

## Untersuchungen über das Verhalten von erhärtetem Hochofenzement gegen Sulfatlösungen und salzarmes Wasser.

(Eingeg. 28. Juli 1932.)

Von Prof. Dr. RICHARD GRÜN und Dr. HUGO BECKMANN, Forschungsinstitut der Hüttenzementindustrie, Düsseldorf.

Die Beständigkeit abgebundenen und erhärteten Zementes gegenüber Sulfatlösungen wurde bisher meist durch Einlagern von Mörtelkörpern in konzentrierte Sulfatlösungen und Prüfung der Festigkeitsveränderungen während längerer Zeiträume untersucht<sup>1)</sup>. Die Prüfungen wurden aber nur in seltenen Fällen durch chemische Untersuchungen ergänzt<sup>2)</sup>. Es war deshalb wünschenswert, die genannten Lagerungsversuche durch chemische Untersuchungen zu vervollständigen, die sich auf die Umsetzung der reinen Zemente in abgebundenem Zustande mit den Sulfatlösungen zu erstrecken hatten. Zu erweitern waren diese Versuche durch die Ermittlung des Verhaltens der erhärteten Zemente gegen Wasser, da sich einerseits herausgestellt hat, daß besonders salzarmes Wasser im Laufe der Zeit Beton in weitem Maße aufzulösen vermag, andererseits aber die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Zementarten gegen derartiges Wasser durch einfache Lagerungsversuche nur schwer ermittelt werden konnte<sup>3)</sup>; es blieb also für diese Prüfung der Wasserbeständigkeit nur das chemische Verfahren übrig.

Versuche zur Zerlegung von Portlandzement durch längere Behandlung mit Wasser wurden bereits von Haegermann<sup>4)</sup> durchgeführt, während Roos af Hjelmsäter<sup>5)</sup> in ähnlicher Weise neben Portlandzementen auch mit Mischzementen gearbeitet hat. Der letztere fand, daß hochofenschlackenhaltige Zemente weniger Kalk in Lösung schickten als unvermischte Zemente.

Bei unseren Versuchen wurden abgebundene und fein zerkleinerte Purzemente, und zwar Hochofenzemente mit verschiedenem Gehalt an Hochofenschlacke und die unvermischten Zementklinker, mit stets gleichen Flüssigkeitsmengen behandelt. Bei Prüfung der Sulfateinwirkung (Gruppe I) wurden stets neue Proben Zementstein während immer größerer Zeiträume von ½ bis insgesamt 26 h geschüttelt und bei Prüfung der Wassereinwirkung (Gruppe II) außerdem noch stets die gleiche Probe Zement mehrere Male jeweils gleiche Zeiträume lang mit stets neuen Wassermengen behandelt.

### Gruppe I. Sulfatwirkung.

Da erfahrungsgemäß der freie oder adsorptiv gebundene Kalk im abgebundenen Zement eine erhebliche Rolle bei der Widerstandsfähigkeit gegen aggressive Einflüsse spielt, war zunächst festzustellen, wie sich Kalk bei Einwirkung von Magnesiumsulfat verhält. Es zeigt sich, daß

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. Grün, Zemente mit hydraulischen Zuschlägen. Vortrag auf d. Intern. Kongreß f. d. Materialprüfungen d. Technik, Zürich 1931. Mit ausführlichem Literaturverzeichnis.

<sup>2)</sup> Mohr, Über die Einwirkung von Ammonsalzlösungen auf Beton, „Der Bauingenieur“ 1925, 284 ff. Graf u. Göbel, Schutz der Bauwerke, Berlin 1930, S. 31 ff.

<sup>3)</sup> K. E. Dorsch, Erhärtung und Korrosion der Zemente, Berlin 1932.

<sup>4)</sup> Haegermann, Über das Verhalten von erhärtetem Portlandzement in reinem Wasser, „Zement“ 1922, 377 ff.

<sup>5)</sup> Roos af Hjelmsäter, Chemical action of aggressive Waters on Cement. Vortrag auf d. Intern. Kongreß f. d. Materialprüfungen d. Technik, Zürich 1931.

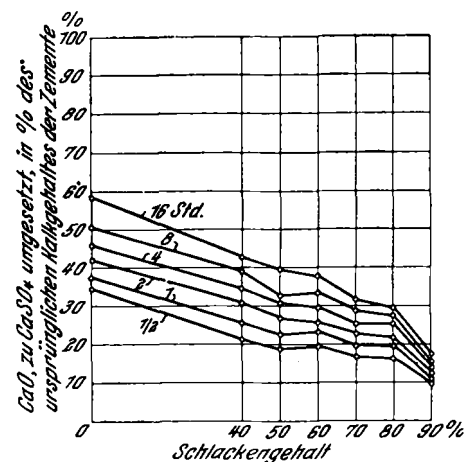
beim Zusammentreffen einer 1%igen  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit Kalkhydrat die Reaktion  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$  sofort einsetzt, und in verhältnismäßig kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Demgegenüber löst sich der im abgebundenen Zement enthaltene Kalk wesentlich schwerer als freies Kalkhydrat in der  $\text{MgSO}_4$ -Lösung auf unter gleichzeitiger Abscheidung von Magnesiumhydroxyd und Bildung von Calciumsulfat, welches sich je nach den Löslichkeitsbedingungen ebenfalls im Bodenkörper anreichert. Kalkauflösung und Calciumsulfatabscheidung überlagern sich, und zwar herrscht in den ersten Stunden der  $\text{MgSO}_4$ -Einwirkung der

Auflösungsprozeß vor, später die Sulfatabscheidung.

Die geschilderten Umsetzungen erfolgen bei dem kalkreichen Zementklinker

schneller und erfassen einen größeren Teil des Bindemittels als bei den kalkärmeren schlackenhaltigen Zementen. Kurventafel 1 zeigt diese Beziehung. Die Kurven lassen erkennen, daß die im ganzen umgewandelte CaO-



Kurventafel 1.

Die Beziehung zwischen dem bei der Einwirkung von Magnesiumsulfatlösung auf abgebundene Zemente in  $\text{CaSO}_4$  umgewandelten Kalk und dem Schlackengehalt der Zemente.

Menge mit der Zunahme des Kalkgehaltes der Zemente ebenfalls prozentual ansteigt, daß also mit fallendem Schlackengehalt die Zersetzlichkeit der Zemente zunimmt.

Mit diesen Ergebnissen stimmt nun das Verhalten der aus den gleichen Zementen hergestellten Mörtel bei Lagerung in 10%iger Magnesiumsulfatlösung weitgehend überein. Diejenigen Zemente, deren Mörtel bei Lagerung in Magnesiumsulfatlösung in ihrer Festigkeit nur wenig gelitten haben, enthalten auch nur einen geringen Gehalt an umsetzungsfähigem Kalk im Sinne der vorliegenden Untersuchungen.

Auch bei Handelszementen konnte die geringere Umsetzungsfähigkeit des Kalkes bei Hochofenschlackenzusatz gegenüber schlackenfreien Zementen festgestellt werden.

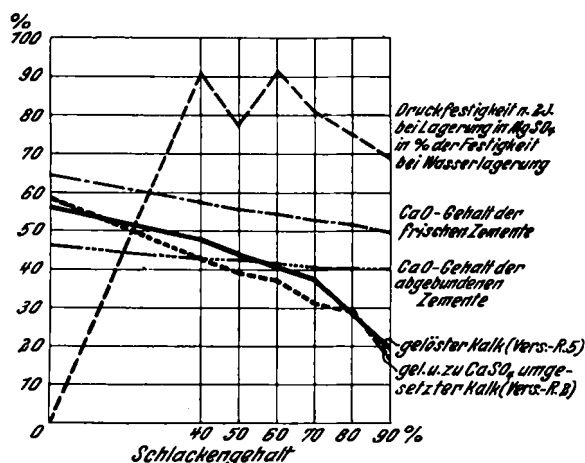
### Gruppe II. Wassereinwirkung.

Ebenso wie gegen Magnesiumsulfatlösungen zeigen die Zemente auch gegen destilliertes Wasser sich um so widerstandsfähiger, je höher ihr Gehalt an Hochofenschlacke ist. Mit fortschreitender Schütteldauer nimmt die vom Wasser gelöste Kalkmenge zu, wobei für den Portlandzement ein ähnlicher Verlauf für die Kalklöslichkeit gefunden wurde, wie bereits von Haegermann festgestellt worden ist. Seiner Ansicht, daß zu-

nächst das Kalkhydrat in Lösung geht und dann die Silicate und Aluminate zersetzt werden, können wir bestimmen. Bemerkenswert ist, daß mit steigendem Schlackengehalt die Kalkauflösung immer geringer wird, daß also durch den steigenden Schlackengehalt die Zersetzung der Silicate und Aluminate erschwert wird.

Bei wiederholter Behandlung der gleichen Zementprobe mit Wasser nimmt die Löslichkeit und Auslaugbarkeit des Kalkes aus dem Zement mit dem Ansteigen des Schlackengehaltes ab, und zwar in stärkerem Maße, als sich der Kalkgehalt der Zemente vermindert, woraus folgt, daß ihr Kalk in ihnen fester gebunden, also schwerer löslich ist.

Wie weit sich die Ergebnisse der Schüttelversuche mit denjenigen der Lagerungsversuche decken, zeigt Kurventafel 2. Hier sind die Festigkeitszahlen der Mörtel-



Kurventafel 2.

Vergleich der chemischen Umsetzungen von abge bundenen Hochofenzementen mit der Mörtelfestigkeit.

körper nach zweijähriger Lagerung in  $MgSO_4$  in Prozent der Festigkeit bei gleich langer Wasserlagerung aufgezeichnet und den beiden nur wenig voneinander abweichenden Kurven für die prozentual nach 16stündiger  $MgSO_4$ -Einwirkung umgesetzte und bei wiederholter Wassereinwirkung ausgelaugte Kalkmenge gegenübergestellt. Der Vollständigkeit halber sind die Kalkgehalte der frischen und abge bundenen Zemente ebenfalls eingezeichnet.

#### Zusammenfassung.

Bei der Prüfung verschiedener Zemente auf Widerstandsfähigkeit gegen aggressive Wässer hat man sich bisher meist darauf beschränkt, den Einfluß der schädlichen Lösungen auf das Aussehen von Mörtelkörpern und deren Festigkeit zu ermitteln. In der vorstehenden Arbeit wurde versucht, die Zuverlässigkeit dieser Arbeitsweise durch chemische Untersuchungen nachzuprüfen und gleichzeitig ein selbständiges chemisches Prüfverfahren zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden in zwei selbständigen Versuchsreihen hydraulithaltige und hydraulitfreie Zemente nach dem Abbinden einerseits mit Sulfatlösungen, andererseits mit destilliertem Wasser geschüttelt und je nach Bedarf Schüttelflüssigkeit und Bodenkörper auf Veränderung des Kalk-, Sulfat- und Magnesiagehaltes untersucht. Es zeigte sich, daß Hochofenschlackenzusatz die Umsetzungsgeschwindigkeit des Zementsteines mit Sulfat erheblich vermindert bzw. seine Löslichkeit in destilliertem Wasser herabdrückt. Ein Vergleich der Ergebnisse des Verfahrens mit den Ergebnissen mehrjähriger Lagerungsversuche ergab Übereinstimmung, also Zuverlässigkeit des bisher üblichen Lagerungsverfahrens. Bei der Prüfung der Widerstands-

fähigkeit eines Zementes sowohl gegen sulfathaltiges wie salzarmes Wasser lassen sich also die umständlichen Lagerungsversuche durch die viel schneller durchzuführenden Schüttelversuche ergänzen und gegebenenfalls bei weiterer Bewährung des Verfahrens ersetzen.

### Experimenteller Teil.

#### I. Sulfateinwirkung.

##### Vorprüfung mit Kalkhydrat.

Da die chemischen Umsetzungen zwischen abge bundenem Zement und Sulfaten in erster Linie von dem Kalkhydrat ausgehen, welches sich beim Abbinden der Zemente abscheidet, wurde zunächst die Einwirkung einer Magnesiumsulfatlösung auf freies Kalkhydrat untersucht.

Zu diesem Zweck wurden je 2 g eines Kalkpulvers, welches durch Ablöschen reinsten Ätzkalkes gewonnen war, nach Feinung bis auf 0% Rückstand auf dem 4900 M.-S. mit stets neuen Mengen von jeweils 200 cm<sup>3</sup> einer 1%igen  $MgSO_4$ -Lösung geschüttelt. Die Schütteldauer der einzelnen Versuche betrug 10, 20, 40, 80, 195 und 480 min.

Untersucht wurde nur die Schüttelflüssigkeit auf Kalkgehalt, Sulfatgehalt und Alkalität. Magnesia wurde nur in sehr geringen Mengen gefunden, sie war also schon gleich zu Anfang des Versuches fast quantitativ ausgefällt.

Die ermittelten Zahlen enthält Tabelle 1; sie zeigen folgendes: Bereits nach 10 min Schütteldauer ist der  $SO_3$ -Gehalt der

Tabelle 1.

Änderung der chemischen Zusammensetzung einer 1%igen  $MgSO_4$ -Lösung beim Schütteln mit Kalkhydrat.

Schütteldauer	100 cm <sup>3</sup> Lösung enthalten in mg				$SO_3$ -Abnahme der Lösung
	Gesamt CaO	$Ca(OH)_2$	$SO_3$	$CaSO_4$ aus $SO_3$ ber.	
0 Min.	0	0	629	0	0
10 Min.	280	143	241	410	388
20 Min.	221	144	153	260	476
40 Min.	195	144	123	209	506
1 Std. 20 Min.	188	144	108	184	521
3 Std. 15 Min.	185	144	99	168	530
8 Std.	178	w. n. b.	97	165	532

Lösung von ursprünglich 629 mg in 100 cm<sup>3</sup> auf 241 mg gesunken, d. h. über 70% der während der ganzen achtstündigen Versuchsdauer beobachteten Sulfatabscheidung sind nach 10 min ausgefallen. Die ursprünglich kalkfreie Lösung enthält nach 10 min 280 mg Kalk, dessen Menge sich aber schnell wieder vermindert, da  $CaSO_4$  ausfällt und dadurch sowohl der Kalk als auch der Sulfatgehalt der Lösung herabgesetzt wird.

Die Menge des gelösten Kalkhydrats bleibt während einer Beobachtungszeit von 3 h 15 min konstant und ist um 18 mg geringer, als der Löslichkeit in Wasser von 20° entspricht. Der  $CaSO_4$ -Gehalt der Lösung ist ebenfalls geringer, als er in reinem Wasser sein würde. Gefunden wurde nämlich ein  $CaSO_4$ -Gehalt von 168 mg gegenüber einer Löslichkeit von rd. 204 mg in 100 cm<sup>3</sup> reinem Wasser bei 20°.

Das Kalkhydrat setzt sich also sehr schnell mit der einwirkenden Magnesiumsulfatlösung um, und führt zu Calciumsulfatbildung.

#### Versuchsreihe 1.

Als Versuchsmaterial wurde ein Zementklinker und eine Mischung dieses Klinkers mit Hochofenschlacke im Verhältnis 10 Klinker zu 90 Hochofenschlacke gewählt. Die Zemente wurden in der üblichen Weise mit Wasser angemacht, erhärteten 6 Tage unter Wasser und 21 Tage an der Luft und wurden dann wieder gepulvert. Die chemische Zusammensetzung der Komponenten sowie der abge bundenen Zemente war folgende:

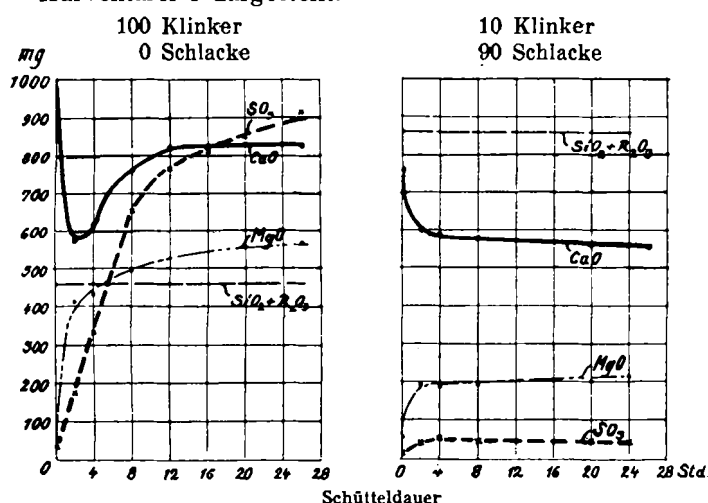
	Rohstoffe		abgebundene Zemente (Zementstein)	
	Zement- Klinker	Hochofen- Schlacke	100	10
			0	90
SiO <sub>2</sub> . . . . .	18,1	34,5	14,2	28,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,1	14,9	6,5	12,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeO) . .	2,6	1,8	2,1	2,3
MnO . . . . .	0,2	0,3	0,2	0,3
CaO . . . . .	65,8	43,0	48,8	38,0
MgO . . . . .	2,1	3,1	1,7	2,8
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,9	0,2	1,7	0,9
S . . . . .	0,2	2,2	0,1	1,5
Glühverlust . . .	—	—	24,8	14,4
Summe	100,0	100,0	100,1	100,6

Je 2 g des Zementsteins wurden mit 200 cm<sup>3</sup> 1%iger MgSO<sub>4</sub>-Lösung verschieden lange bis zu 26 h geschüttelt. Die Bestimmung des Kalkes in der Lösung ergab folgende Werte:

Gehalt an		100 cm <sup>3</sup> Lösung enthalten mg CaO nach einer Schütteldauer von Stunden									
Klinker	Schlacke	1/2	1	2	4	8	12	16	20	24	26
100	0	180	190	210	180	110	80	80	79	n. b.	75
10	90	47	50	80	86	90	n. b.	n. b.	100	103	n. b.

Diese Zahlen zeigen, daß bei beiden Zementen zunächst der Kalkgehalt der Lösungen ansteigt, und zwar beim reinen Klinker wesentlich stärker als bei der Mischung aus Klinker und Hochofenschlacke. Bei dem Klinker erreicht der Kalkgehalt der Lösung nach 2 h ein Maximum und nimmt darauf dauernd und verhältnismäßig schnell wieder ab, weil, wie die Untersuchung des Bodenkörpers zeigt, CaSO<sub>4</sub> ausfällt. Bei dem schlackenhaltigen Zement dagegen steigt mit fortschreitender Versuchsdauer der Kalkgehalt der Lösung noch an, allerdings um immer kleiner werdende Beträge.

Der Gehalt des Bodenkörpers an CaO, MgO und SO<sub>3</sub> wurde aus den analytisch ermittelten Werten errechnet unter Zugrundelegung des als konstant angenommenen Gehaltes an (SiO<sub>2</sub> + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welcher für 2 g abgebundenen Klinker 460 mg und für 2 g abgebundenen Hochofenzement 860 mg betrug. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind in Abhängigkeit von der Schütteldauer in Kurventafel 3 dargestellt.



Kurventafel 3.

Änderung der chemischen Zusammensetzung der Bodenkörper der Versuchsreihe 1 bei Einwirkung einer 1%igen MgSO<sub>4</sub>-Lösung.

#### a) Zementklinker.

Der ursprünglich sehr geringe Sulfatgehalt des Bodenkörpers (34 mg) nimmt, besonders im Anfang, sehr schnell zu und beträgt nach 26 h 917 mg. Der Kalk-

gehalt nimmt zunächst ab, weil sich Kalk auflöst, steigt aber nach 2 h wieder an infolge der Anreicherung an CaSO<sub>4</sub>; die Magnesiumhydroxyausscheidung beginnt gleichfalls sofort und nimmt erst schneller und dann langsam zu.

#### b) Mischzement: 10 Klinker + 90 Hochofenschlacke.

Der Sulfatgehalt vermehrt sich hier anfangs ziemlich schnell, erreicht aber bald einen fast konstanten, verhältnismäßig geringen Wert; eine weitere Sulfatanreicherung des Bodenkörpers findet nicht statt. Der Kalkgehalt nimmt sofort etwas ab, es findet aber keine nachträgliche Erhöhung des Kalkgehaltes im Bodenkörper mehr statt, da die Gipsbildung offenbar viel zu gering ist, als daß damit Kalk wieder in den Bodenkörper gehen könnte. Magnesia scheidet sich in geringen Mengen, der Auflösung von Kalk entsprechend, im Anfang der Reaktion ab, jedoch kommt die Ausfällung sehr schnell zum Stillstand, ebenso wie die Kalkauflösung und die Sulfatabscheidung.

Berechnet man aus dem SO<sub>3</sub>-Gehalt des Bodenkörpers und dem CaO-Gehalt der Lösung die ganze während der Schüttelzeit umgesetzte Kalkmenge, so findet man, daß im vorliegenden Falle von dem Kalkgehalt des Klinkers rund 80%, vom Kalkgehalt des Zementes mit 90% Hochofenschlacke rd. 31% in Reaktion getreten sind.

#### Versuchsreihe 2.

Für diese Reihe wurden Mischzemente gewählt, deren Sulfatbeständigkeit bereits auf dem meist bisher üblichen Wege bestimmt war durch Einlagerung von Mörtelkörpern in Magnesiumsulfatlösung. Die Zemente waren hergestellt durch Vermahlung von Zementklinker mit granulierter Hochofenschlacke Fe in folgenden Mischungsverhältnissen:

Klinker . . . . . 100 60 50 40 30 20 10 } Gips-  
Hochofenschlacke . . . . . — 40 50 60 70 80 90 } zusatz 2%

Für die Lagerungsprüfungen waren die genannten Zemente mit Normsand im Mischungsverhältnis 1 : 3 zu Mörtelkörpern von 7,07 cm Kantenlänge in der üblichen Weise verarbeitet und diese Würfel bis zu zwei Jahren in 10%iger Magnesiumsulfatlösung gelagert und nach 1, 3, 6, 12 und 24 Monaten geprüft worden. Über die Festigkeitseigenschaften und die chemische Zusammensetzung der Zemente geben die Tabellen 2 und 3 Aufschluß.

Tabelle 2.

Normenfestigkeiten (kg/cm<sup>2</sup>) der Zemente der Versuchsreihe 2 (1 : 3 mit Normsand gemischt).

	2 % Gipszusatz		Zugfestigkeit nach Tg.				Druckfestigkeit nach Tg.			
	Klink.	Schlacke	3	7	28 w. *)	28 cb. *)	3	7	28 w.	28 cb.
Zusammensetzung der Zemente	10	90	18	24	29	30	164	203	285	341
	20	80	20	25	32	35	194	255	380	458
	30	70	19	23	33	35	178	249	373	471
	40	60	20	25	31	33	198	273	359	443
	50	50	20	26	32	40	235	347	473	539
	60	40	21	25	34	40	215	329	500	515
	100	—	18	20	28	36	219	298	378	416

\*) w. = Wasserlagerung. cb. = Kombinierte Lagerung (6 Tage in Wasser, 21 Tage an der Luft).

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung bei Lagerung in Wasser und Magnesiumsulfatlösung enthält Kurventafel 4. Die Kurven lassen deutlich die wachsende Beständigkeit der Zemente mit fallendem Kalk- und steigendem Schlackengehalt erkennen.

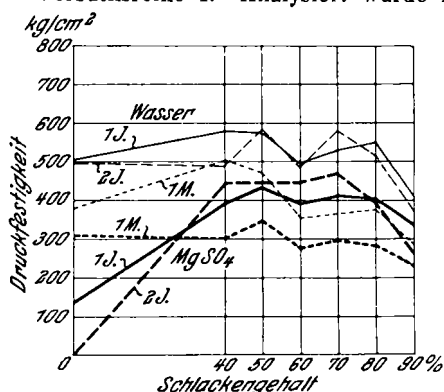
Dieselben Zemente wurden nach dem Abbinden und Zerkleinern 1/2 bis 16 h mit 1%iger MgSO<sub>4</sub>-Lösung geschüttelt; im

Tabelle 3.

Chemische Zusammensetzung der abgebundenen Zemente der Versuchsreihe 2.

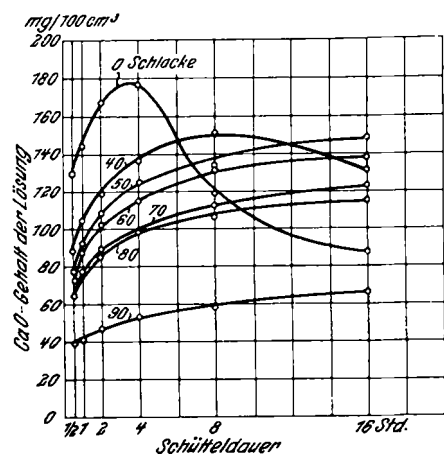
Schlackengehalt:	glühverlustfrei berechnet in %						
	0	40	50	60	70	80	90
SiO <sub>2</sub> . . . . .	20,7	25,2	25,8	27,6	28,7	30,0	30,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,9	9,6	10,3	10,3	10,5	11,3	11,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeO) . . . . .	3,6	3,5	3,1	2,2	2,3	2,0	2,4
MnO . . . . .	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
CaO . . . . .	60,2	55,0	54,0	53,1	51,7	50,2	48,3
MgO . . . . .	2,7	3,1	3,3	3,2	3,3	3,4	3,2
SO <sub>3</sub> . . . . .	2,6	2,5	2,3	2,1	1,8	1,5	1,7
S . . . . .	0,0	0,8	0,9	1,2	1,4	1,4	1,7
Summe . . . . .	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Glühverl. . . . .	23,4	22,8	21,8	22,4	21,9	20,2	17,3

übrigen war die Versuchsanordnung die gleiche wie bei der Versuchsreihe 1. Analysiert wurde lediglich die Lösung, der



Kurvetafel 4.

Druckfestigkeit der Zemente der Versuchsreihe 2 bei Lagerung in Wasser und Magnesiumsulfatlösung nach 1 Monat, 1 und 2 Jahren.



Kurvetafel 5.

Änderung des CaO-Gehaltes der 1%igen MgSO<sub>4</sub>-Lösung durch Schütteln mit den Zementen der Versuchsreihe 2.

reichen Zementen ist während der Versuchsdauer von 16 h ein Maximum im Kalkgehalt der Lösung noch nicht zu erkennen, da hier offenbar überhaupt zu wenig Kalk in Lösung geht. Demgemäß ist auch die Sulfatverarmung der Lösung bei diesen Zementen (Kurvetafel 6) nur sehr gering, es findet kaum eine CaSO<sub>4</sub>-Ausfällung statt. Andererseits vermindert sich aber bei den kalkreichen, schlackenarmen Zementen der

Bodenkörper dagegen vernachlässigt, da aus der Veränderung der Schüttelflüssigkeit genügend genaue Schlüsse auf das Verhalten der Zemente gezogen werden können. Die Zusammensetzung der Schüttelflüssigkeit in bezug auf Kalk, Magnesia und Sulfat geht aus den K.-T. 5 bis 7 hervor. Kieselsäure und Tonerde wurden nicht gefunden.

Bei sämtlichen Zementen nimmt der Kalkgehalt (Kurvetafel 5) der ursprünglich kalkfreien Lösung mit steigender Schütteldauer zu. Er erreicht bei den zwei kalkreichsten Zementen nach 3 bzw. 8 h ein Maximum. Darauf nimmt er infolge des Ausfallens von CaSO<sub>4</sub> wieder ab.

Selbstverständlich muß angenommen werden, daß auch, während der Kalkgehalt der Lösung noch ansteigt, bereits eine Kalkabscheidung als Sulfat stattfindet; diese ist im Anfang aber geringer als die Auflösung von Kalk aus dem Bodenkörper.

Bei den schlacken-

SO<sub>3</sub>-Gehalt der Lösung mit fortschreitender Schütteldauer erheblich, am ausgeprägtesten bei dem schlackenfreien Zement.

Bei allen Zementen verschwindet eine dem in Reaktion getretenen Kalk entsprechende Menge Magnesia aus der Lösung, und zwar besonders schnell wiederum bei den kalkreichsten Zementen (Kurvetafel 7). Bei den schlackenreichen Zementen dagegen vermindert sich der MgO-Gehalt wesentlich langsamer.

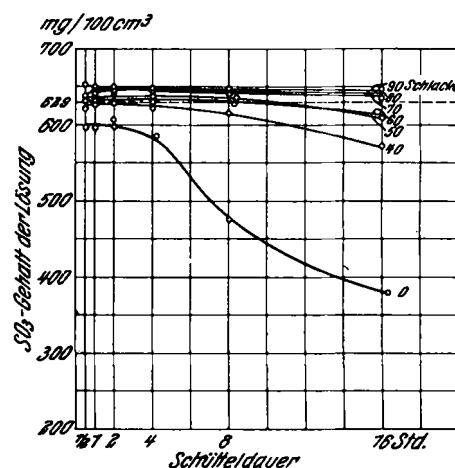
### Versuchsreihe 3.

In dieser Versuchsreihe wurden aus dem Handel aufgekaufte Zemente untersucht, und zwar zwei Portlandzemente und drei Hochofenzemente. Die Normfestigkeiten waren normal und gut.

2 g der abgebundenen gepulverten Zemente wurden mit 200 cm<sup>3</sup> 5%iger MgSO<sub>4</sub>-Lösung je einmal 10 h lang geschüttelt. Untersucht wurde nur der Bodenkörper. In der Tabelle 4 sind die Analysen der Zemente vor und nach dem Schütteln aufgeführt. Die

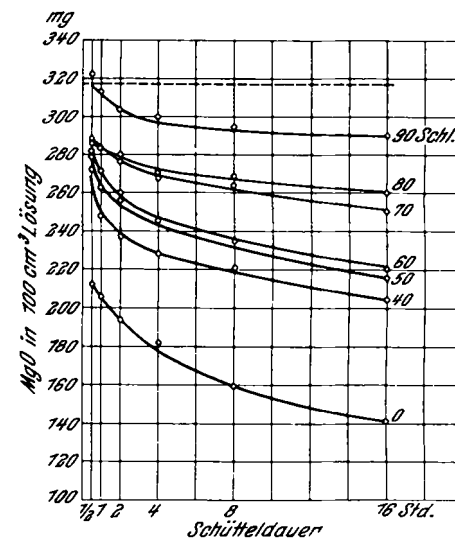
Einwirkung der Magnesiumsulfatlösung macht sich, wie sich aus einem Vergleich der Zahlen ergibt, vor allem in der Zunahme des SO<sub>3</sub>- und MgO-Gehaltes bemerkbar. Während der SO<sub>3</sub>- bzw. MgO-Gehalt in den Zementen vor dem Schütteln zwischen 1,5 und 2,7 bzw. zwischen 1,1 und 4,2% schwankt, zeigen die Zemente nach dem Schütteln teilweise erheblich höhere Gehalte an SO<sub>3</sub> und MgO, und zwar bis 19,1% SO<sub>3</sub> und bis zu 14,2% MgO. Weiter zeigt sich, daß die SO<sub>3</sub>-Anreicherung in den Portlandzementen mit einem ursprünglichen CaO-Gehalt von i. M. 65% beträchtlich größer ist als in den Hochofenzementen mit den geringeren Kalkgehalten von 51 bis 54%. Setzt man den Sulfatgehalt der Zemente vor dem Schütteln gleich 1, so berechnen sich für die Sulfatanreicherung folgende Werte:

	Portlandzement	Hochofenzement
1.	12,7	2,1
2.	8,6	2,6
3.		1,8



Kurvetafel 6.

Änderung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes der 1%igen MgSO<sub>4</sub>-Lösung durch Schütteln mit den Zementen der Versuchsreihe 2.



Kurvetafel 7.

Änderung des MgO-Gehaltes der 1%igen MgSO<sub>4</sub>-Lösung durch Schütteln mit den Zementen der Versuchsreihe 2.

Tabelle 4.

Prozentuale Zusammensetzung der abgebundenen Zemente der Versuchsreihe 3 vor (a) und nach (b) der Behandlung mit 5%iger Magnesiumsulfatlösung (glühverlustfrei berechnet).

	Portlandzemente						Hochofenzemente								
	1			2			1			2			3		
	a	b	Zu- nahme	a	b	Zu- nahme	a	b	Zu- nahme	a	b	Zu- nahme	a	b	Zu- nahme
SiO <sub>2</sub>	21,2	14,2		20,8	16,1		27,3	27,6		30,2	29,7		25,5	26,0	
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,7	7,8		10,6	8,3		15,8	15,4		12,2	12,0		15,5	15,8	
CaO	64,6	44,7		65,5	45,4		51,1	42,3		53,8	42,6		52,4	41,7	
MgO	2,0	14,2	12,2	1,1	13,0	11,9	4,2	11,3	7,1	1,8	10,5	8,7	3,9	11,7	7,8
SO <sub>3</sub>	1,5	19,1	17,6	2,0	17,2	15,2	1,6	3,4	1,8	2,0	5,2	3,2	2,7	4,8	2,1

## II. Wassereinwirkung.

Als Versuchsmaterial dienten die Zemente der Versuchsreihe 2 außer den Mischungen mit 60 und 80 Teilen Schlackenzusatz.

## Versuchsreihe 4.

Von ¼ bis 36 h steigende Schüttelzeiten mit jeweils neuen Zementsteinproben.

Tabelle 5.

Kalklöslichkeit der Zemente der Versuchsreihe 4 in destilliertem Wasser.

Schlacken- gehalt in %	200 cm <sup>3</sup> enthalten mg CaO nach ein. Schütteldauer von: Std.												
	1/4	1/2	1	2	4	6	8	10	12	16	24	36	
0	147	147	148	147	147	160	165	165	—	174	185	176	
40	—	66	—	—	—	—	88	—	95	—	—	—	
50	—	—	—	—	—	—	67	—	—	83	—	—	
70	—	—	—	44	—	—	51	—	59	—	20 Std. 56	—	
90	29	—	24	25	25	27	26	—	—	28	33	37	

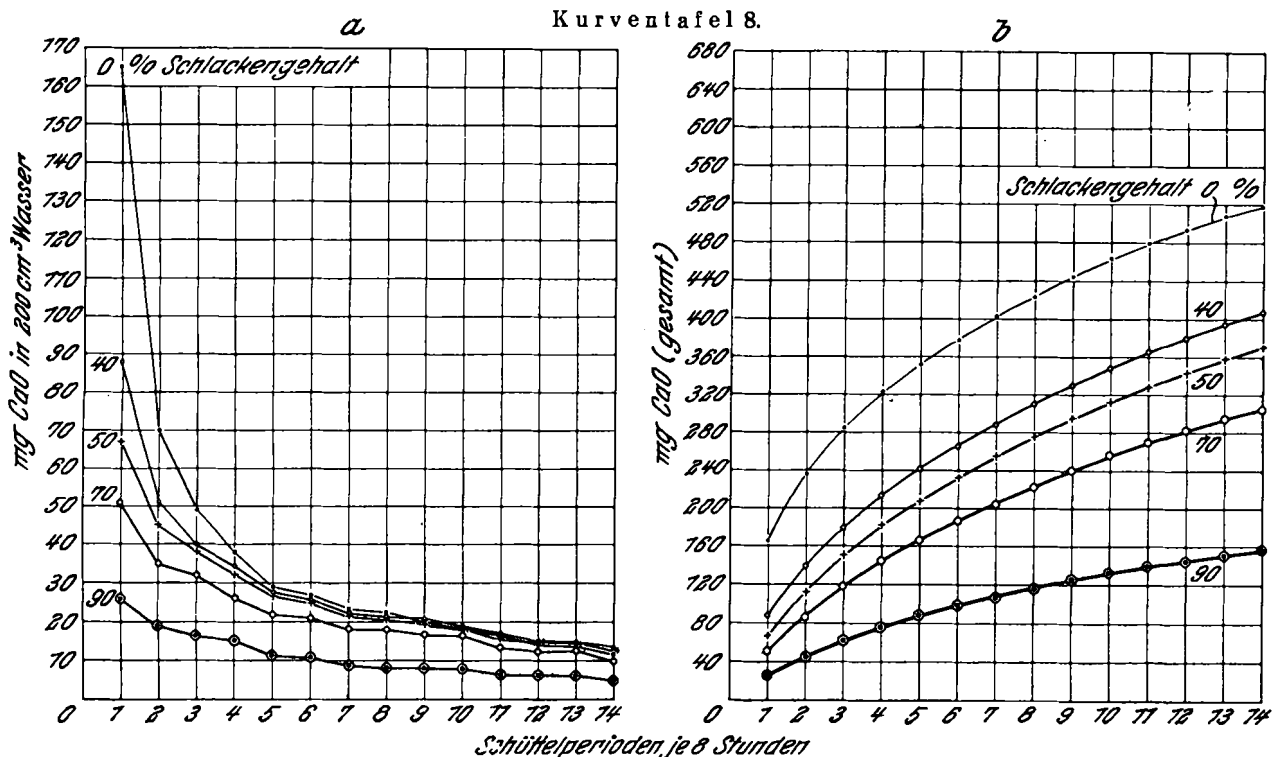
Je 2 g Zementstein wurden mit 200 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers geschüttelt und der Kalkgehalt der Lösung bestimmt. Wie aus den Zahlen (Tabelle 5) hervorgeht,

geschickt wie von dem schlackenreichsten Hochofenzement; dabei bleibt aber der Calciumhydratgehalt der Lösung mit 176 mg CaO in 200 cm<sup>3</sup> bei dem erstereu noch beträchtlich unter dem Sättigungsgrad.

## Versuchsreihe 5.

14 Schüttelperioden zu je 8 h mit der gleichen Probe Zement. Der allmähliche Abbau des Zementes durch wiederholtes Schütteln mit destilliertem Wasser wurde in der Weise durchgeführt, daß von jedem der untersuchten Zemente 2 g mit 200 cm<sup>3</sup> destilliertem kohlensäurefreiem Wasser rd. 8 h lang geschüttelt wurden. Nach dem Schütteln wurde die Lösung filtriert und ihr CaO-Gehalt bestimmt; der Bodenkörper wurde dann erneut mit 200 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers versetzt, wieder 8 h geschüttelt und filtriert.

Die Kalkgehalte der Lösungen sind in Kurventafel 8a zusammengestellt. Auch hier zeigt sich, entsprechend den Ergebnissen von Haegermann, daß in den ersten Schüttelperioden weitaus der meiste Kalk aus allen Zementen gelöst worden ist, während dann die reagierenden Kalkmengen schnell abnehmen, um schließlich nahezu konstant zu werden. Addiert man fortlaufend die gelösten Kalkmengen, so kommt man zu den Kurven der Tafel 8b, aus welcher die geringere Auslaugbarkeit des Kalkes in den hochhofenschlackenhaltigen Zementen gegenüber der Löslichkeit der schlackenärmeren Zemente



steigt gleich zu Beginn des Versuches der Kalkgehalt der Lösung schnell an, vermehrt sich dann bei weiterer Schütteldauer nur noch langsam. Von dem schlackenfreien Zement wird rund 5mal so viel Kalk in Lösung

deutlich hervorgeht. Auch prozentual, bezogen auf den ursprünglich in den Zementen enthaltenen Kalk, nimmt die Auslaugbarkeit des Kalkes mit ansteigendem Schlackengehalt ab (vgl. Kurventafel 2). [A. 75.]