

Dr. Hermann Passow

Hochofenzement und Portlandzement

in Meerwasser und
salzhaltigen Wässern



Berlin 1915
Verlag der Tonindustrie-Zeitung
G. m. b. H.

G. 19
56

xxx
296

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298514

Hochofenzement und Portlandzement

in

Meerwasser und salzhaltigen
Wässern

von

Dr. Hermann Passow

Inhaber der chemisch-technischen Versuchsstation

Dr. Hermann Passow, Blankenese a/Elbe

Vorsteher des Laboratoriums und Geschäftsführer des Vereins
deutscher Hochofen-Zementwerke E. V.



Berlin 1915

Verlag der Tonindustrie-Zeitung

G. m. b. H.

Handwritten: 27/11/15
Handwritten: G 11.56

Handwritten: XXV
296

II 31817



Akc. Nr. 4604/50

Vorwort.

Die vorliegende Arbeit sollte eigentlich in etwas anderer Form und Anordnung in einigen Wochen erscheinen.

Ein an mich gerichteter offener Brief des Vorsitzenden des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten, Herrn Dr. Müller, hat mich aber veranlaßt, schon jetzt einen Teil meiner Prüfungsergebnisse und Erfahrungen als Entgegnung herauszugeben. In dieser bin ich den Ausführungen Dr. Müllers, dem ich für seine sachlichen Anregungen dankbar bin, gefolgt, da es mir in erster Linie darauf ankommt, Irrtümer und falsche Auffassungen richtig zu stellen.

Ich hatte die Absicht, den offenen Brief des Herrn Dr. Müller nebst Abbildungen vollkommen im Wortlaut dieser Abhandlung vorauszuschicken, damit der Leser beide Arbeiten nebeneinander hat und sich durch den Vergleich ein klares, unparteiisches Urteil über die vielumstrittene Frage des Verhaltens der verschiedenen Zementarten im Meerwasser und salzhaltigen Wässern bilden kann. — Die Zentralstelle der deutschen Portlandzement-Industrie, mit der ich wegen des Abdruckes des offenen Briefes verhandelte, teilte mir mit, daß sie die Form eines offenen Briefes gewählt habe, weil sie es für bedenklich halte, die Zementabnehmer mit

einer noch schwebenden Frage zu beunruhigen, mit deren Lösung die bedeutendsten Fachleute beschäftigt seien. Aus diesem Grunde wünschte sie den Meinungsaustausch auf ihr Spezialblatt, welches nur einem verhältnismäßig engen Interessenkreise dient, zu beschränken und schlug mir vor, auch meine Entgegnung in ihm zu veröffentlichen. — Gegen einen Abdruck des offenen an mich gerichteten Briefes in einem anderen, weiter verbreiteten Fachblatt oder einer Broschüre legte sie, unter Hinweis auf ihr Verlagsrecht, ausdrücklich Verwahrung ein.

Gegenüber dieser Ansicht glaubt der Verein deutscher Hochofenzementwerke mit mir, daß es dringend notwendig ist, alle wichtigen Fragen in Zukunft in vollster Oeffentlichkeit abzuhandeln. Es ist in keiner Weise abzusehen, daß das Bauwesen geschädigt werden kann, wenn auf Schwächen gewisser Zementarten hingewiesen und vor ihrer Verarbeitung bei bestimmten Bauten gewarnt wird. Geschädigt kann hierdurch nur derjenige Zementfabrikant werden, welcher starr auf dem Standpunkt des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten stehend, unter Festlegung der Fabrikationsweise, verlangt, daß sich die Verwendungsart dem Zement, nicht der Zement der Verwendungsart anpassen muß.

Das Bauwesen im allgemeinen kann, wenn man es in allen Fragen der Zementindustrie mehr als bisher teilnehmen läßt, nur gewinnen, nicht verlieren. Durch das Zusammenarbeiten von Theorie und Praxis muß die Gesamtindustrie gehoben werden.

Um meinen Ausführungen eine möglichst große Verbreitung zu geben, mußte ich von einer Veröffentlichung im „Cement“, dem Organ des Vereins deut-

scher Portland-Cement-Fabrikanten, absehen und einen anderen Weg wählen.

Um nicht weitläufig zu werden, mußte ich es mir versagen, auf manche wichtige und interessante Fragen einzugehen. Aus diesem Grunde habe ich z. B. mit meinen Ansichten über Existenz und Zusammensetzung des Calciumsulfoaluminates, des Michaelis'schen Zementbacillus, zurückgehalten. Hoffentlich kann ich in nicht zu ferner Zeit das in meinem Besitz befindliche Material ausarbeiten und veröffentlichen. — Allen Lesern dieser Schrift empfehle ich dringend, sich durch den Cementverlag den offenen Brief des Herrn Dr. Müller zu verschaffen.

Um aber denjenigen meiner Leser, denen die Nummer 40 der Zeitung „Cement“ (4. Jahrgang, 7. Oktober 1915, Cementverlag G. m. b. H., Charlottenburg) im Augenblick nicht zugänglich ist, das Verständnis meiner Entgegnung zu erleichtern, will ich im Folgenden kurz über den offenen Brief berichten:

Herr Dr. Müller nimmt Bezug auf meine Veröffentlichung über das Verhalten von Hochofenzement und Portlandzement in 10%iger Natriumsulfatlösung. Die Tatsache, daß nach 13monatiger Lagerung die Würfel aus Portlandzement hochgradig zerstört, die Würfel aus Hochofenzement dagegen tadellos erhalten waren, hat er bestätigt gefunden, bei einer Ausdehnung der Versuche auf längere Zeit jedoch bemerkt, daß nach etwa 14 Monaten auch bei Hochofenzement die Zerstörung und zwar ganz plötzlich begann, derart, daß nach kurzer Zeit die Hochofenzementwürfel den Würfeln aus Portlandzement „wie ein Ei dem andern“ glichen. Ich werde um Auskunft gebeten, ob sich diese

Erscheinungen nicht auch an meinen Probekörpern gezeigt hätten.

Von einer Ueberlegenheit des Hochofenzementes gegenüber dem Portlandzement, soweit die Einwirkung von Natriumsulfat in Frage kommt, könnte nicht die Rede sein, da, wie die vorstehenden Versuche ergeben hätten, sich Hochofenzement in magerer Mischung nicht als auf die Dauer widerstandsfähig erwiesen habe. Daß die Natriumsulfatlösung auf den Portlandzement eher einwirke, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß der Hochofenzement infolge seiner feineren Mahlung ein dichteres Gefüge habe. Hinsichtlich der Einwirkung der Sulfatlösungen nimmt Herr Dr. Müller auf die Bemerkung in meiner Schrift „Hochofenzement, Berlin 1913, Verlag der Tonindustrie-Zeitung Berlin“ Bezug, wonach Portlandzement, Eisenportlandzement und Hochofenzement von einer 10%igen Magnesiumsulfatlösung innerhalb 9 Monaten sämtlich vollkommen zerstört wurden. Herr Dr. Müller bestätigt dies, hat aber gefunden, daß Hochofenzement rascher als Portlandzement zerstört würde. Den Schluß, daß der dichtere Mörtel aus Hochofenzement wohl dem schwächer wirkenden Natriumsulfat, nicht aber dem stärkeren Magnesiumsulfat gegenüber Widerstand leisten könnte, und deshalb der Hochofenzement gegen stark konzentrierte Lösungen einzelner Sulfate weniger widerstandsfähig als Portlandzement sei, will Herr Dr. Müller nicht ziehen, da er es ablehnt, Laboratoriumsversuche ohne nebenhergehende Versuche der Praxis anzuerkennen. Vor allem sei es unverständlich, aus dem Verhalten gegen Natriumsulfatlösungen auf die Widerstandsfähigkeit im Meerwasser zu schließen, denn einmal sei wohl Magnesiumsulfat, nicht aber Natriumsul-

fat ein Bestandteil des Meerwassers, und zum anderen wirkten Mischungen von Salzlösungen ganz anders ein, als die einzelnen Salzlösungen. Auch könne man nicht sagen, daß Einwirkungen von Salzlösungen auf magere Zementmörtel in kurzer Zeit das gleiche Bild ergäben, wie die Einwirkungen auf fette Mörtel in längerer Zeit. Wenn auch ein magerer Portlandzementmörtel vom Meerwasser in verhältnismäßig kurzer Zeit zerstört werde, so habe sich doch erfahrungsgemäß Portlandzement in sachgemäßer Verarbeitung dem Meerwasser gegenüber auf die Dauer widerstandsfähig erwiesen.

Genau so wie Portlandzement würde sich Hochofenzement verhalten, da letzterer in mageren Mischungen gegen Meerwasser ebensowenig gefeit sei, wie ersterer. Während die letztere Behauptung nicht experimentell durch Versuche im Meerwasser gestützt wird, leiten sich die Ausführungen und Schlußfolgerungen Dr. Müllers über das Verhalten der Mörtel in Natriumsulfat- und Magnesiumsulfatlösungen aus Versuchen mit Hochofenzementen ab, welche er aus dem Handel aufkaufte, und zwar wurden 3 Hochofenzemente in 16%iger Natriumsulfatlösung und 2 Hochofenzemente in 12%iger Magnesiumsulfatlösung geprüft.

Antwort auf den offenen Brief des Herrn Dr. Müller

Vorsitzenden des Vereins deutscher Portland-Cement-
Fabrikanten.

In Ihrem offenen Briefe fordern Sie mich auf, Ihnen 11 von mir abgebildete Probekörper, (Abbildung 1), die 13 Monate in 10%iger Natriumsulfatlösung gelegen hatten, nach weiterer, längerer Lagerung in dieser Lösung nochmals im Bilde vorzuführen. Leider bin ich nicht in der Lage, Ihrem Wunsche vollkommen zu entsprechen, da die geprüften Portlandzemente sich inzwischen vollkommen aufgelöst haben und die Probekörper der 6 erhaltenen Hochofenzemente auf der Ausstellung in Malmö ein weiteres Jahr in 10%iger Natriumsulfatlösung ausgestellt waren. Ich habe diese Probekörper nicht zurückerhalten. — Nach Ihren Versuchen glauben Sie festgestellt zu haben, daß Hochofenzement zwar wesentlich länger den schädlichen Einflüssen des Natriumsulfates widersteht, als Portlandzement, schließlich aber doch von ihm zerstört wird. Aus der Tatsache, daß das Zementwerk, welches in Malmö die Probekörper ausstellte, mit der Königlichen Medaille ausgezeichnet wurde, schließe ich, daß während der Ausstellungszeit Treiberscheinungen an den Probekörpern aus Hochofenzement nicht beobachtet wurden. Da man hier einwenden kann, daß im Laufe der Aus-

stellungszeit die Lösung durch Absorption durch die Probekörper immer schwächer wurde und ich keine Gewähr dafür übernehmen kann, daß die Lösungen immer mit der notwendigen Genauigkeit nachgefüllt und beobachtet wurden, schalte ich diese Probekörper vollkommen aus dem Bereich meiner Betrachtungen aus.

Selbstverständlich habe ich eine große Anzahl von Hochofenzementen auch länger als 13 Monate in Natriumsulfatlösung beobachtet; denn es wäre sehr bedauerlich, wenn ich mich nur mit einigen wenigen Versuchen bei meinen Salzlösungsarbeiten begnügt hätte. Die Frage von der Beständigkeit der verschiedenen Zementarten in Salzlösungen ist eine so wichtige für unser Bauwesen geworden, daß ein sehr gründliches Studium aller einschlägigen Verhältnisse geboten erscheint. Abbildung 2 zeigt Ihnen 11 verschiedene Hochofenzemente, die in meiner Versuchsstation in 10%iger Natriumsulfatlösung gelagert hatten. Sämtliche Proben sind in einer Mischung 1:5 (gewaschener Grubensand) angefertigt. Die Marken 1 bis 3 sind gewöhnliche Handelshochofenzemente, die Marken 4 bis 11 Spezialhochofenzemente. Die jüngsten Proben sind 16 Monate, die ältesten 34 Monate alt. — Treiberscheinungen sind an keinem dieser Zemente bis jetzt zu beobachten. Vor einiger Zeit vorgenommene Druckfestigkeitsprüfungen lieferten die in Zahlentafel 1 niedergelegten Festigkeitsergebnisse. Während der Handelshochofenzement 4 und der nur probeweise angefertigte Hochofenzement 10 in ihren Festigkeiten nicht vorangegangen waren, zeigen die übrigen Zemente alle eine zum Teil recht bedeutende Steigerung ihrer Festigkeit. Natürlich sind unsere beiderseitigen Versuche nicht ohne weiteres

vergleichbar, da es ein Unterschied sein wird, ob man, wie Sie, eine 16%ige Natriumsulfatlösung 31 Monate, oder wie ich, nur eine 10%ige 34 Monate einwirken läßt. Damit Sie sich von dem Zustand meiner Probekörper überzeugen können, sende ich Ihnen einige. Sie können diese Körper ja weiter in Ihrer 16%igen Natriumsulfatlösung beobachten.

Portlandzemente kann ich Ihnen leider nicht mehr im Bilde vorführen, da sämtliche beobachtete Proben dieser Zementart in 10%iger Natriumsulfatlösung bereits nach einem Jahr in der aus Abbildung 1 ersichtlichen Weise völlig zerstört waren. Ihre Beobachtung, daß es Hochofenzemente gibt, die in magerer Mischung durch eine 16%ige Natriumsulfatlösung nach 31 Monaten stark angegriffen oder gar völlig zerstört werden, bezweifle ich nicht nur nicht, sondern kann sogar die Richtigkeit aus eigener Erfahrung ausdrücklich bestätigen. Da ich bisher bei meinen Versuchen, wie gesagt, nur 10%ige Lösungen von Natriumsulfat verwendeten und Sie 16%ige, erklärt es sich vielleicht, daß Sie bei dem Auffinden in Natriumsulfatlösung treibender Hochofenzemente mehr Erfolg hatten, als ich, obgleich ich die Frage, ob in allen Fällen konzentriertere Salzlösungen heftiger einwirken, als schwächere, für noch nicht geklärt halte. Gerade in allerneuester Zeit habe ich die Beobachtung gemacht, daß schon 1%ige Salzlösungen mindestens ebenso kräftig wirken, wie konzentrierte, wenn sie sofort nach ihrer Absorption erneuert werden. Ich bin in den letzten Jahren sehr häufig zur Begutachtung von Bauten, die aus Portlandzement hergestellt, durch Salzlösungen zerstört oder angegriffen wurden, herangezogen. Beim Aktenstudium der einzelnen Fälle ist es mir oft aufgefallen, daß

Gruben- und Grundwässer von vielen Chemikern für ungefährlich erklärt werden, weil sie nur einen geringen Gehalt schädlicher Salze, auf das Liter berechnet, enthalten. Eine derartige Begutachtung ist nicht unbedenklich; denn es genügt sehr häufig nur die ständige Anwesenheit schädlicher Salze im Wasser in geringen Mengen, um eine vollkommene Zerstörung von Bauwerken hervorzurufen. Da die vom Mörtel aus dem Wasser begierig aufgenommenen Salze in sehr vielen Fällen sofort oder doch sehr schnell durch neue ersetzt werden, kann bei längerer Einwirkung ganz harmlos erscheinender Wässer eine erstaunliche Anreicherung schädlicher Salze im Mörtel stattfinden. Besonders bemerkbar wirkt dieser Vorgang bei Bauten in Meeren, die der Wechselwirkung von Ebbe und Flut unterliegen. Während der Flutzeit sättigt sich der Mörtel mit Meerwasser, welches dann während der Ebbezeit durch Verdunstung von Wasser eine höhere Konzentration erreicht, die sich mit jedem Flutwechsel steigert.

Ich habe nur in zwei Fällen in Natriumsulfat treibende, aus dem Handel bezogene Hochofenzemente festgestellt. — Diese Feststellung hat mich ebenso, wie die jetzt von Ihnen veröffentlichte, nicht beunruhigt, sondern im höchsten Grade befriedigt, da sie mir die Ueberzeugung verleiht, daß ich mich bei meinem Studium auf dem rechten Wege befinde. Nach meinen Erfahrungen sind die tonerdearmen und kieselsäurereichen Portlandzemente, die nicht zu hochkalkig sind (61—63 % CaO), gegen chemische Einflüsse weit widerstandsfähiger, als tonerdereiche und kieselsäurearme, selbst wenn dieselben einen tieferen Kalkgehalt haben, als die ersteren. Nach dem Trockenverfahren aufbereitete Zemente sind empfindlicher, als nach dem Naß-

verfahren aufbereitete. Portlandzemente aus scharf gebrannten Klinkern sind gegen Salzlösungen weniger empfindlich, als solche, welche viel Leichtbrand enthalten.

Wie steht es nun mit den Hochofenzementen? Der Hochofenzement besteht zum weitaus größten Teile aus Hochofenschlacken und einem kleinen Teile Portlandzement, der wieder aus Hochofenschlacke und Kalkstein erbrannt wird. Die Hochofenschlacken für sich allein sind zwar, sieht man von einigen wenigen Ausnahmen stark reaktionsfähiger, kalk- und tonerdereicher Schlacken ab, gegen Meerwasser und sulfathaltige Wässer unempfindlich. In den wenigsten Fällen können nun aber die Hochofenschlacken ohne weitere Zuschläge für sich allein mörteltechnisch verwendet werden, da sie viel zu träge abbinden und erhärten. Werden aber Zuschläge von Kalk oder kalkabspaltenden Körpern, die die Erhärtung beschleunigen, gemacht, so liegt die Gefahr nahe, daß durch sie die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse beeinträchtigt oder vollkommen aufgehoben wird. Benutzt man z. B. zur Herstellung eines Hochofenzementes als Zuschlag einen in salzhaltigen Wässern treibenden Portlandzement, so wird man naturgemäß einen Zement erhalten, der, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, die gefährlichen Eigenschaften dieses Portlandzementes erhält, und zwar werden sie umsomehr hervortreten, je höher der Zusatz an Portlandzement war. Die chemische Zusammensetzung und der Formzustand der Hochofenschlacken spielen hierbei eine große Rolle. Es gibt Hochofenschlacken, welche selbst den Zuschlag ziemlich bedeutender Mengen in Salzwasser treibenden Portlandzementes aushalten, während andere schon bei ganz

geringen Mengen die gefährlichen Eigenschaften des Zusatzes annehmen. — Fast alle Hochofenzementwerke stellen bekanntlich ihren Zusatzklinker in der Weise her, daß sie die Schlacken als Rohstoff benutzen, mit Kalkstein in geeigneten Verhältnissen mahlen und bis zur Sinterung brennen. Da die Schlacken sehr häufig große Mengen von Tonerde enthalten, und der Hochofenzementfabrikant überdies den Kalkgehalt seines Klinkers sehr hoch hält, entsteht auf diese Weise ein viel kalk- und tonerdereicherer Portlandzement, als der aus natürlichen Rohmaterialien gewonnene. Der für die Fabrikation des **gewöhnlichen Handelshochofenzementes** benutzte Klinker ist, **für sich allein vermahlen**, für die Verarbeitung in salzhaltigen Wässern aus diesem Grunde in den meisten Fällen ungeeignet. Er kann zur Herstellung von Hochofenzementen, die im Meer, Moor oder salzhaltigen Wässern verwendet werden sollen, als Zusatz nur mit Vorsicht in geringen Mengen verwendet werden, wenn gute Erfolge erzielt werden sollen. Sehr ausführliche Arbeiten meines inzwischen im Felde gefallenen Sohnes, die durch den Krieg abgebrochen werden mußten und die ich jetzt noch nicht veröffentlichen will, haben ziffernmäßig gezeigt, daß mit wachsender Höhe des Portlandzementzusatzes die Widerstandsfähigkeit der Hochofenzemente, die unter Verwendung derselben Schlacke hergestellt wurden, gegen Salzlösungen proportional fällt. — Neben der Zusammensetzung der Schlacke spielt also die des Zusatzklinkers eine große Rolle bei der Herstellung von salz- und seewasserbeständigen Hochofenzementen.

Aus den angeführten Gründen habe ich die mit mir zusammenarbeitenden Hochofenzementwerke bereits

seit langer Zeit veranlaßt, zur Herstellung von Spezialhochofenzementen überzugehen. — Bei diesen Spezialhochofenzementen wird auf die Herstellung des Klinkers und auf die Auswahl der Schlacken ganz besonders Rücksicht genommen. In meinem Buche „Hochofenzement“ habe ich auf Seite 40 bereits ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, wenn man Hochofenzemente zu Bauten in Seewasser, im Moor oder in sulfathaltigen Wässern benutzen will, die liefernden Fabriken hierauf aufmerksam zu machen. Die Hochofenzementwerke sind dann in der Lage, ihren Zement der Verwendungsart entsprechend herzustellen und ganz bestimmte Gewährleistungen in dieser Beziehung zu übernehmen. Es ist ja im Baugewerbe allgemein bekannt und üblich, daß bei außergewöhnlichen Arbeiten die Verwendungsart des Zementes angegeben wird. Es wäre also ganz falsch und entspräche nicht den von mir gemachten Ausführungen, wenn man kurzer Hand jeden im Handel befindlichen Hochofenzement für alle Salzwasserbauten unbedingt geeignet erklären würde, trotzdem nach dem von mir Gesagten auch die meisten gewöhnlichen Handelshochofenzemente **generell** den Portlandzementen und den Eisenportlandzementen überlegen sein müssen.

Ihre Ansicht, daß die Hochofenzemente den schädlichen Einflüssen einer Natriumsulfatlösung nur aus dem Grunde länger widerstehen, als die Portlandzemente, weil erstere viel feiner gemahlen sind, als letztere und daher den Zutritt der schädlichen Lösungen in magerer Mischung abhalten, ist bestimmt falsch. — Alle Hochofenschlacken werden durch alkalische Lösungen in ihrem Erhärtungsprozeß nicht nur günstig beeinflußt, sondern sie bedürfen so-

gar solcher. Wirkt nun Natriumsulfat auf den im Hochofenzement enthaltenen Portlandzement ein, so tritt es mit dem beim Erhärtungsprozeß sich abspaltenden Kalkhydrat in Reaktion nach der Formel: $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{Ca} (\text{OH})_2 = 2 \text{Na} \text{OH} + \text{Ca} \text{SO}_4$. Es entsteht Natronlauge und Gips. Die erstere wirkt zunächst sehr günstig auf den Erhärtungsprozeß der im Hochofenzement enthaltenen Schlacke ein, was in einer starken Festigkeitszunahme der in Natriumsulfat gelagerten Proben gegenüber der Wasserproben zu ersehen ist. — Der Erhärtungsprozeß verläuft bei Hochofenzementen, bei deren Herstellung nur geringe Mengen eines gegen Gips möglichst widerstandsfähigen Portlandzementes verwendet werden, normal weiter. War dies nicht der Fall, wurde ein mit Gips stark treibender Portlandzement benutzt, treten mit der Zeit natürlich auch bei derartigen Hochofenzementen Treiberscheinungen auf, die um so heftiger zu Tage treten, je höher der Zusatz des ungeeigneten Portlandzementes war.

Die von Ihnen veröffentlichten Bilder von 3 Hochofenzementkörpern, die im Laufe der Zeit durch eine 16 %ige Natriumsulfatlösung zerstört wurden, bilden zusammen mit meiner Abbildung 2 einen trefflichen Beleg für meine vorstehenden Ausführungen. Sehr interessant wäre es mir allerdings, von Ihnen zu erfahren, ob Sie die in Ihrem offenen Briefe gemachten Schlüsse nur aus der Beobachtung und dem Studium von 3 oder 4 Hochofenzementen gemacht haben, oder ob und mit welchem Erfolg Sie noch andere Hochofenzemente in der nämlichen Weise prüften. Ein recht lehrreiches Beispiel liefert die Zahlentafel 2, auf welcher Dr. Muth seine mit Salzlösungen im Laboratorium der Concordiahütte gemachten Versuche niedergelegt hat. Leider er-

strecken sich diese Versuche nur auf 1 Jahr, da die Arbeiten nach Dr. Muths Ausrücken ins Feld nicht weiter fortgeführt wurden. Sie sehen aber deutlich aus der Zahlentafel, daß die drei Hochofenzemente II, III und IV, welche einen Zuschlag von 20, 10 und 5 % Portlandzementklinker enthielten, in ihrer Erhärtung in Natriumsulfat ruhig weiter fortschreiten, während der unter dem höchsten Zusatz von Portlandzementklinker erzeugte Hochofenzement I, trotz seiner anfänglich höheren Festigkeit, in gewöhnlichem Wasser, allmählich in Natriumsulfatlösung einen Rückgang erlitt. Es ist immerhin möglich, daß hier bei längerer Beobachtungszeit ein Zerfall eintritt. Den von Ihnen beobachteten plötzlichen Zerfall, nachdem die Proben monatelang raumbeständig blieben, habe ich niemals, auch bei Portlandzementen nicht, beobachtet. Aus Ihren Abbildungen ist dies auch nicht ersichtlich; denn zwischen 15 Monaten und 31 Monaten liegt doch eine beträchtliche Spanne Zeit.

Ich komme jetzt zu Ihren Ausführungen über die Einwirkung von Magnesiumsulfat. Auch hier bin ich anderer Ansicht wie Sie. Ohne weiteres gebe ich zu, daß nicht besonders für Salzlösungen zusammengesetzte Hochofenzemente schneller zerfallen können, als reine Portlandzemente. Lagern Zemente in Natriumsulfatlösung, so zeigt die Lösung sehr bald eine starke alkalische Reaktion; lagern sie dagegen in Magnesiumsulfatlösung, ergibt sich eine sehr geringe. Es ist dies ja selbstverständlich; denn nach der Formel: $\text{Mg SO}_4 + \text{Ca (OH)}_2 = \text{Mg (OH)}_2 + \text{Ca SO}_4$ entsteht Magnesiumhydrat, welches sich sehr bald als weißes, unlösliches Pulver auf und in den Proben abscheidet, und Gips. Die Einwirkung des Magnesiumsulfates ist eine sehr

schnelle und energische. Da tonerdereiche, hochkalkige Klinker, die in gewöhnlichen Fällen von den Hochofenzementfabrikanten verarbeitet werden, schnell dem zerstörenden Einfluß der Magnesiumsulfatlösung erliegen, müssen auch Hochofenzemente, die unter Verwendung einer größeren Menge derselben hergestellt wurden, schnell zerstört werden, zumal sie nur durch eine sehr geringe alkalische Lösung in ihrem Erhärtungsprozeß unterstützt werden. Aus der Zahlentafel 2 (Dr. Muth's) ist deutlich zu sehen, daß mit steigendem Klinkerzusatz die Widerstandsfähigkeit der Hochofenzemente gegen Magnesiumsulfatlösung gewaltig abnimmt. Nach einem Jahr ist allerdings auch der mit einem geringen Portlandzementzusatz hergestellte Spezialhochofenzement zerfallen.

Sie können sich denken, daß alle diese Erscheinungen aufs gründlichste von den Hochofenzementwerken studiert worden sind und es nicht an Versuchen gefehlt hat, Spezialhochofenzemente zu erzeugen, die auch dem Angriff der gefährlichsten Salzlösung, dem Magnesiumsulfat, widerstehen. Ich kenne z. B. eine Schlackenart, welche ständig in gewaltigen Mengen auf einigen Hüttenwerken anfällt, aus der sich ein Spezialhochofenzement herstellen läßt, der in Beziehung auf Widerstandsfähigkeit gegen Salzlösungen allen Anforderungen entspricht.

Einige aus diesem Spezialhochofenzement hergestellte Proben, die in Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Seewasser von 5facher Konzentration 18 Monate lagerten, lasse ich Ihnen unter genauer Bezeichnung zugehen. Mittel und Wege zu finden, alle Hochofenzemente auf diesen Standpunkt zu bringen, ist mein Bestreben. Wenn ich auch schon

verschiedene wichtige Anhaltspunkte hierfür gefunden habe, ist mir die restlose Lösung dieser Aufgabe noch nicht gelungen.

Verhalten eines Spezial-Hochofenzementes in verschiedenen Lösungen.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Zement : 5 Teilen gewaschenem
Grubensand.

Lösungen	Zugfestigkeit kg/qcm				Druckfestigkeit kg/qcm			
	3 Tage	7 Tage	28 Tage	18 Mon.	3 Tage	7 Tage	28 Tage	18 Mon.
Wasser	22,5	31,3	26,8	—	164	241	323	—
Fünffach-Seewasser . .	20	25,3	33	37,5	113	157	242	343
10 % Mg. SO ₄ Lösung .	20	28,8	37,8	30	121	256	343	356
10 % Na ₂ SO ₄ Lösung .	20,5	30,7	33,5	52,5	134	226	316	470

Nach meinen vorstehenden Ausführungen werden Sie kaum Ihre Ansicht, daß es sich bei der Widerstandsfähigkeit der Hochofenzemente gegen Salzlösungen nur um die Feinheit der Mahlung handelt, aufrecht erhalten können. — Sie muß auf chemischen Vorgängen beruhen, die allerdings noch einer gründlichen Klärung bedürfen.

Sie bemängeln in Ihrem offenen Briefe ferner, daß ich aus dem Verhalten von Natriumsulfatlösung Schlüsse auf die Widerstandsfähigkeit der Zemente gegen Meerwasser gezogen hätte. Das habe ich nicht getan. Ich habe zu meinen vielen Versuchen Natriumchloridlösungen, Magnesiumchloridlösungen, verdünnte Salzsäurelösungen, verdünnte Schwefelsäurelösungen, stark koh-

lensäurehaltiges Wasser, alkalihaltige Wässer, schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, Milchsäure, natürliche meerwasserstoffhaltige Wasser, Milchsäure, natürliche Moorwässer verschiedener Zusammensetzung, Salinenwässer, Meerwasser in verschiedener Konzentration, Natriumsulfat- und Magnesiumsulfatlösungen benutzt. Den letzteren beiden Lösungen wandte ich meine besondere Aufmerksamkeit zu, da sie die gefährlichsten Treiberscheinungen hervorrufen und Zemente, die diesen Lösungen standhalten, gegen chemische Einflüsse nach meinen Erfahrungen überhaupt unempfindlich sind. Daß bei der großen Menge der im Meerwasser enthaltenen Natrium- und SO_4 -Ionen auch eine recht lebhaft einwirkende als Natriumsulfat stattfinden kann, sei nur kurz erwähnt.

In einem Punkt sind wir vollkommen gleicher Ansicht, nämlich, daß reine Salze viel heftiger auf den Mörtel einwirken, als die Mischungen von verschiedenen Salzen. So wirkt z. B. einfaches Meerwasser und solches von 5facher Konzentration längst nicht so schnell und energisch auf Zemente ein, wie eine 10%ige Natrium- oder Magnesiumsulfatlösung. Ich habe deshalb sehr eingehend das Verhalten des Meerwassers auf die verschiedenen Zementarten studiert und festgestellt, daß z. B. Hochofenzemente, die den Einflüssen der Magnesiumsulfatlösung erlagen, von 5fachem Seewasser nicht nur nicht angegriffen wurden, sondern bei gut gewählter Zusammensetzung noch bessere Ergebnisse in ihm zeigten, als in gewöhnlichem Wasser. (Vergleiche Zahlentafel 3, Abbildung 3 und Zahlentafel 2.)

Die vielfach vertretene Ansicht, daß mit gewöhnlichem Wasser argemachte Mörtel widerstandsfähiger sind, als die mit den verschiedenen Salzlösungen, ist nicht

immer zutreffend. Man findet häufig, (im Meerwasser fast immer), daß mit der Lagerungsflüssigkeit verarbeitete Mörtel höhere Festigkeiten ergeben und besser erhalten bleiben, als die mit gewöhnlichem Wasser. Es beruht dies meiner Ansicht nach wahrscheinlich darauf, daß das Ablöschungsvermögen von Kalk in manchen Salzlösungen ein viel geringeres, als im Wasser ist. Je mehr und je schneller aber Kalkverbindungen aufgeschlossen werden, um so lebhafter kann die Einwirkung der Salzlösungen vor sich gehen. Es ist also möglich, durch den Zusatz von Salzen zum Zement, Zemente zu erzeugen, welche gegen Salzlösungen widerstandsfähiger sind, als ohne diese. Für „Erfinder“ auf dem Gebiete der Mörtelindustrie würde sich hier ein dankbares Feld zur Bereicherung der Patentliteratur finden.

Während meiner langjährigen Versuche mit Salzlösungen fand ich nicht einen Handelshochofenzement, der in Seewasser von gewöhnlicher Konzentration trieb. Auch im Seewasser von fünffacher Konzentration habe ich bis auf ganz vereinzelt Fälle keine treibenden Hochofenzemente festgestellt. Ganz anders dagegen verhalten sich die Portlandzemente. Man kann als Regel annehmen, daß sie stets den Einflüssen des Meerwassers über kurz oder lang erliegen, falls es in das Innere des aus ihnen hergestellten Mörtels eindringen kann. Dies geben Sie ja in Ihrem offenen Briefe unumwunden zu, behaupten aber, der Hochofenzement sei ebenso wenig gegen die zerstörenden Einflüsse des Meerwassers gefeit. Daß Ihre Ansicht falsch ist, beweisen Ihnen die beifolgenden Prüfungsergebnisse auf Zahlentafel 3 und Abbildung 3. Selbst wenn der Fall eintreten würde, daß im Verlaufe vieler Jahre später noch bei den vor-

liegenden Proben Zerstörungen eintreten, wird immerhin doch derjenige Zement für die Praxis für Seewasserbauten und Bauten im Moorwasser am wertvollsten sein, der ihnen am längsten widersteht; denn die Möglichkeit, daß durch Porenverstopfung im Laufe der Zeit eine Abdichtung stattfindet, ist viel eher gegeben, als bei schnell zerfallenden Zementen. Wenn Sie meine Ansicht dahin auslegen, daß ich glaube, die im Laboratorium an mageren Probekörpern gemachten Erfahrungen deckten sich mit denen der Praxis, so sind Sie im Irrtum. Ich weiß sehr wohl, daß bei den Seewasserbauten die Verhältnisse im allgemeinen viel günstiger liegen, als im Laboratorium. Durch Schlick und Schlamm, durch Ansetzen von Seepocken und Algen wird allmählich der Mörtel vollkommen undurchlässig und dicht. Fällt die Möglichkeit des Eindringens des Meerwassers fort, ist natürlich auch ein Zerfall der Bauwerke nicht mehr möglich.

Nur diesem Umstande ist es zu verdanken, daß überhaupt Portlandzement im Meer zu verwenden ist. Wenn Sie die Abbildungen 4 und 5 betrachten, werden Sie es begreiflich finden, daß die Kaiserliche Marine zu ihren umfangreichen Bauten beim Kriegshafen von Helgoland allmählich immer mehr von dem früher ausschließlich benutzten Portlandzement zur Verwendung von Hochofenzement übergeht. Nachdem schon vor 5—6 Jahren ausgedehnte Versuche mit Hochofenzement gemacht waren, bezog die Marinebauverwaltung

im Jahre 1913	505	tons	
„ „	1914	3055	„
„ „	1915	4826	„ Hochofenzement.

Die guten Erfahrungen, die im Salzbergbau schon seit sehr vielen Jahren mit Hochofenzement gemacht wurden, sind so allgemein bekannt, daß ich an dieser Stelle nicht näher auf sie einzugehen brauche.

Ganz ähnlich, wie bei Bauten im Meerwasser und im Salzbergbau verhält es sich bei Betonarbeiten im Moor und bei der Anlage von Kanalisationen, da hier sehr häufig dieselben Salzlösungen Zerstörungen hervorrufen. Das Bauwesen könnte vor großen Schädigungen geschützt werden, wenn vor der Ausführung derartiger Arbeiten stets baupolizeilicherseits eine eingehende Prüfung der in Frage kommenden Boden- und Wasserverhältnisse vorgeschrieben würde.

Nach Abschluß der vorstehenden Arbeit erschien im Jahrgang 4 Nr. 44 der Fachschrift „Cement“, dem Organ des Vereins deutscher Portland-Cement-Fabrikanten, angeregt durch den offenen Brief Dr. Müllers, ein Artikel mit der Ueberschrift „Portlandzement und Hochofenzement“ von Dr. Otto Strebel. In diesem wird über das Verhalten eines Portland-Zementes und eines Hochofenzementes bei nachträglichem Zusatz von Gips berichtet. Der Text des Artikels ist kurz und die in ihm enthaltenen Abbildungen groß und in die Augen springend. Wer nur die Abbildungen — nebst Unterschriften betrachtet — und leider gibt es recht viel derartige flüchtige Leser — muß die Ueberzeugung gewinnen, daß der Portlandzement für Seewasserbauten vorzüglich geeignet, der Hochofenzement sowohl für Süßwasserbauten als auch für Seewasserbauten völlig unbrauchbar sei. — Dr. Strebel hat einen zu Seewasserbauten empfohlenen und benutzten Hochofenzement und einen Portlandzement nachträglich mit Gips vermischt, so daß ersterer 6,6 %, letzterer 7,5 % enthielt. — Aus diesen durch den nachträglichen Zusatz völlig veränderten Zementen hat er Probekörper gepreßt und dieselben an der Luft, in gewöhnlichem Wasser und im Seewasser aufbewahrt. Während die Probekörper aus Portlandzement, bis auf einen Fall, wo eine Seewasserprobe aus reinem

Zement netzrissig wurde, überall völlig unversehrt blieben, trieb der Hochofenzement besonders stark im Süßwasser, weniger stark im Seewasser. — Dr. Strebel gerät, nach seinem Ausspruch, in die Versuchung, den Schluß zu ziehen, daß bei einer Anreicherung von SO_3 , die stets im Seewasser, bei nicht völlig wasserundurchlässigen Betonkörpern stattfindet, der Hochofenzement schneller zerstört werden müßte als Portlandzement. Glücklicherweise unterliegt er aber nicht dieser Versuchung, und dies ist auch gut, denn die Ergebnisse seiner Versuche würden in keiner Weise diesen Schluß rechtfertigen.

Setze ich zu einem Zement Gips Ca SO_4 , so reiche ich ihn nicht nur mit SO_4 Ionen, sondern auch mit Ca Ionen an. Habe ich nun einen Hochofenzement, der, wie in meiner Erwiderung des offenen Briefes geschildert, unter Benutzung eines gegen Sulfate empfindlichen Portlandzementklinkers hergestellt wurde, muß ich mit der Höhe des Gipszusatzes vorsichtig sein, sonst erhalte ich unweigerlich treibenden Zement, und zwar nicht nur im Seewasser, sondern auch im Süßwasser. Daß ein zu hoher Gipszusatz im Süßwasser sogar stärker wirkt als im Seewasser, hängt wahrscheinlich mit dem leichteren und schwereren ~~Löslichkeit~~ des ~~Gipses~~ im Süß- und Seewasser zusammen. Daß der von Dr. Strebel benutzte Portlandzement einen hohen Gipszusatz verträgt, ist ein Zeichen, daß er bei geringem Tonerdegehalt sehr scharf gebrannt war.

Die von Dr. Strebel vorgenommene Anreicherung von Sulfaten durch Zusatz von Gips ist nicht zu vergleichen mit einer Anreicherung, wie sie im Meere stattfindet, da hier zwar eine Aufnahme von SO_3 , aber keine ~~Zunahme~~, sondern durch Auslaugung eine Ab-

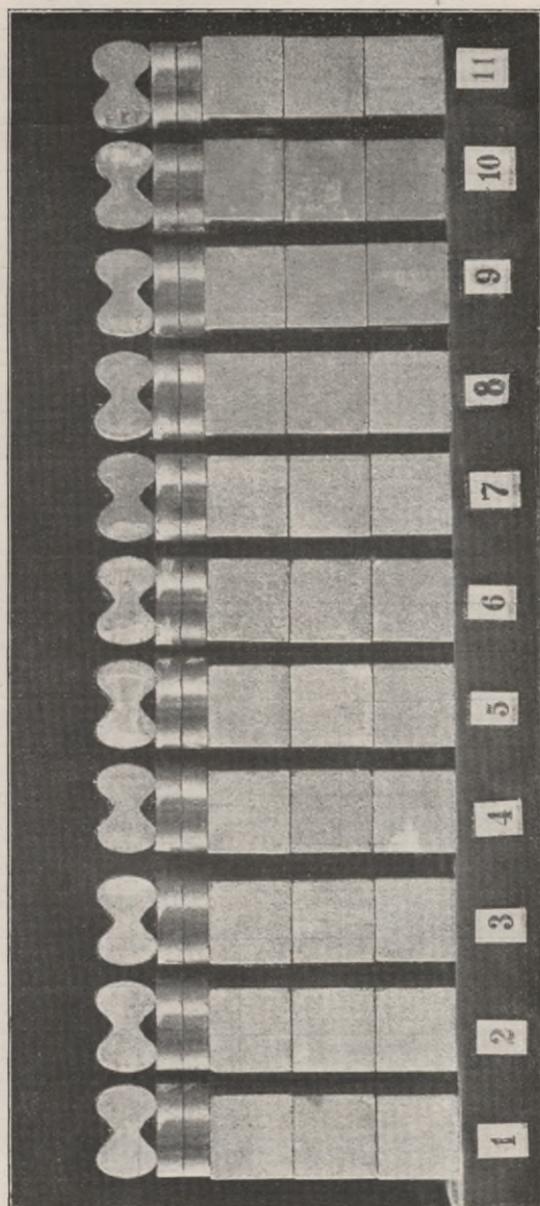
Kalkes ~~Gipses~~ *Abkürzung*

nahme von CaO stattfindet. In meinem Leitfaden über Hochofenzement (Berlin 1913, Verlag der Tonindustrie-Zeitung) habe ich auf Seite 34 wörtlich folgendes geschrieben: „Im Gegensatz zu einigen Forschern rate ich von einem erhöhten Zusatz von Gips ab, da eine Anreicherung im Mörtel bereits durch die Salze des Seewassers erfolgt und ein besonderer Zusatz nach den angestellten Versuchen bedenklich erscheint und starke Treiberscheinungen hervorrufen kann.“ — Die von Dr. Strebel veröffentlichten Versuchsergebnisse überraschen mich also nicht, da sie nichts neues bieten.

Ganz anders stünde es mit den Versuchen Dr. Strebels, wenn er den unvermischten Hochofenzement und Portlandzement in einfachem oder fünffachem Seewasser geprüft und hierbei an der Hand einer großen Anzahl von Versuchen festgestellt hätte, daß Portlandzement dem Hochofenzement im Seewasser gleichwertig oder, wie er vom Standpunkt des Portlandzementfabrikanten hofft, überlegen ist.

Unter Verweisung auf die in dieser Abhandlung gemachten Ausführungen, und unter Bezugnahme auf die Versuche und Abbildungen komme ich zu dem Schluß, daß Portlandzement generell nicht mit Hochofenzementen bei der Verwendung im Seewasser und in sulfathaltigen Wässern in Wettbewerb treten kann.

Abbildung 2.



Zahlentafel 2.

Verhalten von normalem Portlandzement, Eisenportlandzement und Hochofenzement
sowie Spezialhochofenzement in salzhaltigen Wässern.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Zement: 5 Teilen Grubensand.

	Wasser						Natriumsulfatlösung 1:10																										
	Zugfestigkeit			Druckfestigkeit			Zugfestigkeit			Druckfestigkeit																							
	3 Tage	7 Tage	28 Tage	3 Mon.	6 Mon.	1 Jahr	3 Tage	7 Tage	28 Tage	3 Mon.	6 Mon.	1 Jahr																					
Portland-Zement C.	4,3	8,5	12,5	15,7	18,2	19,5	34	70	97	115	126	136	5,2	7,0	6,2	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	37	59	65	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen									
Eisen- portland- Zement O.	8,2	12,3	14,5	15,8	18,5	20,0	37	52	67	91	110	109	6,7	10,3	14,7	15,8	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	65	84	111	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	142	138	126					
Hochofen- Zement I. (30 % Klinker)	7,0	12,5	15,3	19,5	20,7	22,3	53	85	97	136	157	165	10,2	15,5	17,3	21,8	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	22,2	18,5	22,2	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	65	84	111	142	138	126		
Hochofen- Zement II. (20 % Klinker)	4,0	6,0	12,2	19,0	20,2	24,0	32	41	112	156	150	218	11,3	19,5	26,8	30,7	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	30,0	29,2	57	91	136	177	168	211						
Hochofen- Zement III (10 % Klinker)	3,0	3,0	8,2	13,7	17,8	19,7	19	20	73	153	162	189	10,0	16,8	29,7	33,7	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	36,5	35,0	46	80	131	183	209	246						
Hochofen- Zement IV (5 % Klinker)	0,0	5,5	10,8	16,2	19,7	20,0	0	23	78	115	187	174	10,0	20,8	26,8	32,2	zer- fallen	zer- fallen	zer- fallen	32,5	31,2	40	75	151	161	208	226						

Spezial-Zemente

Zahlentafel 2.

Verhalten von normalem Portlandzement, Eisenportlandzement und Hochofenzement sowie Spezialhochofenzement in salzhaltigen Wässern.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Zement: 5 Teilen Grubensand.

	Magnesiumsulfatlösung 1:10						Seewasser von 5facher Konzentration											
	Zugfestigkeit			Druckfestigkeit			Zugfestigkeit			Druckfestigkeit								
	3 Tage	7 Tage	28 Tage	3 Mon.	6 Mon.	1 Jahr	3 Tage	7 Tage	28 Tage	3 Mon.	6 Mon.	1 Jahr						
Portland-Zement C.	4,7	5,5	4,7	zer-fallen	zer-fallen	zer-fallen	44	72	61	zer-fallen	zer-fallen	zer-fallen	40	61	61	75	83	zer-fallen
Eisenportland-Zement O.	8,8	11,7	11,7	Treibrisse	zer-fallen	zer-fallen	50	68	18	Treibrisse	zer-fallen	zer-fallen	47	63	80	87	103	127
Hochofen-Zement I (30 % Klinker)	10,2	13,7	9,7	zer-fallen	zer-fallen	zer-fallen	60	82	43	zer-fallen	zer-fallen	zer-fallen	63	73	95	127	143	
Hochofen-Zement II (20 % Klinker)	8,7	13,3	21,3	zer-fallen	zer-fallen	zer-fallen	37	76	133	zer-fallen	zer-fallen	zer-fallen	59	94	122	159	161	185
Hochofen-Zement III (10 % Klinker)	8,0	11,8	25,8	22,2	zer-fallen	zer-fallen	33	47	131	192	zer-fallen	zer-fallen	33	85	126	131	147	200
Hochofen-Zement IV (5 % Klinker)	7,5	13,7	22,0	21,0	26,2	zer-fallen	34	55	92	157	168	Treibrisse	34	73	131	162	177	206

Die in dieser Zahlentafel niedergelegten Versuchsergebnisse wurden von Dr. Muth im Laboratorium der Zementfabrik der Concordiahütte Bendorf erzielt.

Zahlentafel 3 und Abbildung 3.

Einwirkung von Seewasser von fünffacher Konzentration auf verschiedene Hochofenzemente nach längerer Lagerung. Sämtliche Proben sind aus einer Mischung von 1 Teil Zement, 5 Teilen gewaschenem Grubensand hergestellt. Die Proben wurden von Zeit zu Zeit besichtigt und ohne Innehaltung bestimmter Termine geprüft. Ein — in den einzelnen Abteilungen bedeutet, daß die Proben an diesem Termine nicht geprüft wurden.

Zugfestigkeit in kg/qcm.

Druckfestigkeit in kg/qcm.

Nr.	Zugfestigkeit in kg/qcm.							Druckfestigkeit in kg/qcm.						
	7 Tage	1 Mon.	3 Mon.	6 Mon.	12 Mon.	18 Mon.	34 Mon.	7 Tage	1 Mon.	3 Mon.	6 Mon.	12 Mon.	18 Mon.	34 Mon.
1	5,5	14	17,5	—	22,4	—	25	41	78	117	—	142	—	130
2	17,6	30,6	30,7	—	28,8	—	32	108	161	188	—	186	—	215
3	16,7	20,5	25,2	—	29	—	27,5	93	136	179	—	198	—	141
4	15,5	19,3	19,8	—	22,2	—	18	75	113	129	—	146	—	174
5	15,7	20,2	20,6	—	22,7	—	21	90	83	133	—	132	—	144
6	6,5	17,8	19,5	24	28	33,5	—	37,7	99	131	197	166	158	—
7	7,8	12,7	17	—	24,6	—	25	53,3	84	110	—	127	—	122

Abbildung 3.

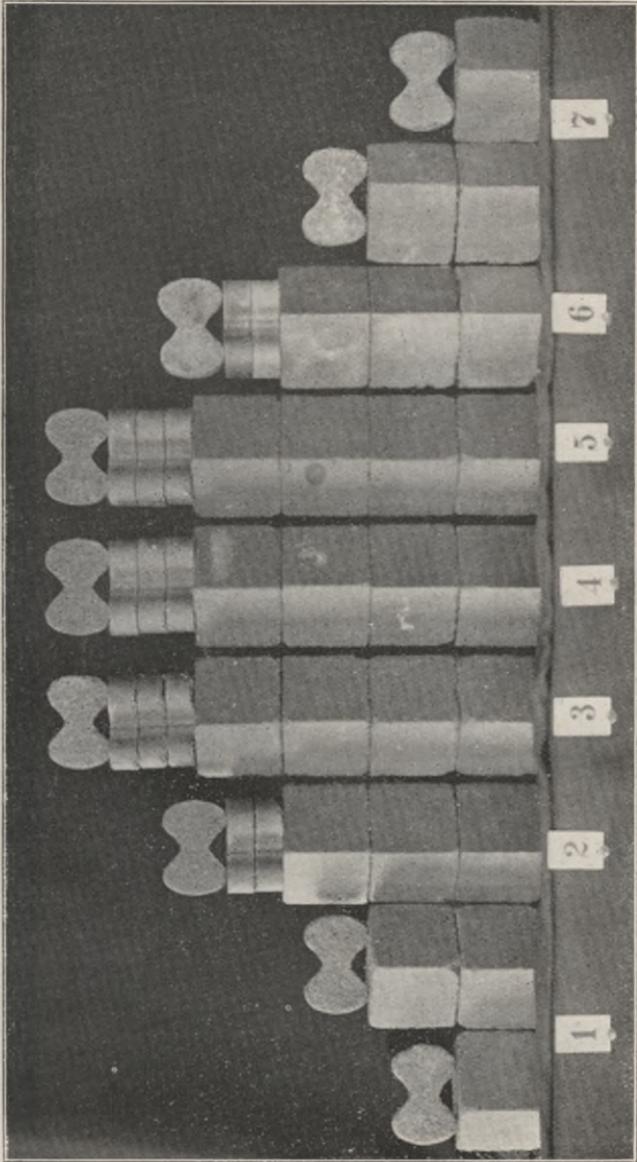
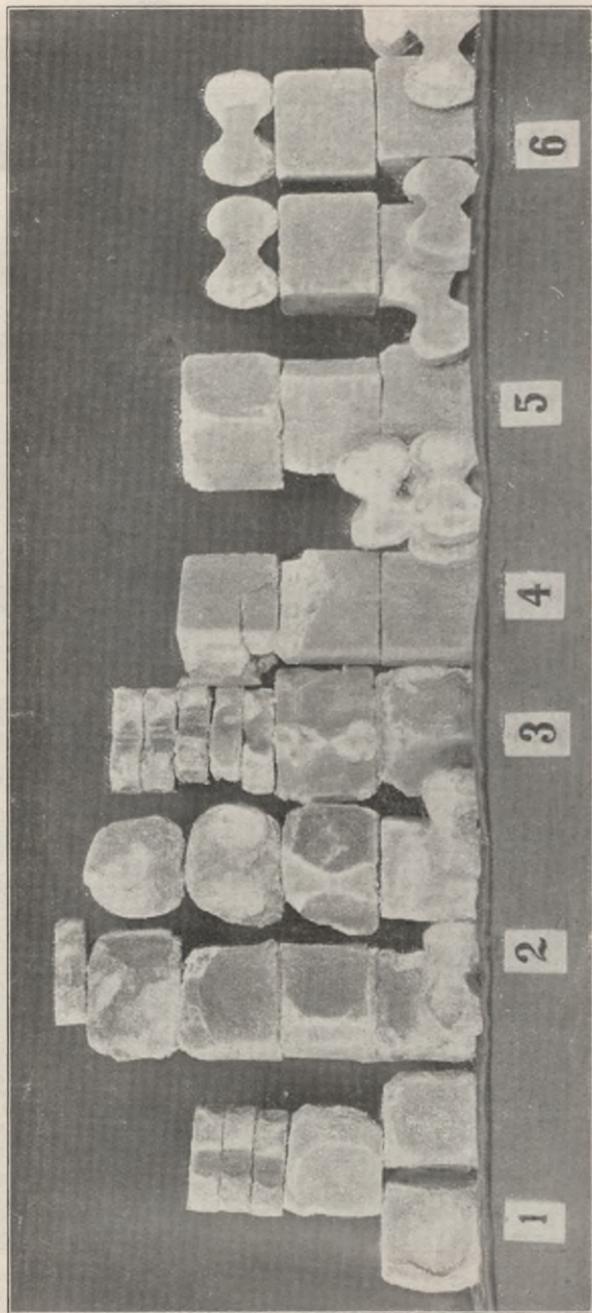


Abbildung 4.

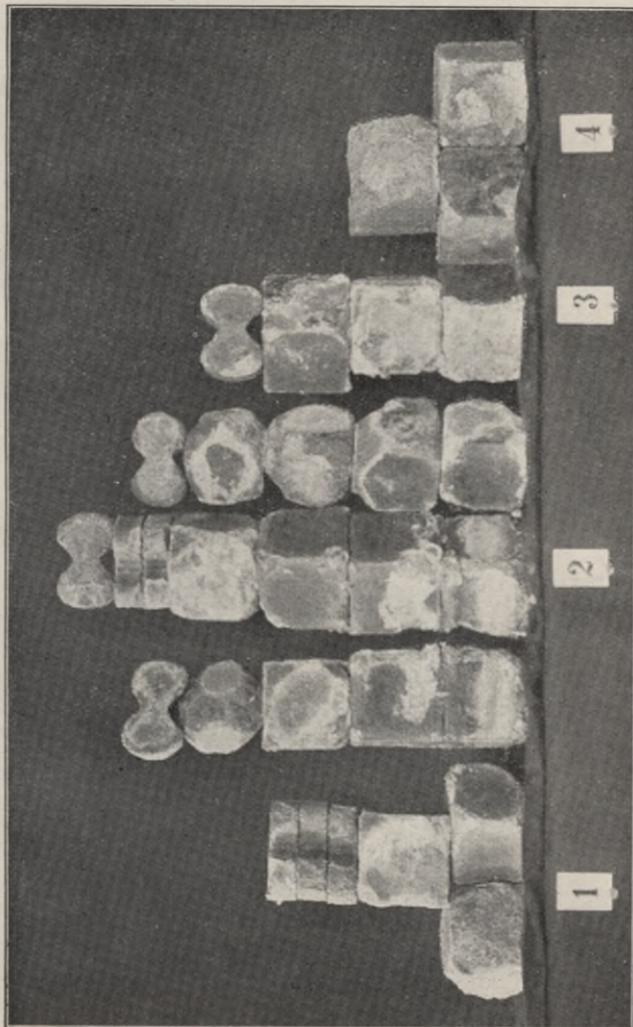
Probenreste meiner Portlandzemente in verschiedenen Mischungsverhältnissen, nach 30 monatlicher Lagerung in Seewasser von fünffacher Konzentration.



Probe 6 ist ein Eisenportlandzement von günstiger Zusammensetzung, der nur an den Ecken Zerstörungerscheinungen zeigt.

Abbildung 5.

Probenreste meiner Portlandzemente in verschiedenen Mischungsverhältnissen, nach 30 monatlicher Lagerung in Seewasser von fünffacher Konzentration.





S. '61

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



L. inw.

31817

Kdn., Czapskich 4 — 678. 1. XII. 52. 10.000

Johs. Krögers Buchdruckerei in Blankenese

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298514