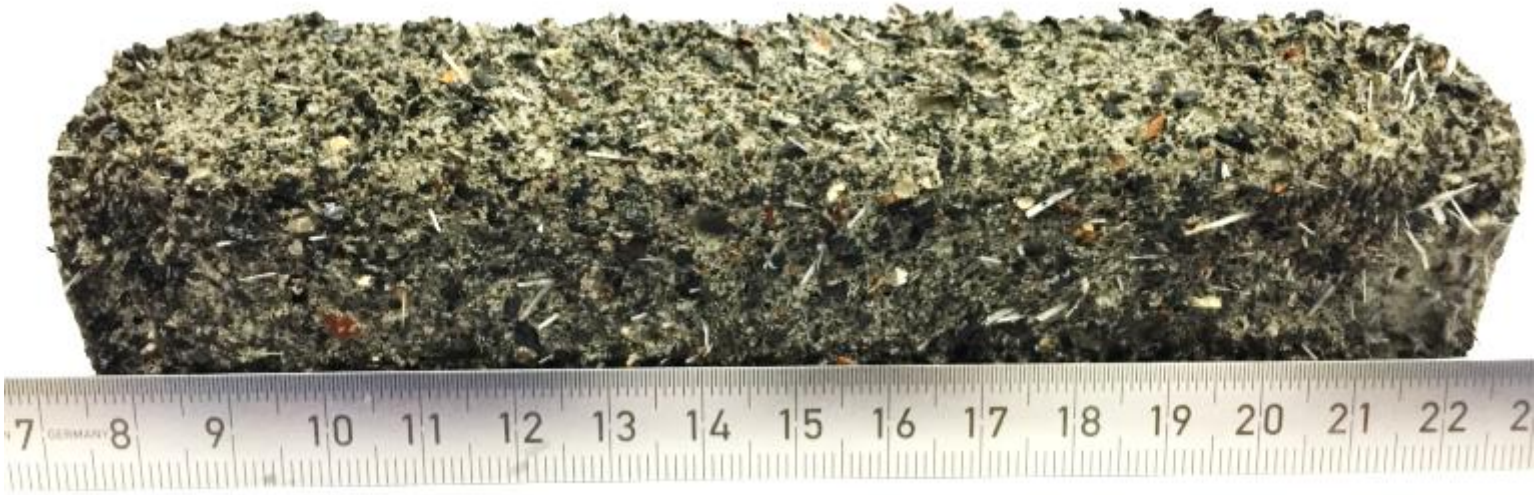
Institut für Baustoffe

Leibniz Universität Hannover

3. Jahrestagung des DAfStb

Stuttgart 11. November 2015

Säurewiderstand von Beton - Sachstandbericht des DAfStb

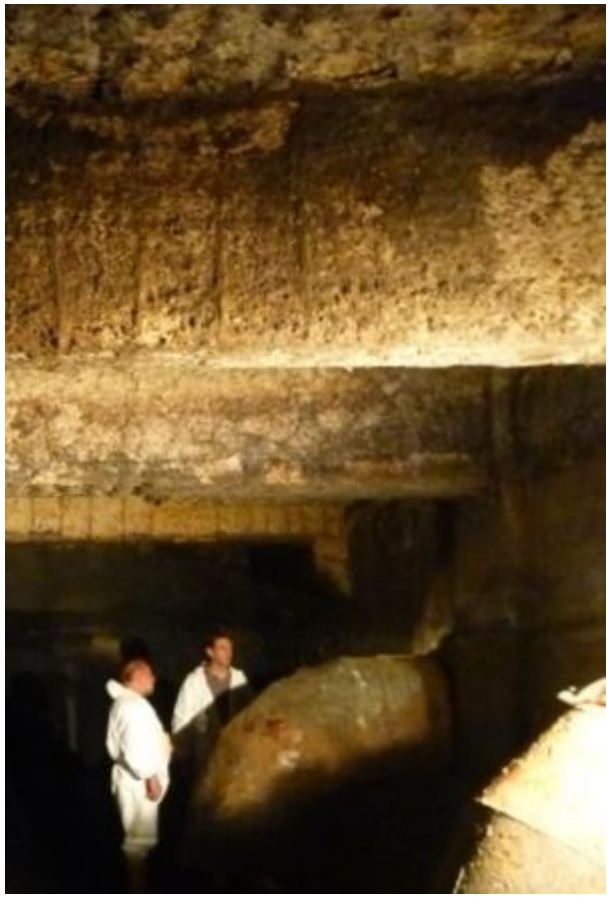


Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus und Dipl.-Ing. Jesko Gerlach

Säureangriff auf Beton

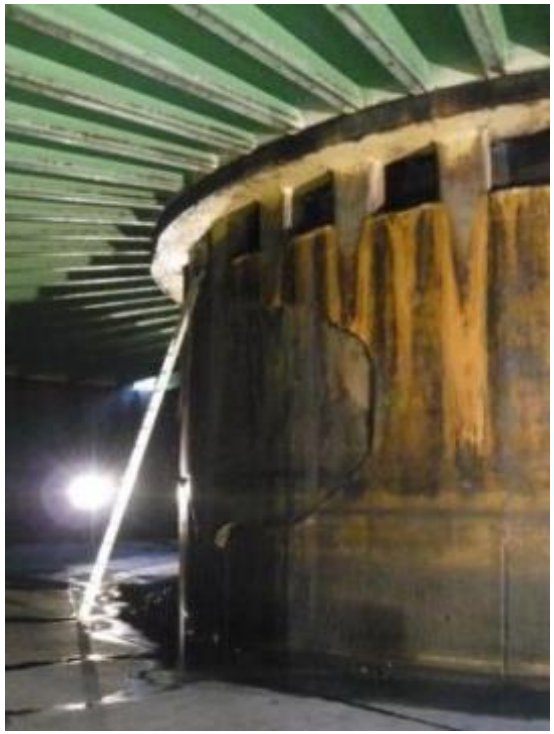
Kühlturm

Abwasseranlagen



Säureangriff auf Beton

Abwasseranlagen



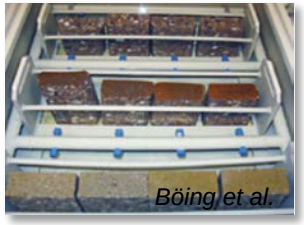
Fermenter

Landwirtschaft

⇒ **Angriffsformen von Säuren in der Praxis sind sehr vielseitig**

Prüfverfahren zur Beurteilung des Säurewiderstands

- Vielseitigkeit der Praxisbedingungen führt zu Vielseitigkeit in den Prüfverfahren



...

- Konsequenz der Vielseitigkeit von Prüfverfahren:
  - Vergleichbarkeit der Verfahren ist nur bedingt möglich
  - Übertragbarkeit und Verallgemeinerung von Untersuchungsergebnissen ist stark eingeschränkt
  - Verunsicherung von Planern und Bauherren hinsichtlich der Relevanz und Aussagekraft der einzelnen Prüfverfahren

DAfStb-Sachstandbericht

Verfahren zur Prüfung des Säurewiderstands von Beton

Zielsetzung:

- Zusammenstellung derzeit gängiger Prüfverfahren
- Möglichkeiten der Vereinheitlichung diskutieren
- weiteren Forschungsbedarf aufzeigen

Aufbau und Struktur:

- **Teil 1: Grundlagen**

  Schädigungsmechanismen

  Einflussfaktoren auf Schädigungsmechanismen

  Beurteilungskriterien
- **Teil 2: Prüfverfahren**

  Darstellung und Diskussion ausgewählter Prüfverfahren
- **Teil 3: Diskussion und Forschungsbedarf**

Zielsetzungen von Prüfverfahren

- **Standardisierte Performance**
  Performance-Prüfung zur Feststellung eines ausreichenden Widerstands einer Betonzusammensetzung gegenüber einer bestimmten Regelwerksanforderung
- **Ranking**
  Vergleichende Prüfung des Säurewiderstands von unterschiedlichen Betonen bzw. Betonzusammensetzungen
- **Praxis-Performance**
  Abbildung von Praxisbedingungen bzw. eines spezifischen Anwendungsfalls zur Bestimmung eines praxisspezifischen Säurewiderstands
- **Grundlagen und Modelle**
  Säureuntersuchungen zur Erstellung phänomenologischer Modelle zur Validierung von naturwissenschaftlichen Modellen und von Ingenieurmodellen sowie zur Parametrisierung von Modellparametern

Anforderungen an Prüfverfahren

- definierter Widerstand
- Reproduzierbarkeit
- Übertragbarkeit
- Zeitraffer

Definition des Säurewiderstands von Beton

Grundlegende Angriffsszenarien:

- **Säure-dominante Systeme**
  - dem Beton steht eine vergleichsweise große Menge an Säure gegenüber
  - die Angriffsintensität wird nicht durch die Reaktion mit dem Beton vermindert
- **Beton-dominante Systeme**
  - dem Beton steht eine vergleichsweise geringe Menge an Säure gegenüber
  - die Interaktion zwischen Säure und Beton reduziert die Angriffsintensität der Säure

➢ **DIN 4030-1 definiert Widerstand von Beton als Säure-dominant:**

- die angreifenden Wässer sind stehend und schwach fließend
- die angreifenden Wässer sind in großen Mengen vorhanden
- die angreifenden Wässer wirken unmittelbar auf den Beton
- die angreifende Wirkung der Wässer wird nicht durch die Reaktion mit dem Beton vermindert

DEUTSCHE NORM

DIN 4030-1

DIN

ICS 91.080.40; 91.100.30

Ersatz für DIN 4030-1:1991-06

Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase – Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte

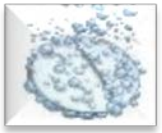
Assessment of water, soil and gases for their aggressiveness to concrete – Part 1: Principles and limiting values

Evaluation des liquides, sols et gaz nocifs pour le béton – Partie 1: Exigences fondamentales et valeurs limites

Anforderungen an Prüfverfahren

definierter Säurewiderstand

- Der Säurewiderstand von Beton ist keine naturwissenschaftlich definierte Kenngröße
- Vereinfacht setzt sich der Widerstand aus folgenden Anteilen zusammen:



chemischer Widerstand - Löslichkeit

physikalischer Widerstand – Transport, z. B. Diffusionswiderstand

chemischer Widerstand - Puffer (Neutralisationskapazität)

- Zusammensetzung der Anteile ist abhängig von Angriffsbedingungen

➢ **Die Definition des Säurewiderstands erfordert eindeutig definierte Angriffsbedingungen**

Anforderungen an Prüfverfahren

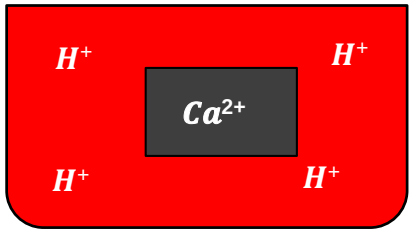
Reproduzierbarkeit

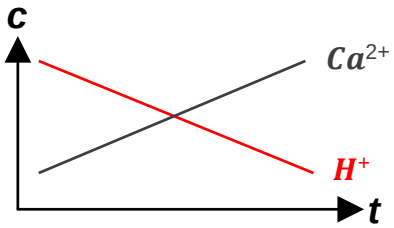
Säureprüfung

Einwirkung durch

- H^+-Ionen
- zeitvariable Medienkonzentration

$$2H^+ + Ca(OH)_2 \Rightarrow Ca^{2+} + 2H_20$$



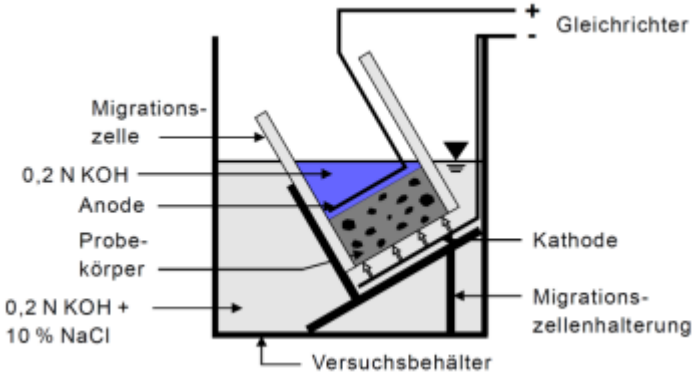


➢ **Einwirkung wird durch chemische Reaktion vom Widerstand beeinflusst**

Exkurs „Prüfung des Chlorideindringwiderstands“

Einwirkung durch

- konstante Spannungsbeaufschlagung
- konstante Medienkonzentration

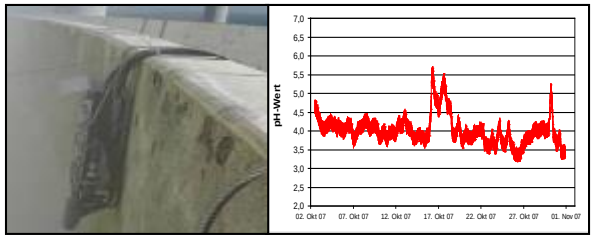


➢ **Einwirkung ist unabhängig vom Widerstand**

Anforderungen an Prüfverfahren

Reproduzierbarkeit vs. Übertragbarkeit

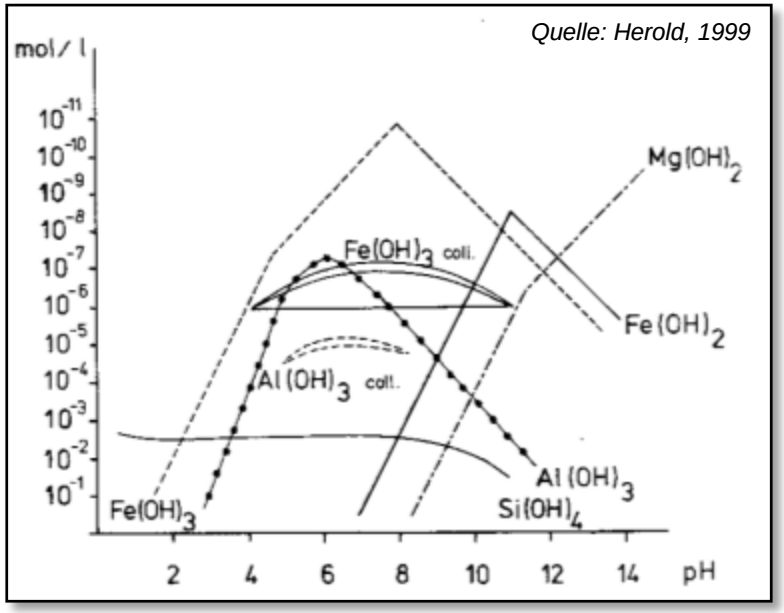
- Reproduzierbare Untersuchungsergebnisse erfordern eine vom Widerstand unabhängige und definierte Einwirkung
- Die ständige Interaktion erfordert Regelbarkeit aller relevanter Einwirkungsparameter
- Diese Forderung spiegelt die vorherrschenden Angriffsbedingungen in der Praxis nicht wider



Anforderungen an Prüfverfahren

Zeitraffer vs. Übertragbarkeit

- **Zeitraffer durch erhöhte Temperatur:**
  - i. d. R. beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeit
  - Veränderung der Angriffscharakteristik
- **Zeitraffer durch erhöhte Konzentration**
  - i. d. R. beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeit
  - Veränderung der Angriffscharakteristik
- Veränderte Angriffscharakteristik spiegelt die vorherrschenden Angriffsbedingungen in der Praxis nicht wider

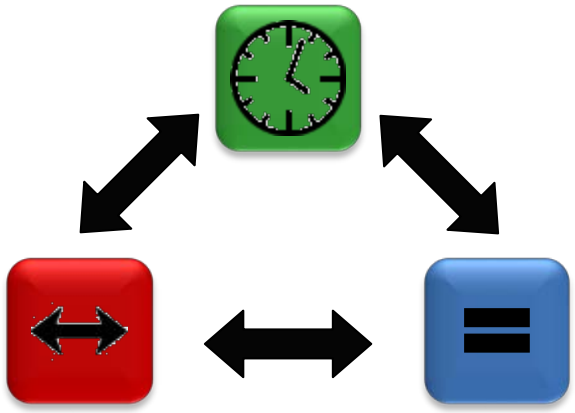


Quelle: Herold, 1999

⇒ Zeitrafferprozesse sind nur eingeschränkt nutzbar

Anforderungen an Prüfverfahren

⇒ **Zwingend erforderlich**

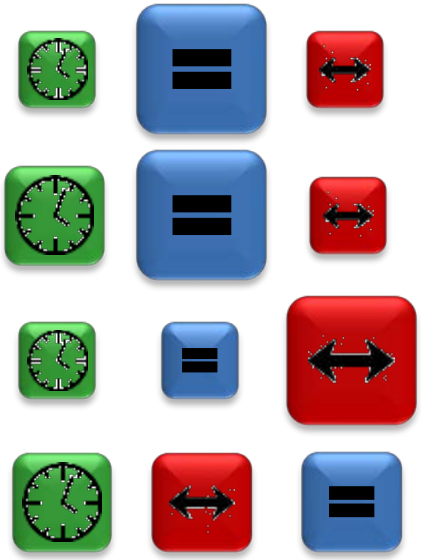


⇒ **Anforderungen sind nur bedingt miteinander vereinbar**

⇒ **Prüfverfahren stellt Konvention zwischen einzelnen Anforderungen dar**

Zielsetzungen von Prüfverfahren

- **in Abhängigkeit der Zielsetzung der Säureprüfung werden die Anforderungen unterschiedlich gewichtet:**
  - **Standardisierte Performance**
  - **Ranking**
  - **Praxis-Performance**
  - **Grundlagen und Modelle**



⇒ **unterschiedliche Zielsetzungen führen zu einem breiten Spektrum hinsichtlich Versuchsmethodik und Prüfparameter**

Spektrum an Prüfparametern bei Säureprüfverfahren

Prüfparameter		Spektrum
Skala		Zementstein, Mörtel, Beton
Geometrie		Prismen, Zylinder, Platten, Rohre etc.
Beanspruchung	**Art der Säure**	organische und anorganische Säuren
	pH-Wert/Konzentration	pH-Stat, Puffersystem, keine Regelung
	Sättigung des Prüfmediums	in den meisten Fällen nicht definiert
	mechanische Abrasion	keine, manuell, automatisch
	Fluiddynamik	nein, Umwälzung, Rotation der Proben
Beurteilungs-kriterien	**am Probekörper ermittelbare Merkmale**	Schädigungstiefe, Masseverlust, Restfestigkeit etc.
	am Prüfmedium ermittelbare Merkmale	Säureverbrauch, Änderung der chem. Zusammensetzung

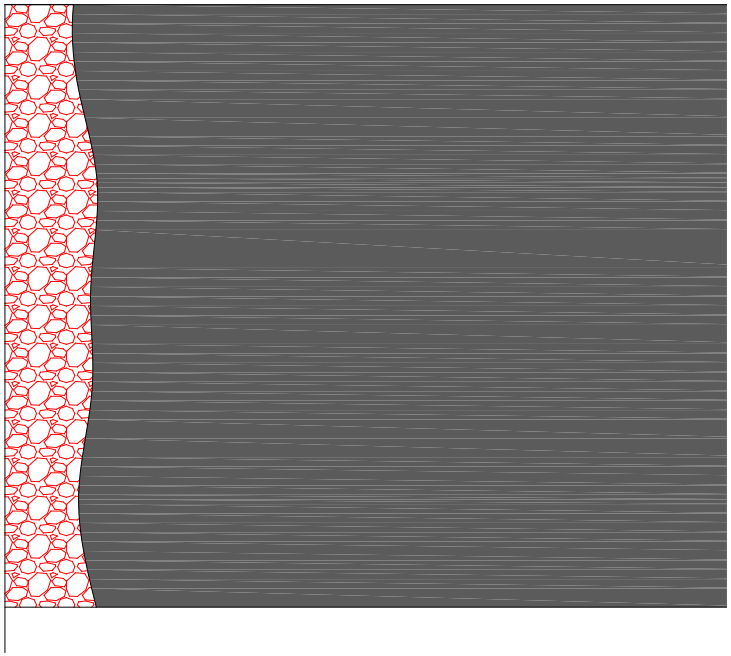
⇒ Wie beeinflussen unterschiedliche Prüfparameter die Schädigungsentwicklung und Reaktionskinetik beim lösenden Angriff?

Lösungsvorgänge beim Säureangriff

Reaktionskontrollierte Prozesse

- oberflächennahe Zementsteinphasen werden kongruent (z. B. $Ca(OH)_2$) gelöst
- Chemische Reaktion ist geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt des Lösungsprozesses
- Schädigung bzw. gelöste Stoffmenge steigt linear mit der Zeit, es gilt:

$$Q(t) = K_R \cdot t + Q_o$$



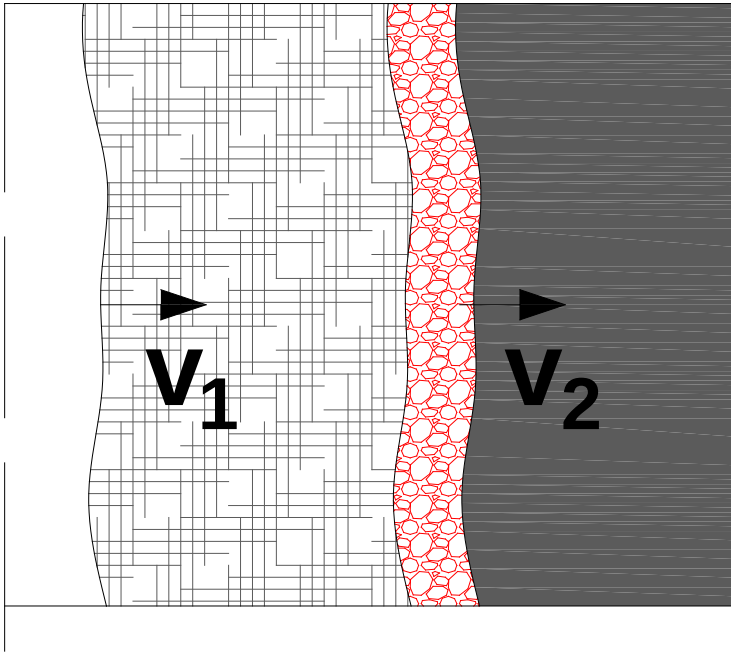
Lösungsvorgänge beim Säureangriff

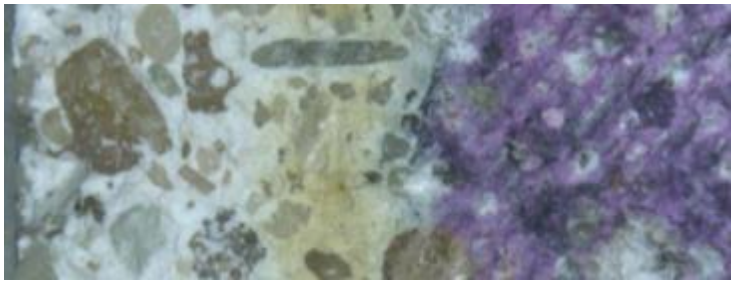
Diffusionskontrollierte Prozesse

- Aufgrund inkongruenter Lösungs-vorgänge (z. B. bei CSH) bildet sich eine SiO_2-reiche Schicht aus
- Transport der Edukte und Produkte zur Reaktionsfront ist geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt des Lösungsprozesses
- Entwicklung der Schädigung ist abhängig von v_1 und v_2, es gilt:

$$Q(t) = K_{D1} \cdot \sqrt{t} + Q_o \quad \text{für } v_1 < v_2$$

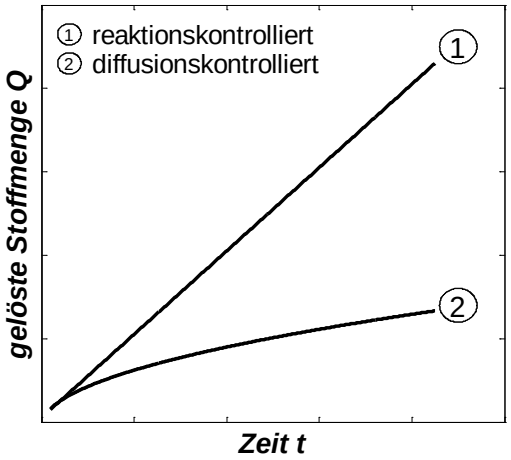
$$Q(t) = K_{D2} \cdot t + Q_D \quad \text{für } v_1 = v_2$$

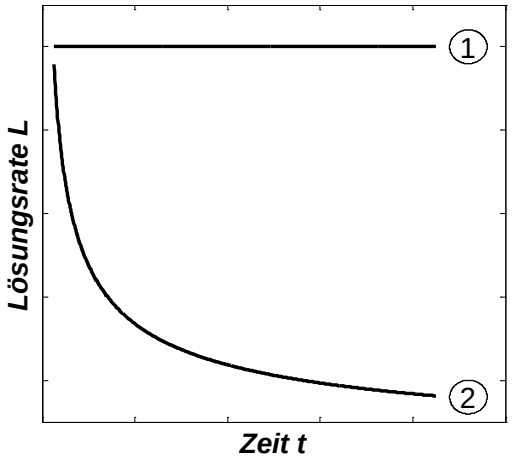


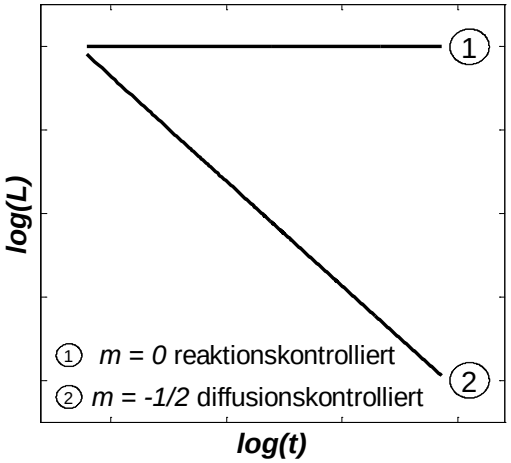


Lösungsvorgänge beim Säureangriff

Gelöste Stoffmenge – Lösungsrate L







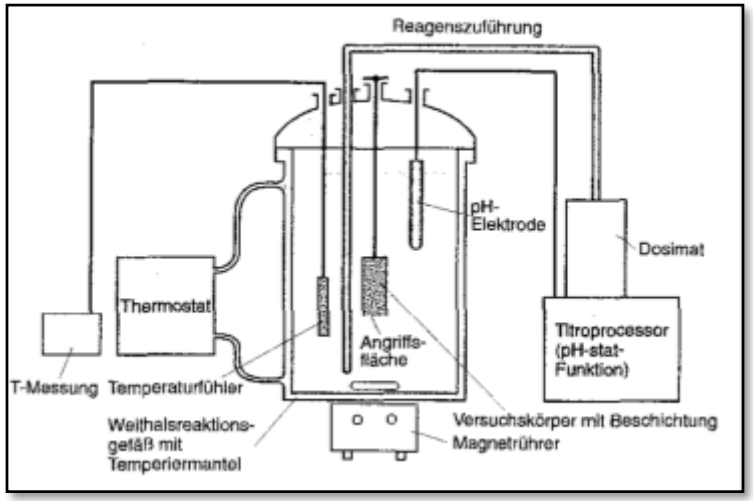
1 $Q \sim t$ $\quad L = \frac{\partial Q}{\partial t} = konstant$ $\quad log(L) = konstant$

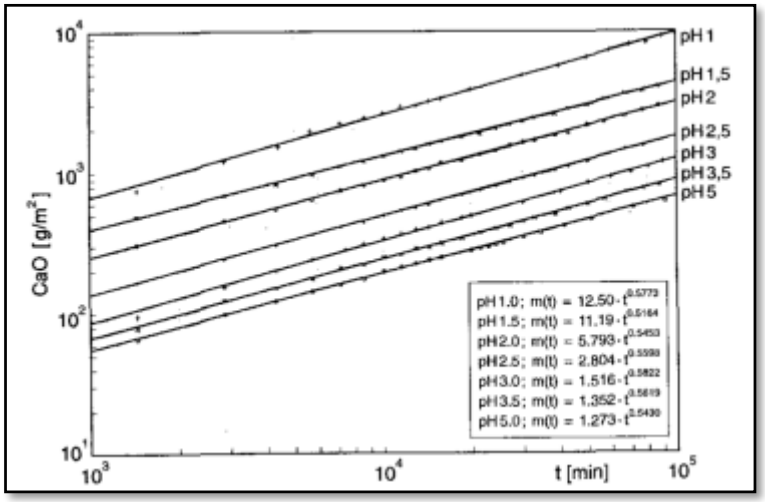
2 $Q \sim \sqrt{t}$ $\quad L = \frac{\partial Q}{\partial t} = K \cdot (t)^{-0.5}$ $\quad log(L) = log(K) - 0.5 \cdot log(t)$

Einfluss der Konzentration

Untersuchungen von HEROLD 1999

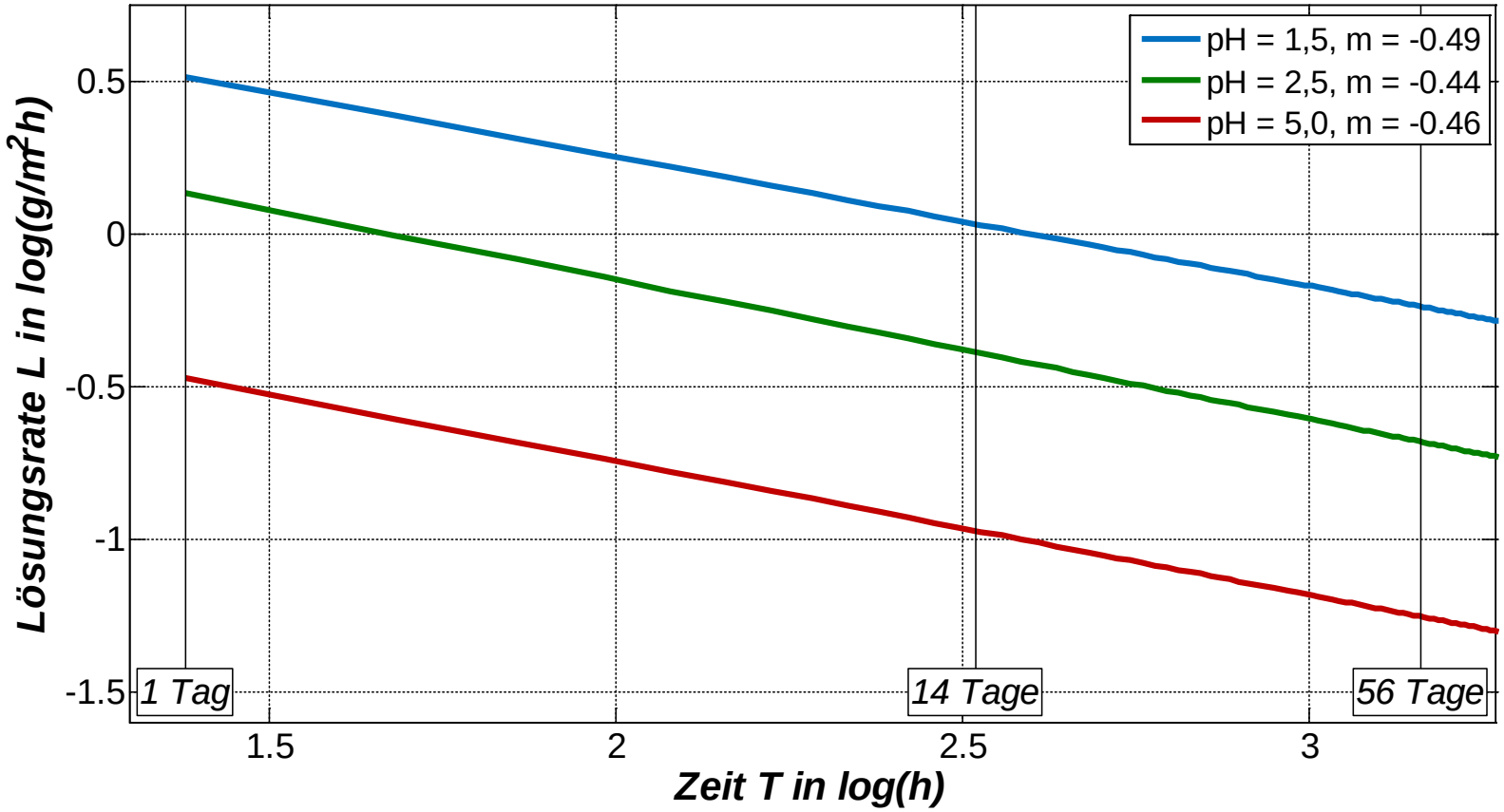
- **Lösungsverhalten von Zementstein in Abhängigkeit des pH-Werts**
- **gewählte Prüfrandbedingungen:**
  - konstante Beanspruchung durch Titration (pH-Stat)
  - Prüfmedium Salpetersäure
  - Umwälzung des Prüfmediums
  - keine Abrasion
- **Versuchsanordnung:**





Einfluss der Konzentration

Untersuchungen von HEROLD 1999 – Betrachtung der Lösungsraten

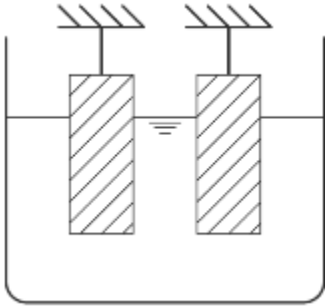


Einfluss Systemart

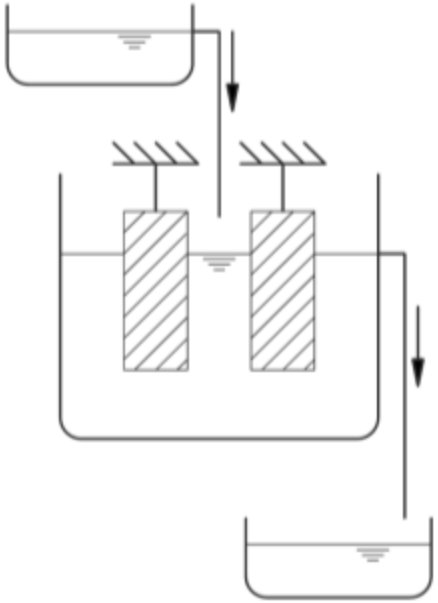
Untersuchungen von NELSKAMP (1992)

- **Vergleich von Stand- und Fließsystemen mit unterschiedlichen Erneuerungsraten:**
- **Versuchsanordnungen:**

„Standsystem“



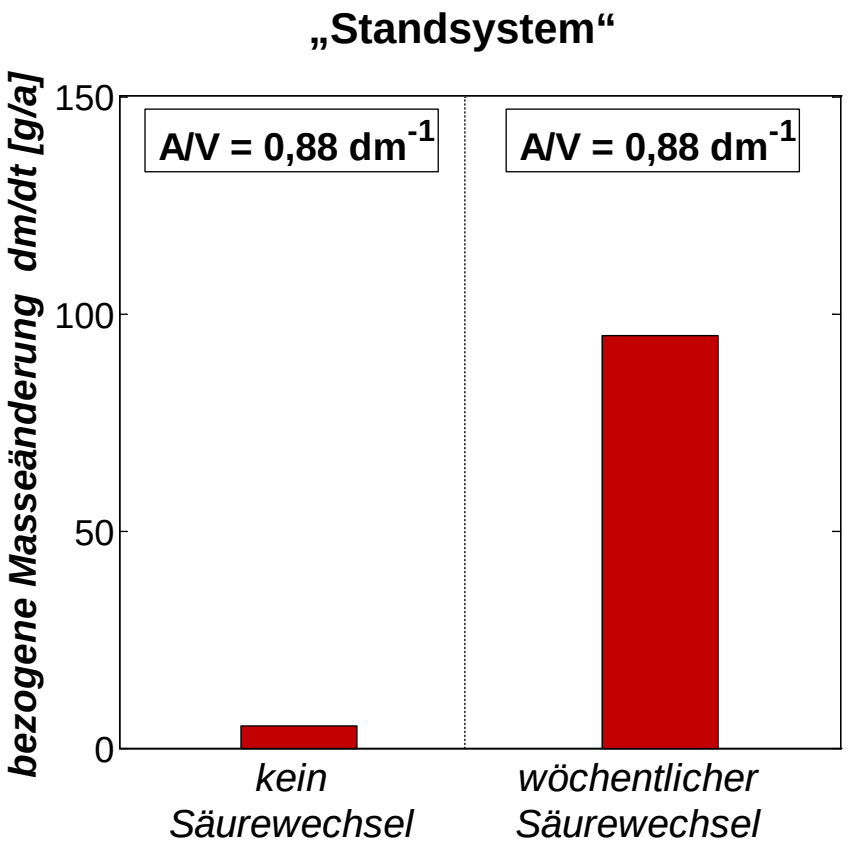
„Fließsystem“

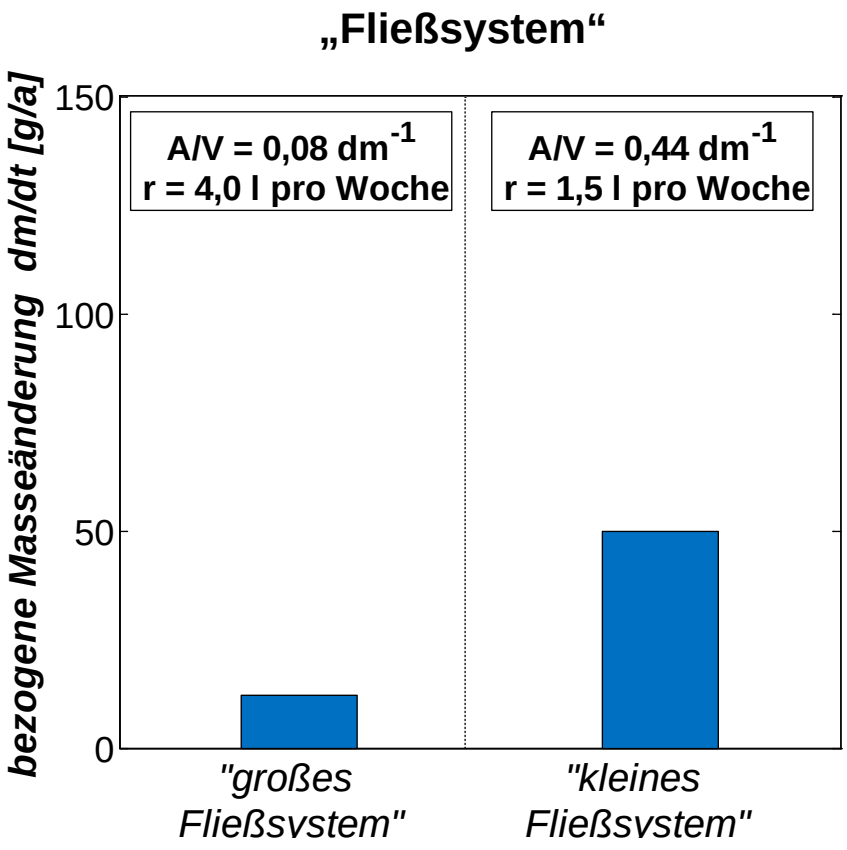


- **Prüfrandbedingungen:**
  - annähernd konstanter pH-Wert (pH 2)
  - Prüfmedium Salpetersäure
  - keine Abrasion

Einfluss Systemart

Untersuchungen von NELSKAMP 1992 – Untersuchungsergebnisse





Einfluss Systemart

Untersuchungen von NELSKAMP 1992 – Erneuerungsrate

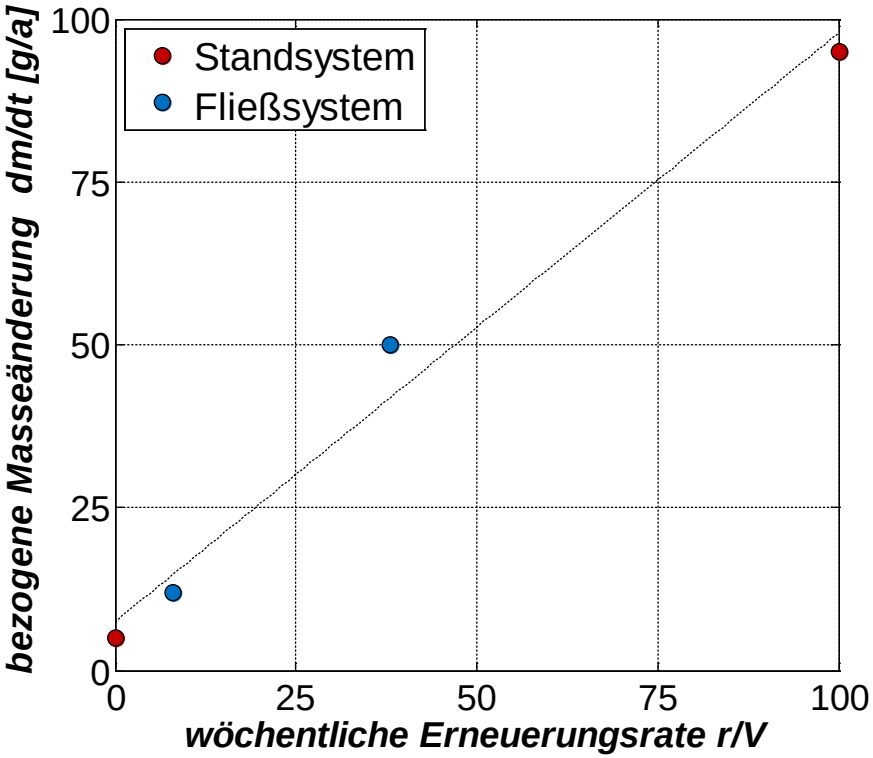
Definition:

volumenbezogene wöchentliche Erneuerungsrate, es gilt:

$$\frac{r}{V} = \frac{\textit{Zuflussmenge an Säure pro Woche}}{\textit{Behältervolumen}}$$

Fazit

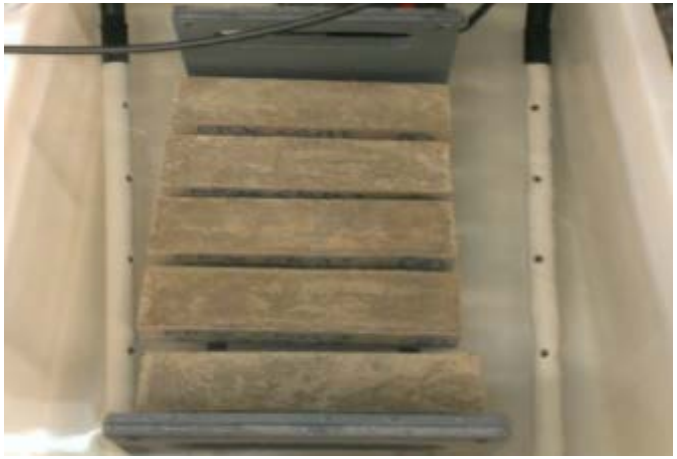
- die Schädigung wird primär durch die Erneuerungsrate beeinflusst
- die Art des Systems (stehend bzw. fließend) ist von untergeordneter Bedeutung, solange das „Fließen“ nicht zur Abrasion führt



Eigene Untersuchungen - Einfluss der Sättigung

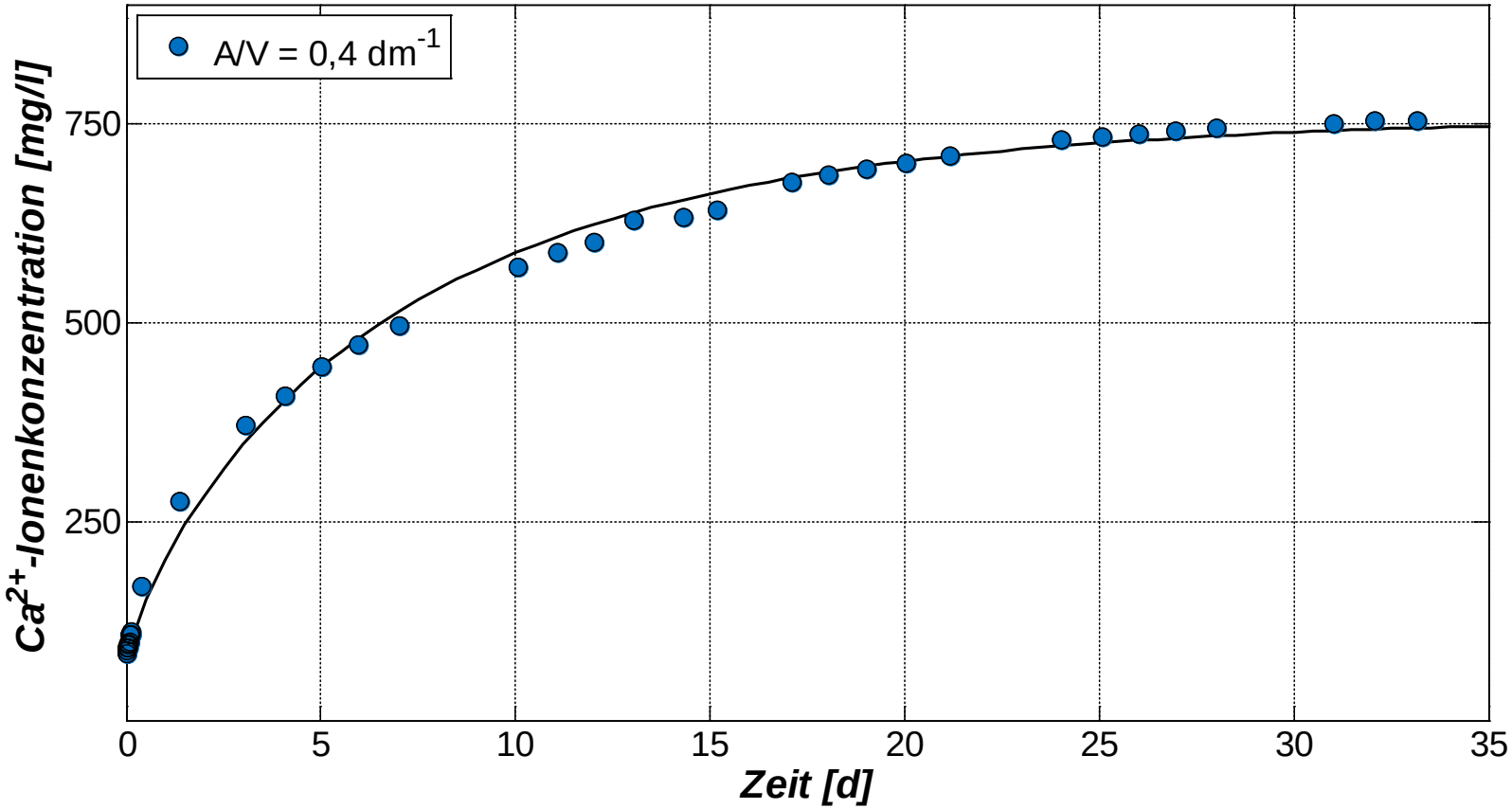
Untersuchungen mit Schwefelsäure pH 3,0

- **keine Erneuerung des Prüfmediums**
- **Prüfvarianten:**
  - A/V = 1,0 dm^{-1}
  - A/V = 0,4 dm^{-1}
- **Prüfrandbedingungen:**
  - konstante Beanspruchung durch Titration (pH-Stat)
  - Umwälzung des Prüfmediums
  - Keine Abrasion



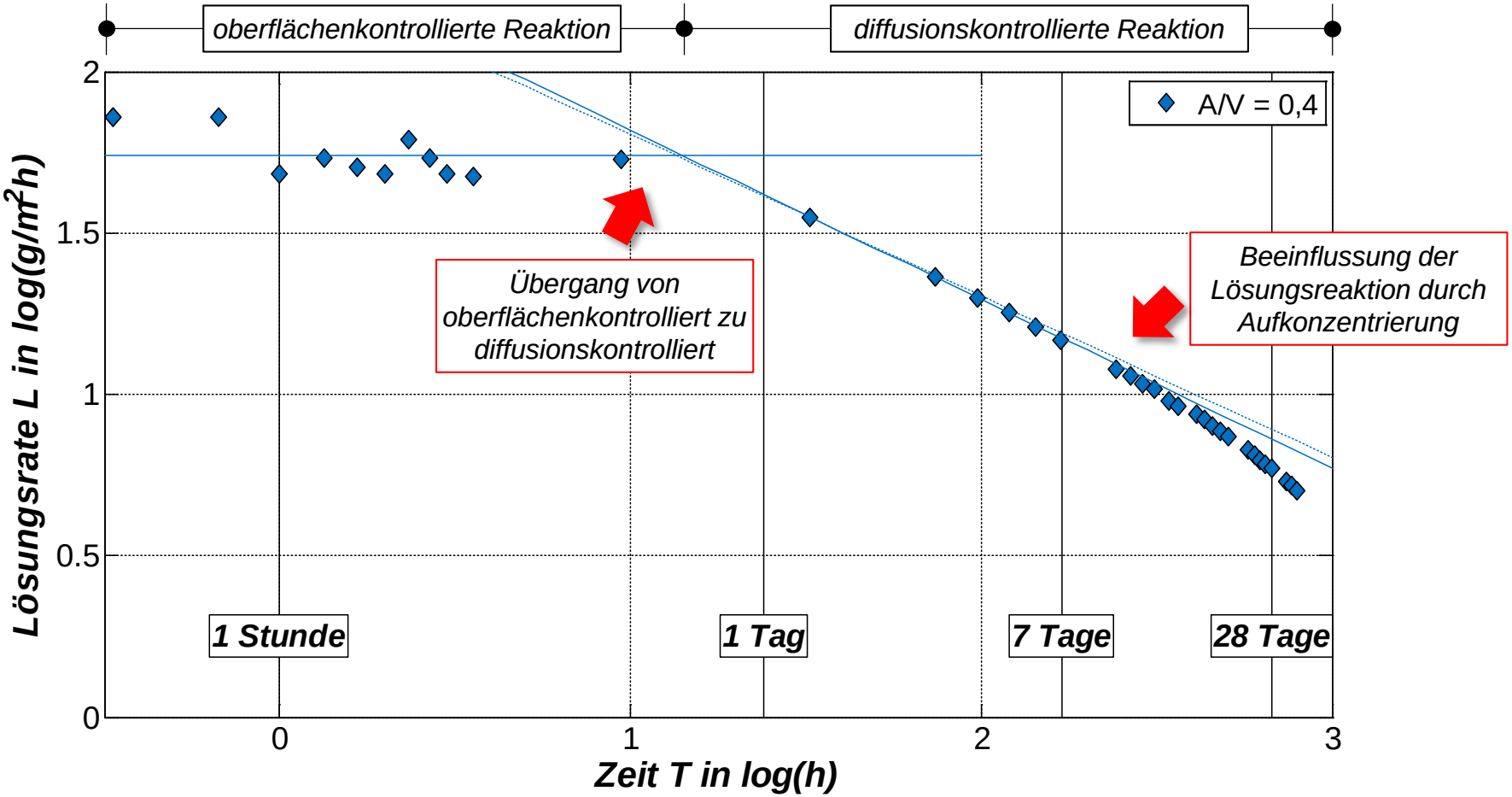
Eigene Untersuchungen - Einfluss der Sättigung

Entwicklung der Ca^{2+}-Ionenkonzentration



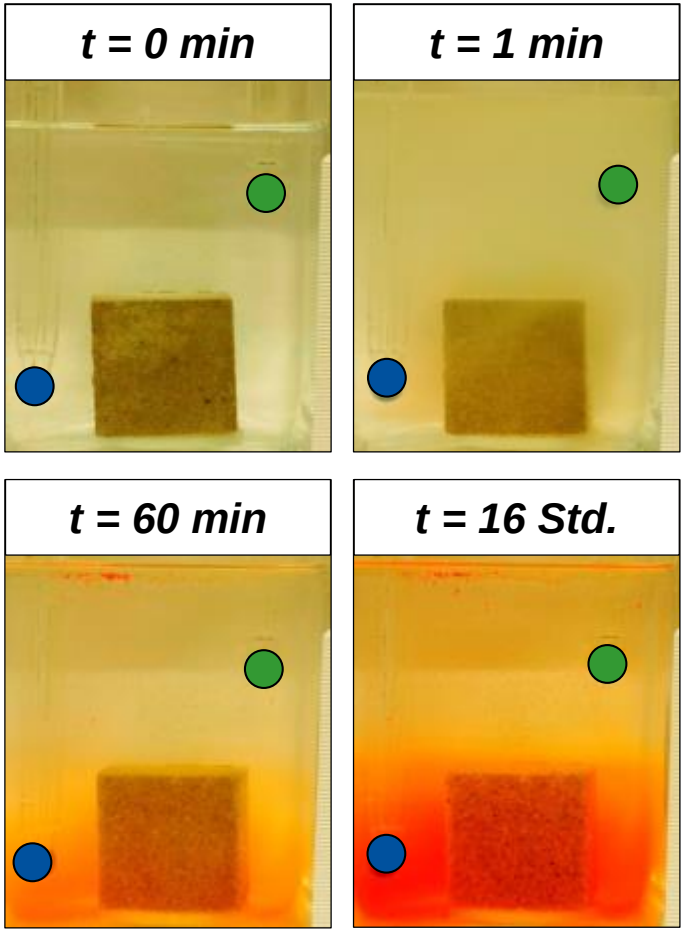
Eigene Untersuchungen - Einfluss der Sättigung

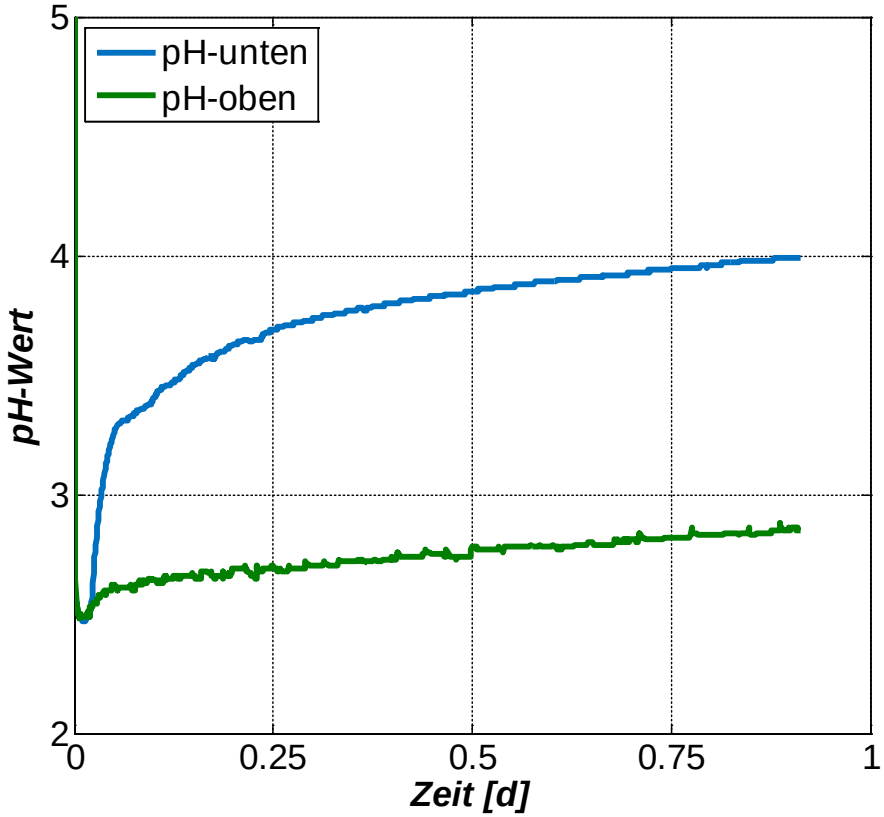
Entwicklung der Ca^{2+}-Lösungsraten



Eigene Untersuchungen - Einfluss der Durchmischung

Zonierung des Prüfmediums – Kleinversuch mit 10%iger Essigsäure



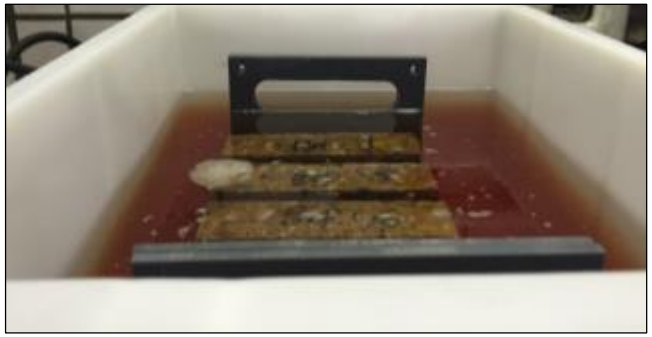


Eigene Untersuchungen - Einfluss der Durchmischung

Untersuchungen mit 10%iger Essigsäure

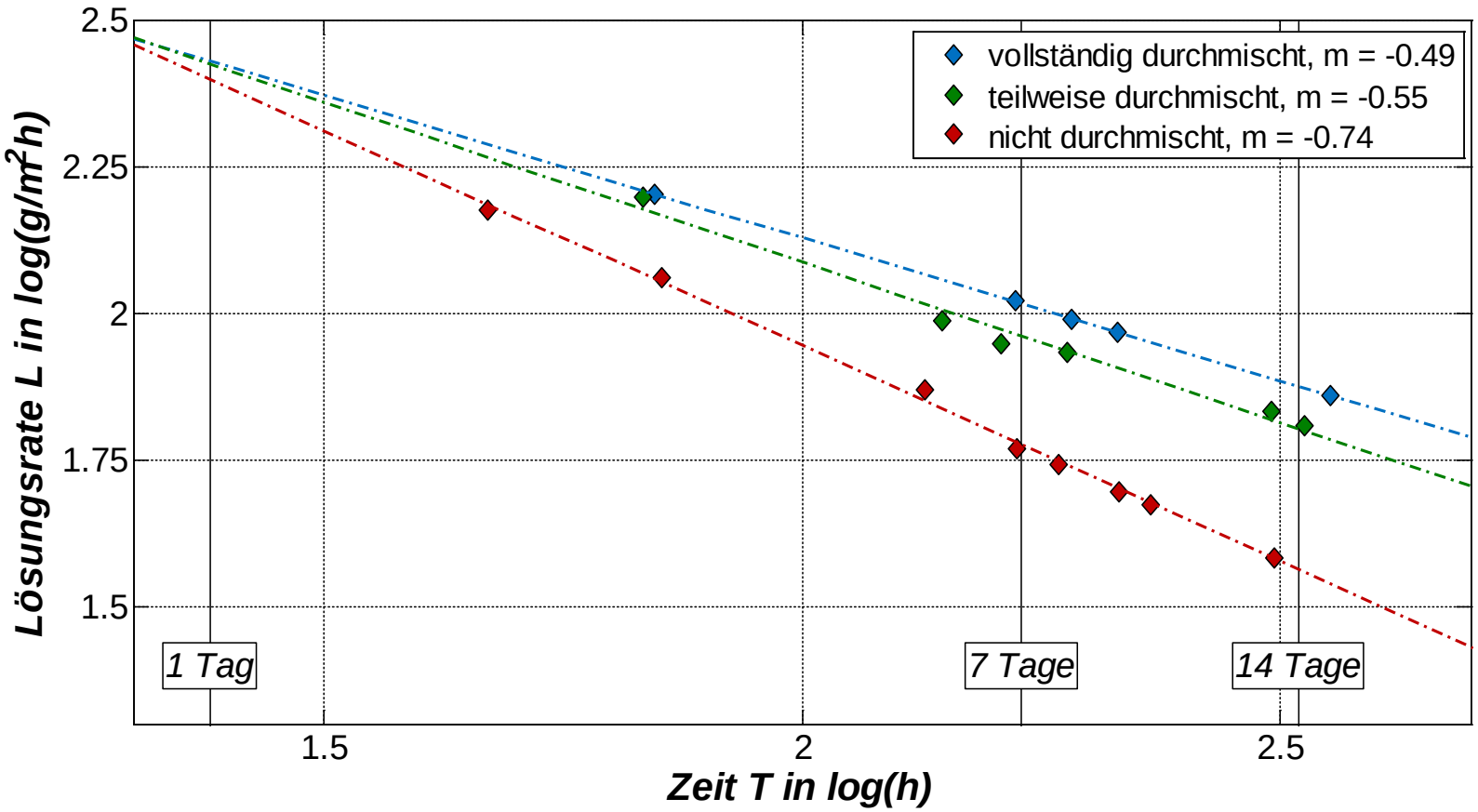
- **Prüfvarianten:**
  - **vollständig durchmischt:**
    Rotation der Proben im Prüfmedium
  - **teilweise durchmischt:**
    Umrühren nach 1, 4, 7 Tagen
  - **nicht durchmischt**

- **Prüfrandbedingungen:**
  - konstante Beanspruchung durch Pufferwirkung der Essigsäure
  - keine Sättigung des Prüfmediums
  - keine Abrasion



Eigene Untersuchungen - Einfluss der Durchmischung

Entwicklung der Lösungsraten



Fazit

- Die Prüfung des Säurewiderstands ist wegen der starken Interaktion zwischen einwirkender Säure und gelösten Betonbestandteilen komplexer als andere Dauerhaftigkeitsuntersuchungen

- Für eine eindeutige Definition des Säurewiderstands ist die eindeutige Definition der Einwirkung entscheidend

- Da in der Normung Säure-dominante Angriffsszenarien vorausgesetzt werden, sollten entsprechende Prüfkonzepte gewählt werden

- Wegen der Interaktion Säure – Beton muss in Säureversuchen „nachgeregelt“ werden. Dabei sind die nachfolgenden Prüfgrundsätze zu beachten:

Prüfgrundsätze

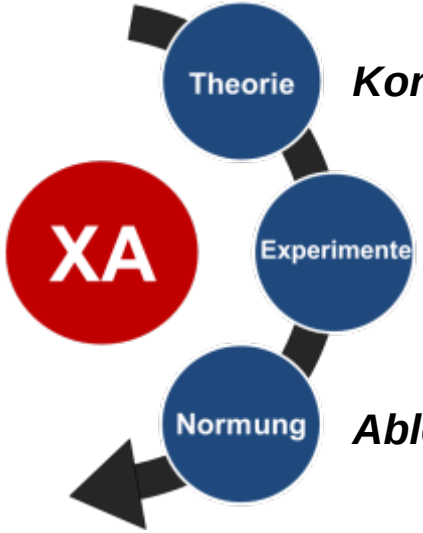
- Art und Konzentration (pH-Wert) des Prüfmediums festlegen und nachregeln
- Elektrolytgehalt (Ca-Ionenkonzentration) des Prüfmediums überwachen und nachregeln
- reaktionshemmende Aufkonzentration vermeiden
- Durchmischung gewährleisten
- Temperatur des Prüfmediums und mechanische Abrasion definiert einstellen

- **Der Einhaltung der Prüfgrundsätze kommt vor dem Hintergrund von reproduzierbaren Ergebnissen deutlich mehr Bedeutung zu als der Wahl einer bestimmten Prüfapparatur**

Ausblick - Forschungsbedarf

Prüfverfahren

- Vereinheitliche Prüfkonzepte sind notwendig für die Weiterentwicklung des Normenwerks im Bereich XA, z. B.:
  - Deskriptive Regelungen für XA3 ohne zusätzliche Schutzmaßnahmen
  - Nachweis alternativer Strategien zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit bei XA3, z. B. Opferbetonkonzepte

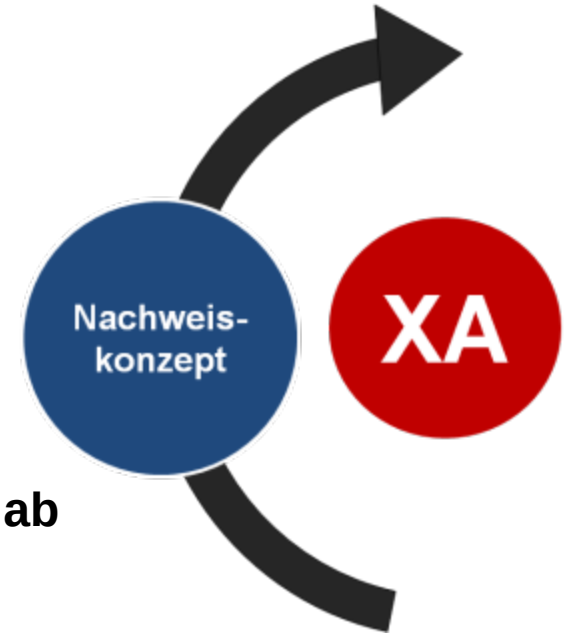


Konzeptionierung eines XA-Prüfkonzepts (Umsetzung der Prüfgrundsätze)

Untersuchungen zur Vergleichs- und Wiederholpräzision des Prüfkonzepts

Ableitung normativer Regelungen

Ausblick - Forschungsbedarf



Nachweismethodik XA

Derzeitige Normenphilosophie:

- Nachweis erfolgt deskriptiv auf Baustoffebene
- Annahme: keine reduzierten Bauteilabmessungen am Ende der Nutzungsdauer

⇒ **Praxis (XA1 und XA2) weicht von dieser Annahme ab**

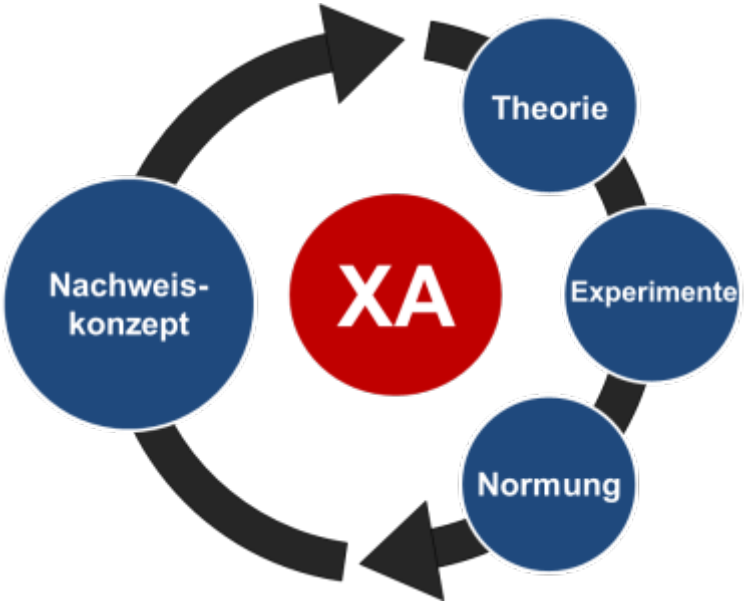
Strategie zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit besteht somit aus:

- ausreichenden Baustoffwiderstand
- ausreichender Bauteildimensionierung (Opferbetonkonzept)

⇒ **Nachweis sollte zukünftig auf Bauteilebene geführt werden**

⇒ **generelle Verzicht auf zusätzliche Schutzmaßnahmen beim Einsatz von UHFB im Bereich XA3 ist kritisch zu bewerten**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus

E-Mail: lohaus@baustoff.uni-hannover.de
Homepage: www.baustoff.uni-hannover.de

Dipl.-Ing. Jesko Gerlach

E-Mail: j.gerlach@baustoff.uni-hannover.de
Homepage: www.baustoff.uni-hannover.de

Quellen & Literatur

Gerlach, J.; Lohaus, L.: Verfahren zur Prüfung des Säurewiderstands von Beton - Sachstandbericht (Fassung September 2015) DAfStb Forschungsvorhaben V481, Institut für Baustoffe, Leibniz Universität Hannover

Böing et al. (2011):
Beton mit erhöhtem Säurewiderstand für ein Schleusenbauwerk in der Lausitz. beton 61/11, S. 448-453.

Breit, W. (2002):
Säurewiderstand von Beton. beton 52/10, S. 505-510.

Gruyaert et al. (2012):
Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. Cement and Concrete Research 42/1, S. 173-185.

Herold, G. (1999):
Korrosion zementgebundener Werkstoffe in mineralsauren Wässern. Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Fridericiana zu Karlsruhe.

Lohaus et al. (2009):
Beton mit hohem Säurewiderstand für den Kühlturmbau – eine Zwischenbilanz. beton 59/9, S. 370-379.

Nelskamp, H. (1992):
Untersuchungen zum Angriff von Mineralsäuren auf Beton. Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung, Universität Hannover, Heft 65.