

Einwirkung von Salzlösungen auf Zement und Beton*)

Von Prof. Dr. R. GRÜN

Direktor des Forschungsinstituts der Hüttenzementindustrie, Düsseldorf

Eingeg. 16. Juli 1938

Geschichtliches.

Die Widerstandsfähigkeit eines Betons gegen chemische Einwirkungen ist sehr groß und übertrifft diejenige vieler Natur- und Kunststeine erheblich. Häufig wurde bei alten gemauerten Gebäuden beobachtet (Abb. 1), daß der

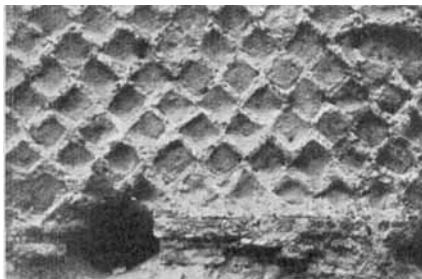


Abb. 1. 1900 Jahre alte Mauer, aus der die verwendeten Natursteine herausgewittert sind, während der Mörtel als Steg stehenblieb. Opus reticulatum, Netzmauerwerk der Römer, Hadriansvilla in Tivoli, erbaut etwa 117—138 n. Chr.

Mörtel als Steg stehenblieb, wo die Steine längst durch die Einwirkung der Atmosphärieren vernichtet und verschwunden waren. Voraussetzung für diese Güte ist aber, daß Mörtel und Beton aus richtigen Rohstoffen sachgemäß hergestellt wurden. Meister in dieser Herstellung waren die Römer, die wir mit Recht als die Erfinder des Betons bezeichnen. Sie kannten 2 Arten von Beton: das Opus signinum und das Opus incertum oder structura. Beide Bauwerksarten stellten sie her entweder unter Verwendung von Weißkalk mit Zusatz von Puzzolanerde oder mit hydraulischem Kalk, welchen sie — da sie hohe Brenngrade infolge ihrer primitiven Öfen nicht zu erreichen vermochten — von solcher chemischen Zusammensetzung wählten,

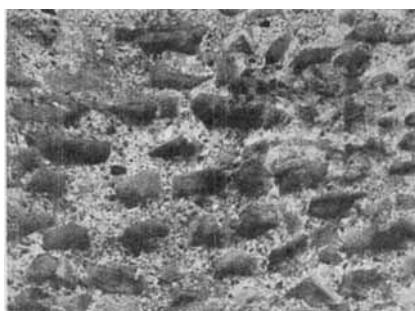


Abb. 2. Opus incertum der Römer (Tivoli): In einem weichen Grobmörtel wurden große Steine verlegt, diese mit weiterem weichen Grobmörtel überschichtet und neue Steine aufgepackt.

daß die Kalke auch ohne Sinterung nach dem Brennen erhärteten; die so errichteten Bauwerke überstanden Jahrtausende. Das Opus incertum oder structura (Abb. 2) wurde in der Weise hergestellt, daß man schicht-

*) Das Wesentliche aus dem Artikel wurde auf dem Int. Kongreß für Chemie, Rom 1938, vorgetragen.

weise große Steine in weichen Mörtel verlegte unter gleichzeitiger guter Verdichtung. Die Verlegung geschah entweder unregelmäßig oder in Art eines Fischgrätenmusters. Beim Opus signinum (Abb. 3) wurde nach Vitruv¹⁾ wie folgt gearbeitet:

„Man schafft sehr reinen und rauen Sand an, und bricht Kiesel zu Stücken, deren keines mehr als ein Pfund wiegen darf. Darauf vermischt man in der Mörtelpfanne — mortarium — sehr strengen Kalk mit dem Sande in dem Maße, daß fünf Teile Sand's auf zwei Zeile Kalk's kommen; und schüttet zugleich auch die Bruchstücke mit hinein.“

Als Schalung benutzte man entweder schwache Ziegelsteinmauern, die man um das Bauwerk beließ (Abb. 3), oder hochkant gestellte quadratische Steine, die sich nach innen verjüngten (opus reticulatum, Abb. 1), und schließlich Holz wie bei uns.



Abb. 3. Opus signinum: In eine Schalung aus Holz oder dünnwandigem Mauerwerk wurde normaler Grobmörtel, also Beton, eingeschüttet (Colosseum Rom).

Nach der chemischen Zusammensetzung waren die zur Mörtelbereitung verwendeten Bindemittel:

1. Weißkalke, die mit Zusatz von Ziegelmehl oder Puzzolanerde verarbeitet wurden, oder es waren
2. Schwach hydraulische Kalke mit hohem Kalkmodul, also geringem Gehalt an Kieselsäure und Tonerde, schließlich fanden vermutlich auch die
3. Romanzemente, also schwach gebrannte Erzeugnisse aus kieselsäurerichen Kalkmergeln, Verwendung.

Der Brenngrad hat nicht viel über 1000° betragen. Da die Vermahlung des gebrannten Erzeugnisses bei dem damaligen Energiemangel naturgemäß auf Schwierigkeiten stieß, hat man offenbar darauf hingearbeitet, ein lösliches Brenngut zu erhalten, um einfache Feinung zu erreichen. Wie hoch die Beständigkeit derartig hergestellter Mörtel war, zeigt beispielsweise die Tatsache, daß die Wasser-

¹⁾ Vitruvius: Baukunst, J. G. Göschen, Leipzig 1796, II. Band, S. 179.

leitung, die von der Eifel nach Köln führt, nicht nur jahrelang ihre Pflicht als Tiefbauwerk erfüllte, sondern daß nach Stilllegung der Wasserleitung von unseren Vorfahren Betonblöcke aus dieser Wasserleitung herausgeschlagen und für Burgenbauten verwendet wurden und daß diese Betonblöcke an dieser sekundären Lagerstätte bis heute 800 Jahre lang weiter den Atmosphärieren widerstanden, obgleich ihr Rohmaterial ursprünglich hergestellt war für Wasserbauten und nicht für Hochbauzwecke²⁾). Auch unter der sehr energischen Einwirkung des Meerwassers mit seinem hohen Sulfatgehalt hat sich der Puzzolanbeton der Römer ausgezeichnet gehalten. Noch heute sind Molen, die aus diesem Beton errichtet waren, im Mittelmeer in großem Umfange erhalten, und zwar so ausgezeichnet, daß sie noch heute benutzt werden, obwohl sie früher viele Jahrhunderte hindurch vollkommen vernachlässigt wurden.

Nach der Einführung der Dampfmaschine wuchs der Energieüberschuß, der auf den Kopf der Bevölkerung zur Verfügung stand, so gewaltig an, daß man nun dazu übergehen konnte, die Rohstoffe so zu wählen und zu brennen, daß ein harter Klinker entstand, dessen Feinen nur durch Mühlen möglich war, die mit Dampfkraft betrieben wurden. Anfangs mußte man auch hier diese Klinker so gestalten, daß sie sich durch die aus der Mehlmüllerei übernommenen Mahlgänge zerkleinern ließen, später mit steigender Härte der Klinker führte man besondere Spezialmühlen ein, die nunmehr ein Bindemittel zu erzeugen gestatteten, welches bisher weder zu erbrennen noch zu zerkleinern war, das nun aber Festigkeiten erreichte, wie sie vorher nie erhalten werden konnten.

Anfangs arbeitete man nur darauf hin, solche Bindemittel zu erzeugen, die dem Beton eine möglichst große mechanische Widerstandskraft gaben. Bald aber erkannte man daß hochfeste Betons trotz ihrer hohen Festigkeit keineswegs immer auch hochwertig waren in bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen, daß im Gegenteil der für die hohe Festigkeit notwendige hohe Kalkgehalt die chemische Widerstandsfähigkeit herabsetzte. Man begann deshalb zu prüfen, welche Umstände zur chemischen Zerstörung führten, und untersuchte, wie man die Bindemittel so zusammensetzen konnte, daß sie den chemischen Einflüssen möglichst weitgehend widerstanden, gegebenenfalls unter Einbuße eines gewissen Teiles der Festigkeit. Als erster wies Michaelis darauf hin, daß bei Meerwasserzerstörung dessen Sulfatgehalt zur Bildung des Calciumaluminumsulfats aus dem Zement führte. Er empfahl deshalb, die bei der Bildung dieses schädlich wirkenden Salzes mitwirkende Tonerde aus dem Zement wegzulassen und durch Eisenoxyd zu ersetzen, und schuf so den Erzzement. Später wies auf Grund von praktischen Versuchen Gary gleichfalls darauf hin, daß man für Meerwasserbauten zweckmäßig Zement mit geringem Tonerdegehalt und hohem Kieselsäuregehalt verwendet³⁾).

²⁾ Vgl. Grün, diese Ztschr. 48, 124 [1935].

³⁾ Gary schreibt: „Um widerstandsfähige Bauten in Seewasser zu erlangen, ist es notwendig, Zement zu verwenden, der möglichst reich an Kieselsäure, dagegen arm an Tonerde und Eisenoxyd ist. Solchen Zementen kann man, wenn sie nebenbei kalkreich sind, durch Traßzusätze unter gewissen Bedingungen für Seebauten größeren Wert verleihen. Entscheidend für die Haltbarkeit der Betonbauten im Meere ist aber die Verwendung möglichst dichter, für das Seewasser undurchdringbarer Mischungen, wie tunlichst ausreichende äußere Erhärting der in die See zu bringenden Körper in Wärme und an der feuchten Luft, bevor sie den Wirkungen des Seewassers ausgesetzt werden. Beton, dessen Mörtel mehr als $\frac{2}{3}$ Sand enthält, wird im allgemeinen nicht die erforderliche Dichte aufweisen, um den Angriffen des Meeres lange Zeit Widerstand zu leisten.“

Bezüglich der Forderung des niedrigen Eisenoxydgehaltes irrt Gary. Er ging zweifellos von Analysen aus, in denen Al_2O_3 und Fe_2O_3 zusammengefaßt waren. (Aus „III. (Schluß-) Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel in Seewasser“, Heft 3 u. 4 der Mitt. aus dem MPA 1919 von Gary.)

Aus der Notwendigkeit, Hochofenschlacke zu verarbeiten, entstanden später die mit diesem Nebenerzeugnis der Eisenherstellung gemischten Portlandzemente, für welche sich bei umfangreichen Versuchen gleichfalls eine hohe Salzwasserbeständigkeit herausstellte, so daß aus der wirtschaftlichen Zwangslage, die Hochofenschlacke zu beseitigen, sich interessante wissenschaftlich und technisch wertvolle Erkenntnisse ergaben. Diese Erkenntnisse führten nun weiter dazu, daß man auch da, wo Hochofenschlacke nicht zu erhalten war, Traß mit dem Zement fabrikmäßig mahlte und so den Traßzement herstellte, um von dieser Seite her den hohen Kalkgehalt des reinen Portlandzementes zu drücken und seine Salzwasserbeständigkeit und Verarbeitbarkeit zu erhöhen. Auch eine Kombinierung von Traß und Hochofenschlacke erwies sich vorteilhaft, da einerseits der Traß die Verarbeitbarkeit erhöht, andererseits die Hochofenschlacke günstig auf die Salzwasserbeständigkeit einwirkt, ohne die Festigkeiten herabzusetzen⁴⁾.

Es sind also wichtig: für den Zement seine chemische Zusammensetzung und der physikalische Formzustand des Klinkerkornes sowie u. U. Puzzolanzusatz; für den Beton: sein Zementgehalt, die Korngröße der Zuschlagsstoffe, die Verdichtung und der Wasserzementfaktor; für die einwirkende Flüssigkeit der Aufbau, also ihre Konzentration, ihre Temperatur, die Art des Wechsels, ob ständig erneuert oder stehend, und schließlich die Zusammensetzung des gelösten Salzes, seine chemische Reaktion, die Basen- und Säurereste, die es bilden, ihre Art und Stärke. Entsprechend diesen Erwägungen ist die folgende Arbeit eingeteilt. Vorausgeschickt ist eine kurze Schilderung der Versuche zur Ermittlung eines Prüfverfahrens, wobei besonderer Wert gelegt wurde auf die Untersuchung der Art und Weise der Einwirkung der Lösungen, ob bewegt oder nicht, ob erwärmt oder nicht, ob konzentriert oder nicht usw.

Einleitung: Ermittlung des günstigsten und kürzesten Prüfverfahrens.

1. Vergleich der Wirkung bewegter und nicht bewegter Lösungen.

Gearbeitet wurde in der Weise, daß in 4 verschiedenen Salzlösungen (Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Natriumchlorid und Magnesiumsulfat) Körper aus 8 verschiedenen Zementen im Mischungsverhältnis 1:6 Rheinsand gelagert wurden. In der einen Reihe blieben die Lösungen stillstehen wie üblich, in der anderen Reihe wurden sie durch Propeller 2 Jahre lang in Bewegung gehalten. Die Zemente wurden in Gruppen zusammengefaßt, und zwar je nach ihrer Eigenart: die tiefkalkigen in Gruppe I, die hochkalkigen in Gruppe III, dazwischen liegt Gruppe II. Gruppe IV sind Tonerdezemente. Die Ergebnisse in Abb. 4 zeigen folgendes:

Bei den Sulfaten führt die Bewegung der Flüssigkeit bei den Normenzenmenten nur zu geringen Unterschieden, der Tonerdezement dagegen wird durch das Bewegen der Lösung sehr viel stärker geschädigt als durch die nicht bewegte Lösung. In Natriumchlorid zeigt sich gleichfalls für die Normenzenmente keine stärkere Einwirkung der bewegten Lösung. Merkwürdigweise wird in Natriumchlorid der Tonerdezement durch die stehende Lösung stärker geschädigt als durch die bewegte. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung werden durch das Aussehen der Körper bestätigt (Abb. 5).

Aus einem Bewegen der Lösung, einer verhältnismäßig teuren und umständlichen Maßnahme, kann eine wesentliche Beschleunigung des Verfahrens nicht erwartet werden.

⁴⁾ Grün, Traßzement — Hochofenzement, Bautechnik 1936, S. 183; Braun, Der Bau der Talsperre in der oberen Saale bei Hohenwarte, Z. Ver. dtsch. Ing. 82, 1000 [1938]. (Bei der Hohenwarte-Talsperre wurde mit 36% Portlandzement, 24% Traß und 40% Hochofenschlacke gearbeitet.)

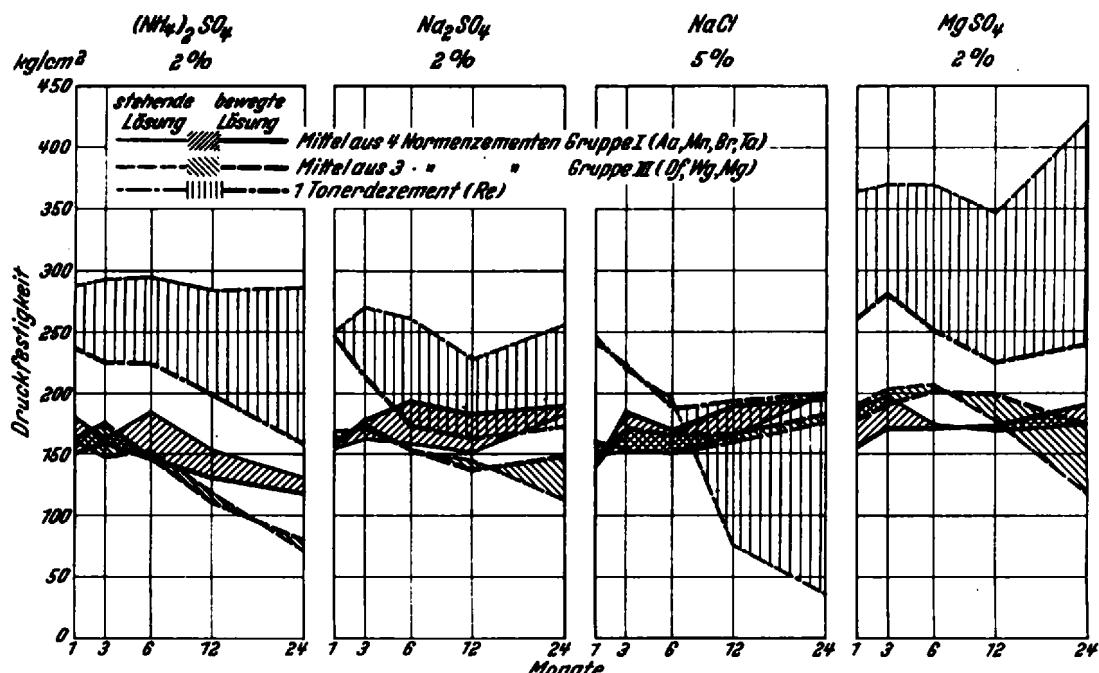
Einwirkung stehender und bewegter Lösung auf Rheinsandmörtel 1:6 aus verschiedenen Zementen.

Abb. 4. Die Beschleunigung der Einwirkung durch Bewegen der Flüssigkeit ist bei den Normenzementen verhältnismäßig gering, empfiehlt sich also nicht.

2. Vergleich der Wirkung von erwärmten Lösungen und solchen von Zimmertemperatur.

Bei Prüfung von 4 Normenzementen Gruppe I und 3 Normenzementen Gruppe III zeigte sich kein wesentlich verschiedenes Verhalten der Körper in der 60° warmen Lösung im Vergleich zu den kalten Lösungen (Abb. 6). Bei 60° werden die Mörtel zwar etwas stärker geschädigt, aber auch hier ist das Maß der stärkeren Schädigung so gering, daß aus der Prüfung mit einer 60° warmen Magnesiumsulfatlösung nicht erwartet werden kann, daß sie zu einem Schnellverfahren führt. Bemerkenswert ist das ungünstige Verhalten des Tonerdezementes, aus welchem einerseits geschlossen werden kann, daß dieser Zement gegen heiße Lösungen empfindlich ist, daß aber andererseits aus dieser Empfindlichkeit nicht geschlossen werden darf auf ein schlechtes Verhalten in kalten Lösungen. In der kalten Lösung verhält sich nämlich der Tonerdezement ausgezeichnet und besser als die Normenzemente. Die Einwirkung warmer Magnesiumsulfatlösung beschleunigt das Prüfverfahren für Normenzemente nicht wesentlich und führt bei Tonerdezement zu falschen Schlüssen bez. seiner Beständigkeit in kalten Lösungen.

3. Gegenüberstellung der Wirkung konzentrierter und verdünnter Lösungen. Verhalten zementreicher und zementarmer Mörtel, Wirkung besonders stark aggressiver Salze.

Die Herausziehung konzentrierter Lösungen ist schon lange üblich und führt im allgemeinen zu schnellen Ergebnissen. Es wurde jetzt versucht, ein besonders aggressives Salz, Ammoniumsulfat, heranzuziehen, da dieses infolge der Umsetzung mit dem freien Kalk des Zementes, die zur schnellen Gipsbildung unter Verlust von Ammoniak führt, eine rasche Reaktion erwarten ließ. Ferner wurde Magnesiumsulfat in konzentrierter Lösung verwendet und Mörtel im Mischungsverhältnis 1:3 und 1:7 hergestellt,

um zu ermitteln, ob vielleicht eine verdünntere Mischung Sand/Zement schneller zu Ergebnissen führt. Geprüft wurden 4 Gruppen von Zementen, wobei die erste aus 12, die zweite aus 4 und Gruppe III aus 8 Normenzementen besteht, während die vierte 2 Tonerdezemente darstellt. Die Zahlen sind in Abb. 7 niedergelegt.

Bei Gegenüberstellung von 1%iger und 10%iger Lösung von Magnesiumsulfat zeigt sich, daß die 10%ige Lösung so stark aggressiv wirkt, und zwar auf beide Mischungen 1:3 und 1:7, daß eine Unterscheidung der Zementgruppen nicht mehr möglich ist. Die aus dem Verhalten in hoch konzentrierten Lösungen gezogenen Schlüsse werden also leicht zu Trugschlüssen führen. Bei Ammoniumsulfat zeigt sich das gleiche.

Beim Vergleich der verschiedenen Mischungsverhältnisse führt auch hier wieder bei dem verdünnten Mischungsverhältnis die hohe Konzentration zu einer weitgehenden Angleichung. Es ist also am zweckmäßigsten, mit verdünnter Lösung in verdünntem Mischungsverhältnis zu arbeiten, beispielsweise mit verdünnter Magnesiumsulfatlösung im Mischungsverhältnis 1:7.

4. Prüfung der Beziehung zwischen Raumvergrößerung des Mörtels und Beständigkeit des Betons.

Es lag nahe, aus der leicht zu messenden Raumvergrößerung bei kurzer Lagerung in aggressiven Sulfaten Schlüsse zu ziehen auf das voraussichtliche Verhalten des Betons in längeren Zeiträumen, also eine Frühdiagnose zu versuchen, die gestattete, zu einem sehr frühen Zeitpunkt die in der Raumvergrößerung sich aussprechende Treibneigung zu ermitteln, bevor Treib-

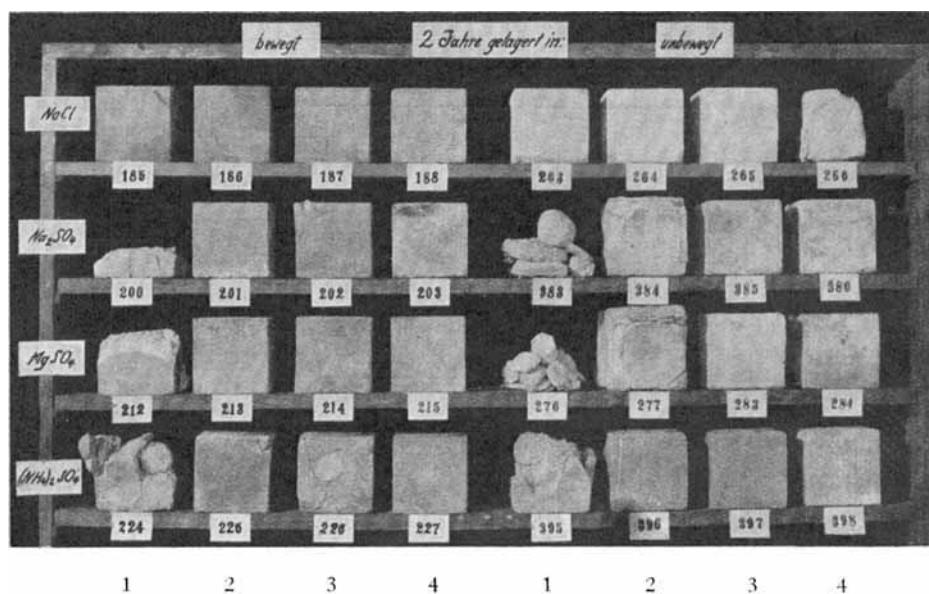


Abb. 5. (Zu K. T. Abb. 4.) Ansicht der Körper, deren Festigkeiten in Abb. 4 wiedergegeben sind. Auch hier zeigen sich geringe Unterschiede zwischen der Einwirkung der bewegten und unbewegten Flüssigkeit auf die Normenzemente 1, 2 und 3. Der Tonerdezement wird eigentlich in der unbewegten Kochsalzlösung stärker zerstört als in der bewegten. 1, 2, 3 Normenzement, 4 Tonerdezement.

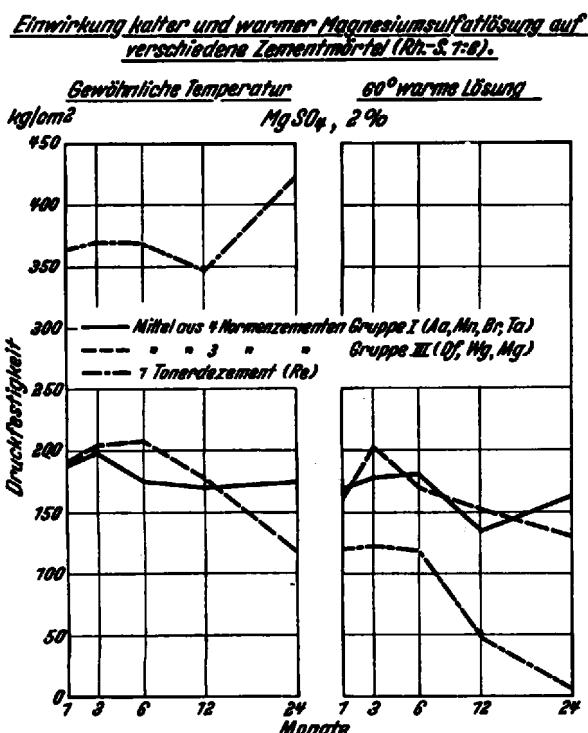


Abb. 6. Die Beschleunigung der Einwirkung auf die Normzemente durch die Erwärmung der Lösung ist verhältnismäßig gering, ein Erwärmen der Lösung ist also überflüssig. Der Tonerdezement verhält sich am besten in Magnesiumsulfat, aber nur bei gewöhnlicher Temperatur.

risse oder Festigkeitsrückgänge die Zerstörung ankündigten. Bei Gegenüberstellung der Längenänderung nach 28 Tagen und der Endfestigkeiten nach 160 Tagen ergab sich, daß tatsächlich bei einigen Portlandzementen eine Raumvergrößerung nach 4 Wochen auf die nach 160 Tagen eintretenden Festigkeitsrückgänge hinwies. Bei mehreren geprüften Puzzolanzenzementen und beim Tonerdezement dagegen versagte das Verfahren. Wurde deren Zerstörung durch konzentrierte Lösungen erzwungen, so blieben die Raumvergrößerungen im Anfangsstadium bisweilen aus. Für die Praxis mag diese Zerstörung ohne frühe Treibneigung von Nutzen sein, sie verhindert aber eine Frühdiagnose. Bei Anwendung von Betonprismen statt der Mörtelprismen gingen bisweilen frühe Raumvergrößerung

Druckfestigkeiten verschiedener Zemente (Gruppe I-IV) im Mischungsverhältnis 1:8 und 1:7 nach zweijähriger Lagerung in Wasser u. Salzlösungen.

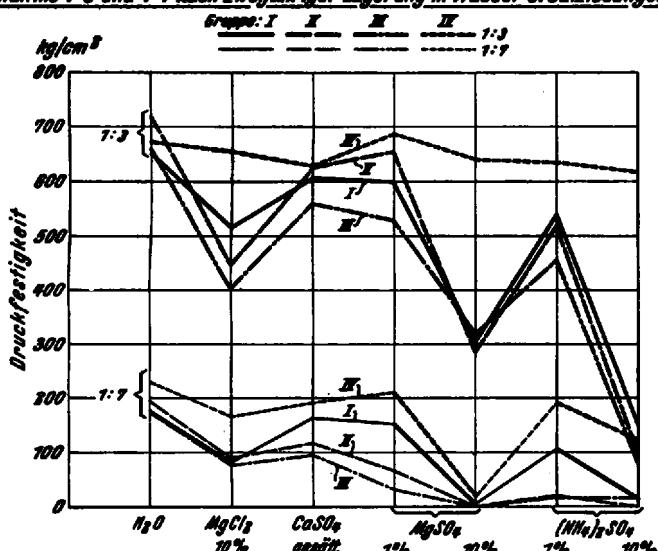


Abb. 7. In allen geprüften Lösungen verhält sich der Tonerdezement am günstigsten. Die konzentrierten Lösungen verwischen das Bild (10%ige Magnesiumsulfatlösung). Von den 3 Zementgruppen verhalten sich i. allg. die kalkarmen Zemente I und II am günstigsten.

und späterer Festigkeitsabsturz Hand in Hand. Die Ergebnisse sind aber auch hier nicht eindeutig, so daß es zurzeit noch einfacher ist, aus dem Festigkeitsrückgang auf die Beständigkeit des Zementes zu schließen, als aus der Raumvergrößerung, wenn auch letztere bisweilen einen früheren Schluß gestattet. Die Versuche müssen fortgesetzt werden.

5. Einwirkung der Korngröße des Sandes auf die Ergebnisse.

Im allgemeinen prüfte man früher durchweg an Mörteln, die aus Normensand hergestellt waren. Um festzustellen, wie in verschiedenen Lösungen bei Heranziehung verschiedener Zementarten sich die Körper aus Normensand einerseits und aus Rheinsand andererseits verhalten, wurden Versuche durchgeführt, die zu den Ergebnissen der Abb. 8 führten. Die gefundenen Zahlen zeigen folgendes:

Bei Anwendung von Normensand sind die Festigkeitsherabsetzungen wesentlich höher als bei Anwendung von Rheinsand. Die Ursache für dieses Verhalten liegt naturgemäß in der Dichtigkeit. Wenn beispielsweise bei Magnesiumsulfatlagierung die Festigkeiten nach 2 Jahren bei einem Zement mit Normensand auf 48% der ursprünglichen Festigkeit herabgesetzt werden, beträgt die entsprechende Herabsetzung bei Rheinsand nur 28%. Normensandversuche sind also als schärfer zu betrachten als Rheinsandversuche, während die letzteren zweifellos mehr der Praxis entsprechen. Wichtig ist

Druckfestigkeiten von Normen- und Rheinsandkörpern 1:8 nach zweijähriger Lagerung in verschiedenen Lösungen in %.
Wasserlagerungsfestigkeit = 100% gesetzt.
Wasserlagerung = 100% (NS. und Rh.S.)

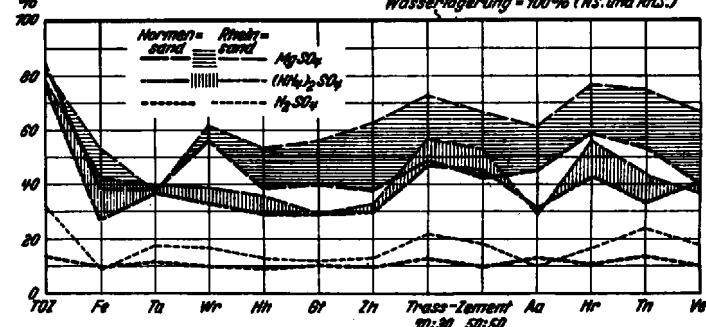


Abb. 8. Bei Normensand ist infolge der Undichtigkeit des Mörtels die Festigkeitsherabsetzung größer als bei Rheinsand. Die Kurven laufen aber parallel, so daß eine Abkürzung der Versuchsdauer durch Normensandheranziehung zulässig ist, da sie zu gleichen Ergebnissen führt, wie sie an dichten Körpern nach längerer Zeit zu erwarten sind.

aber die Tatsache, daß die Kurven ungefähr parallel verlaufen, daß mit anderen Worten die Schädigung bei beiden Sandarten in gleichem Sinne verläuft. Für Schnellversuche kann also nach wie vor Normensand herangezogen werden. Die Abb. 8, 9 und 10 zeigen die diesbezüglichen Verhältnisse sehr gut. Beispielsweise wurden bei Schwefelsäureeinwirkung die Normensandkörper völlig zerstört, während die Rheinsandkörper noch leidlich erhalten waren.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend ist also zum Prüfverfahren zu sagen: Bewegte oder erwärmte Flüssigkeiten führen nicht zu einer Beschleunigung des Verfahrens, können aber bei Normenzementen angewendet werden. Erhöhung der Konzentration verwischt die Unterschiede, ebenso wirkt die Heranziehung zu stark aggressiver Salze in starken Lösungen. Man arbeitet zweckmäßigerweise bei Prüfung auf Sulfatbeständigkeit mit 5%iger Magnesiumsulfatlösung, gegebenenfalls auch mit Ammonsulfat, dessen Konzentration aber nicht über 1% gesteigert werden soll. Zur Beschleunigung der Versuche können poröse Betone oder Mörtel herangezogen werden. Die Ergebnisse mit Prüfungen an Normensandmörteln sind ohne weiteres auf die Praxis

Abb. 9.

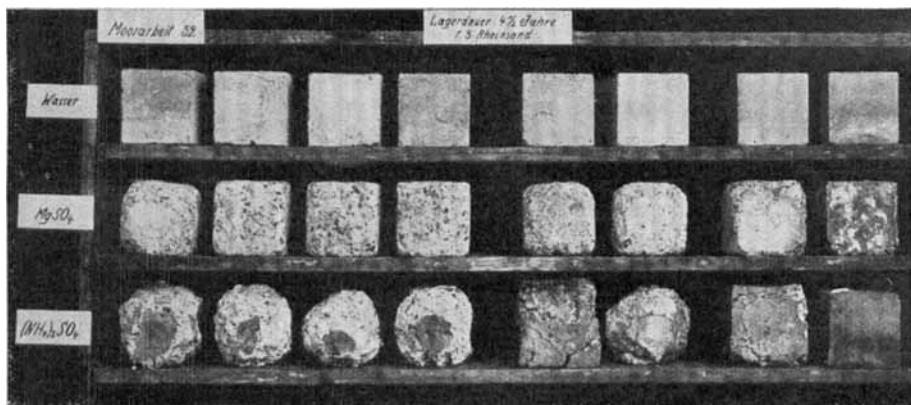


Abb. 10.

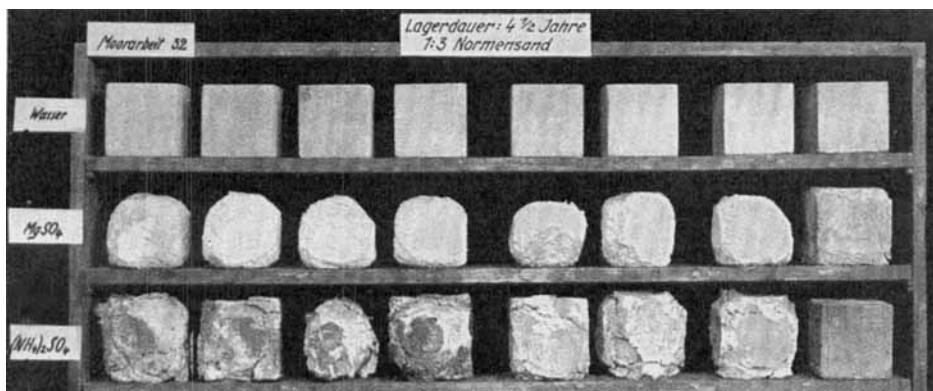


Abb. 9 u. 10. (Zu K. T. Abb. 8.) Das Aussehen der Körper bestätigt die Ergebnisse der K. T. 8:
Die Normensandkörper sind stärker zerstört als die Rheinsandkörper.

zu übertragen, da die Schädigungen die gleichen sind, wenn sie auch etwas früher eintreten. Aus der Raumvergrößerung bei Prismenprüfung sichere Schlüsse auf das voraussichtliche Verhalten des Mörtels oder Betons der Praxis zu ziehen, ist nicht möglich. Ebenso ist es untuulich, aus dem Aussehen der Körper allein auf das Verhalten des Zements oder Betons zu schließen. Festigkeitsversuche sind stets gleichzeitig durchzuführen. Ein besonders großer, aber häufig gemachter Fehler ist, Schlüsse, die auf der Untersuchung weniger Körper aufgebaut sind, auf das Verhalten einer bestimmten Zementmarke zu ziehen oder aus dem Verhalten einer Zementmarke ganze Zementgruppen zu beurteilen.

A. Einwirkung des Zementes auf die Salzwasserbeständigkeit.

Da die chemische Einwirkung von der chemischen Reaktion ausgeht, wird für die Beständigkeit die Widerstandsfähigkeit des Zementleims ausschlaggebend sein. Diese wird aber nicht nur beeinflußt von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von seinem Aufbau, der wieder beeinflußt wird vom Verdichtungsgrad und vom Wassergehalt. Zunächst sei die Widerstandsfähigkeit des Zements betrachtet.

I. Chemische Zusammensetzung des Zementes und deren Einwirkung auf die Salzwasserbeständigkeit.

Die chemische Zusammensetzung des Zementes und deren Einwirkung auf die Salzwasserbeständigkeit ist zweifellos von großer Bedeutung. Dementsprechend hat

auch Michaelis schon in der Erkenntnis, daß bei Meerwasser der Tonerdegehalt des Klinkers ungünstig zu wirken vermag, gefordert, daß bei Meerwassereinwirkung möglichst tonerdearme Zemente mit niedrigem Kalkgehalt Verwendung finden. Die ersten Meerwasserzemente, für die tatsächlich sehr hohe Beständigkeit nachgewiesen wurde, die Erzzemente, hatten bei einem Tonerdegehalt von nur 1% einen Eisenoxydgehalt von 7% bei ungefähr über 62% Kalkgehalt⁶). Sie hatten aber eine sehr lange Abbindezeit bei geringer Anfangserhärtung und werden deshalb nicht mehr hergestellt. An ihrer Stelle brennt man Zemente mit 3 und 4% Tonerde, diese bilden den Übergang zu den Ferrari- und Kühlzementen, welchen auch eine Salzwasserbeständigkeit nachgerühmt wird, die diejenige normaler, hoch tonerdehaltiger Portlandzemente übersteigen soll. Abb. 11 zeigt Typen der verschiedenen Zusammensetzung. Da für die Salzwasserbeständigkeit der Eisenoxydgehalt und Kieselsäuregehalt zweifellos von Vorteil, dagegen der Kalkgehalt und der Tonerdegehalt sowie der Magnesiagehalt von Nachteil sind, wurde ein Aggressivmodul berechnet nach folgender Formel:

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

und die Widerstandsfähigkeit von 8 Portlandzementen mit verschiedenem Aggressivmodul festgestellt. Es müssen nun diejenigen Zemente, die einen hohen Aggressivmodul haben, sich am günstigsten verhalten. In der Abb. 12 sind die Durchschnittsfestigkeiten bei zweijähriger La-

⁶) Vgl. Kühn-Knothe: Chemie der hydraulischen Bindemittel 1915, S. 260.

Chemische Zusammensetzung von Erzzement, Kühl-Zement und Ferrari-Zement.

Erzzement Normen (mittl. hoher Kieselsäuregehalt und niedrige Magnesiagehalt)	Erz- zement (mittl. hoher Kieselsäuregehalt und niedrige Magnesiagehalt)	Ferrari- Kühl- Zement (hoher Kieselsäuregehalt und niedrige Magnesiagehalt)	Portland- Zement (Schock: Kieselsäuregehalt mittl. hoher Magnesiagehalt)	Portland- Zement (Schock: Kieselsäuregehalt mittl. hoher Magnesiagehalt)	Portland- Zement (mittl. hoher Magnesiagehalt)	Portland- Zement (mittl. hoher Magnesiagehalt)	1915
							1935
Unlösliches	—	—	—	—	0,91	0,78	—
SiO ₂	35,15	23,59	10,59	10,45	21,54	21,23	10,70
Al ₂ O ₃	7,38	4,03	4,94	7,93	6,39	6,59	6,36
Fe ₂ O ₃	7,90	5,65	11,17	7,85	2,88	2,93	3,78
MnO	—	0,81	—	—	—	—	—
CaO	63,87	63,02	65,30	65,97	63,88	64,58	64,68
MgO	0,87	1,86	—	—	1,50	1,57	2,06
CaS	—	—	—	—	—	—	—
CaSO ₄	—	8,35	—	—	—	—	—
SO ₃	1,49	—	—	—	1,88	1,71	1,38
SiO ₂ (Schwefel)	—	—	—	—	0,04	0,08	—
Alkalien	—	—	—	—	—	—	0,88
Glühverlust	—	—	—	—	3,18	3,15	—
Summe:	100,00	100,00	100,00	100,00	102,85	102,56	100,00
Silikat-Modul	8,77	8,44	7,15	7,18	8,80	8,37	7,55
Hydraul.-Modul	7,81	7,89	7,88	7,94	8,04	8,06	8,07
Aggressiv-Modul	0,50	0,43	0,48	0,35	0,34	0,33	0,30

Abb. 11.

gerung in 7 Salzlösungen den Aggressivmodulen gegenübergestellt⁶⁾.

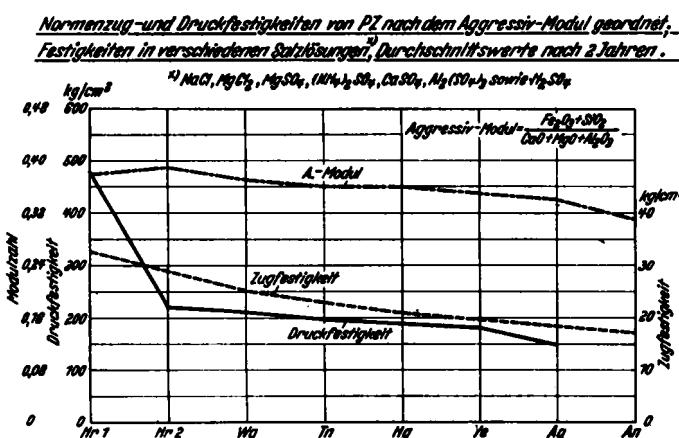


Abb. 12. Der Aggressivmodul (vgl. Abb. 11) fällt mit fallender Beständigkeit der Portlandzemente in den einzelnen Salzlösungen.

Der Kurvenverlauf zeigt, daß tatsächlich die Beständigkeit der Zemente mit fallendem Aggressivmodul sinkt; dieser ist also als Behelfsmaßnahme zur Beurteilung von Zement durchaus brauchbar, wenn auch selbstverständlich die Einwirkung des Brenngrades usw. noch berücksichtigt werden muß. Mit fallendem Aggressivmodul fällt auch die Beständigkeit gleichzeitig aufbereiteter Portlandzemente. Während die Aggressivmodule der geprüften Zemente sich in den Grenzen von 0,25—0,4 bewegen, haben die heute hergestellten Erzzemente einen solchen von 0,46, und der Erzzement von *Michaelis*, der allerdings nicht mehr gemacht wird, einen Aggressivmodul von 0,50,

⁶⁾ Es ist zweifellos keineswegs immer zulässig, Durchschnitte zu ziehen aus den Ergebnissen der Lagerung in verschiedenen Sulfaten und Chloriden. Im vorliegenden Fall erschien aber diese Freiheit zur Gewinnung eines schnellen Überblickes zulässig, zumal sich wesentliche Widersprüche, da ja die gleiche Zementgruppe (nur Portlandzement) untersucht wurde, zwischen deren Verhalten nicht ergaben.

während tonerdereicher Portlandzement einen solchen von 0,29 hat⁷⁾.

II. Einwirkung des Brenngrades.

a) Portlandzement.

Bei Prüfung der Einwirkung des Brenngrades auf verschiedene, chemisch ähnlich zusammengesetzte Portlandzemente zeigten sich wesentlich günstigere Ergebnisse bei scharf gebrannten Zementen. In Abb. 13 sind die Ergebnisse eines verhältnismäßig schwach gebrannten Schachtofenklinkerzements Drehofenklinkerzementen, die ähnlich zusammengesetzt waren, gegenübergestellt. (Ausdrücklich bemerkt sei, daß die Ergebnisse an diesem Schachtofenklinker nicht für moderne Schachtofenklinker verallgemeinert werden sollen, da teilweise moderne Schachtofenklinker recht gut gebrannte Erzeugnisse liefern.) Die Zahlen zeigen, daß durchweg in den sehr aggressiven Sulfaten die Schachtofenklinkerzemente zerstört wurden, während die Drehofenklinkerzemente sich wesentlich besser verhielten trotz gleicher chemischer Zusammensetzung. Aus dieser Beobachtung läßt sich schließen, daß in den letzten Jahrzehnten die Widerstandsfähigkeit von Portlandzement gegen schädliche Salzwässer gestiegen sein wird. Die Ursache für dieses günstige Verhalten ist zweifellos in der Herabdrückung des Gehaltes an freiem Kalk zu suchen, der ja stets als Eingangspforte für die schädliche Lösung in Betracht kommt. Für hohe Salzwasserbeständigkeit ist nicht bloß wichtig die chemische Zusammensetzung, sondern auch hoher Brenngrad, um den Gehalt an freiem Kalk herabzudrücken. Eine Bestimmung dieses freien Kalkes ist von Fall zu Fall wünschenswert.

b) Tonerdezement.

Beim Vergleich von verschieden stark gebrannten Tonerdezementen erwies sich bemerkenswerterweise gleichfalls eine günstige Einwirkung des Brenngrades (Abb. 14). Die Versuche zeigten, daß die Kurve des Schmelzzements C dauernd über der Kurve des gesinterten Zements A liegt.

⁷⁾ Die Analyse des tonerdereichen Portlandzements gibt *Kühl-Knothe*, I. c.

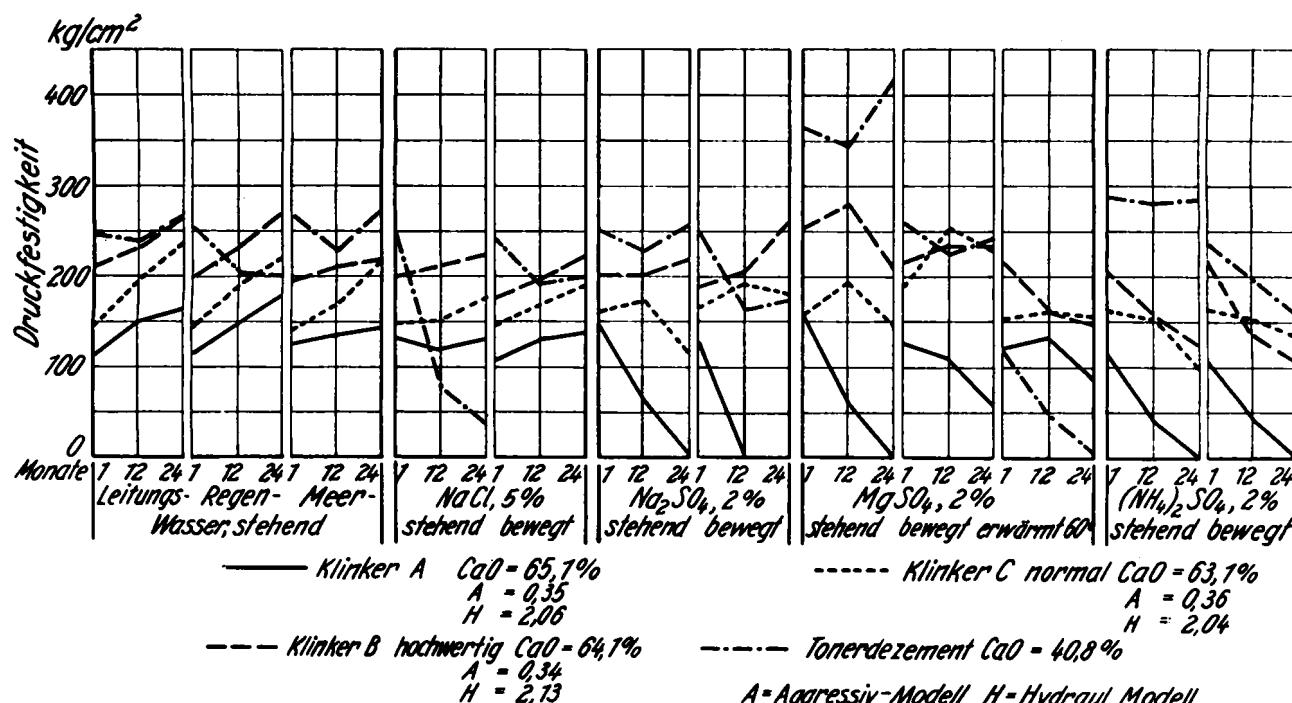


Abb. 13.

Einwirkung des Brenngrades des Klinkers auf die Aggressivbeständigkeit: Die in altmodischen Öfen niedrig gebrannten Portlandzemente werden trotz ungefähr gleicher chemischer Zusammensetzung schneller zerstört als die in modernen Drehöfen hochgebrannten Zemente.

Alle Zemente verhalten sich verhältnismäßig günstig auch in den stark aggressiven Lösungen wie Magnesiumsulfat, gingen aber in Gärflüssigkeit, in Phenol und Natriumsulfat zugrunde.

Tonerdezemente, geschmolzen und gesintert, in aggressiven Lösungen.

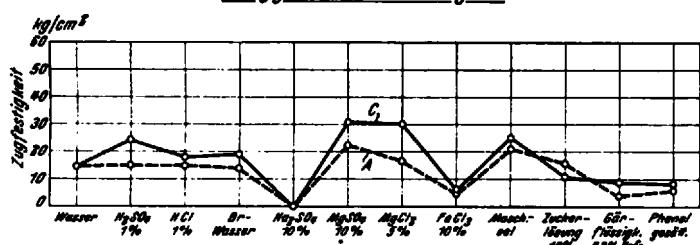


Abb. 14. Auch bei den Tonerdezementen erweisen sich die geschmolzenen Zemente (C) widerstandsfähiger als die nur gesinterten.

III. Einwirkung der Mahlfeinheit.

Über die Einwirkung der Mahlfeinheit ist bisher nichts bekannt. Aus folgenden Versuchen ist aber zu erwarten, daß fein gemahlene Zemente sich günstiger verhalten als grob gemahlene. Zementklinker wurde in ungemahlenem Zustand in Ammoniumsulfat und in Magnesiumsulfat eingelagert. Nach wenigen Monaten oder sogar Wochen zeigte sich bei manchen der Klinkerkörper überaus starke, mit großer Raumvermehrung verbundene Treiberscheinung

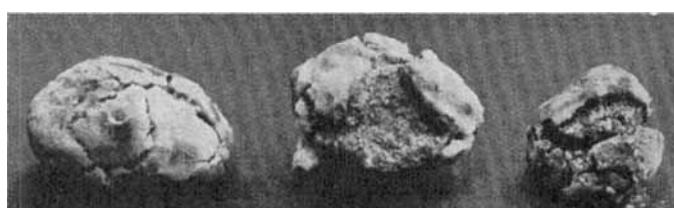


Abb. 15. Während 4 Monaten in Ammoniumsulfat gelagerte Klinkerkörper ($\frac{1}{4}$ der natürlichen Größe): Die Klinkerkörper haben angefangen zu treiben, ein Beweis, daß auch in Beton ein Treiben des noch unhydratisierten Zementes erwartet werden und zu Zerstörungen führen kann.

(Abb. 15). Im abgebundenen Zement werden demgemäß unhydratisierte Klinkerkörper zweifellos zu Treiberscheinungen führen können. Derartige unhydratisierte Klinkerkörper sind aber im grob gemahlenen Zement noch in reichem Maße vorhanden. Es ist demnach weitgehende Feinmahlung der Zemente zu fordern, um völlige Hydratierung zu erzwingen, zumal diese Feinmahlung zweifellos zu großer Dichtigkeit des Zementleims führen wird⁸.

IV. Einwirkung von Puzzolanzusatz.

Mit Puzzolanzusatz haben schon mit bestem Erfolg die Römer gearbeitet, und zwar zogen sie Puzzolanerde und Ziegelmehl zu Molen- und Wasserleitungsbauten heran.

a) Traß.

Wie diese langsam reagierenden Puzzolane auf die Salzwasserbeständigkeit einwirken, zeigt Abb. 16, in welcher die Einwirkung verschiedener Lösungen auf puzzolanfreie

⁸) Aus der oben mitgeteilten Beobachtung der starken Treibneigung unhydratisierten Klinkers in Sulfaten kann geschlossen werden, daß zweifellos zum mindesten ein Teil der Treibneigung nicht auf den hydratisierten Zement zurückzuführen ist, sondern auf die unhydratisierten Anteile. Durch besonders feine Mahlung muß deshalb dafür gesorgt werden, daß diese unhydratisierten Anteile nach Möglichkeit verschwinden, also dem Abbindeprozeß nutzbar gemacht werden. (Verwendung abgesiebter Zemente ohne grobe Anteile!)

und traßhaltige Portlandzemente dargestellt ist. Verwendet wurde in dieser Reihe nicht bloß Normensand, sondern auch Rheinsand, da wiederholt bei Normensandverarbeitung der Einwand erhoben wurde, daß der Traßzement infolge seiner dichtenden Wirkung bei diesem Sand eine Widerstandsfähigkeit vortäuscht, die in der Praxis bei Heranziehung von feinkörnigem Sand gar nicht vorhanden ist. Ein Vergleich der Festigkeiten zeigt folgendes:

In Wasserlagerung zeigt der Traßzement schlechtere Rheinsandfestigkeiten, obwohl er bei der Normenfestigkeit höher liegt.

In Magnesiumsulfat liegen die Portlandzement-Rheinsandkörper weit oberhalb der Normensandkörper, werden also lange nicht so stark geschädigt. Die Traßzement-Rheinsandkörper liegen etwas tiefer.

Bei Ammoniumsulfat verhalten sich bei Rheinsandverarbeitung die traßfreien Zemente im allgemeinen auch etwas günstiger als die puzzolanhaltigen Zemente Zeolith und Traßzement. Die Normensandprüfung bedeutet demgemäß einen Vorteil für die Traßzemente.

Um die Kohlensäureeinwirkung zu prüfen, wurde ein sehr stark strömendes Wasser mit einem Kohlensäuregehalt von über 100 mg/l herangezogen, Laboratoriumsversuche versagen hier. Die Körper hingen in Holzgestellen in einem Pumpbrunnen der Stadt Bonn und wurden dauernd von vielen 100000 m³ Wasser während 7 Jahren umspült. Es zeigt sich wieder eine etwas stärkere Schädigung der Normensandkörper im Gegensatz zu den Rheinsandkörpern. Die Kurven für die Körper mit den beiden Sandarten liegen aber wieder parallel. Die Schädigung wurde ausgedrückt durch großen Gewichtsverlust und starken Festigkeitsrückgang. Ausgezeichnet verhielt sich der Tonerdezement. Die Traßzemente werden stärker geschädigt als die Normenemente. Bei Lösungsercheinun-

Druckfestigkeiten von Normensand- u. Rheinsandkörpern 1:3 nach zweijähriger Salzwasserlagerung.

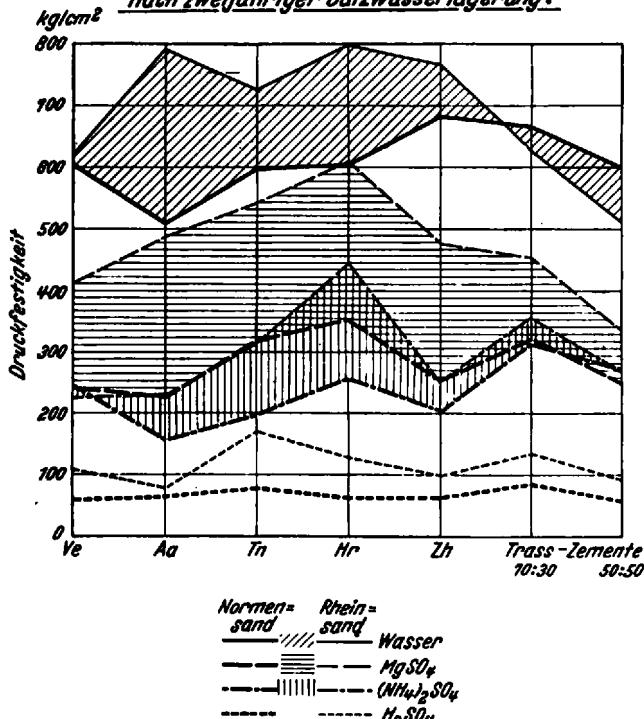


Abb. 16. Im allg. laufen hier die Kurven für die Normensandkörper und Rheinsandkörper parallel, ein Beweis, daß aus dem Verhalten der porösen Normensandkörper auf das Verhalten dichter Rheinsandkörper geschlossen werden kann. Ausnahmen bilden die Traßzemente, bei denen das aus den Normensandkörpern zu erwartende günstige Verhalten bei Rheinsand nicht in vollem Maße zutrifft (Wirkung des Traßanteils als dichtender Zuschlag, die naturgemäß in dem schon feine Anteile enthaltenden Rheinsand ausbleibt).

gen, wie sie durch Kohlensäure ausgelöst werden, ist also aus einer Verdünnung des Zements durch Traß keine Besserung zu erhoffen^{9).}

b) Hochofenschlacke.

Daß ein Zusatz von Hochofenschlacke die Salzwasserbeständigkeit zu erhöhen vermag, ist heute anerkannt. Auch der Umfang der Erhöhung bei verschiedener Schlackenhöhe und verschieden zusammengesetzten Schlacken in Magnesiumsulfat ist durch umfangreiche Arbeiten geklärt^{10).} Nicht klar ist aber, wie die anderen Sulfate, Chloride und Öle auf die verschiedenen Schlacken wirken, welche Spezialzemente also gegebenenfalls für diese verschiedenen Lösungen aufbereitet werden müssen.

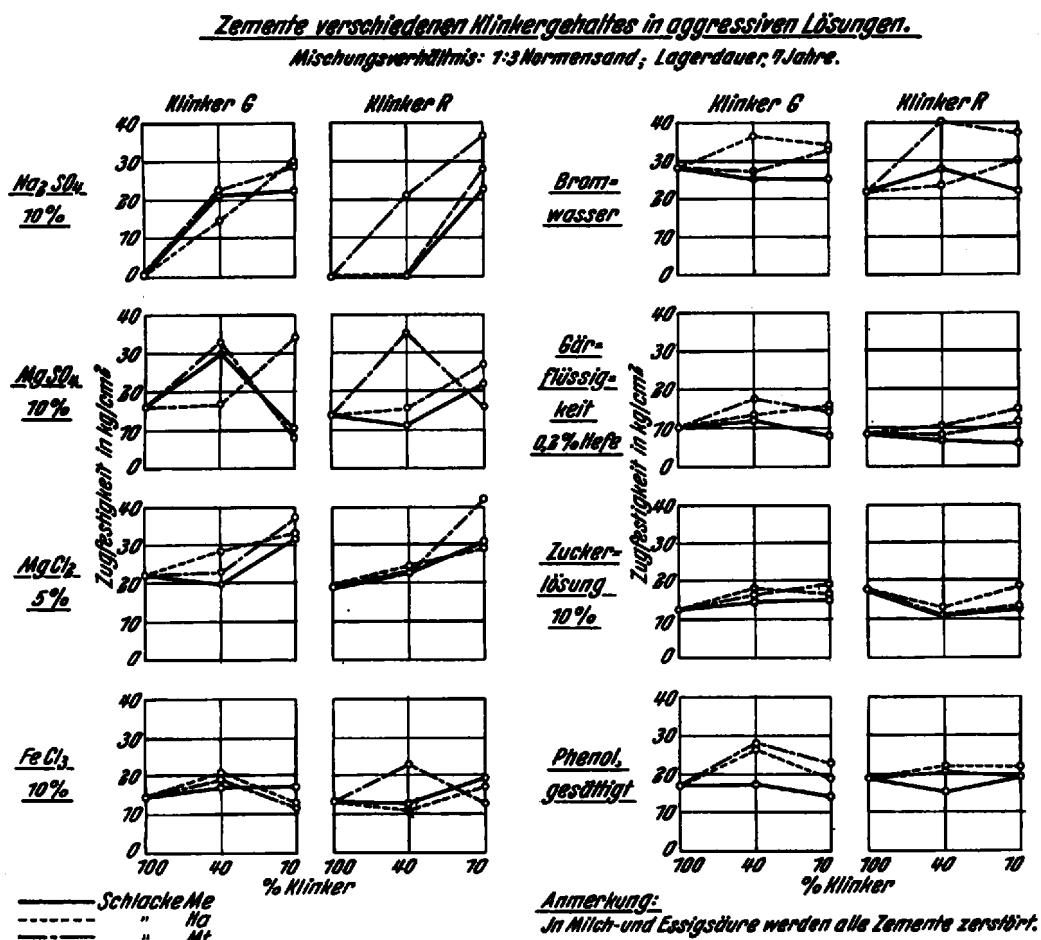


Abb. 17. Die Schlacken setzen die Salzwasserbeständigkeit herauf, aber in verschiedenem Umfange und verschieden bei den einzelnen Lösungen. Bei besonders schwierigen Verhältnissen ist bei geeigneter Auswahl der Schlacke ein Optimum der Wirkung zu erwarten.

Um die Einwirkung verschieden zusammengesetzter Schlacken zu prüfen, wurde ein Klinker mit einer sauren Schlacke Mt, einer normalen Ha und einer magnesiahaltigen Me zu Mischzement verarbeitet, und zwar in der ersten Reihe mit 60%, in der zweiten Reihe mit 90% Schlacke (Abb. 17). Bei diesen Versuchsreihen wurden 2 verschiedene Klinker herangezogen, um gleichzeitig auf die Einwirkung der Klinkerart schließen zu können. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Schlacken sind gering, aber vorhanden. Es ist also möglich, für bestimmte Verwendungszwecke bestimmte Schlacken heranzuziehen, so daß allgemein durch Zusatz geeigneter Schlacken überhaupt eine Beständigkeitserhöhung zu erwarten ist.

⁹⁾ Grün, Einwirkung von Kohlensäure auf Zementmörtel und Beton, Zbl. Bauverwltg. 1936, S. 1373.

¹⁰⁾ Grün, Zemente mit hydraulischen Zuschlägen, Vortrag, gehalten auf dem Int. Kongreß f. Materialprüfung, Zürich 1931.

B. Einwirkung der Beschaffenheit des Betons.

Für die Beständigkeit des Betons sind ausschlaggebend neben der Höhe des Zementgehalts die Einwirkung der Korngröße der Zuschlagstoffe, der Wassergehalt und der Verdichtungsgrad; schließlich natürlich noch Alter und allenfalls Schutzanstrich oder Ummantelung.

I. Zementgehalt und seine Einwirkung.

In der Literatur¹¹⁾ sind Versuche veröffentlicht, die zeigen, daß ein dichter und ein sehr undichter Beton beständig bleiben, während Beton mittlerer Dichte zugrunde geht. Diese an sich verblüffenden Ergebnisse erforderten eine Nachprüfung. Es wurden demgemäß aus verschiedenen Normenzementen Körper 1:3, 1:5 und 1:7 mit Rheinsand angefertigt und bei Lagerung in 3 verschiedenen aggressiven Lösungen geprüft (Abb. 18).

Bei Wasserlagerung zeigt sich, wie zu erwarten, ein regelmäßiges Absinken mit steigender Magerung bei gleichzeitig dauerndem Anstieg in den Prüfterminen bis zu 2 Jahren. In Magnesiumsulfat fand für die verschiedenen Zemente ein verschieden starkes Absinken statt. Gemeinsam allen Zementen ist aber, daß das Mischungsverhältnis 1:3 unverhältnismäßig viel besser ist als das Mischungsverhältnis 1:5 und daß letzteres ebenso schnell zugrunde geht wie das Mischungsverhältnis 1:7. Gleichzeitig sinken natürlich die Festigkeiten zwischen 1 und 24 Monaten stark ab. Aus dieser Beobachtung ist zu folgern:

Nicht mittlerer Zementgehalt ist zweckmäßig, sondern höchster Zementgehalt, da er die höchste Beständigkeit gewährleistet.

II. Einwirkung der Korngröße der Zuschlagstoffe, Lehmgehalt.

Die Korngröße der Zuschlagstoffe ist schon deshalb von ausschlaggebender Bedeutung, weil sie von Wichtigkeit

ist für die Dichtigkeit des Betons. Außerdem aber dringen die aggressiven Lösungen in der Hauptsache zwischen Zementleim und Zuschlagstoff in den Beton ein, also an den Grenzflächen. Ein Dünnschliff zerstörter Körper zeigt deutlich, daß die Reaktionszone hauptsächlich an diesen Grenzflächen liegt. Eine Verkleinerung der Grenzfläche wird also von Vorteil sein, da sie die Einwirkungsmöglichkeit herabdrückt (Abb. 19). Günstiges Korngrößenverhältnis mit nicht zu viel feinem Korn ist also von Vorteil, um die Oberfläche der Zuschlagstoffe klein zu halten und damit die Grenzflächen zu vermindern. Lehmgige Sande eignen sich deshalb nicht für Beton, in welchen Flüssigkeiten nicht eindringen sollen, da bei ihnen eine sehr starke Einwirkung an den Grenzflächen möglich ist. Die Grenz-

¹¹⁾ Vgl. Strelle, Über das Verhalten von Zementen in Gipslösungen, Zement 10, 397 [1921].

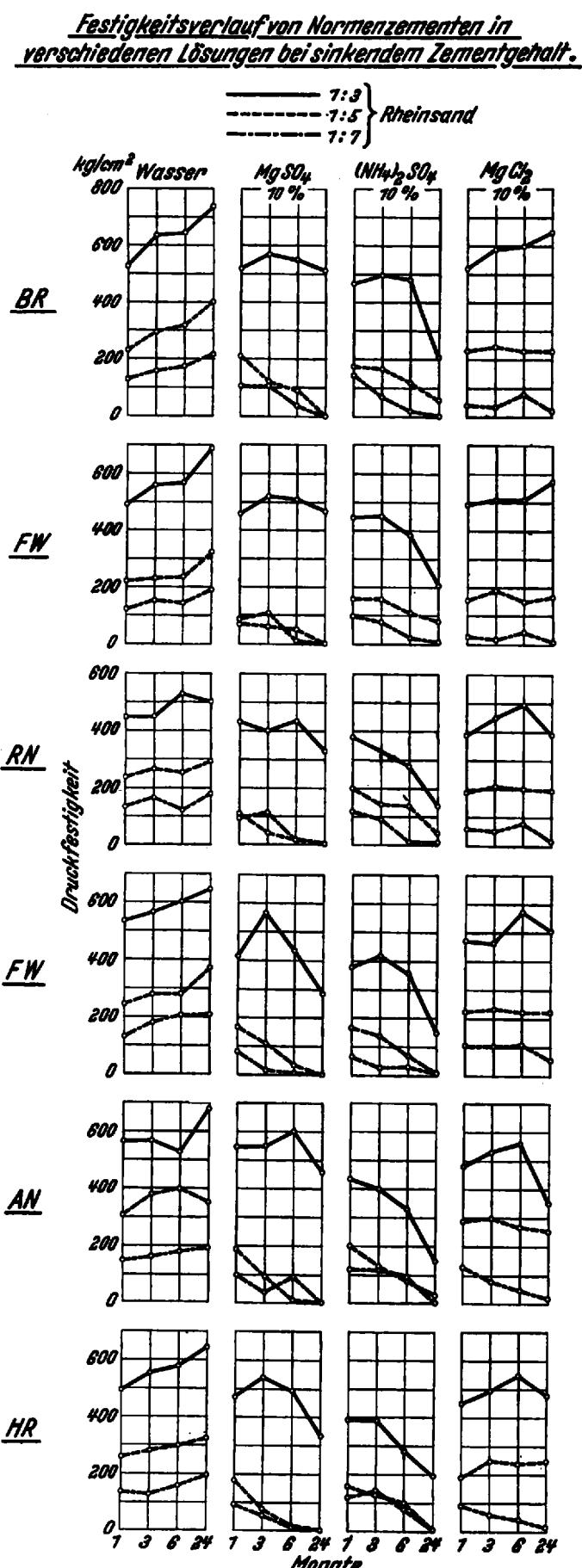


Abb. 18. Mit sinkendem Zementgehalt fallen die Festigkeiten und wächst die Schnelligkeit der Zerstörung in den aggressiven Flüssigkeiten, wenig Unterschiede sind zwischen den Mischungsverhältnissen 1:5 und 1:7, um so größere zwischen diesen beiden Mischungsverhältnissen und dem Mischungsverhältnis 1:3. Die größte Wirkung ist also aus höchstem Zementzusatz zu erwarten.

flächen sind nämlich sehr groß, da der Lehm eine unverhältnismäßig große Oberfläche hat; außerdem verhindert der Lehm, besonders, wenn er auf der Oberfläche der Zuschlagstoffe haftet, was nie ganz zu vermeiden ist, das wasserdichte Festkleben des Zementleims.



Abb. 19. Dünnenschliff aus durch Sulfatwirkung zerstörtem Beton: Die Neubildung hat sich in erster Linie gebildet an den Grenzflächen Sandkorn—Zementleim.

III. Wassergehalt und seine Einwirkung.

Die landläufige Ansicht ist, daß plastischer Beton widerstandsfähiger ist gegen aggressive Lösungen als erdfrechter Beton, weil er auch wasserdichter ist. Bei Nachprüfung der Richtigkeit dieser Ansicht zeigte es sich, daß sie nicht in vollem Umfang zutrifft, sondern bis zu einem gewissen Grad nur auf verdünnte Mischungen, häufig aber nicht auf in solchen Fällen stets herangezogene zementreiche Mischungen. Die Zemente verhalten sich offenbar etwas verschieden je nach der Plastizität, die sie dem Mörtel geben. Aus Abb. 20 geht diese Tatsache einwandfrei hervor. Beide geprüften Zemente d und n zeigen im Mischungsverhältnis 1:3 bei der sehr aggressiven Ammoniumsulfatlösung in erdfrechter Mischung einen wesentlich geringeren Festigkeitsabfall, nämlich auf 60%, als bei der plastischen Mischung. Ganz besonders ungünstig verhält sich der Gussbeton, bei welchem Abstürze auf 12–34% der Wasserfestigkeiten eintreten. Bei dem Mischungsverhältnis 1:4 ist der plastische Beton etwas günstiger, die Unterschiede sind aber gering.

In dem weniger aggressiven Magnesiumsulfat verhalten sich die Zemente deutlich verschieden. Hier ist der kalk-

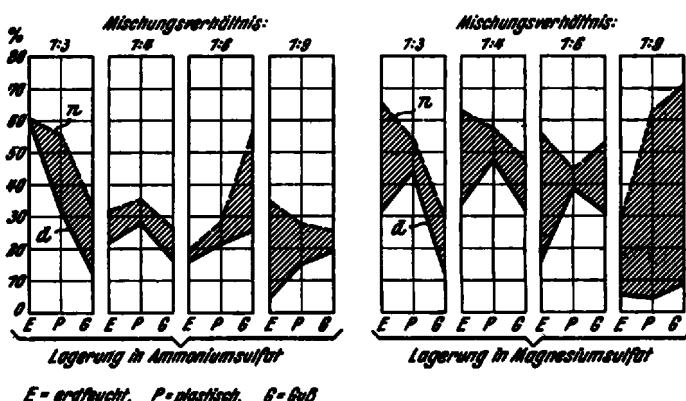


Abb. 20. Druckfestigkeiten zweier Zemente (n und d) verschiedener Verarbeitungsart und verschiedener Mischungsverhältnisse nach zweijähriger Lagerung in Ammoniumsulfat- bzw. Magnesiumsulfatlösungen in % der Druckfestigkeit nach zweijähriger Wasserlagerung: Steigender Gehalt an Anmachwasser führt bei manchen Zementen zu steigender Empfindlichkeit des Betons gegen Aggressivwirkung. Gussbeton ist in vielen Fällen empfindlicher als plastischer und besonders erdfrechter Beton.

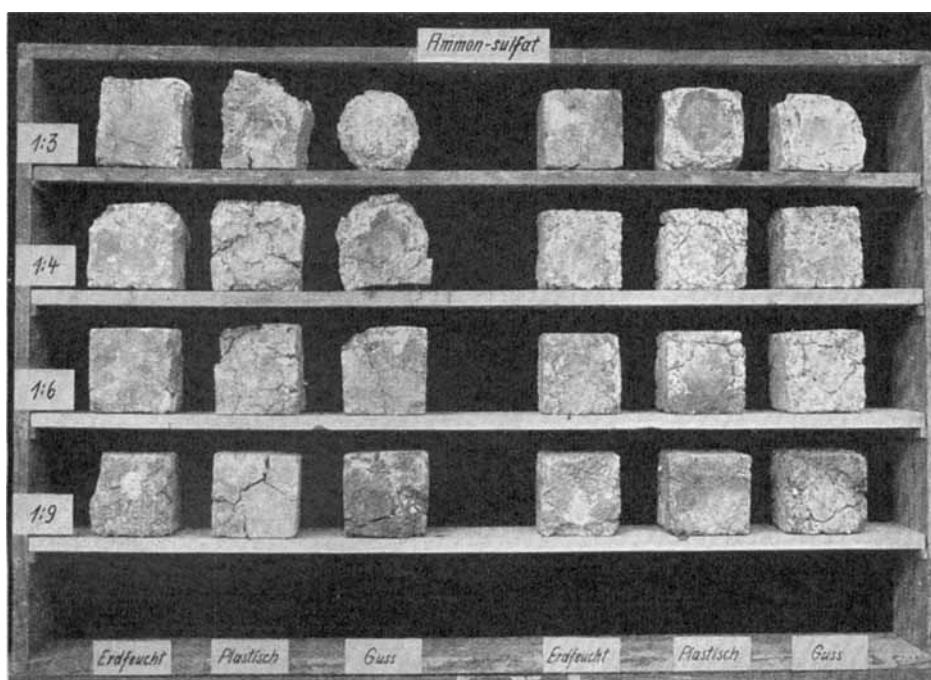


Abb. 21. Die mit verschiedenem Wassergehalt angemachten Körper der K. T. Abb. 20. Der erdfeuchte Beton hat sich i. allg. am besten gehalten; größere Verdichtungsarbeit ist aber Bedingung.

reichere Zement in plastischer Mischung besser als in erdfeuchter, aber auch hier fällt der Gußbeton ab. Auch das Aussehen der Körper (Abb. 21) zeigt diese Verhältnisse deutlich: Gußbeton ist weitaus am schlechtesten, erdfeuchter am besten. Zweckmäßig ist es also, den Wasserzementfaktor möglichst tief zu halten, d. h. mit wenig Wasser und viel Zement zu arbeiten.

Die Ursache für das zunächst unerklärlich erscheinende Verhalten, daß erdfeuchte Mischungen sich im allgemeinen besser verhielten, obgleich sie im allgemeinen weniger wasserdicht sind, wird endgültig klar, wenn man sich die Aufsaugefähigkeit des Zementleims betrachtet. Körper mit

3 verschiedenen hohen Wassergehalten, die aus reinem Zementleim hergestellt waren, zeigten folgende Gewichte und Wasseraufnahmen (Tabelle 1). Die Zahlen beweisen, daß der mit am wenigsten Wasser angemachte Zementleim¹ auch das wenigste Wasser aufsaugt. Offenbar spielt also diese Aufsaugefähigkeit des Zementleims für die Salzwasserbeständigkeit eine ausschlaggebende Rolle. Nicht bloß die Dichtigkeit des Betons ist von Wichtigkeit, sondern auch die Dichtigkeit des ihn vermittelnden Zementleims.

IV. Verdichtungsgrad und seine Einwirkung.

Die Verdichtung spielt entsprechend den vorgenannten Ausführungen eine ausschlaggebende Rolle, und auch hier ist wieder, wie aus III hervorgeht, der Wassergehalt wichtig. Bei Vergleichsversuchen zwischen normengemäß verdichtetem und plastischem Beton, die ohne Schutzhaut, also aus Würfeln herausgebohrt,¹ einem solchen Beton

gegenübergestellt wurden, der mit einer starken Ramme ganz ungewöhnlich hoch verdichtet war, wurden bei zweijähriger Lagerung die Zahlen der Abb. 22 gefunden. Diese zeigen die Überlegenheit des erdfeuchten Betons, der nicht bloß hohe Wasserfestigkeiten, sondern besonders höhere Sulfatfestigkeit hat als die normengemäß verdichteten oder gar die plastischen.

Tabelle 1.

Wasseraufnahme und Raumgewicht von Reinzementen, die mit steigendem Wassergehalt angemacht wurden.

Reihe	Wasser-zusatz %	Hochfenzement		Portlandzement	
		Wasser-aufnahme %	Raum-gewicht	Wasser-aufnahme %	Raum-gewicht
I erdfeucht	25 23	2,5 —	2,04 —	— 3,6	— 2,11
II plastisch	29 28	4,6 —	2,01 —	— 9,1	— 1,98
III flüssig	35 32	8,9 —	1,90 —	— 10,9	— 1,91

C. Einwirkung verschiedener Arten von Lösungen bei systematischer Prüfung.

Allgemeines.

Geprüft wurden Zugkörper in 7jähriger Lagerung in stets erneuerten Lösungen. Wiedergegeben werden hier nur die Endfestigkeiten. 50 Lösungen wurden herangezogen, und zwar

1. Starke Basen — schwache Säuren
2. Starke Basen — starke Säuren
3. Schwache Basen — starke Basen
4. Freie Säuren.

Als Zemente wurden verwendet ein Tonerdezement, außerdem verschiedene Klinker mit und ohne Hochfenschlackenzusatz. Die in den Abb. 23 und 24 wiedergegebenen Kurven haben zur Grundlage

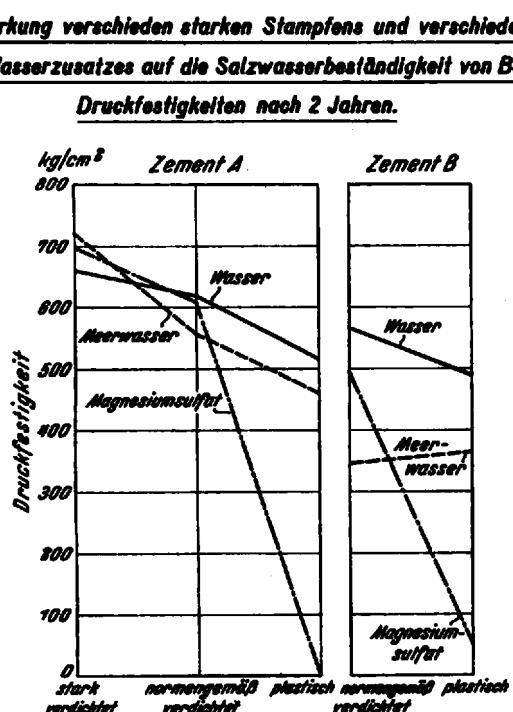


Abb. 22. Der höchstverdichtete Beton mit geringstem Wassergehalt hält sich am besten, der stark plastische mit höherem Wassergehalt schnitt trotz erheblicher Verdichtung schlechter ab.

- Kurve 1: (ausgezogen) 3 Klinker, vermahlen mit 3% Gips;
 Kurve 2: (grob gestrichelt) Hochofenzement aus 40% Klinker, 60% Hochofenschlacke und 2% Gips. Mittel aus 4 verschiedenen Schlacken. Trotz der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der Schlacken waren die Unterschiede so gering, daß die Bildung des Mittels zulässig ist;
 Kurve 3: (fein gestrichelt) Hochofenzement aus 15% Klinker, 85% Schlacke, Schlacken wie Kurve 2;
 Kurve 4: (lang-kurz) Tonerdezement Alca.

Die Ergebnisse (Abb. 23) zeigen folgendes:

Der Säurerest ist ausschlaggebend für die Einwirkungsweise. Der Basenrest spielt nur dann eine wichtige Rolle, wenn die Base schwächer ist als der Kalk, also z. B. bei Ammonium und Magnesium. In diesem Falle wird der

Abb. 23.

Zugfestigkeiten nach 7-jähriger Lagerung.

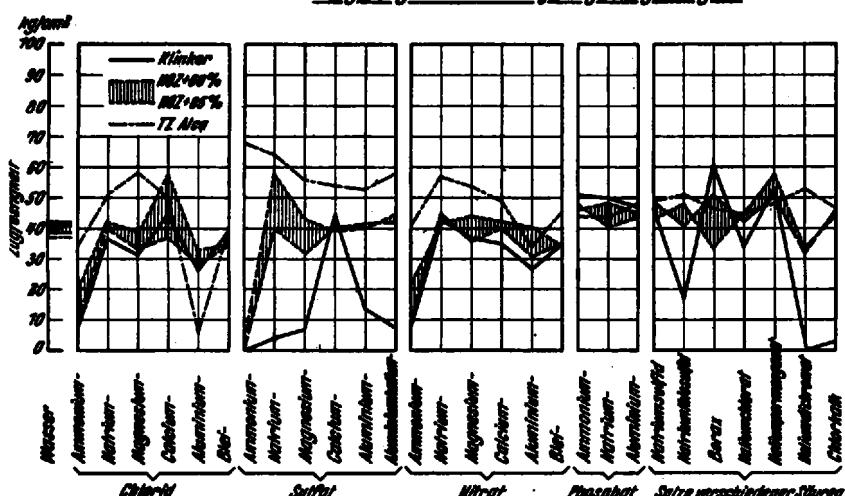


Abb. 24.

Zugfestigkeiten nach 7-jähriger Lagerung.

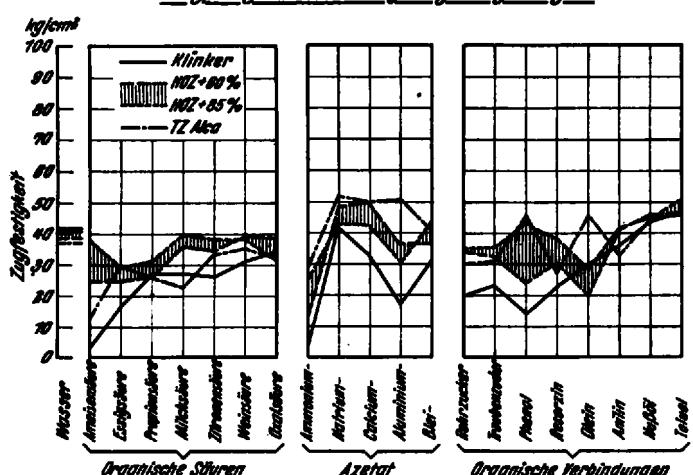


Abb. 23 u. 24. Die einwirkenden Flüssigkeiten sind geordnet nach dem Säurerest, da dieser für die Wirkung ausschlaggebend ist. Die Sulfate sind am schädlichsten, ebenso mit wenigen Ausnahmen die Ammonsalze.
 HOZ + 60% = Hochofenzement aus 40% Klinker u. 60% Hochofenschlacke
 HOZ + 85% = Hochofenzement aus 15% Klinker u. 85% Hochofenschlacke
 TZ = Tonerdezement.

Einwirkungsgrad des Säurerestes erhöht. Aus dieser Erkenntnis heraus sind in Abb. 23 die untersuchten Salze nach dem Säurerest zusammengefaßt. Die Abbildung zeigt folgendes:

Die Chloride sind wenig schädlich, nachteilig naturgemäß für die nach Art der Normenzemente hergestellten Erzeugnisse das Ammoniumchlorid, während das Aluminiumchlorid den Tonerdezement angreift.

Die Sulfate sind durchweg schädlich, am wenigsten infolge seiner geringen Löslichkeit der Gips. Hochofenschlackenzusatz bewährt sich hier besonders gut, noch besser schneidet der Tonerdezement ab.

Die Nitrate sind mit Ausnahme des Ammoniumnitrats unschädlich, ebenso die Phosphate, hier sogar das Ammoniumphosphat infolge der Bildung schwer löslichen Calciumphosphats.

Von den Salzen der verschiedenen Säurereste sind bemerkenswert die Thiosulfate, das Dichromat und der Chlorkalk, also die Salze der unterchlorigen Säure.

Die Acetate (Abb. 24) sind als Aluminiumacetat und besonders als Ammoniumacetat nachteilig. Im letzteren Falle auch für Tonerdezement.

Von den organischen Verbindungen sind besonders ungünstige Wirkungen zu erwarten von Rohrzucker und Traubenzucker und von dem Phenol, welches den Übergang zu den organischen Säuren bildet, die sich als sehr nachteilig erweisen, vor allem die Ameisensäure und die Essigsäure, auch für Tonerdezement. Auch die anderen organischen Säuren vermögen den letzteren zu schädigen. Im allgemeinen bewährt sich Puzzolan-zusatz sehr günstig, besonders bei steigendem Gehalt.

Zusammenfassung.

Naturgemäß sind die schädlichsten Salze die sauer reagierenden sowie die ihnen in der Wirkung nahestehenden Ammonsalze, aus welchen unter Entweichen von Ammoniak der Säurerest mit dem Kalk des Betons unter Gefügezerstörung reagiert. Nur solche Ammonsalze, deren Säurereste mit dem Kalk unlösliche Salze bilden (Ammoniumoxalat, Ammoniumphosphat), bleiben ohne Einwirkung.

Die Sulfate sind weitaus am schädlichsten, besonders, wenn der Säurerest an die schwache Base Magnesia gebunden ist. Der Tonerdezement verhält sich anders als die übrigen Zemente. Er hat eine sehr hohe Sulfatbeständigkeit, verhält sich aber gegen Chloride und merkwürdigerweise gegen Tonerdesalze ungünstig. Die Widerstandsfähigkeit eines Klinkers kann erhöht werden in steigendem Maße durch steigenden Hochofenschlackenzusatz.

Gesamtübersicht.

Prüfverfahren. Bewegen oder Erwärmen schädlicher Lösungen bei der Schnellprüfung ist überflüssig, da es die Reaktion nicht so stark beschleunigt, daß aus dieser Komplikation des Verfahrens sich ein Vorteil erwarten läßt. Die Konzentration der Lösungen beschleunigt zwar die Reaktion, darf aber nicht zu weit getrieben werden, da sich sonst die Unterschiede verwischen, besonders dann, wenn stark schädliche Salze, wie Ammonsulfat, verwendet werden. Zweckmäßig ist z. B. bei Prüfungen auf Sulfatbeständigkeit die Heranziehung von 5%igem Magnesiumsulfat oder 1%igem Ammonsulfat.

Die frühzeitige Prüfung der Raumveränderung des Mörtels gestattet keinen Schluß auf die voraussichtlich später eintretende Zerstörung. Poröse Mörtel werden schneller zerstört als dichte, aber in gleichem Sinne, die Kurven laufen also parallel. Poröse Mischungen gestatten demnach eine Beschleunigung des Verfahrens, ohne daß man Trugschlüsse befürchten muß. Als Schnellprüfverfahren wird also empfohlen:

Nicht zu konzentrierte Lösungen ohne Erwärmen und ohne Bewegen bei Anwendung porösen Mörtels.

Einwirkung des Zementes. Zwischen den einzelnen Portlandzementen ist ein großer Unterschied in bezug auf Salzwasserfestigkeit. Es können also besonders aggressiv-beständige Spezialportlandzemente hergestellt werden. Ihnen ist bei niedrigem Kalkgehalt ein hoher Eisenoxydgehalt zu geben. Die Sinterung muß besonders gut durchgeführt werden, und weitgehende Feinmahlung ist erwünscht. Puzzolanzusatz erwies sich in manchen Fällen als günstig, Traß nur bei Sulfatwirkung, da er die Dichtigkeit erhöht, nicht aber lösende Wirkung z. B. durch Kohlensäure verhindert. Hochofenschlacke, welche durch die Kalkbildung und durch die Erhärtung als selbständiger kalkarmer Zement in die Erhärtung eingreift, vermag die Salzwasserbeständigkeit erheblich zu verbessern. Tonerdezement erwies sich als besonders günstig in Sulfat, besonders in Magnesiumsulfat, ist aber wärmeempfindlich und geht in Aluminiumsalzen und manchen Alkalien zugrunde.

Einwirkung der Betonbeschaffenheit. Höchster Zementgehalt ist von Vorteil. Die Zuschlagstoffe sollen so gekörnt sein, daß der Zuschlag eine möglichst geringe Oberfläche hat. Geringster Wassergehalt des Betons bei der Herstellung ist notwendig, also ein niedriger Wasserzementfaktor, bei höchster Verdichtung. Die Erreichung der Verdichtung durch hohen Wassersatz ist unzweckmäßig, zweckmäßig dagegen starkes Rammen oder Rütteln.

Der Einwirkungsgrad der Lösungen richtet sich nach dem Säurerest. Säuren, die schwer lösliche Kalksalze bilden (Oxalsäure, Phosphorsäure) sind wenig schädlich, diejenigen, die leicht lösliche Kalksalze bilden oder gar Doppelsalze mit Kalk und Tonerde wie Schwefelsäure, sind besonders schädlich (Sulfate). An schwache Basen gebundene Säuren wirken stärker als solche, die an eine starke Base gebunden sind. Von der Basenseite her ist besonders schädlich die Bindung des Säurerestes an schwache Basen, da hier der Kalk an Stelle der schwachen Base tritt, z. B. Magnesia und Ammonium.

Die Art der Wirkung geht so vor sich, daß die Lösung an der Oberfläche der Zuschläge in den Zementleim eindringt, und zwar um so schneller, je weniger fest dieser auf dem Zuschlag haftet und je wasserhaltiger dieser selbst ist. Aus diesem Mechanismus des Eindringens geht hervor, daß die Herstellung dichten Betons zwar vorteilhaft und nötig, aber kein Allheilmittel ist, denn auch in den dichtesten Beton dringt die Lösung deshalb ein, weil eben der Zementleim stets flüssigkeitsaufsaugend und Diffusion nie zu verhindern ist. Es treten entweder Neubildungen auf, die treibend wirken (Calciumaluminiumsulfat) oder einfaches Herauslösen des Kalkanteiles, beispielsweise durch Kohlensäure als doppelkohlensaurer Kalk. Im letzteren Falle tritt Absanden ein, bei Neubildungen häufig Raumvergrößerung. Bei den Lösungerscheinungen bleibt der Kern des Betons zunächst unangetastet, und die Zerstörung äußert sich nur in Absanden, bei den treibenden Einwirkungen dagegen setzt sich das Treiben sehr schnell durch die ganze Betonmasse fort.

Für die Praxis ergeben sich also folgende Forderungen:

1. Geeigneter Zement. Die Eignung hat sich von Fall zu Fall zu richten nach der Art der Lösung und Einwirkungsweise.
2. Hoher Zementgehalt.
3. Lehmfreier Sand.
4. Hohe Dichtigkeit der Kornsubstanz (keine Sandsteine im Zuschlag).
5. Geeignete Kornzusammensetzung des Zuschlags.
6. Starke Verdichtung bei geringstem Wassergehalt, Niedrighalten der Wasseraufnahme des Zementleims durch sparsame Wasseranwendung.
7. Feuchthalten des Fertigbetons zur Vermeidung von Schwindrissen und lange Vorerhärtung.
8. Fernhalten der Lösungen durch Anstrich, Ummanteln des Betons und gegebenenfalls schnelles Wegführen der aggressiven Lösungen.

[A. 81.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über eine Kurzprüfung zur Unterscheidung von Naturasphaltmassen und synthetischen Asphaltmassen

Von Dr.-Ing. OTTO HEFTER

Forschungsinstitut für Naturasphalt an der T. H. Braunschweig

Eingeay. 29. September 1938

Gußasphalt und Asphaltmastix können grundsätzlich nach zwei Verfahren hergestellt werden. Sie werden entweder durch Mischen von bitumenfreien Mineralteilen mit Bitumen (synthetische Asphaltmassen) oder aus bitumenhaltigen Mineralteilen (Naturasphalt) unter Zusatz von Gestein (Splitt, Sand usw.) und Bitumen (Naturasphaltmassen) gewonnen. Schließlich ist auch die Kombination beider Verfahren möglich.

Durch die Anordnung Nr. 17 der Überwachungsstelle für Mineralöl über die Verwendung von deutschem Asphaltgesteinsmehl¹⁾ wird für die Herstellung von Gußasphalt und Asphaltmastix die Verwendung von Asphaltgesteinsmehl deutschen Ursprungs vorgeschrieben. Ferner fordert die Deutsche Reichsbahn für die Brückenisolierung in einem Nachtrag vom Juli 1937 zu ihrer „Vorläufigen Anweisung zur Abdichtung von Ingenieurbauwerken“ die Verarbeitung von deutschem Naturasphaltmastix. Damit kommt das

synthetische Herstellungsverfahren von Gußasphalt und Asphaltmastix für die Praxis nicht mehr in Frage.

Zur schnellen Nachprüfung, ob zu einer Ausführung deutscher Naturasphalt oder synthetische Asphaltmassen verwendet wurden, kann als kennzeichnendes Unterscheidungsmerkmal der Aufbau der beiden Asphaltmassen selbst dienen, auf den im Fachschrifttum wiederholt hingewiesen ist²⁾. Danach enthalten die Naturasphaltmassen mit Bitumen völlig durchtränkte Calciumcarbonatteilchen, während in den synthetischen Asphaltmassen die Kalksteinkörper nur von Bitumen umhüllt sind. Ein experimenteller Beweis für diese Behauptung wurde aber bisher nicht erbracht. Diesen fanden wir bei Behandlung mit Schwefelsäure. Läßt man nämlich 32%ige Schwefelsäure auf eine Calciumcarbonat enthaltende Asphaltmasse einwirken, so tritt sofort eine Gasentwicklung auf. Meistens lösen sich schon nach kurzer Zeit schwarze Flocken von der Ober-

¹⁾ Vgl. Jahn, Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 37, 19 [1937]; Müller, Mitt. Dachpappenind. 1938, 85.