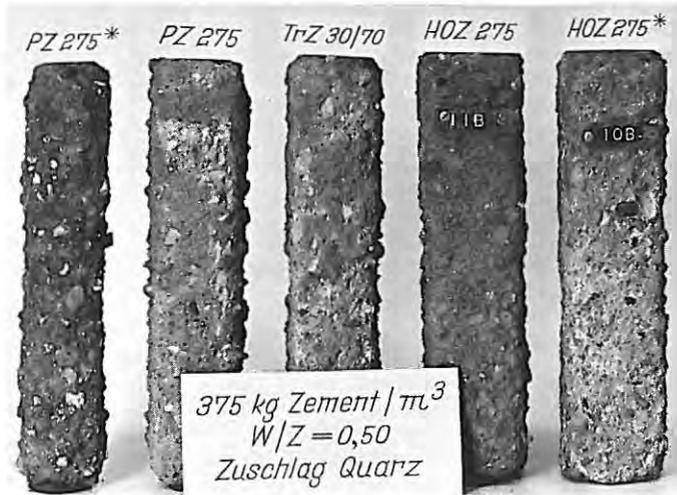


Bild 1 Feinbetonprismen nach 20 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure; Einfluß der Zementart
*) Zement mit hohem Sulfatwiderstand

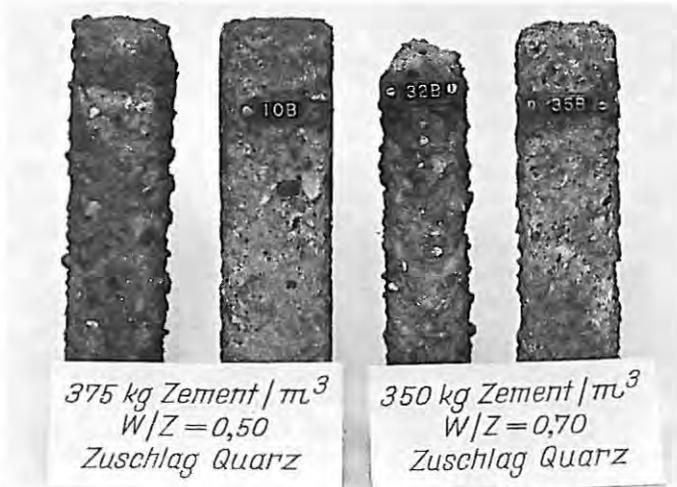


Bild 2 Feinbetonprismen nach 20 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure; Einfluß des Wasserzementwerts

Prismen im Laufe der Zeit in Zylinder umgewandelt werden. Von einem bestimmten, aber unbekanntem Zeitpunkt an, der auch für jeden Prüfkörper unterschiedlich sein dürfte, wäre demnach ein Zylindermodell besser zur Berechnung des fortschreitenden Abtrags geeignet. Dabei wären zwei unterschiedliche Zylindermodelle zu berücksichtigen. Bei dem ersten wäre der aus dem Gewichtsverlust berechnete Abtrag auf die Oberfläche eines Zylinders mit gleich großer Oberfläche wie beim Prisma und bei dem zweiten auf die

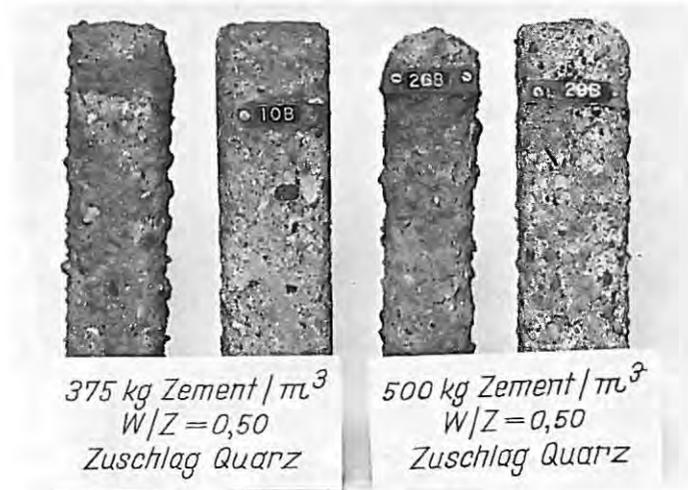


Bild 3 Feinbetonprismen nach 20 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure; Einfluß der Zementmenge

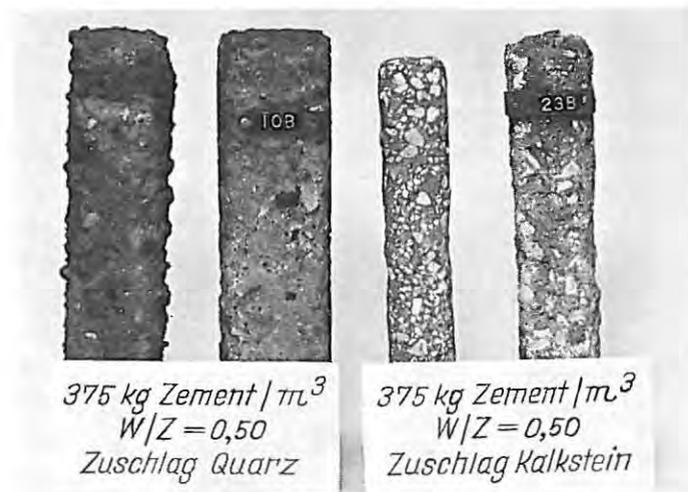


Bild 4 Feinbetonprismen nach 20 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure; Einfluß der Zuschlagart

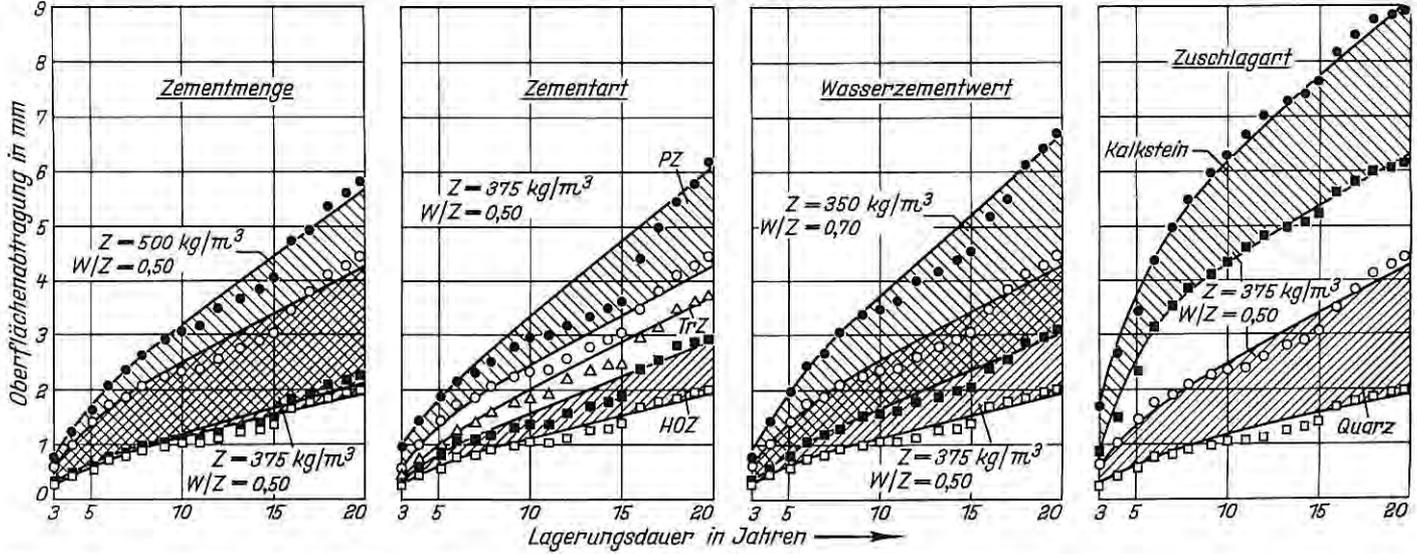


Bild 5 Dicke der abgetragenen Schicht nach 20 Jahren; Einwirkung von Wasser mit kalklösender Kohlensäure

Oberfläche eines Zylinders mit gleichem Volumen wie das Prisma zu beziehen. Auf eine graphische Darstellung der Auswertung nach den Zylindermodellen wurde verzichtet, da sich herausstellte, daß der nach dem Zylindermodell mit gleicher Oberfläche berechnete Abtrag stets um etwa 0,1 bis 0,6 mm kleiner war und der nach dem Zylindermodell mit gleichem Volumen berechnete Abtrag stets um etwa 0,2 bis 1,0 mm größer war als der nach dem Prismenmodell berechnete Abtrag. Durch die zwei unterschiedlichen Zylindermodelle ergibt sich ein Bereich, von dem erwartet werden kann, daß er den wahren, aber unbekanntem Abtrag einschließt. Da die Ergebnisse der Berechnung nach dem Prismenmodell praktisch in der Mitte zwischen den Rechnungen nach den beiden Zylindermodellen liegen, kann davon ausgegangen werden, daß die Rechnung nach dem Prismenmodell die beste Annäherung darstellt. Der an den Prismen ermittelte Gewichtsverlust wurde daher nach dem Prismenmodell auf den Oberflächenabtrag umgerechnet.

3.2.2 *Quantitative Prüfung*

Für eine quantitative Beurteilung des lösenden Angriffs der kalklösenden Kohlensäure wurde der Gewichtsverlust der Prismen nach jeweils 3 Monaten Lagerungsdauer ermittelt und über die Rohdichte der Prismen in die Dicke der abgetragenen Schicht in mm umgerechnet. Dabei wurde berücksichtigt, daß sich die Oberfläche der Prismen ständig verringert (Abschn. 3.2.1). Die Ergebnisse sind in Bild 5 dargestellt; sie zeigen von links nach rechts den Einfluß des Zementgehalts, der Zementart, des Wasserzementwerts und der Art des Zuschlags auf die Abtragung für eine Prüfdauer von 20 Jahren. Die unterschiedlich schraffierten Flächen stellen jeweils den Bereich dar, in den die entsprechenden Betone fielen.

Aus dem Verlauf der Kurven geht allgemein hervor, daß der aus dem Gewichtsverlust errechnete Abtrag mit der Lagerungsdauer zunimmt. Die Abtragungsgeschwindigkeit geht aber mit der Zeit zurück. Das läßt darauf schließen, daß die Diffusion der kalklösenden Kohlensäure erschwert wird und infolgedessen die Lösungsgeschwindigkeit abnimmt. Neben Calciumhydroxid und Calciumcarbonat werden auch die Si-, Al- und Fe-haltigen Hydratationsprodukte des Zements gelöst. Während bei der Lösung des Hydroxids und des Carbonats kein Rückstand bleibt, lagern sich nach der Zersetzung der anderen Hydrate und nach dem Abtransport der leicht löslichen Bestandteile die in kalklösender Kohlensäure unlöslichen Reste überwiegend als Gemisch aus Kieselgel und Aluminium- und Eisenhydroxid auf der Oberfläche ab. Sie bilden dort einen rostfarbenen Überzug, dessen Zusammensetzung und Dichtigkeit E. Koelliker näher untersuchte [3]. Der Überzug brems den Angriff der kalklösenden Kohlensäure. Da diese Schicht die Oberfläche des Betons nicht diffusionsdicht abdeckt, sondern porös und damit für die kalklösende Kohlensäure aus dem Wasserreservoir durchlässig bleibt, kann der Säureangriff nicht vollständig unterdrückt werden.

Der verlangsamt fortschreitende Angriff der kalklösenden Kohlensäure bewirkt auf Dauer an der Oberfläche des Betons auch eine zunehmende Lockerung des Verbunds zwischen Zementstein und Zuschlag. Nach längerer Einwirkdauer lösen sich die Zuschlagkörner

aus dem Verbund, fallen ab und ergeben beim folgenden Prüftermin einen erhöhten Gewichtsverlust, der als scheinbar beschleunigter Oberflächenabtrag bei den in Bild 5 für quarzhaltigen Zuschlag dargestellten Versuchsergebnissen erscheint. Anschließend bestimmt wieder die sich mit der Zeit verlangsamende Auflösung der Hydratphasen des Zementsteins die Abtragungsgeschwindigkeit. Eine kritische Überprüfung früherer Ergebnisse [1] zeigte in der Tendenz ähnliche Schwankungen der Abtragungsgeschwindigkeit.

Der in Bild 5 dargestellte Kurvenverlauf gibt unabhängig von den Schwankungen der Einzelmeßwerte Aufschluß darüber, in welchem Maße sich die Zusammensetzung auf die Widerstandsfähigkeit des Feinbetons gegen den lösenden Angriff der kalklösenden Kohlensäure auswirkt. Aus dem Diagramm links, in dem der Einfluß des Zementgehalts dargestellt ist, geht hervor, daß sich bei Erhöhung des Zementgehalts im Feinbeton von 375 kg/m^3 auf 500 kg/m^3 der Abtrag von maximal 4,4 mm auf maximal 5,8 mm nach 20 Jahren erhöhte. Das ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß bei gleichbleibendem Wasserzementwert der Anteil des durch kalklösende Kohlensäure angreifbaren Zementsteins gleicher Dichtigkeit auf Kosten des Anteils von säureunlöslichem Quarzzuschlag erhöht worden war.

Im 2. Diagramm des Bildes 5 (von links) ist der Einfluß der Zementart dargestellt. Bei gleichbleibendem Zementgehalt von 375 kg/m^3 und einheitlichem Wasserzementwert von 0,50 war der Abtrag bei den Feinbetonen mit Hochofenzement mit rund 2 mm bis maximal 2,9 mm nach 20 Jahren geringer als bei den Feinbetonen mit Portlandzement von 4,4 mm bis rund 6,2 mm. Mit einem Abtrag von 3,7 mm nahm der Traßzement eine mittlere Stellung zwischen den Hochofen- und Portlandzementen ein. Dieses Verhalten ist offenbar auf die erhöhte Dichtigkeit des aus Hochofenzement bei ausreichender Nachbehandlung entstehenden Zementsteins zurückzuführen. Darauf wurde in anderem Zusammenhang bereits früher hingewiesen [4]. In Gegenwart von Traß entsteht ebenfalls ein dichter Zementstein, der jedoch nicht die Dichtigkeit des Zementsteins aus Hochofenzement erreicht. Für den erhöhten Diffusionswiderstand von Zementstein aus Hochofenzement gegenüber kalklösender Kohlensäure könnte außerdem der verminderte Gehalt an Calciumhydroxid eine wesentliche Rolle spielen.

Der Einfluß des Wasserzementwerts auf den chemischen Widerstand des Feinbetons geht aus dem 3. Diagramm des Bildes 5 hervor. Es zeigt, daß der Abtrag generell bei dichterem Zementstein mit einem Wasserzementwert von 0,50 geringer war als bei dem Zementstein mit dem höheren Wasserzementwert von 0,70. Bei dichtem Feinbeton aus Hochofen- bzw. Portlandzement ($w/z = 0,50$) wurde im Verlauf von rund 20 Jahren eine Schicht von rund 2 mm bis 4,4 mm und bei weniger dichtem Feinbeton eine Schicht von rund 3,1 mm bis 6,7 mm abgetragen.

Ein deutlich höherer Abtrag ergab sich, wenn anstelle des säurebeständigen Quarzes säurelöslicher Kalkstein als Zuschlag verwendet wurde (Diagramm rechts). Bei sonst gleicher Zusammensetzung wurde beim Feinbeton mit Kalkstein als Zuschlag eine Schicht von 6,1 mm bis 8,9 mm gegenüber einer Schicht von 2 mm bis 4,4 mm beim Feinbeton mit Quarzzuschlag abgetragen. Die größere Abtra-

gung der Feinbetone mit Kalkstein als Zuschlag ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß sich der Kalkstein schneller auflöst als der Zementstein. Das geht aus Bild 4 hervor, in dem je zwei Feinbetonprismen mit Quarz und mit Kalkstein als Zuschlag dargestellt sind. Man erkennt, daß der grobe Kalkstein wesentlich stärker gelöst wurde als der Feinmörtel, so daß die Betonoberfläche deutliche Vertiefungen aufweist. Im Gegensatz dazu ragt der grobe Quarzzuschlag als säureunlöslicher Bestandteil des Betongefüges aus dem Feinmörtel heraus.

Die höhere Auflösungsgeschwindigkeit des Kalksteinzuschlags gegenüber dem Feinmörtel beruht darauf, daß Calciumhydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) als leicht wasserlösliches Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von kalklösender Kohlensäure entsteht, das bei den hier gewählten Versuchsbedingungen mit dem Wasser abtransportiert wird. Die Kalksteinoberfläche ist auf diese Weise ständig dem ungehemmten Angriff ausgesetzt. Demgegenüber bildet sich auf dem Feinmörtel eine Schutzschicht aus Lösungsrückständen, die den Kohlensäureangriff hemmt.

Wie Bild 4 zeigt, war bei sonst gleicher Zusammensetzung die Oberflächenabtragung bei den kalksteinhaltigen Feinbetonen insgesamt deutlich höher als bei den Feinbetonen, die ausschließlich Quarzzuschlag enthielten. Das ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der Kalkstein als Zuschlag den Anteil der säurelöslichen Bestandteile im Betongefüge erhöht. Auf diese Weise wird der kalklösenden Kohlensäure eine insgesamt größere Angriffsfläche geboten als bei einem Beton, in dem die säurelöslichen Bestandteile des Zementsteins durch unlöslichen Zuschlag verdünnt sind. Außerdem dürfte von Bedeutung sein, daß säureunlöslicher Zuschlag den unter den Zuschlagkörnern liegenden Zementstein zeitlich begrenzt, aber insgesamt länger vor einem direkten Zutritt der kalklösenden Kohlensäure abschirmen kann als säurelöslicher Zuschlag. Ein Vergleich der Bilder 1 bis 3 zeigt dementsprechend, daß Quarzkörner so lange erhaben auf der angegriffenen Oberfläche erhalten bleiben, bis der Zementstein auf der Rückseite durch Hinterspülen herausgelöst ist und das Zuschlagkorn abfällt. Hierdurch ergibt sich eine insgesamt geringere Abtragungsgeschwindigkeit als bei einem Beton mit säurelöslichem Kalkstein. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangte auch E. Koelliker [3].

4. Diskussion

Bei der Beurteilung der betonangreifenden Wirkung von Wasser nach DIN 4030 wird vorausgesetzt, daß das Wasser in großer Menge ansteht, sein Gehalt an angreifenden Bestandteilen sich daher laufend erneuern kann und infolgedessen seine betonangreifende Wirkung durch Reaktion mit dem Beton nicht oder nur unwesentlich gemindert wird. Die hier beschriebene Untersuchung des Angriffs der kalklösenden Kohlensäure wurde in der Weise durchgeführt, daß diese Voraussetzungen zutreffen. Versuchstechnisch mußte zwar hingenommen werden, daß sich die Zusammensetzung der angreifenden Lösung durch die Reaktion mit dem Beton veränderte. Durch Lagerung aller Prüfkörper in einem Behälter, eine regelmäßige Umlagerung der Prüfkörper sowie durch ständige Zufuhr von

Kohlensäure und den in regelmäßigen Zeitabständen vorgenommenen Wechsel des Wassers war aber andererseits gewährleistet, daß alle Prüfkörper im Mittel stets von Wasser mit einem etwa gleichbleibenden Gehalt an kalklösender Kohlensäure von 100 bis 120 mg/l angegriffen wurden. Unter diesen Versuchsbedingungen, die demnach den bei der Beurteilung des Angriffsgrades nach DIN 4030 zugrunde liegenden Voraussetzungen entsprechen, setzt Kalkstein als Zuschlag die Widerstandsfähigkeit des Betons gegen den Angriff kalklösender Kohlensäure herab.

Im Gegensatz dazu haben Untersuchungen von J. H. P. van Aardt [2] ergeben, daß Kalkstein als Zuschlag den Säureangriff auf Beton abschwächt. Als angreifendes Medium wurde jedoch nicht kalklösende Kohlensäure, sondern 1- bzw. 5%ige Schwefelsäurelösungen (10 bzw. 50 g H_2SO_4/l) verwendet. Außerdem wurde eine andere Art der Lagerung gewählt, und zwar lagerte jeweils ein Mörtelprisma für sich in 850 ml der 1- bzw. 5%igen Schwefelsäurelösung, die nur wöchentlich 1 mal erneuert wurde. Es ist anzunehmen, daß sich bei dieser Art der Lagerung der Angriffsgrad der Säurelösungen durch Reaktion mit den Betonen auf unterschiedliche Weise verändert. Der Kalksteinzuschlag neutralisierte die angreifende Säure sehr schnell, so daß die Prüfkörper danach bis zum nächsten Lösungswechsel in einer neutralen Sulfatlösung lagerten, die zwar noch einen Sulfatangriff, aber keinen Säureangriff mehr hervorrufen konnte; infolgedessen wurde der Zementstein praktisch nicht gelöst. Bei den Prüfkörpern mit Quarzzuschlag stand demgegenüber die in dem Lagerungsbehälter enthaltene Säure ausschließlich für das Auflösen des Zementsteins zur Verfügung. Bei dieser Art der Lagerung traten demnach Unterschiede in der Neutralisationskapazität des Betons deutlich hervor, d. h., daß sich die Abschwächung des Säureangriffs durch Reaktion eines verhältnismäßig geringen Volumens der angreifenden Lösung mit dem Beton in starkem Maß auf das Verhalten des Betons auswirkte.

Außerdem unterscheidet sich der Angriff der Schwefelsäure vom Angriff der kalklösenden Kohlensäure oder anderer Säuren durch die Art der Reaktion. Schwefelsäure reagiert mit Kalkstein oder anderen löslichen Calciumverbindungen unter Bildung von Gips. Gips weist als Reaktionsprodukt im Gegensatz zu Calciumhydrogencarbonat aus der Kohlensäurereaktion eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit in Wasser auf, so daß ein weiterer Säureangriff auf den Kalkstein durch Ausbildung einer Schutzschicht gehemmt wird. In den zementsteinhaltigen Bereichen bildet sich zwar ebenfalls Calciumsulfat; Eisen und Aluminium aus den Hydratationsprodukten des Zements reagieren aber mit der Schwefelsäure unter Bildung leichtlöslicher Sulfate und tragen daher nicht mehr wie beim Angriff der kalklösenden Kohlensäure zur Bildung einer Schutzschicht bei.

Die unterschiedlichen Ergebnisse und Schlußfolgerungen sind demnach im wesentlichen auf nicht vergleichbare Versuchsbedingungen zurückzuführen. Versuchsbedingungen, die für die Untersuchung des Angriffs kalklösender Kohlensäure gewählt wurden, entsprechen weitgehend den Voraussetzungen, die der DIN 4030 zugrunde liegen. Unter diesen Voraussetzungen hat Beton mit Kalkstein als Zuschlag unter sonst gleichen Bedingungen eine geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Angriff von kalklösender Kohlensäure als Beton mit unlöslichem Zuschlag.

In der Praxis ist eine angriffshemmende Wirkung des Kalksteinzuschlags nur denkbar, wenn der chemische Angriff in seinem Ablauf der von J. H. P. van Aardt gewählten Versuchsdurchführung entspricht. Das könnte insbesondere dann zutreffen, wenn die angreifende Säure trotz hoher Konzentration nur in geringer Menge vorliegt oder sich nur langsam erneuern kann. Infolge der neutralisierenden Wirkung des Kalksteins würde das Ausmaß des Angriffs dann wesentlich herabgesetzt werden. Solche Bedingungen könnten möglicherweise bei der Bildung von Schwefelwasserstoff und einem Angriff der daraus entstehenden Schwefelsäure in schwach gefüllten, langsam fließenden und schlecht belüfteten Abwasser-sammlern vorherrschen. Das Verhältnis aus einwirkender Säuremenge und der für die Neutralisierung zur Verfügung stehenden Betonmasse würde unter solchen, an sich unerwünschten Bedingungen durch Einsatz von Kalksteinzuschlag vermindert.

5. Langzeitverhalten

Die Schlußfolgerungen aus den hier beschriebenen Untersuchungen des Angriffs von kalklösender Kohlensäure auf Betone gelten für eine Versuchsdauer von 20 Jahren. Die Lagerungsversuche werden noch fortgesetzt. Um schon jetzt das künftige Verhalten abschätzen zu können, wurde der zeitliche Verlauf der Oberflächenabtragung durch eine mathematische Funktion beschrieben. Aus dem Kurvenverlauf der in Bild 5 zusammengestellten Diagramme geht hervor, daß der Abtrag während einer Lagerungsdauer zwischen 8 und 20 Jahren annähernd linear mit der Zeit ansteigt. Die statistische Berechnung ergab für die entsprechenden Regressionsgeraden Bestimmtheitsmaße [5] zwischen 90 und 98 %.

Mit der Regressionsgeraden ist es in einfacher Weise möglich, aus den bisherigen Ergebnissen den zukünftig zu erwartenden Abtrag zu berechnen. Die Rechenergebnisse für ein Alter von 30 Jahren sind in Tafel 1 aufgeführt. Dabei wurde eine Zusammenstellung gewählt, die den Diagrammen in Bild 5 entspricht.

Aus den in Tafel 1 aufgeführten Rechenergebnissen geht hervor, daß nach 30jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure mit einer Konzentration von etwa 100 bis 120 mg CO₂/l mit einem Abtrag von im Mittel 6,4 mm zu rechnen ist, wenn zur Herstellung des Betons ein normaler Portlandzement verwendet wurde, und von im Mittel 3 mm, wenn zur Herstellung des Betons ein Hochofenzement mit einem Hüttensandgehalt von über 70 Gew.-% verwendet wurde. Voraussetzung für diesen niedrigen Abtrag ist ein dichter Beton, kenntlich an einem ausreichend hohen Zementgehalt ($z = 375 \text{ kg/m}^3$), einem ausreichend niedrigen Wasserzementwert ($w/z = 0,50$) und einem säureunlöslichen Zuschlag.

Diese Vorhersage basiert auf einer Extrapolation der Ausgleichsgeraden durch die Ergebnisse an Prismen aus normalem Portlandzement (offene Kreise in den Diagrammen des Bildes 5) und aus Hochofenzement mit hohem Hüttensandgehalt (offene Vierecke).

Wird der Zementgehalt auf 500 kg/m³ erhöht, so ist mit einem höheren Abtrag zu rechnen (Zeilen 1 und 2 in Tafel 1). Wird der Wasserzementwert von 0,50 auf 0,70 erhöht und der Zementgehalt entspre-

Tafel 1 Abtrag von Feinbeton nach 30 Jahren; berechnet aus Meßergebnissen nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure; Angaben in mm

Zeile	Berechnungsmodell	Zylinder mit gleicher Oberfläche	Prisma	Zylinder mit gleichem Volumen	
Einfluß der Zementmenge: $w/z = 0,50$; Zuschlag Quarz					
1	500 kg/m ³	obere Kurve	8,1	8,5	9,4
2		untere Kurve	3,5	3,5	3,9
3	375 kg/m ³	obere Kurve	6,3	6,4	7,2
4		untere Kurve	2,9	3,0	3,3
Einfluß der Zementart: $z = 375 \text{ kg/m}^3$; $w/z = 0,50$; Zuschlag Quarz					
5	PZ	obere Kurve	8,5	8,9	9,8
6		untere Kurve	6,3	6,4	7,2
7	Traßzement	30/70	5,4	5,5	6,1
8	HOZ	obere Kurve	4,5	4,5	5,1
9		untere Kurve	2,9	3,0	3,3
Einfluß des Wasserzementwerts: $z = 350 \text{ kg/m}^3$; Zuschlag Quarz					
10	$w/z = 0,70$	obere Kurve	9,1	9,6	10,5
11		untere Kurve	3,9	4,5	4,9
12	$w/z = 0,50$	obere Kurve	6,3	6,4	7,2
13		untere Kurve	2,9	3,0	3,3
Einfluß der Zuschlagart: $z = 375 \text{ kg/m}^3$; $w/z = 0,50$					
14	Kalkstein	obere Kurve	11,2	12,1	13,6
15		untere Kurve	7,9	8,3	9,1
16	Quarz	obere Kurve	6,3	6,4	7,2
17		untere Kurve	2,9	3,0	3,3

chend vermindert, so ist zu erwarten, daß sich der Abtrag deutlich erhöht, und zwar von etwa 3,0 auf 4,5 mm (Zeilen 11 und 13) bzw. von etwa 6,4 auf 9,6 mm (Zeilen 10 und 12).

Wenn für die Herstellung von dichtem Beton als Zuschlag säurelöslicher Kalkstein statt säureunlöslichem Quarz verwendet wird, so erhöht sich der berechnete Abtrag nach 30 Jahren von 3,0 auf 8,3 mm bzw. von 6,4 auf 12,1 mm.

Über das Ergebnis ähnlicher Lagerungsversuche, bei denen nur der Einfluß der Zementart näher untersucht wurde, berichtet Y. Efes und H. P. Lühr [6]. Entsprechende Untersuchungen an Betonbalken (10 x 10 x 50 cm) und -zylindern (35 cm Durchmesser, 50 cm Höhe)

ausschließlich mit Quarzzuschlag und einem Größtkorn von 30 mm führten H. Friede, P. Schubert und H. P. Lühr [7] durch. Die Prüfkörper lagerten in Wasser mit einem Gehalt an kalklösender Kohlensäure von im Mittel 92 mg CO₂/l. Nähere Angaben zum Zementgehalt wurden nicht gemacht. Aus dem Mischungsverhältnis von 1,00 : 5,64 : 0,49 (z : g : w) kann jedoch geschlossen werden, daß es sich um eine zementreiche Betonmischung mit niedrigem Wasserzementwert handelte. Die Untersuchungsergebnisse bis zu einer Lagerungsdauer von 5 Jahren wurden nochmals von H. Friede und P. Schubert [8] ausgewertet. In die Auswertung wurden auch die Ergebnisse früherer Untersuchungen [1] einbezogen. Als Schlußfolgerung ergab sich, daß der Abtrag durch kalklösende Kohlensäure dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz gehorcht und etwa vom 5. Einwirkungsjahr an näherungsweise linear verläuft. Eine Extrapolation des Abtrags auf eine Einwirkungsdauer von 30 Jahren ergab einen Höchstwert von 11 mm, der in ähnlicher Größenordnung liegt wie die Meßwerte für zementreiche Feinbetone in Tafel 1.

6. Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen haben ergeben, daß dichter Beton mit einem Wasserzementwert von 0,50 und mit Quarz als Zuschlag von Wasser mit einem Gehalt an kalklösender Kohlensäure von rd. 100 mg CO₂/l bei 20jähriger Einwirkung nur mäßig angegriffen wird. Die Abtragungen betragen rd. 2 bis 6 mm. Der Einfluß der Zementart war zwar erkennbar, er war aber insgesamt verhältnismäßig gering.

Die Widerstandsfähigkeit des Betons verminderte sich, wenn der Zementgehalt über die für die Herstellung eines dichten Betons erforderliche Menge erhöht oder der Wasserzementwert angehoben wurde. Beton mit säurelöslichem Kalkstein als Zuschlag wurde wesentlich stärker angegriffen als Beton mit säureunlöslichem Quarz.

Der Abtrag nahm nach einem zunächst rascheren Anstieg später etwa linear mit der Zeit zu. Das heißt, daß von einem bestimmten Zeitpunkt an im Mittel mit einem konstanten Abtrag je Jahr zu rechnen ist. Als wesentliche Schlußfolgerung ergibt sich daraus, daß dichter Beton mit Quarzzuschlag dem Angriff von kalklösender Kohlensäure in einer Konzentration bis etwa 100 mg CO₂/l auch auf Dauer zu widerstehen vermag. Voraussetzung für die Herstellung eines solchen Betons ist, daß der Beton sachgerecht zusammengesetzt, hergestellt und eingebaut wird, sich dabei nicht entmischt, vollständig verdichtet und wenigstens 7 bis 14 Tage nachbehandelt wird. Er muß so dicht sein, daß eine größte Wassereindringtiefe von 3 cm bei der Wasserundurchlässigkeitsprüfung nach DIN 1048 nicht überschritten wird. Beim Betonieren in Wasser oder im durchfeuchteten Boden ist eine ausreichende Nachbehandlung in jedem Fall gewährleistet [9]. Da sich außerdem gezeigt hat, daß die Lagerung des jungen Betons auch in stark angreifendem Wasser den chemischen Widerstand nicht beeinträchtigt [10], braucht eine Wasserhaltung, die aus anderen Gründen erforderlich sein kann, nicht über das Ende des Betonierens ausgedehnt zu werden.

Für die Herstellung eines Betons, der diesen Anforderungen genügt, sollte ausschließlich Quarzsand und -kies als Zuschlag ver-

wendet werden. Außerdem ist eine Zusammensetzung des Zuschlags im günstigen Bereich nach den Bildern 1 bis 4 der DIN 1045 zu wählen, ein möglichst niedriger Wasserzementwert von höchstens 0,50 einzuhalten und ein ausreichend hoher Zementgehalt von etwa 320 kg Zement je m³ Beton vorzusehen [1]. Der Zementgehalt sollte aber etwa 350 kg Zement je m³ Beton [7] nicht wesentlich übersteigen.

Ist der Gehalt des Wassers an kalklösender Kohlensäure höher als 100 mg CO₂/l, so ist der Beton vor dem unmittelbaren Zutritt zu schützen. In Fällen, in denen das nicht möglich ist, wie z. B. bei Pfahlgründungen, kann dem sehr starken chemischen Angriff auch dadurch begegnet werden, daß die Betondeckung der Bewehrung weiter erhöht wird. Der zusätzliche Beton ist dann als Schutzschicht anzusehen; er darf bei statischen Berechnungen nicht berücksichtigt werden. Für die Abschätzung der erforderlichen Dicke dieser Schicht können in Abhängigkeit von der vorgesehenen Lebensdauer des Bauwerks die ermittelten Abtragungen herangezogen werden.

Für die Beurteilung eines Wassers auf seine betonangreifende Wirkung nach DIN 4030 kann demnach der Grenzwert zwischen dem „starken“ und dem „sehr starken“ Angriff von derzeit 60 mg CO₂/l ohne Gefahr für die Dauerhaftigkeit erhöht werden.

In der DIN 4030 – Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase – wird im ersten Abschnitt ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sie namentlich für angreifende Grundwässer, Sickerwässer aus Halden und Aufschüttungen, Abwässer und Meerwasser gilt, nicht jedoch für konzentrierte Lösungen. Im zweiten und dritten Abschnitt dieser Norm werden zwar auch solche betonangreifenden Stoffe und ihre Wirkung beschrieben, wie sie bei industriellen Abwässern vorkommen können, jedoch wird in Abschnitt 4.1.3 ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die für die Beurteilung des Angriffsgrads von Wasser in Tabelle 2 genannten Grenzwerte für Wasser mit vorwiegend natürlicher Zusammensetzung gelten. Zur Beurteilung des Säureangriffs auf Beton von Wässern oder Lösungen, die in ihrer Zusammensetzung davon wesentlich abweichen, und zur Festlegung dagegen ausreichender Maßnahmen bedarf es daher einer wesentlich differenzierteren Betrachtung. Dabei müssen insbesondere die nachfolgenden Gesichtspunkte beachtet werden.

- **Konzentration:** Neben dem pH-Wert ist die Konzentration der Säure von Bedeutung, die ständig auf den Beton einwirkt. Bei gleichem pH-Wert kann der Angriff durch eine hohe und ständig erneuerte Konzentration verstärkt werden.
- **Säurereaktion:** Säuren, wie z. B. kalklösende Kohlensäure oder Salpetersäure, wirken ausschließlich lösend auf den Beton. Bei anderen Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, tritt – verursacht durch das Reaktionsprodukt – zusätzlich ein Sulfatangriff auf.
- **Reaktionsprodukt:** Die durch die Reaktion mit Säuren entstehenden Reaktionsprodukte weisen eine unterschiedliche Löslichkeit in Wasser auf. Bei der Bildung leicht wasserlöslicher Reaktionsprodukte ist der Angriff bei konstant bleibender Säurekonzentration in der Regel sehr groß. Ursache hierfür ist die fehlende Schutzschicht auf der angegriffenen Oberfläche. In Wasser schwer

lösliche Reaktionsprodukte des Säureangriffs hemmen den weiteren Angriff durch die Bildung von Schutzschichten auf der Betonoberfläche.

● Umgebungsbedingungen: Neben Druck und Temperatur, die häufig die Angriffsleistung von Säuren steigern können, sind die Austauschgeschwindigkeit und das Volumen der säurehaltigen Lösung im Verhältnis zum Volumen oder der Oberfläche des Betonkörpers von Bedeutung (Neutralisationskapazität). Die Austauschgeschwindigkeit wird durch die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers beeinflusst. Bei stehendem oder sehr langsam strömendem Wasser, wie z. B. in Böden mit einem Durchlässigkeitsbeiwert k von 10^{-7} oder weniger, ist mit einer Minderung des Angriffs zu rechnen.

Die Beurteilungskriterien für den Säureangriff sollten nicht nur auf den Zementstein, sondern auch auf den Zuschlag angewendet werden, wenn dieser säurelöslich ist oder säurelösliche Bestandteile enthält. Das gilt in besonderem Maß für Kalkstein.

7. Zusammenfassung

Untersuchungen an Feinbetonprismen (4 x 4 x 16 cm) unterschiedlicher Zusammensetzung, die in Wasser mit einem Gehalt an kalklösender Kohlensäure von mehr als 100 mg CO₂/l lagerten, führten zu den nachfolgenden Ergebnissen und Folgerungen.

7.1 Die 20jährige Einwirkung von kalklösender Kohlensäure bewirkte bei den Prüfkörpern einen Abtrag an der Oberfläche, im fortgeschrittenen Stadium auch Abrundungen an Ecken und Kanten.

7.2 Der Abtrag wurde aus dem Gewichtsverlust berechnet. Er nahm anfangs stärker, später nur noch langsam zu. Vom 8. Jahr an ist der jährliche Abtrag etwa konstant.

7.3 Für den Widerstand gegen den „starken Angriff“ durch kalklösende Kohlensäure ist in erster Linie die Dichtigkeit des Betons maßgebend. Bei einem Wasserzementwert von 0,50, einem Zementgehalt von 375 kg/m³ und einem besonders gut abgestuften Zuschlag aus Quarz wurde nach 20 Jahren ein Abtrag von höchstens rd. 6 mm festgestellt.

7.4 Bei den Prüfkörpern mit Kalkstein als Zuschlag war der Abtrag deutlich größer, da der Kalkstein schneller aufgelöst wurde als der Zementstein.

7.5 Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an Feinbeton mit einem Zuschlag 0/7 mm, einem Wasserzementwert von 0,50 und einem Zementgehalt von 375 kg/m³, der sich als ausreichend widerstandsfähig gegen Wasser mit im Mittel mehr als 100 mg CO₂/l erwiesen hat, können auf Beton üblicher Zusammensetzung übertragen werden. Beton mit Quarzzuschlag entsprechend der Sieblinie B₃₂, einem Zementgehalt von etwa 320 kg/m³ und einem Wasserzementwert von 0,50 ist bei einer Konsistenz an der oberen Grenze von K 1 praktisch vollständig verdichtbar. Von ihm kann mindestens der gleiche Widerstand gegen den Angriff der kalklösenden Kohlensäure erwartet werden.

7.6 Aufgrund der Untersuchungsergebnisse kann empfohlen werden, den in der DIN 4030 festgelegten oberen Grenzwert des „star-

ken Angriffs“ der kalklösenden Kohlensäure von derzeit 60 mg CO_2/l auf 100 mg CO_2/l zu erhöhen.

7.7 Die in DIN 4030 festgelegten Grenzwerte gelten für Wasser mit vorwiegend natürlicher Zusammensetzung. Andere Verhältnisse, z. B. hochkonzentrierte Säuren, erfordern weitergehende Untersuchungen und Überlegungen, bei denen neben dem pH-Wert auch die Säurekonzentration, die Art der Reaktion und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie die Umgebungsbedingungen einzubeziehen sind. Dabei ist häufig ausschlaggebend, ob sich auf dem Zementstein oder dem Zuschlag eine den Angriff mindernde Schutzschicht bilden kann.

SCHRIFTTUM

- [1] Locher, F. W., und S. Sprung: Die Beständigkeit von Beton gegenüber kalklösender Kohlensäure. *beton* 25 (1975) H. 7, S. 241/245; ebenso *Beton-technische Berichte* 1975, Beton-Verlag, Düsseldorf 1976, S. 91/104.
- [2] van Aardt, J. H. P.: Säureangriff auf Beton bei kalkhaltigen Zuschlagstoffen. *Zement-Kalk-Gips* 14 (1961) H. 10, S. 440/447.
- [3] Koelliker, E.: Über die Wirkung von Wasser und wäßriger Kohlensäure auf Beton. Intern. Koll. Techn. Akad. Esslingen 6.–8.9.1983: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Berichtsband S. 195/200.
- [4] Locher, F. W.: Zur Frage des Sulfatwiderstands von Hüttzementen. *Zement-Kalk-Gips* 19 (1966) H. 9, S. 395/401.
- [5] Sachs, S.: *Angewandte Statistik*. 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978.
- [6] Efes, Y., und H. P. Lühr: Beurteilung des Kohlensäure-Angriffs auf Mörtel aus Zementen mit verschiedenem Klinker-Hüttensand-Verhältnis. *TIZ-Fachber.* 104 (1980) H. 3, S. 153/167.
- [7] Friede, H., P. Schubert und H. P. Lühr: Angriff kalklösender Kohlensäure auf Beton. *beton* 29 (1979) H. 7, S. 250/253.
- [8] Friede, H., und P. Schubert: Zur Bestimmung der Dicke der korrodierten Schicht von Beton bei Angriff kalklösender Kohlensäure. *TIZ-Fachber.* 107 (1983) H. 1, S. 38/43.
- [9] 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.
- [10] Rechenberg, W.: Junger Beton in „stark“ angreifendem Wasser. *beton* 25 (1975) H. 4, S. 143/145; ebenso *Betontechnische Berichte* 1975, Beton-Verlag, Düsseldorf 1976, S. 57/65.