

Die Wirkung von Ammonium auf Beton

The action of ammonium on concrete

Effets de l'ammonium sur le béton

Wolfram Rechenberg und Heinz-Martin Sylla, Düsseldorf

Übersicht

Nach DIN 4030 gilt Wasser mit einem Gehalt an Ammonium von mehr als $60 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ als „sehr stark betonangreifend“. Gemäß DIN 1045 ist Beton vor dem unmittelbaren Zutritt eines solchen Wassers zu schützen. Die Grenzwerte zur Beurteilung der angreifenden Wirkung wurden aufgrund von älteren Erkenntnissen festgelegt, die möglicherweise unangemessen weit auf der sicheren Seite liegen. Daher wurden Versuche durchgeführt, bei denen Betonprismen unterschiedlicher Zusammensetzung in Wasser mit $100 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ gelagert wurden. Geprüft wurde der Einfluß des Zementgehalts, der Zementart, des Wasserzementwerts und der Art des Zuschlags auf den chemischen Widerstand des Betons.

Nach einer Einwirkungsdauer von 9 Jahren zeigten dichte zementreiche Betone nur einen Abtrag von höchstens $0,3 \text{ mm}$. Der Einfluß des Wasserzementwerts und der Zementart war dementsprechend sehr gering. Betone mit Kalkstein als Zuschlag verhielten sich graduell etwas günstiger als solche mit quarzitischem Zuschlag. Aus diesen Versuchsergebnissen ist zu folgern, daß ein Wasser mit einem Ammoniumgehalt bis zu $100 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ lediglich als „schwach betonangreifend“ zu beurteilen ist.

Abstract

According to DIN 4030 water with an ammonium content of more than $60 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ counts as "very strongly corrosive to concrete". According to DIN 1045 concrete should be protected against direct access of such water. The limiting values for assessing the corrosive action were established on the basis of some fairly old findings, which may possibly lie unreasonably far on the safe side. Trials were therefore carried out in which concrete prisms with different compositions were stored in water containing $100 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$. The influence of the cement content, type of cement, water/cement ratio and type of aggregate on the chemical resistance of the concrete was tested.

After an exposure period of 9 years dense, cement-rich concretes showed a maximum erosion of 0.3 mm . The influence of the water/cement ratio and the cement type was consequently very low. Concretes with limestone aggregate behaved slightly more

favourably than those with quartzitic aggregate. From these test results it follows that water with an ammonium content of up to 100 mg NH_4^+/l should only be assessed as "weakly corrosive to concrete".

Abrégé

Selon la norme DIN 4030, l'eau présentant une teneur en ammonium de plus de 60 mg de NH_4^+/l est considérée comme „attaquant très gravement le béton“. Selon la norme DIN 1045, le béton doit être protégé contre la pénétration directe d'une telle eau. Les valeurs limites d'évaluation de l'effet agressif ont été déterminées sur la base de connaissances anciennes qui étaient peut-être inutilement trop orientées vers la sûreté. Ceci a fait que des essais de sollicitation au NH_4^+ au cours desquels des prismes de béton de compositions différentes ont été déposés dans une eau contenant 100 mg de NH_4^+/l . L'influence de la teneur en ciment, du type de ciment, du rapport eau/ciment et du type de l'agrégat sur la résistance chimique du béton a également été contrôlée au cours de cet essai.

Après une durée de sollicitation de 9 ans, les bétons compacts riches en ciment n'ont présenté qu'une érosion de 0,3 mm au maximum. De ce fait, l'influence du rapport eau/ciment et du type de ciment était extrêmement faible. Les bétons présentant de la chaux comme agrégat se sont comportés graduellement un peu mieux que les bétons avec agrégat quarzitique. L'on peut conclure du résultat de ces essais, qu'une eau présentant une teneur en ammonium allant jusqu'à 100 mg de NH_4^+/l ne doit être considérée que comme „attaquant faiblement le béton“.

1 Einleitung

Ammonium (NH_4^+) oder kalklösende Kohlensäure (CO_2) können Beton unter bestimmten Bedingungen chemisch mehr oder weniger stark angreifen. Dabei werden der Zementstein und gegebenenfalls auch einige der Zuschlagbestandteile von der Oberfläche des Betons her aufgelöst [1, 2]. Dieser Vorgang wird als lösender Angriff bezeichnet [3]. Das Ausmaß eines lösenden Angriffs auf Beton hängt von der Art des angreifenden Stoffs und seiner Konzentration im Wasser [3] sowie vom chemischen Widerstand des Betons ab [4]. Die Wirkung der kalklösenden Kohlensäure wurde bereits wiederholt untersucht [1, 2, 5-13]. Das trifft grundsätzlich auch für das Ammonium zu [14-21]. Die Untersuchungen erstreckten sich jedoch vorwiegend auf Lösungen mit Ammoniumkonzentrationen von wenigstens 1100 mg NH_4^+/l [21], wie sie beispielsweise in feuchten Düngemittellagern, in der Regel jedoch nicht in natürlichen Wässern vorkommen. Die Ergebnisse neuerer Untersuchungen [22], bei denen Mörtelprismen aus Portland- und Hochofenzement mit unterschiedlichen Wasserzementwerten von 0,50 und 0,70 in Lösungen aus Ammoniumchlorid, -nitrat und -sulfat mit Ammoniumkonzentrationen von jeweils 60 und 360 mg NH_4^+/l gelagert wurden, werden im Abschnitt 3.4 erörtert.

Bei der Beurteilung des chemischen Angriffs von Wasser auf Beton nach DIN 4030 [23, 24] wird vorausgesetzt, daß das Wasser in gro-

Bei Menge ansteht, der Gehalt an betonangreifenden Bestandteilen sich daher laufend erneuern kann und infolgedessen die betonangreifende Wirkung durch Reaktion mit dem Beton nicht gemindert wird. Außerdem gelten die Beurteilungsmaßstäbe nur für stehendes oder schwach fließendes Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit bis etwa 2 m/h [10, 13]. Untersuchungen des chemischen Angriffs durch kalklösende Kohlensäure haben gezeigt [1, 2], daß unter diesen Voraussetzungen die Grenzwerte der DIN 4030 in der Fassung von 1969 [23] zu weit auf der sicheren Seite lagen (Tafel 1). Dementsprechend wurden sie in der Neufassung der DIN 4030 (1991) heraufgesetzt [24].

Von einem sehr starken lösenden Angriff, der außer betontechnischen Maßnahmen zusätzlich einen Schutz der Oberfläche erfordert, ist daher erst dann auszugehen, wenn die Konzentration der kalklösenden Kohlensäure einen Wert von 100 mg/l überschreitet. Aus Tafel 1 geht darüber hinaus hervor, daß Ammonium in vergleichbarer Konzentration eine stärkere Wirkung auf Beton ausübt als kalklösende Kohlensäure. Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bestand demnach darin, zu klären, ob und wie weit auch die derzeit gültigen Grenzwerte für das Ammonium angehoben werden könnten. Mit den Untersuchungen sollte der Einfluß der Zementart und des Zementgehalts sowie der Dichtigkeit des Zementsteins auf den chemischen Widerstand des Betons geprüft werden. Weitere Versuchsreihen sollten Aufschluß darüber geben, ob sich der chemische Widerstand gegen Ammonium bei sonst gleicher Zusammensetzung des Betons durch Verwendung von Kalkstein anstelle von Quarz ändert.

2 Untersuchungen

Die Versuche wurden in Anlehnung an frühere Untersuchungen [1, 2] durchgeführt.

2.1 Zemente

Die Untersuchungen wurden mit zwei Portlandzementen 35 F, zwei Hochofenzementen 35 L und je einem Traß- und Flugaschezement

Tafel 1 Grenzwerte zur Beurteilung des Angriffsgrads nach DIN 4030, Ausgabe 1969 [23] bzw. Ausgabe 1991 [24]; Angaben in mg/l

Zeile	Bestandteil	Angriffsgrad		
		schwach angreifend	stark angreifend	sehr stark angreifend
1	Kalklösende Kohlensäure (CO ₂) DIN 4030, Ausg. 1969	15 - 30	> 30 - 60	> 60
2	Kalklösende Kohlensäure (CO ₂) DIN 4030, Ausg. 1991	15 - 40	> 40 - 100	> 100
3	Ammonium (NH ₄ ⁺)	15 - 30	> 30 - 60	> 60

35 L durchgeführt. Die Zusammensetzung der Zemente geht aus Tafel 2 hervor. Die Portlandzemente hatten einen rechnerischen Gehalt an Tricalciumaluminat (C_3A) von 0 bzw. 11 Gew.-%. Sie unterschieden sich außerdem deutlich im Tricalciumsilicat- (C_3S) und im Dicalciumsilicatgehalt (C_2S). Die Hochofenzemente wiesen einen Hüttensandgehalt von 61 bzw. 72 Gew.-% auf, der nach DIN 1164 [25] ermittelt wurde. Der Traßgehalt des Traßzements betrug 30 Gew.-%, der Flugaschegehalt des Flugaschezements 29 Gew.-%. Traßgehalt und Flugaschegehalt wurden nach DIN ENV 196, Teil 4 [26], bestimmt.

Tafel 2 Zusammensetzung der Zemente; Angaben in Gew.-%

Zement	Klinkerphasen nach Bogue						Hütten-sand-gehalt	Traß-gehalt	Flugasche-gehalt
	C	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_2F			
1 PZ 35 F	—	47	25	11	9	—	61	30	29
2 PZ 35 F HS/NA	1	74	—	—	16	4			
3 HOZ 35 L									
4 HOZ 35 L NW/HS									
5 TrZ 35 L									
6 FAZ 35 L									

2.2 Herstellung des Betons

Mit den Zementen nach Abschnitt 2.1 wurden Betonprismen mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ hergestellt, deren Zusammensetzung aus der Tafel 3 hervorgeht. Alle Betone ließen sich praktisch vollständig verdichten. Die Versuchsreihen A bis H wurden mit allen Zementen hergestellt. Die Mischungen enthielten entweder 300 oder 375 kg Zement/ m^3 Beton. Der Wasserzementwert betrug entweder 0,50 oder 0,70.

Als Zuschlag bis 2 mm wurden Quarzmehl 0/0,2 und Quarzsand 0/2 mm und für den Anteil 2/8 mm Rheinkies oder Kalksteinsplitt

Tafel 3 Zusammensetzung der Betone

Versuchsreihe A bis D mit Zuschlag 2/8 mm, Quarz	A	B	C	D
Zementgehalt in kg/m^3 Beton	300	300	375	375
Wasserzementwert	0,50	0,70	0,50	0,70
Versuchsreihe E bis H mit Zuschlag 2/8 mm, Kalkstein	E	F	G	H
Zementgehalt in kg/m^3 Beton	300	300	375	375
Wasserzementwert	0,50	0,70	0,50	0,70

verwendet. Der Kalkstein stammte aus einem devonischen, dichten Massenkalk. Das Zuschlaggemisch wurde aus 4 Kornfraktionen 0/0,2 mm, 0/2 mm, 1/2 mm und 2/8 mm so zusammengesetzt, daß seine Sieblinie etwa in der Mitte zwischen den Sieblinien A und B des Bildes 1 der DIN 1045 [27] verlief.

Aus jedem Frischbeton wurden 3 Prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$), insgesamt somit 144 Prismen, hergestellt. Sie wurden nach 1 Tag Feuchtlagerung entformt. Danach lagerten sie bis zum Alter von 7 Tagen unter Wasser, dann bis zum Alter von 28 Tagen in einem Feuchtkasten bei angenähert 100% rF. Anschließend wurden sie der Einwirkung der Ammoniumchloridlösung (Abschnitt 2.3) ausgesetzt.

2.3 Lagerung in ammoniumhaltigem Wasser

Um alle Betone denselben Angriffsbedingungen auszusetzen, wurden die Prismen gemeinsam in ein Lagerungsgefäß aus Kunststoff mit rd. 220 l einer Ammoniumchloridlösung mit $100 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ eingesetzt. Den Aufbau der Einrichtung zur Lagerung der Prismen gibt Bild 1 wieder.

Die Lösung wurde mit einer Pumpe über eine Rohrgabel mit Bohrungen in das Lagerungsgefäß gepreßt. Dadurch stieg die Lösung im Gefäß gleichmäßig auf und umströmte die in 3 Schichten auf Kunststoffleisten lagernden Prismen. Durch einen Überlauf floß die Lösung zur Pumpe zurück. Die berechnete Strömungsgeschwindigkeit der Lösung in dem Behälter betrug rd. $2,5 \text{ m/h}$. Das Wasser kann daher als schwach fließend nach DIN 4030 [10, 13, 24] gekennzeichnet werden.

Die Lösungen wurden zunächst wöchentlich gewechselt. Anfänglich wurde der Gehalt der Lösungen an Ammonium täglich, nach einem Monat im Rhythmus des Lösungswechsels bestimmt [28]. Der in der Lösung ermittelte Gehalt wich in keinem Fall von dem vorgegebenen Gehalt ab. Aufgrund dieser Analysenergebnisse wurden

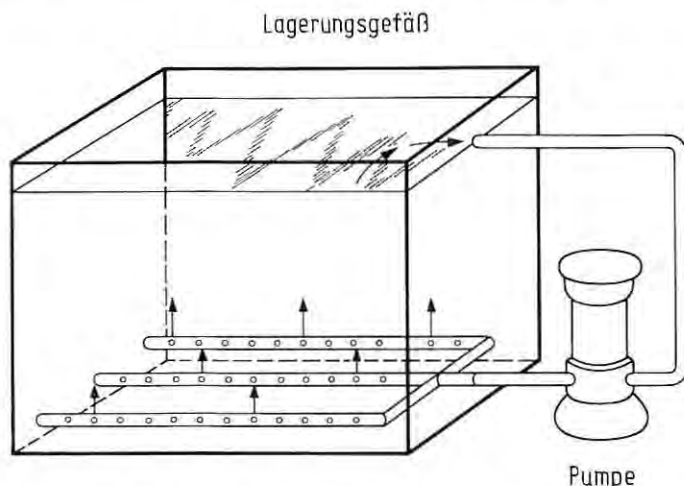


Bild 1 Versuchsanordnung zur Lagerung von Prüfkörpern aus Beton in einer Ammoniumchloridlösung

die Zeitintervalle zwischen den Lösungswechseln zunächst auf vierzehn Tage, dann auf einen Monat und später auf ein Vierteljahr bzw. auf ein halbes Jahr verlängert.

Bis zu einem Lagerungsalter von 2 Jahren wurden die Prismen vierteljährlich aus den Lösungen genommen, kurz in destilliertes Wasser getaucht, die Tropfen vorsichtig mit einem feuchten Tuch abgetrocknet und gewogen. Beim Abtrocknen mit einem feuchten Tuch kann eine Schutzschicht, die sich möglicherweise auch bei der Einwirkung von Ammonium bildet, entfernt werden [13]. Daher wurden die Prismen danach nur noch halbjährlich kurz in destilliertes Wasser getaucht, 24 Stunden bei 20 °C und 65 % rF getrocknet und gewogen.

2.4 Ergänzende Untersuchungen

2.4.1 Einkornbeton

Ergänzend zu den Untersuchungen nach Abschnitt 2.3 wurden mit jeder Zementart 6 Flachprismen $1 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ mit haufwerkporigem Gefüge aus 320 g Kunststoffgranulat mit einheitlicher Körnung von rd. 3 mm, 250 g Zement und 125 g Wasser ($w/z = 0,50$) hergestellt. Die 6 Flachprismen mit jeweils einer Zementart wurden gemeinsam in 5 l Ammoniumchloridlösung ($100 \text{ mg NH}_4^+/l$) 20 Monate gelagert. Die haufwerkporigen Betone wurden gewählt, damit die Lösung tiefer in das poröse Gefüge eindringen und demzufolge stärker auf das Zementsteingefüge einwirken und folglich vermehrt Reaktionsprodukte bilden kann, die sonst nur in einer dünnen Schicht auf der Prüfkörperoberfläche anfallen. Nach der Einwirkung läßt sich außerdem ein zuschlagfreier Zementstein für weitergehende Untersuchungen gewinnen. Daran läßt sich prüfen, ob das Ammoniumchlorid das Gefüge, die chemische Zusammensetzung und die Hydratphasen des Zementsteins verändert. Dazu wurden die Bruchflächen der Flachprismen sowie der fein gemahlene Zementstein nach Abschnitt 3.3 untersucht. Der Zementstein wurde aus einer Teilmenge von etwa einem halben Flachprisma durch Mörsern von Hand und Sieben durch ein 1 mm-Sieb gewonnen. Der Siebdurchgang, der ausschließlich aus Zementstein bestand, wurde vor den Untersuchungen nachgefeint.

2.4.2 Normmörtel

Um den Einfluß des Ammoniums auf die Festigkeit zu überprüfen, wurden in einer weiteren Untersuchungsreihe aus den Zementen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ -Prismen aus Normmörtel nach DIN 1164 [29] hergestellt, einen Tag in der Form im Feuchtkasten und danach bis zur Prüfung der Druckfestigkeit in Wasser bzw. in Ammoniumchloridlösung ($100 \text{ mg NH}_4^+/l$) gelagert. Achtundzwanzig Tage nach der Herstellung und danach alle zwei Monate bis zum Alter von neun Monaten wurde die Druckfestigkeit jeweils an drei Prismen ermittelt, die in einer Form gemeinsam hergestellt worden waren.

3 Ergebnisse

3.1 Sichtbare Veränderungen

Nach neunjähriger Lagerung wiesen alle Prismen noch scharfe Ecken und Kanten auf. Sie konnten durch Augenschein nicht von

frisch hergestellten Prismen unterschieden werden. Diese Feststellung deutet bereits darauf hin, daß eine Lösung mit 100 mg NH_4^+/l selbst einen verhältnismäßig porösen, mit einem Wasserzementwert von 0,70 hergestellten Beton, unabhängig von der Zementart und dem hier gewählten Zementgehalt von 300 bis 375 kg/m^3 sowie von der Art des Zuschlags, offenbar nicht sichtbar angreift.

3.2 Gewichtsänderung

Für die quantitative Bewertung des Angriffs durch kalklösende Kohlensäure konnte die Dicke der abgetragenen Schicht aus dem Gewichtsverlust und der Rohdichte berechnet werden [1, 2]. Der Gewichtsverlust war jedoch bei dem hier untersuchten Ammoniumanriff sehr viel geringer als bei der Einwirkung von kalklösender Kohlensäure. Daher wurde nicht der Abtrag berechnet, sondern nur die Gewichtsänderung in Gramm der ursprünglich rd. 600 g schweren Probekörper festgestellt.

Der Einfluß des Zementgehalts auf die zeitliche Veränderung des Prismengewichts ist für den Portlandzement 35 F mit hohem C_3A -Gehalt (Kreise) und den Hochofenzement mit 72 Gew.-% Hütten-sand (Vierecke) im Bild 2 dargestellt. Danach nahm das Gewicht der Betonprismen im Verlauf des Untersuchungszeitraums von 9 Jahren insgesamt ab. Alle Prismen hatten bei der ersten Prüfung nach einem Vierteljahr ein Gewicht, das um rd. 3 bis 6 g über dem Ausgangsgewicht lag. Bei einem einheitlichen Wasserzementwert von 0,50 nahmen die Gewichte der Prismen mit 375 kg/m^3 Beton etwas stärker ab als die mit 300 kg/m^3 Beton. Die Gewichtsabnahme war beim PZ-Beton stärker ausgeprägt (Kreise) als beim HOZ-Beton (Vierecke). Die größte Gewichtsabnahme nach 9 Jahren betrug 18 g. Dieser Masseverlust entspricht einem oberflächenbezogenen Abtrag [1, 2] von nur rd. 0,3 mm. Darauf wird im Abschnitt 4 noch näher eingegangen.

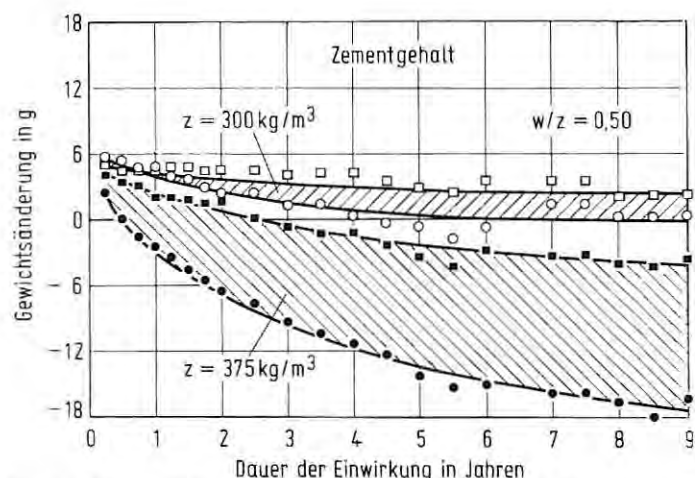


Bild 2 Gewichtsänderung von Betonprismen nach 9jähriger Einwirkung von 100 mg NH_4^+/l als Ammoniumchlorid — Einfluß des Zementgehalts

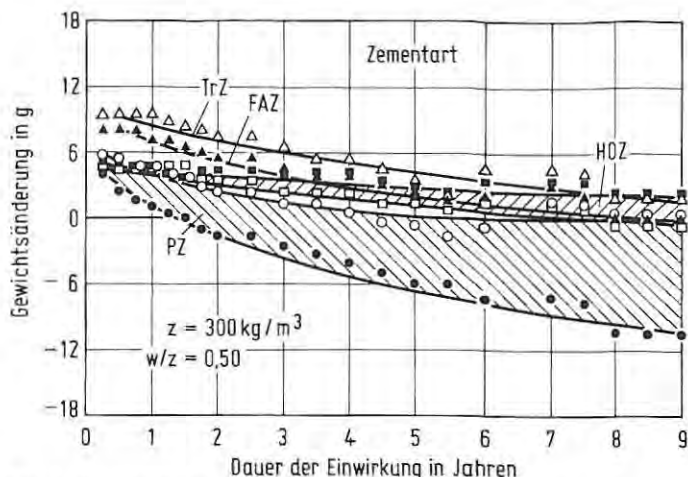


Bild 3 Gewichtsänderung von Betonprismen nach 9jähriger Einwirkung von $100 \text{ mg NH}_4/\text{l}$ als Ammoniumchlorid — Einfluß der Zementart

Der Einfluß der Zementart bei einheitlichem Zementgehalt von 300 kg/m^3 Beton und einheitlichem Wasserzementwert von 0,50 ist im Bild 3 wiedergegeben. Danach verloren die Prismen aus Portlandzement, insbesondere aus dem C_3A -freien Zement (geschlossene Kreise), relativ mehr an Gewicht als die aus Hochofenzement (offene Vierecke). Betone aus Traßzement (offene Dreiecke) und Flugaschezement (geschlossene Dreiecke) wiesen nach 9 Jahren ein Gewicht auf, das unter Berücksichtigung des höheren Ausgangsgewichts der Prismen in den oberen Bereich der Betone aus Portlandzement fiel. Insgesamt war der Einfluß der Zementart sehr gering. Er war insbesondere geringer als der Einfluß des Zementgehalts, wie aus einem Vergleich der Bilder 2 und 3 hervorgeht.

Bild 4 gibt den Einfluß des Wasserzementwerts bei einheitlichem Zementgehalt von 300 kg/m^3 wieder. Daraus geht hervor, daß die Prismen mit einem Wasserzementwert von 0,50 und einem dementsprechend dichteren Gefüge weniger an Gewicht verloren als die mit einem Wasserzementwert von 0,70 hergestellten Betone. Die Erhöhung des Wasserzementwerts von 0,50 auf 0,70 führte bei den Portlandzement- und Hochofenzementprismen zu einem vergleichbaren Gewichtsverlust. Der Gewichtsverlust der Traß- und Flugaschezementprismen mit einem Wasserzementwert von 0,70 — in diesem Bild nicht dargestellt — war etwas geringer als der der entsprechenden Hochofenzementprismen. Insgesamt war der Einfluß des Wasserzementwerts noch geringer als der der Zementart, wie aus einem Vergleich der Bilder 3 und 4 hervorgeht.

Bild 5 zeigt den Einfluß der Zuschlagart auf die Gewichtsänderung der Betonprismen, die einheitlich mit einem Zementgehalt von 300 kg/m^3 Beton und einem Wasserzementwert von 0,50 hergestellt worden waren. Mit Quarz als Zuschlag fiel das Gewicht der Prismen gegenüber dem Ausgangsgewicht nur geringfügig ab. Die Prismen

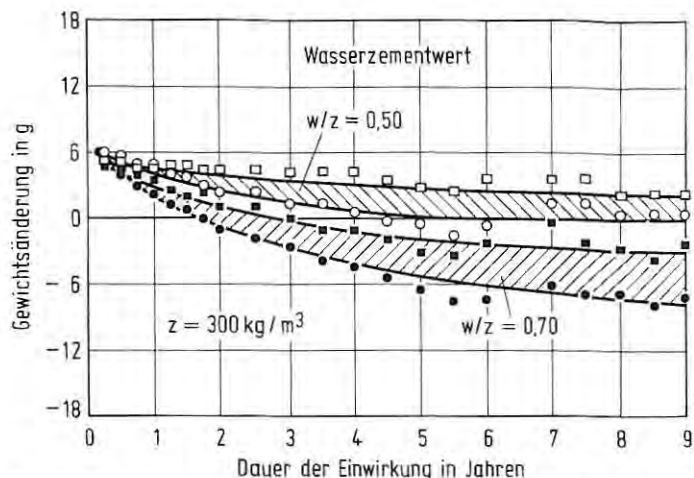


Bild 4 Gewichtsänderung von Betonprismen nach 9jähriger Einwirkung von $100 \text{ mg NH}_4^+/l$ als Ammoniumchlorid — Einfluß des Wasserzementwerts

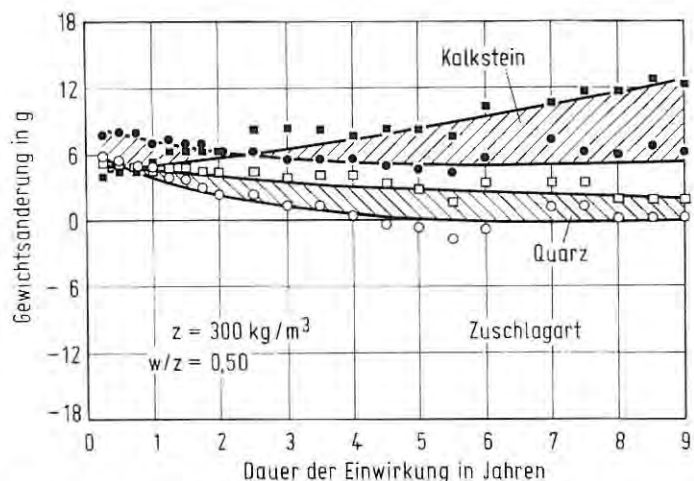


Bild 5 Gewichtsänderung von Betonprismen nach 9jähriger Einwirkung von $100 \text{ mg NH}_4^+/l$ als Ammoniumchlorid — Einfluß der Zuschlagart

mit Kalkstein als Zuschlag zeigten gegenüber Betonen mit quarzitischem Zuschlag ein etwas verändertes Verhalten. Mit Portlandzement stellte sich ein Gewichtsmaximum nach einer Einwirkung von einem halben Jahr ein. Danach verloren die Prismen nur geringfügig an Gewicht. Das Gewicht der Prismen mit Hochofenzement als Bindemittel und Kalkstein als Zuschlag nahm in der Tendenz stetig zu. Das deutet darauf hin, daß Beton mit Kalksteinzuschlag insgesamt noch weniger von einer Ammoniumchloridlösung mit $100 \text{ mg NH}_4^+/l$ angegriffen wird als Beton mit Quarz als Zuschlag.

88 Tafel 4 Chemische Analysen des zuschlagfreien Zementsteins; Angaben in Gew.-%, glühverlusthaltig

	PZ 35 F	PZ 35 F-HS/NA	HOZ 35 L	HOZ 35 L-NW/HS	TrZ 35 L	FAZ 35 L
Glühverlust	23,29	19,63	21,02	21,02	19,32	22,31
SiO ₂	18,72	19,99	25,36	25,24	33,50	26,30
Al ₂ O ₃	5,66	3,58	8,52	9,38	10,18	11,65
TiO ₂	0,25	0,19	0,85	0,92	0,44	0,44
P ₂ O ₅	0,08	0,10	0,05	0,03	0,12	0,21
Fe ₂ O ₃	2,74	7,59	1,44	1,26	4,13	3,30
Mn ₂ O ₃	0,06	0,14	0,28	0,32	0,22	0,07
CaO	44,13	44,57	35,83	35,78	27,37	32,23
MgO	1,30	1,05	4,08	4,45	2,23	1,41
SO ₃	2,95	2,73	1,51	1,50	1,05	0,97
K ₂ O	0,02	0,01	0,13	0,22	0,52	0,18
Na ₂ O	0,00	0,00	0,06	0,10	0,51	0,02
S ²⁻	—	—	0,51	0,55	—	—
Cl ⁻	0,88	0,48	0,72	0,65	0,46	1,15

Tafel 5 Chemische Analysen der Ausgangszemente; Angaben in Gew.-%, glühverlusthaltig

	PZ 35 F	PZ 35 F-HS/NA	HOZ 35 L	HOZ 35 L-NW/HS	TrZ 35 L	FAZ 35 L
Glühverlust	1,67	1,31	1,03	1,34	3,23	2,04
SiO ₂	20,55	19,15	28,29	28,24	33,42	28,25
Al ₂ O ₃	6,05	3,29	9,28	9,93	9,95	12,21
TiO ₂	0,28	0,19	0,91	1,00	0,45	0,47
P ₂ O ₅	0,09	0,09	0,04	0,03	0,14	0,26
Fe ₂ O ₃	2,91	7,55	0,99	0,95	4,19	3,63
Mn ₂ O ₃	0,05	0,13	0,31	0,35	0,21	0,06
CaO	62,84	63,74	50,59	48,64	39,88	46,87
MgO	1,37	1,06	4,75	4,97	2,51	1,77
SO ₃	3,02	2,74	2,40	2,95	1,96	1,93
K ₂ O	0,99	0,54	0,71	0,80	2,40	2,00
Na ₂ O	0,16	0,13	0,31	0,32	1,54	0,31
S ²⁻	—	—	0,74	0,78	—	—

Im Vergleich zu früheren Ergebnissen [1, 2] geht aus den Versuchen demnach zusammengefaßt hervor, daß der Beton durch Ammoniumchlorid mit einer Konzentration von 100 mg NH_4^+ /l nur ganz geringfügig angegriffen wird. Die ermittelte Gewichtsminde- rung ist deutlich geringer als die, die unter der Wirkung von kalklö- sende Kohlensäure in einer Konzentration von 100 mg CO_2 /l ein- tritt.

3.3 Phasenneubildungen

Die aus den Flachprismen nach Abschnitt 2.4.1 herauspräparierten Zementsteinproben wurden röntgendiffraktometrisch, differenz- thermoanalytisch, rasterelektronenmikroskopisch auf Phasenbe- stand und Gefügebildung sowie röntgenfluoreszenzanalytisch auf ihre chemische Zusammensetzung und naßanalytisch auf ihren Gehalt an Ammonium untersucht. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen an den Zementsteinproben sind in Tafel 4 zusam- mengestellt. Tafel 5 enthält zum Vergleich das Ergebnis der chemi- schen Analyse der Ausgangszemente. Die Chloridgehalte lagen in allen Zementen unter 0,1 Gew.-%.

Ammonium war im Zementstein nur in Spuren nachzuweisen. Wei- terhin geht aus Tafel 4 hervor, daß alle Zementsteinproben Chlorid in unterschiedlichen Mengen enthielten, das sich offenbar gegen- über dem ursprünglichen Gehalt angereichert hatte. Demgegen- über waren die Alkalien weitgehend und das Sulfat teilweise auf- grund des haufwerkporigen Gefüges der Einkorn-Flachprismen ausgelaugt worden (Tafel 5) und in die Lagerungsflüssigkeit überge- treten. Aus dem Vergleich der glühverlust- und chloridfrei gerechne- ten Zementstein- und Ausgangszusammensetzung der Zemente geht darüber hinaus noch hervor, daß auch Calcium in unterschied- lichen Mengen aus dem Zementstein herausgelöst worden war. Eine Korrelation zwischen Chlorid- und Calciumgehalt besteht je- doch nicht. Proben aus hüttensandhaltigen Zementen gaben dabei weniger Calcium ab als die der hüttensandfreien Zemente. Qualita- tiv entspricht das Ergebnis dem im Abschnitt 3.2 beschriebenen ge- ringeren Gewichtsverlust der hüttensandhaltigen Zemente.

Aus röntgendiffraktometrischen und thermoanalytischen Untersu- chungen ging hervor, daß das Chlorid in Form des Friedelschen Sal- zes ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) gebunden wird. Neben Frie- delschem Salz und den für Zementstein typischen Hydratphasen konnten keine weiteren Phasenneubildungen nachgewiesen wer- den. Das Friedelsche Salz lag hauptsächlich fein verteilt in der Zementsteinmatrix vor. Nur vereinzelt konnten Kristalle in Poren festgestellt werden, wie rasterelektronenmikroskopische Untersu- chungen zeigten (Bild 6).

3.4 Druckfestigkeit

Die Festigkeiten der nach Abschnitt 2.4.2 hergestellten, in Ammoni- umchlorid gelagerten Prismen aus Mörtel nach DIN 1164 stimmten praktisch mit den Festigkeiten der wassergelagerten Vergleichspris- men überein. Die Feststellung entspricht im wesentlichen den Er- gebnissen von Versuchen, bei denen Normprismen in Ammonium- nitratlösungen mit einer Konzentration von 360 mg NH_4^+ /l lagerten [22]. Im Verlauf von 2 Jahren waren keine wesentlichen Gewichts-



Bild 6 Friedelsches Salz in einer Pore; REM-Aufnahme

veränderungen festzustellen. Prismen, die demgegenüber in einer Ammoniumnitratlösung mit einer etwa 10fach höheren Ammoniumkonzentration von $10600 \text{ mg NH}_4^+/l$ lagerten, verloren nach einem halben Jahr rd. 7,5% ihres Gewichts [22]. Das würde bei einem angenommenen Ausgangsgewicht eines Prismas von rd. 600 g einer Gewichtsabnahme von 42 g entsprechen. Im Vergleich mit der in den Bildern 2 bis 5 dargestellten Veränderung des Prüfkörpergewichts könnte ein Gewichtsverlust dieser Größenordnung einem „sehr starken“ chemischen Angriff gleichgesetzt werden. Auch diese Untersuchungen zeigen, daß erst bei wesentlich höheren Ammoniumkonzentrationen in der angreifenden Lösung mit einem nennenswerten lösenden Angriff zu rechnen ist.

4 Folgerungen

In Ermangelung absoluter Meßgrößen wird die Wirkung des Ammoniums mit der der kalklösenden Kohlensäure verglichen. Die Wirkung kalkangreifender Kohlensäure in einer Konzentration bis zu etwa 100 mg/l wurde bereits eingehend untersucht und als flächenbezogener Abtrag dargestellt [1, 2]. Der Abtrag ergab sich dabei aus der Rohdichte und dem Gewichtsverlust des untersuchten Körpers zur Prüfzeit. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Zementart und der w/z-Wert die Abtragsrate stärker beeinflussen als der Zementgehalt je m^3 Beton. Der größte Abtrag ergab sich bei den Betonen, die mit Kalkstein anstelle von Quarz als Zuschlag hergestellt worden waren. Insgesamt war jedoch der Abtrag bei Betonen mit quarzitischem Zuschlag nach 9 Jahren nicht größer als 2,5 mm. Aufgrund dieser Ergebnisse war es auch im Hinblick auf die übliche sehr hohe Nutzungsdauer eines Betonbauwerks [30] vertretbar, den Grenzwert zwischen dem „starken“ und dem „sehr starken“ Angriffsgrad nach DIN 4030 von $60 \text{ mg CO}_2/l$ [23] auf $100 \text{ mg CO}_2/l$ [24] anzuheben.

Im Vergleich dazu lag der größte, nach 9 Jahren Einwirkung einer Ammoniumchloridlösung mit 100 mg NH_4^+ /l gemessene Gewichtsverlust bei maximal 18 g (Bild 2). Das entspricht rechnerisch einem Abtrag von nur rd. 0,3 mm. Daraus geht hervor, daß das Angriffsvermögen eines Wassers mit 100 mg NH_4^+ /l als wesentlich geringer zu beurteilen ist als das eines Wassers mit 100 mg CO_2 /l. Es wäre daher bei einer Begutachtung vertretbar, den Grenzwert zwischen dem „schwachen“ und dem „starken“ Angriffsgrad nach DIN 4030 mit 100 mg NH_4^+ /l und den Grenzwert zwischen dem „starken“ und dem „sehr starken“ Angriffsgrad auf 300 mg NH_4^+ /l anzuheben.

Die hier beschriebenen Untersuchungen gestatten es, den lösen den Angriff des Ammoniums neu zu bewerten. Sie gestalten es darüber hinaus auch, einen durch unzulässiges Eindringen von Ammoniumsulfat, z.B. in einen Grundwasserleiter, hervorgerufenen zusätzlichen treibenden Angriff durch Sulfat ausreichend sicher abzuschätzen. Kann Ammoniumsulfat beispielsweise in einem Katastrophenfall in einen Grundwasserleiter in einer solchen Menge eindringen, daß dadurch dauernd ein Ammoniumgehalt von 100 mg NH_4^+ /l hervorgerufen wird, so ist dadurch auch der Sulfatgehalt des Wassers durch die äquivalente Sulfatmenge auf rd. 270 mg SO_4^{2-} /l festgelegt. Das bedeutet, daß ein solches Wasser aufgrund seines Ammoniumgehalts als „stark betonangreifend“ und wegen seines Sulfatgehalts nur als „schwach betonangreifend“ zu beurteilen ist. Die betontechnischen Maßnahmen, die nach DIN 1045 wegen des starken Angriffsgrads zu ergreifen sind, decken daher auch den geringen zusätzlichen Angriff durch das Sulfat ab. Für den chemischen Angriff durch Sulfat ist daher der ursprüngliche Sulfatgehalt des Wassers und nicht die künstlich erhöhte Konzentration maßgebend. Beide Bestandteile sind daher auch gesondert zu bestimmen, wie in DIN 4030 vorgesehen.

5 Zusammenfassung

Geprüft wurde die Wirkung von Ammoniumchlorid auf Beton. Dazu wurden Betonprismen mit einem Zementgehalt von 300 bzw. 375 kg/m³ und einem Wasserzementwert von 0,50 bzw. 0,70 hergestellt. Als Zuschlag wurde Quarz bzw. Kalkstein mit einem Größtkorn von 8 mm verwendet. Die Sieblinie des Zuschlags lag zwischen den Sieblinien A und B nach Bild 1 der DIN 1045.

Auf die Prismen wirkte eine Ammoniumchloridlösung mit 100 mg NH_4^+ /l über einen Zeitraum von 9 Jahren ein. Die Lösungen umströmten die Prismen mit einer Geschwindigkeit von rd. 2,5 m/h.

Das Gewicht der Prüfkörper nahm in den meisten Fällen nur geringfügig ab. Die Abnahme war dabei etwas größer, je höher der Zementgehalt oder der Wasserzementwert waren. Der Gewichtsverlust der aus Portlandzement hergestellten Betone lag stets etwas über dem aus HOZ-Beton. Mit Kalkstein als Zuschlag war bei PZ-Beton eine Gewichtszunahme, nach längerer Lagerungsdauer eine geringe Abnahme festzustellen. HOZ-Beton zeigte auch nach 9 Jahren noch keine Gewichtsabnahme. Die größte Gewichtsabnahme betrug nur 18 g in 9 Jahren. Das entspricht einem flächenbezogenen Abtrag von rd. 0,3 mm. Durch kalklösende Kohlensäure in einer Konzentration von 100 mg CO_2 /l wurden in der gleichen Zeit bis

zu 2,5 mm bei Verwendung quarzitischer Zuschläge abgetragen. 100 mg NH_4^+ /l greifen Beton demnach deutlich weniger an als 100 mg kalklösende Kohlensäure je l. Es wäre daher vertretbar, bei der Beurteilung des Angriffsgrads von Wässern, die Ammonium enthalten, von deutlich höheren Grenzwerten auszugehen.

5 Summary

The action of ammonium chloride on concrete was tested. Concrete prisms with cement contents of 300 and 375 kg/m³ and water/cement ratios of 0.50 and 0.70 were produced for this purpose. Quartz and limestone with a maximum particle size of 8 mm were used as aggregates. The grading curves of these aggregates lay between grading curves A and B as shown in Fig. 1 in DIN 1045.

The prisms were exposed to the action of ammonium chloride solutions containing 100 mg NH_4^+ /l for a period of 9 years. The solutions flowed around the prisms at a velocity of about 2.5 m/h.

In most cases the weight of the test piece decreased only slightly. The decrease was slightly greater the higher the cement content or water/cement ratio. The weight losses of the concretes made with Portland cement were all somewhat higher than those of the concretes made with blastfurnace cement. With limestone as the aggregate an increase in weight was found with Portland cement concrete, and then a slight decrease after a longer storage period. Blastfurnace cement concrete showed no drop in weight, even after 9 years. The largest weight loss was only 18 g in 9 years. This corresponds to a surface erosion of about 0.3 mm. In the same period aggressive carbonic acid at a concentration of 100 mg CO_2 /l eroded up to 2.5 mm when quartzitic aggregate was used. Concrete is therefore corroded significantly less by 100 mg NH_4^+ /l than by 100 mg aggressive carbonic acid per litre. When assessing the level of corrosion by water which contains ammonium it would therefore be justifiable to start at significantly higher limiting values.

SCHRIFTTUM

- [1] Locher, F. W., und Sprung, S.: Die Beständigkeit von Beton gegenüber kalklösender Kohlensäure. beton 25 (1975) H. 7, S. 241/245 sowie Betontechnische Berichte 1975, S. 91/104. Beton-Verlag, Düsseldorf 1976.
- [2] Locher, F. W., Rechenberg W. und Sprung, S.: Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure. beton 34 (1984) H. 5, S. 193/198 sowie Betontechnische Berichte 1984/85, S. 41/56. Beton-Verlag, Düsseldorf 1986.
- [3] Locher, F. W.: Chemischer Angriff auf Beton. beton 17 (1967) H. 1, S. 17/19 und H. 2, S. 47/50 sowie Betontechnische Berichte 1967, S. 19/34. Beton-Verlag, Düsseldorf 1968.
- [4] Rechenberg, W., und Siebel, E.: Chemischer Angriff auf Beton. Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 53, Beton-Verlag, Düsseldorf 1992.
- [5] Friede, P., Schubert, H. und Lühr, H. P.: Angriff kalklösender Kohlensäure auf Beton. beton 29 (1979) H. 7, S. 250/253.
- [6] Efes, Y., und Lühr, H. P.: Beurteilung des Kohlensäure-Angriffs auf Mörtel aus Zementen mit verschiedenem Klinker-Hüttensand-Verhältnis. TIZ-Fachber. 104 (1980) H. 3, S. 153/167.

- [7] Efes, Y., und Wesche, K. H.: Beurteilung des lösenden Angriffs auf Mörtel und Beton. *beton* 31 (1981) H. 7, S. 260/262.
- [8] Friede, H., und Schubert, P.: Zur Bestimmung der korrodierten Schicht von Beton bei Angriff kalklösender Kohlensäure. *TIZ-Fachber.* 107 (1983) H. 1, S. 38/43.
- [9] Friede, H.: Zur Beurteilung des Angriffs kalklösender Kohlensäure auf Beton. Dissertation RWTH Aachen 1983.
- [10] Koelliker, E.: Über die Wirkung von Wasser und wässriger Kohlensäure auf Beton. In: F.H. Wittmann (Hrsg.): *Werkstoffeigenschaften und Bausanierung*. Berichtsband S. 195/200. Intern. Kolloquium 6. bis 8.9.1983, Technische Akademie Esslingen. Elvira Moeller Verlag, Filderstadt 1983.
- [11] Koelliker, E.: Zur hydrolytischen Zersetzung von Zementstein und zum Verhalten von Kalkzuschlag bei der Korrosion von Beton durch Wasser. *Betonwerk + Fertigteil-Techn.* 52 (1986) H. 4, S. 234/239.
- [12] Koelliker, E.: Method for microscopic observation of corrosion layers on concrete and mortar. *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) H. 1, S. 100/104.
- [13] Grube, H., und Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. *beton* 37 (1987) H. 11, S. 446/451 u. H. 12, S. 495/498, sowie *Betontechnische Berichte* 1986-88, S. 117/141, Beton-Verlag, Düsseldorf 1989.
- [14] Hecker, E.: Verhalten von Beton bei Sulfat-, Chlorid- und Säureangriffen. *Zement-Kalk-Gips* 15 (1962) H. 12, S. 513/521.
- [15] Lea, F. M.: The Action of Ammonium Salts on Concrete. *Mag. Concr. Res.* 17 (1965) H. 52, S. 115/116.
- [16] Dureković, A., Bezjak, A. und Zelenc, I.: Die Änderung des gesamten Polymerisationsgrades silicatischer Anionen und des C/S-Verhältnisses der Portlandzementpaste unter Wirkung einer NH_4NO_3 -Lösung. In: Wittmann, F. H. (Hrsg.): *Werkstoffeigenschaften und Bausanierung*. Berichtsband Internal. Kolloquium 6. bis 8.9.1983, Technische Akademie, Esslingen, S. 205/208, Elvira Moeller Verlag, Filderstadt 1983.
- [17] Maultzsch, M.: Zur Wirkung aggressiver Wässer auf Beton. *Amts- und Mitteilungsblatt Bundesanstalt Materialprüfung (BAM)* 14 (1984) H. 2, S. 124/128.
- [18] Schneider, U., Nägele, E. und Dumat, F.: Stress Corrosion Initiated Cracking of Concrete. *Cem. Concr. Res.* 16 (1986) H. 4, S. 535/544.
- [19] Akman, M.S., und Yildirim, M.: Loss of Durability of Concrete Made from Portland Cement Blended with Natural Pozzolans Due to Ammonium Nitrate. *Durab. Build. Mat.* 4 (1987) H. 4, S. 357/369.
- [20] Dureković, A., und Popović: Effect of Ammonium Nitrate Solution on the Structure and Strength of Cement Pastes Containing Silica Fume. *Advances Cem. Res.* 1 (1988) H. 3, S. 138/146.
- [21] Bajza, A., und Rouseková, I.: Properties and Structure of Hardened Cement Pastes Corroded by NH_4NO_3 Solutions. *II Cemento* 87 (1990) H. 1, S. 29/46.
- [22] Nägele, F., Hillemeier, B. und Hilsdorf, H. K.: Der Angriff von Ammoniumsalzlösungen auf Beton. *Betonwerk + Fertigteil-Techn.* 50 (1984) H. 11, S. 742/751.
- [23] DIN 4030, Nov. 1969: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Beuth-Verlag, Berlin-Köln.
- [24] DIN 4030, Juni 1991: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte. Beuth-Verlag, Berlin-Köln.
- [25] DIN 1164, Teil 3: Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement. Bestimmung der Zusammensetzung. Nov. 1978. Beuth-Verlag, Berlin-Köln.
- [26] DIN ENV 196, Teil 4 (Vornorm): Prüfverfahren für Zement. Quantitative Bestimmung der Hauptbestandteile. Jan. 1987. Beuth-Verlag, Berlin-Köln.

- [27] DIN 1045: Beton- und Stahlbeton. Bemessung und Ausführung. Dez. 1978. Beuth-Verlag, Berlin-Köln.
- [28] Rechenberg, W.: Die Bestimmung von Ammonium in Wasser. Korrespondenz Abwasser 32 (1985) H. 7, S. 618/622.
- [29] DIN 1164, Teil 7: Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement. Bestimmung der Festigkeit. Nov. 1978. Beuth-Verlag, Berlin-Köln.
- [30] Grube, H., Kern, E. und Quitmann, H.-D.: Instandhaltung von Betonbauwerken. Beton-Kalender 1990. Ernst & Sohn, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, Berlin 1990.