



IJZERCEMENT IN DE LANGE JAAP
Karakterisering van de samenstelling

Status **Eindrapport**
Datum **28-05-2020**
Rapportnr. **A116060/R20200107a**

BUILDING
MATERIALS

SGS INTRON

COLOFON

Opdrachtgever / Customer	Rijkswaterstaat Corporate Dienst Eenheid Facilitair t.a.v. [REDACTED] Postbus 2232 3500 GE UTRECHT	E-mail: [REDACTED]@rws.nl
Titel rapport / Titel report	IJzercement in De Lange Jaap Karakterisering van de samenstelling	
Offerte / Quotation	[REDACTED]	Datum / Date 28-02-2020
Opdracht / Purchase order	4300047558	Datum / Date 30-03-2020
Opdrachtnemer / Contractor	SGS INTRON B.V. Postbus 5187 6130 PD SITTARD	Kantoor / Office Dr. Nolenslaan 126 6136 GV SITTARD
Contactpersoon / Contactperson	[REDACTED]	Tel.: [REDACTED] Mob.: [REDACTED] E-mail: [REDACTED]
Auteur / Author	[REDACTED]	Autorisatie / Authorisation [REDACTED]
Handtekening / Signature	[REDACTED]	Handtekening / Signature [REDACTED]
Datum / Date	Rapportnr. / Reportnr.	Reden revisie / Reason revision
24-04-2020	A116060/R20200107 LHa	
28-05-2020	A116060/R20200107a/ILa	Met aanvullingen n.a.v. opmerkingen RWS

Disclaimer

Tenzij anders overeengekomen worden de opdrachten uitgevoerd op basis van de meest recente versie van de algemene voorwaarden van SGS INTRON B.V. Op eenvoudig verzoek worden deze voorwaarden opnieuw aan u toegezonden. Uw aandacht wordt gevraagd voor de beperking van aansprakelijkheid en de vergoedings- en bevoegdheidskwesties bepaald door deze voorwaarden.

Elke houder van dit document dient te weten dat de informatie vervat in dit document uitsluitend is gebaseerd op de bevindingen van SGS INTRON B.V. op het ogenblik van haar tussenkomst en binnen de grenzen van de eventuele instructies van de opdrachtgever. SGS INTRON B.V. kan enkel aansprakelijk zijn jegens haar opdrachtgever. Dit document stelt de bij een handelstransactie betrokken partijen niet vrij van hun plicht al hun rechten en verplichtingen uit te oefenen voortvloeiend uit de bij die transactie betrokken documenten. Elke niet toegestane wijziging, evenals de namaak of vervalsing van de inhoud of het uiterlijk van dit document, is onrechtmatig en overtreders zullen worden vervolgd.

© SGS INTRON BV

INHOUDSOPGAVE

	Pagina
SAMENVATTING.....	4
1. INLEIDING.....	5
2. DOEL.....	5
3. IJZERCEMENT.....	5
4. WERKZAAMHEDEN.....	7
4.1. Bemonstering.....	7
4.2. Monstervoorbereiding.....	7
4.3. Laboratoriumonderzoek.....	8
5. RESULTATEN.....	9
5.1. Elementaire samenstelling (XRF).....	9
5.2. Minerale samenstelling (QXRD).....	10
6. EVALUATIE.....	11
7. CONCLUSIES.....	13
8. ADVIES.....	14
BIJLAGE A. BEMONSTERING.....	15
BIJLAGE B. RESULTATEN ONDERZOEK UITERLIJKE KENMERKEN (OM).....	16
BIJLAGE C. RESULTATEN MICROSCOPISCH ONDERZOEK (PFM).....	19
BIJLAGE D. RESULTATEN MICROSCOPISCH ONDERZOEK (SEM/EDXA).....	21

SAMENVATTING

Inleiding, vraagstelling klant, achtergronden

De vuurtoren nabij Den Helder 'De Lange Jaap' is opgetrokken uit gietijzer. De toren is gebouwd in 1877 waarbij de naden tussen de gietijzeren schalen waterdicht zijn gevoegd met ijzercement. De aard van dit ijzercement is tegenwoordig onbekend en in opdracht van Rijkswaterstaat Corporate Dienst heeft SGS INTRON een onderzoek gedaan naar de samenstelling ervan.



Doel

Het doel van dit onderzoek is om vast te stellen waaruit het ijzercement bestaat. Die informatie kan bijdragen aan het maken van de juiste keuzes bij de restauratie van de vuurtoren.

Uitgevoerde werkzaamheden

Hiervoor is het ijzercement op drie locaties in de vuurtoren bemonsterd en op samenstelling geanalyseerd met verschillende instrumentele analysetechnieken en met microscopisch onderzoek.

Conclusies

Het blijkt dat ijzercement in hoofdzaak is gebaseerd op de toepassing van ijzerpoeder in een verwerkbaar mortel. De werking van ijzercement is gebaseerd op het roesten van de ijzerdeeltjes waardoor de verschillende bestanddelen en de samen te voegen gietijzeren panelen stevig met elkaar worden

verbonden. Door expansie van de roest wordt een dichte voeg verkregen.

De samenstelling van het ijzercement op de drie onderzochte locaties blijkt sterk te variëren en op basis hiervan is het mogelijk dat voor het dichten van de voegen in De Lange Jaap, verschillende recepten zijn gebruikt. Recepten voor ijzercement op basis van moderne cement kunnen met zekerheid worden uitgesloten.

Een historisch recept uit 1820, met daarin de toepassing van elementair zwavel, is op hoofdlijnen aangetoond maar voor een andere locatie in de toren, is een ander recept waarbij eiwit en ossenbloed wordt gebruikt, ook een mogelijkheid.

Aanbevelingen

Voor het opstellen van een moderne receptuur en werkwijze voor de toepassing van ijzercement verdient het aanbeveling om in een volgende stap de aandacht van de analyse van de samenstelling van het ijzercement te verleggen naar het verkrijgen van een praktisch verwerkbaar mengsel waarbij de historische recepten c en d als uitgangspunt kunnen dienen. Vervanging van ossenbloed en eiwit door plantaardige producten zoals heem en aardappeleiwit zijn dan een aandachtspunt.

Aanbevelingen zijn in het rapport verder uitgewerkt.

Ijzercement heeft helemaal niets uit te staan met op moderne cement gebaseerde producten en is in hoofdzaak gebaseerd op de toepassing van ijzerpoeder in een verwerkbaar mortel. De binding is gebaseerd op de roestvorming die alle delen samenkit.

1. INLEIDING

De vuurtoren nabij Den Helder – in de volksmond ‘De Lange Jaap’ genoemd – is één van 9 vuurtorens in Nederland die is opgetrokken uit gietijzer. De toren is gebouwd in 1877 waarbij de naden tussen de gietijzeren schalen waterdicht zijn gevoegd met ijzercement. De aard van dit ijzercement is tegenwoordig echter onbekend en in opdracht van Rijkswaterstaat Corporate Dienst (verder RWS) heeft SGS INTRON een onderzoek gedaan naar de samenstelling ervan. De resultaten van dit onderzoek kunnen bijdragen aan het toepassen van geschikte materialen bij de restauratie van de toren. Deze rapportage presenteert de bevindingen.

2. DOEL

Het doel van dit onderzoek is om vast te stellen waaruit het ijzercement bestaat. Die informatie kan bijdragen aan het maken van juiste keuzes bij de restauratie van de vuurtoren.

3. IJZERCEMENT

Toepassing van ijzercement is een zeer oude techniek en de samenstelling van ijzercement is in de vergetelheid geraakt. Het betreft zeker geen modern lijmproduct. Op basis van een beknopte zoektocht op internet en aangevuld door RWS zijn een viertal mogelijkheden gevonden. Tabel 1 geeft een samenvatting van enkele producten en recepten die in aanmerking komen. Deze recepten zijn enerzijds te onderscheiden in mengsels met een uitharding op basis van modern cement (a en b) en anderzijds op basis van ijzervijzel (c en d). De uitharding van cement is welbekend. De uitharding van ijzervijzel is heel anders en gebaseerd op het oxidatieproces (het roesten) van het ijzer waardoor de ontstane ijzerroest alle delen stevig met elkaar verbindt. Door heersende omstandigheden kan ijzerroest verschillende vormen aannemen en afhankelijk van de soort roest die daarbij ontstaat, neemt het oorspronkelijke volume van het ijzervijzel met enkele factoren toe. Dit heeft als gunstig effect dat holle ruimten in de voeg dichtgroeien met roestproducten waarmee een massieve en dichte verbinding wordt verkregen. Het roestproces verloopt echter langzamer dan de uithardingsreactie van cement dat na 24 uur al een eerste (groene) sterkte heeft ontwikkeld. Waarschijnlijk om te voorkomen dat de verse ijzercementvoeg beschadigd raakt, wordt voor het verkrijgen van groene sterkte ossenbloed en eiwit of een minerale binder op basis van kalk toegepast.

Tabel 1. Mogelijke samenstellingen van ijzercement.

Recept	Bron	Samenstelling
a	www.Ferrocement.net (geraadpleegd op 28-02-2020)	Ferrocement (FC) is een materiaal gemaakt van staaldraad en cementmortel en op de wijze zoals hier beschreven een fijner uitgevoerde variant van gewapend beton.
b	Patent US4036657 (1975)	Hydraulisch cement met verhoogd (ca. 5%) ijzeroxide bestanddeel.
c	J. Oostingh. De gietijzeren vuurtorens van IJmuiden. Historisch Hoogovens, twaalfde jaargang, nummer 27 (2012) vermeldt een recept voor ijzercement uit 1820.	<p>Naar het gewicht gerekend:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 2 delen <i>sal-ammoniac</i> - 2 delen zwavelbloempoeeder - 16 delen ijzervijlsel <p><i>Deze stoffen worden fijn gewreven in een ijzeren mortier en als poeder droog bewaard in een goed afgesloten pot. Zal deze tarras of cement gebruikt worden, dan wrijft men deze te zamen met:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - 20 delen fijn ijzervijlsel - 1 deel van het gemelde poeder - 10 delen kalk <p><i>met wat water zodat het tot een dik papachtig mengsel wordt. Deze ijzercement neemt na eenige weken eene zoo groote vastheid aan dat het aan ijzer zelf gelijke wordt.</i></p>
d	'Nederlandsch Bouwkunstig Magazijn' (1835) Een recept voor de bereiding van <i>ijzer-cement als hulpmiddel tegen het rooken der Schoorstenen.</i>	<i>Men neme in gelijke deelen, ijzervijlsel, klein gestoten glas en ongebluschte tot poeder gebragte kalk, doe alles door eene fijne draadzeef gaan en mengte het behoorlijk onder een. Bij dit mengsel voege men, in gelijke hoeveelheid, eiwit en ossenbloed, zoo veel als de geheele massa behoeft, om gedwee en handelbaar te worden. Dit cement, hetwelk de voegen in het ijzer (...) ondoordringbaar stopt, bij geene schudding afvalt en niet anders dan met geweld weder los gemaakt kan worden, behoort men terstond na de bereiding te gebruiken, wijl het anders, door zijne snelle verdrooging, te hard zou worden, en men hetzelve niet goed zou kunnen verarbeiden.</i>

4. WERKZAAMHEDEN

De uitgevoerde werkzaamheden betreffen de bemonstering van voegmateriaal in De Lange Jaap en van laboratoriumonderzoek om de samenstelling van het ijzercement te bepalen.

4.1. Bemonstering

De bemonstering van het voegwerk heeft plaatsgevonden op dinsdag 3 maart 2020. Hiervoor heeft [REDACTED] van SGS INTRON verspreid in de toren 4 monsters genomen. Tabel 2 geeft een samenvatting van deze monsters. Tijdens de bemonstering zijn de volgende waarnemingen gedaan:

- Er zijn op de bemonsterde locaties geen sporen van lekkage of vochtdoorslag zichtbaar.
- De mortel komt zowel bij boren als bij handmatig hakken als gruis uit de voeg. Naast gruis zijn enkele zeer kleine brokken verkregen.
- Voeghoogte (verticale voeg) of voegbreedte (horizontale voeg) is circa 10 mm. De voeg is geheel opgevuld met de voegmortel.
- De voegmortel heeft een donkerbruine, soms roodbruine kleur.
- Voegmortel zit tussen de flenzen van de gietijzeren gevelplaten. De gevelplaten zijn aan elkaar gebout. Waarschijnlijk is bij de bouten een afstandhouder tussen de platen toegepast.

Foto's, gemaakt tijdens de bemonstering, zijn bijgevoegd in bijlage A.

Tabel 2. Monstergegevens.

Monstercodering ^{*)}	Omschrijving
1-1	Boormonster nadat de verflaag eerst is verwijderd. Horizontale voeg. Harde samenhangende mortel, oneffen oppervlak.
2-2	Boormonster nadat de verflaag eerst is verwijderd. Horizontale voeg. Samenhangende mortel maar bij boren minder hard dan monster 2-2.
5-3	Boormonster nadat de verflaag eerst is verwijderd. Verticale voeg. Samenhangende mortel maar bij boren minder hard dan bij monster 1-1. De verf kan redelijk eenvoudig worden afgestoken, dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door vocht van buitenzijde.
5-4	Mortelschilfers met verf. Verticale voeg, geen boormonster maar van het oppervlak zijn mortelschilfers met verf verzameld.

^{*)} De codering is verdiepingnummer - volgnummer. Let op: 1 = BG

4.2. Monstervoorbereiding

Voorafgaand aan het laboratoriumonderzoek zijn uit monster 1-1, 2-2 en 5-3 eerst de grove deeltjes verzameld door de monsters af te zeven over een zeefdek met een maaswijdte van 4 mm. De grove deeltjes zijn verder gebruikt voor het microscopische onderzoek en voor individuele analyse. Van de fractie < 4 mm is een gewogen mengmonster samengesteld dat verder is gebroken en gemalen tot een fijnheid < 500 µm. Van dit mengmonster is de samenstelling geanalyseerd. Monster 5-4 is niet onderzocht.

Samengevat:

- Fractie < 4 mm analyse van de samenstelling aan een mengmonster van 1-1, 2-2 en 5-3.
- Van monster 1-1, 2-2 en 5-3 is de fractie > 4 mm individueel onderzocht.
- Monster 5-4 (met verfresten) is niet onderzocht.

4.3. Laboratoriumonderzoek

De kenmerken en de samenstelling zijn onderzocht met de volgende technieken:

1. De uiterlijke kenmerken zijn onderzocht met optische microscopie (stereomicroscopie, OM) en met fluorescentie microscopie (FM)
2. De elementaire samenstelling is geanalyseerd met röntgenfluorescentie (XRF) en van de individuele korrels met scanning elektronenmicroscopie en micro-element analyse (SEM/EDXA).
3. De minerale samenstelling is kwantitatief geanalyseerd met röntgendiffractie (QXRD).
4. De uiterlijke kenmerken en detailsamenstelling zijn onderzocht met SEM/EDXA.
5. Petrografische kenmerken zijn onderzocht met polarisatie/fluorescentie microscopie (PFM).

5. RESULTATEN

Voor de rapportage van de uiterlijke kenmerken en de waarnemingen van het microscopisch onderzoek wordt verwezen naar bijlagen: optische microscopie in bijlage B, polarisatie fluorescentie microscopie in bijlage C en elektronenmicroscopie in bijlage D waarin de foto's en het bijbehorende commentaar zijn opgenomen. De resultaten in hoofdstuk 5 zijn beperkt tot de samenstellende analyse.

5.1. Elementaire samenstelling (XRF)

De elementaire samenstelling van een gemiddeld mengmonster is geanalyseerd met XRF. Hiermee worden elementen gemeten vanaf natrium en zwaarder. Lichte elementen zoals waterstof en koolstof bijvoorbeeld worden niet gemeten. Dit betekent dat deze techniek ongevoelig is voor stoffen van organische oorsprong zoals eiwit of bloed. Het meetresultaat is uitgedrukt als element oxide. Dit betekent dus niet dat het element ook in deze verbindingvorm in het monster aanwezig is, zie daarvoor de resultaten van de QXRD-analyse in §5.2. Behalve van het gemiddelde monster is ook van brokstukjes uit de drie onderzochte monsters de samenstelling indicatief geanalyseerd met SEM/EDXA. De resultaten zijn genormaliseerd naar 100% en samengevat in tabel 3. Uit deze analyse blijkt ijzer het hoofdbestanddeel met daarnaast silicium, zwavel, calcium, fosfor en mangaan.

Tabel 3. Elementaire samenstelling van ijzercement mengmonster uitgedrukt als element oxide.

Element	Eenheid	Gemiddeld monster	M1-1	M2-2	M5-3
IJzer als Fe	%m/m	70,0	91	88	78
Natrium als Na ₂ O	%m/m	0,17			
Magnesium als MgO	%m/m	0,19			0,2
Aluminium als Al ₂ O ₃	%m/m	0,43			0,3
Silicium als SiO ₂	%m/m	6,54	2	6	5
Fosfor als P ₂ O ₅	%m/m	1,55	1	3	1
Zwavel als SO ₃	%m/m	3,70	1	1	3
Chloor als Cl	%m/m	0,23			
Kalium als K ₂ O	%m/m	0,08			
Calcium als CaO	%m/m	3,31	3	< 1	11
Titanium als TiO ₂	%m/m	0,16			
Vanadium als V ₂ O ₅	%m/m	0,05			
Chroom als Cr ₂ O ₃	%m/m	0,03			
Mangaan als MnO	%m/m	0,86	1	2	2
Nikkel als NiO	%m/m	0,03			
Koper als CuO	%m/m	0,21			
Zink als ZnO	%m/m	0,33			
Arseen als As ₂ O ₃	%m/m	0,03			
Tin als SnO ₂	%m/m	0,11			
Lood als PbO	%m/m	0,07			

5.2. Minerale samenstelling (QXRD)

Hoe de verschillende elementen in ijzercement tot verbindingen zijn samengesteld, is in een gemiddeld monster vastgesteld met QXRD. Voor deze analyse zijn de deeltjes in het monster verder verkleind in een porseleinen mortier. Een klein deel van het monster (3,4 %m/m) bleek te bestaan uit metaaldeeltjes die niet verder konden worden vermalen. Deze deeltjes werden afgescheiden uit het analysemonster dat daarna nogmaals is gemalen in een *wet-milling device* in alcohol. De resultaten van de QXRD-analyse zijn samengevat in tabel 4. Het monster bestaat voornamelijk uit verschillende ijzeroxiden (ijzerroest): amorf ferrihydriet, goethiet en magnetiet. Tevens bevat het monster kwarts. Het in dit onderzoek aangetoonde schreibersiet (een verbinding van o.a. ijzer en fosfor) is met SEM/EDXA ook aangetoond in de ijzerkorrels (zie bijlage B).

Tabel 4. Minerale samenstelling van ijzercement mengmonster in %m/m.

Aangetoonde verbinding	Theoretische formule	Eenheid	Samenstelling
Silicaten			
Kwarts	SiO ₂	%m/m	12,9
Carbonaten			
Calciet	CaCO ₃	%m/m	0,7
Sulfaten			
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	%m/m	1,3
Phosphides			
Schreibersiet	FeNiP	%m/m	1,2
Elementen			
IJzer	Fe	%m/m	4,7
Oxides			
Magnetiet	Fe ₃ O ₄	%m/m	13,4
Goethiet	FeOOH	%m/m	17,7
Lepidocrociet	FeOOH	%m/m	3,5
Ferrihydriet (amorf)	Fe ₂ O ₃ ·0,5(H ₂ O)	%m/m	44,8

6. EVALUATIE

De bevindingen van dit onderzoek zijn samengevat in tabel 5.

Tabel 5. Samenvatting van de relevante eigenschappen van het onderzochte ijzercement.

	Monster 1-1	Monster 2-2	Monster 5-3
Locatie	Begane grond, horizontale voeg	Eerste verdieping, horizontale voeg	Vierde verdieping, verticale voeg
Ijzerbestanddeel			
Korrelgrootte	ca. 0,5 - 3 mm	ca. 0,5 - 3 mm	ca. 0,5 - 3 mm
Vorm	Ruwe korrels	Ruwe korrels	Ruwe korrels
Kenmerken	Fosfor- en mangaansulfide bestanddeel.	Fosfor bestanddeel	Fosfor bestanddeel
Nevenbestanddelen			
(Bij benadering)	3 %m/m fijn kwartzand 2 %m/m kalk	6 %m/m fijn kwartzand Sporen hout	5 %m/m fijn kwartzand 11 %m/m kalk 3 %m/m elementaire zwavel Sporen klei(?)

De onderzoeksresultaten wijzen onomstotelijk op de toepassing van ijzerpoeder in ijzercement. Dit past bij recept c en d uit tabel 1. Als hoofdbestanddeel voor de reconstructie van dit type mortel moet daarom worden uitgegaan van ijzerpoeder met onregelmatig gevormde korrels met een korrelgrootte van ca. 0,5 mm – 3 mm. Uit sporenelementen in de ijzerkorrels zoals mangaansulfide en ijzernikkelfosfide (schreibersiet) kan worden afgeleid dat het toegepaste ijzerzand uit verschillende partijen afkomstig is.

In recept c en d wordt gebruik gemaakt van (ongebliste) kalk met daarnaast in recept c ook elementaire zwavel (bloem van zwavel) en in recept d eiwit, ossenbloed en glaspoeder. Organische binders zoals eiwit en ossenbloed zijn met de in dit onderzoek toegepaste technieken niet zichtbaar. De overige (anorganische) verbindingen – kalk, zwavel en glas – in principe wel:

- **Kalk**
Dit wordt in een lage concentratie van 3 %m/m aangetroffen in monster 1-1 en in een hogere concentratie van 11 %m/m in monster 5-3. In monster 2-2 wordt geen kalk gevonden. Het calciumcarbonaat (calciet) dat met QXRD in het mengmonster is gevonden, is ook een aanwijzing voor de toepassing van kalk in ijzercement.
- **Zwavel**
Veelbetekenend is de aantoning van elementair zwavel in monster 5-3. Dit betekent dat recept c of een variant daarvan, voor deze mortel is toegepast. Elementair zwavel wordt echter niet aangetroffen in de andere monsters.
- **Glaspoeder**
Dit wordt in geen van de onderzochte monsters eenduidig aangetoond, ook niet in relatie met kalk (calcium) waarmee het zou kunnen hebben gereageerd.
- **Klei**
In monster 5-3 worden sporen aangetroffen van aluminium en magnesium wat een aanwijzing kan zijn voor de aanwezigheid van kleimineralen. Klei(poeder) maakt geen deel uit van de gevonden recepten voor ijzercement. Het zou een verontreiniging van een van de grondstoffen kunnen zijn.

In elk van de mengsels wordt zeer fijn kwartzand aangetroffen, vermoedelijk betreft dit fijn duinzand met een korrelgrootte < 0,5 mm. Het kwartsbestanddeel is te hoog om het als een toevallig ingewaaid bestanddeel te beschouwen (in het losse ijzercementpoeder bedraagt het kwartsbestanddeel 13 %m/m). Kwarts vertoont verder geen reactiviteit met de overige bestanddelen en als zodanig betreft het een verschraling van het ijzercement zonder een noemenswaardige actieve bijdrage aan de uitharding.

Met een chemische analyse van de mortel kan de oorspronkelijke receptuur niet exact worden teruggerekend en is het ook niet vanzelfsprekend om massaverhoudingen om te kunnen rekenen naar volumeverhoudingen. Dit wordt o.a. verhinderd door de reactiviteit van de oorspronkelijke bestanddelen die nu niet meer als zodanig in het ijzercement aanwezig zijn. Wel kan worden beoordeeld wat de hoofdbestanddelen zijn in de toegepaste mortel en welk type recept het meest waarschijnlijk is toegepast. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de karakteristieke bestanddelen die in het ijzercement worden aangetroffen.

Op basis van de gevonden ijzerverbindingen (als hoofdbestanddeel met een gehalte van minimaal 80 %m/m) en de informatie in de historische recepten is de toepassing van ijzerdeeltjes in het ijzercement in De Lange Jaap onomstotelijk evenals de bindende werking ervan door de expansieve roestvorming waardoor de deeltjes aaneenkitten. De combinatie met kalk (zowel in recept c als in recept d) is dan opmerkelijk. Kalk, in de vorm van ongebluste kalk (CaO) en na contact met water in de vorm van gebluste kalk (Ca(OH)₂) veroorzaakt een sterk verhoogde pH waarbij metallisch ijzer stabiel is en niet roest. De roestvorming in het ijzercement kan pas op gang komen nadat de pH van het mengsel is geneutraliseerd door de reactie van kooldioxide uit de lucht met de kalk (carbonatatie).

Toepassing van *sal ammoniac* in recept c kan wellicht ook een rol spelen in het roestproces. *Sal ammoniac* betreft waarschijnlijk salmiak ofwel ammoniumchloride (NH₄Cl). Het is niet helemaal duidelijk waarom deze stof wordt toegepast maar deze zoutachtige verbinding kan als een zwak zuur met kalk reageren waarbij het de verhoogde pH neutraliseert en waarvan de chloride-ionen bovendien het roestproces zullen versnellen. Chloriden kunnen ook bij hogere pH (12) corrosie van ijzer veroorzaken.

De functie van toevoeging van kalk kan in verband staan met het verbeteren van de verwerkbaarheid van het mengsel en mogelijk ook het verkrijgen van groene sterkte (zie hiervoor ook hoofdstuk 3). Opvallend is dat in het ijzercement dat bemonsterd is op de eerste verdieping en ook in het geanalyseerde mengmonster, vrijwel geen calcium (het hoofdbestanddeel van kalk) wordt aangetroffen. Dit wijst erop dat in sommige partijen ijzercement geen tot weinig kalk is toegepast. Dit is een betrouwbare waarneming die echter niet in overeenstemming is met de historische recepten.

De aangetroffen sporen kleimineralen kunnen afkomstig zijn uit de toegepaste kalk. Voor de samenstelling en werking van het ijzercement zijn de lage concentraties kleimineralen echter onbelangrijk.

Recept c wordt vermeld in een publicatie waarin het ijzercement van de vuurtorens van IJmuiden wordt besproken. Die vuurtorens zijn eveneens ontworpen door Quirinus Harder en in dezelfde periode gebouwd als De Lange Jaap bij Den Helder (bron: https://nl.wikipedia.org/wiki/Quirinus_Harder). Dit maakt het aannemelijk dat het ijzercement in De Lange Jaap gebaseerd is op recept c. Uit het onderzoek aan de 3 monsters ijzercement afkomstig van De Lange Jaap blijken behoorlijk grote verschillen in samenstelling. Blijkbaar nam men het niet zo nauw bij de bereiding van het ijzercement. Slechts in één monster is elementaire zwavel gevonden wat wijst op de toepassing van recept c.

De grote variatie in samenstelling is wellicht ook een aanwijzing dat voor het verkrijgen van sterke voegverbindingen de samenstelling van het ijzercement niet heel kritisch is.

Met dit onderzoek zijn in het ijzercement van De Lange Jaap geen glasdeeltjes aangetroffen. Dit is een aanwijzing dat de toepassing van recept d minder waarschijnlijk is. In dat recept wordt ook eiwit en ossenbloed toegepast die met de in dit onderzoek toegepaste technieken niet kunnen worden aangetoond. Bloed en eiwit aantonen in een dergelijk mengsel is geen alledaagse opdracht en het is ook maar de vraag of bloed en eiwit stabiel zijn in dit mengsel. Wellicht dat een forensisch georiënteerd laboratorium hierbij van dienst kan zijn.

7. CONCLUSIES

Uit de resultaten van dit onderzoek blijkt dat ijzercement in hoofdzaak is gebaseerd op de toepassing van ijzerpoeder in een verwerkbaar mortel. De werking van ijzercement is gebaseerd op het roesten (oxideren) van de ijzerdeeltjes waardoor de verschillende bestanddelen en de samen te voegen gietijzeren panelen stevig met elkaar worden verbonden. De roestproducten nemen daarbij een aanmerkelijk groter volume in dan de oorspronkelijke ijzerkorrels waardoor een dichte voeg kan worden verkregen.

De verschillen in samenstelling tussen het bemonsterde boorpoeder en de vaste brokjes ijzercement zijn groot. Alleen in de vaste brokjes wordt nog metallisch ijzer aangetoond. Blijkbaar is het overgrote deel van het metallisch ijzer in het ijzercement in de voegen van De Lange Jaap geoxideerd.

De samenstelling van het ijzercement op de drie bemonsterde locaties blijkt sterk te variëren en op basis hiervan is het mogelijk dat voor het dichten van de voegen in De Lange Jaap, verschillende recepten zijn gebruikt. Recepten voor ijzercement op basis van cement kunnen worden uitgesloten, daar zijn geen aanwijzingen voor gevonden. Toepassing van elementair zwavel, zoals in recept c het geval is, is bij één van de onderzochte locaties (5-3) met zekerheid aangetoond. Andere gevonden bestanddelen zoals kwartszand passen echter niet bij deze receptuur. Tot slot kan de toepassing van eiwit en ossenbloed, zoals genoemd in recept d voor monster 2-2, niet worden uitgesloten.

Uit de resultaten blijkt een grote spreiding in de mengselsamenstelling en ook een variatie in het toegepaste ijzerpoeder. Naar de oorzaak van deze variatie blijft het gissen; wellicht is er met de receptuur geëxperimenteerd of is de variatie veroorzaakt door de aard van de beschikbare grondstoffen. Of deze variatie betekent dat het ook een weinig kritische mortel betreft, is gezien de lekkage van enkele voegen de vraag. Mogelijk is de lekkage veroorzaakt door een minder goed presterende of minder goed aangebrachte ijzercementmortel.

8. ADVIES

Op basis van de resultaten van dit onderzoek lijken twee historische recepten (recept c en d in tabel 1) in aanmerking te komen. Recept c betreft een mengsel dat vrijwel geheel gebaseerd is op de toepassing van minerale bestanddelen en water. Recept d is anders van aard en bevat ossenbloed en eiwit voor het verkrijgen van een verwerkbaar mengsel. Met dit onderzoek is de samenstelling van het ijzercement in De Lange Jaap ver opgehelderd en toepassingen van meer analyses (met uitzondering wellicht van de vraag of ossenbloed en eiwit zijn toegepast) zullen geen belangrijke aanvullende inzichten meer opleveren. Het verdient aanbeveling om in een volgende stap de aandacht van de analyse van de samenstelling van het ijzercement te verleggen naar het verkrijgen van een praktisch verwerkbaar mengsel waarbij recept c en d als uitgangspunt kan dienen. Hierbij zijn, naast het vaststellen van een eisenpakket, de volgende aspecten van belang die onder laboratoriumcondities kunnen worden vastgesteld. Bijvoorbeeld:

- Commerciële verkrijgbaarheid van benodigde grondstoffen, in het bijzonder het ijzerpoeder.
- Veiligheid. Denk daarbij aan vervanging van ossenbloed en eiwit (met potentiële biologische risico's) in recept d door plantaardige producten zoals heem en aardappeleiwit.
- De verwerkbaarheid van het mengsel (o.a. de open tijd)
- De prestaties van het mengsel zoals sterkteontwikkeling

Met de resultaten en inzichten uit die stap wordt voor de toepassing van ijzercement een moderne receptuur en werkwijze opgesteld waarmee een betrouwbare restauratie van De Lange Jaap kan worden uitgevoerd.

De beoordeling van de aanwezigheid van ossenbloed en eiwit in bouwmaterialen is zeer ongebruikelijk en hiervoor bestaat geen routinematige benadering. Als hierover meer duidelijkheid gewenst is, dan kunnen daarvoor de mogelijkheden worden onderzocht door contact te leggen met gespecialiseerde laboratoria zoals forensische specialisten of biologische laboratoria die bloed- of DNA-analyses uitvoeren.

BIJLAGE A. BEMONSTERING

Onderstaand enkele foto's ter illustratie van de monsterlocaties.



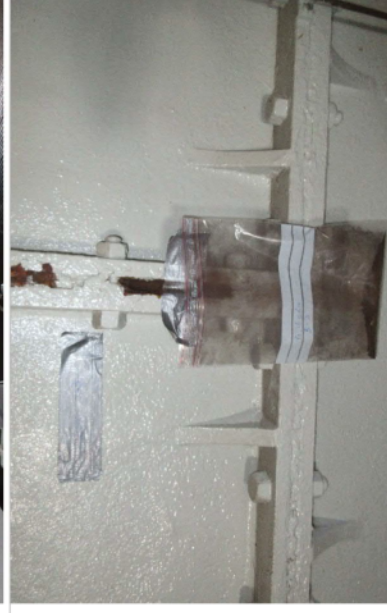
Foto A1. Locatie monster 1-1 op de begane grond.



Foto A2. Locatie monster 2-2 op de eerste verdieping.



Foto A3. Locatie monster 5-3 op de 4^e verdieping



BIJLAGE B. RESULTATEN ONDERZOEK UITERLIJKE KENMERKEN (OM)

Uit waarnemingen met de stereomicroscopie blijkt dat het uiterlijk van de drie onderzochte monsters verschillend is. Dit wordt met de volgende foto's van een grover brokstukje ijzercement geïllustreerd.



Foto B1. Microfoto van monster 1-1. Dit monster vertoont een metallische glans met een donkerbruine kleur.

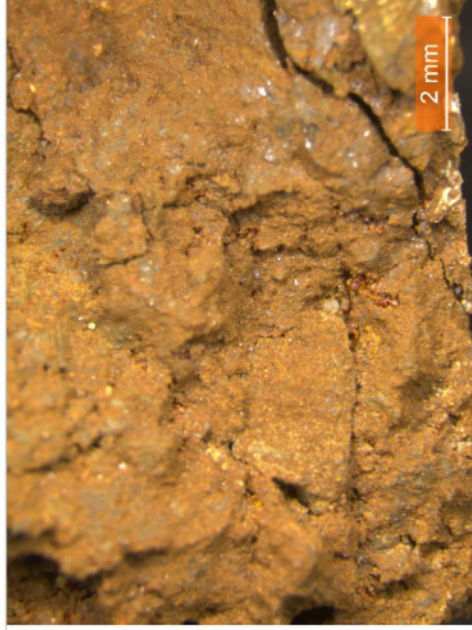


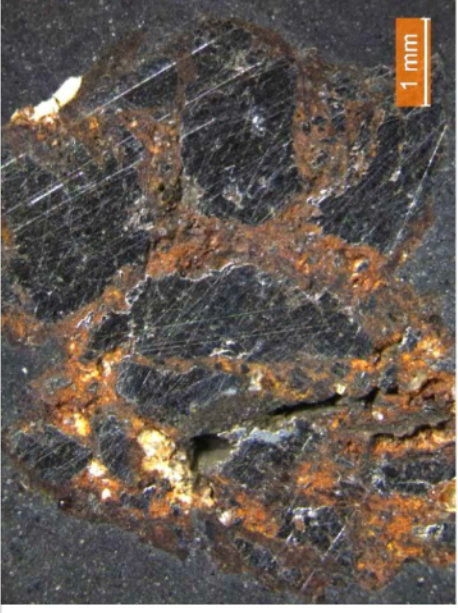
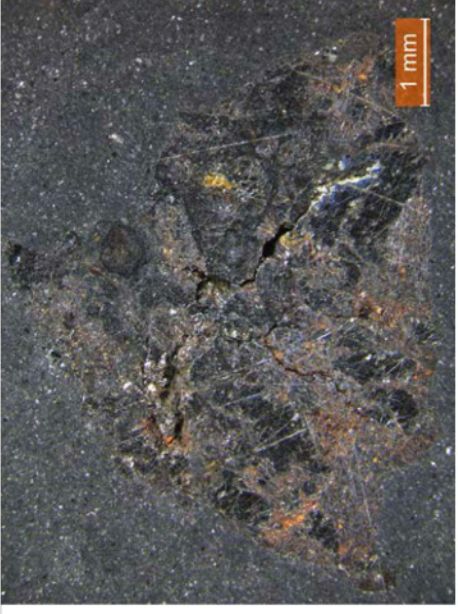
Foto B2. Microfoto van monster 2-2. Dit monster vertoont een aardeachtig uiterlijk met een oranjebruine roestkleur.



Foto B3. Microfoto van monster 5-3. Dit monster vertoont een metallische glans met een antracietbruine kleur.

De volgende foto's tonen brokjes ijzercement in gepolijste dwarsdoorsnede. Hiervoor zijn de brokjes ijzercement eerst ingebed in kunsthars die op de foto's gespikkeld grijs van kleur is. De zwarte delen in het monster betreffen metallische ijzerdeeltjes. Door de monsterpreparatie vertonen deze metaaldeeltjes rechte krassen. Tussen deze metaaldeeltjes bevindt zich binder in de vorm van roestverbindingen en – indien toegepast – ook het bindermateriaal dat voor de groene sterkte heeft gediend (zie de toelichting in hoofdstuk 3).

Wat onmiddellijk opvalt is dat in deze brokjes de ijzerdeeltjes het hoofdbestanddeel vormen, dit in contrast met slechts 4,7 %m/m ijzer dat met de QXRD-analyse is vastgesteld. De QXRD-analyse is uitgevoerd aan monstermateriaal van boormonsters met een korrelgrootte < 4 mm (zie de toelichting in hoofdstuk 4.2). Blijkbaar is daarin bijna al het ijzer omgezet in ijzerroest en vinden we het oorspronkelijke ijzerpoeder alleen terug in de hardere brokjes die het boren bij de bemonstering hebben overleefd.

		
<p>Foto B4. Microfoto van monster 1-1. Ruw gevormde ijzerdeeltjes ter grootte van ca. 1-3 mm met daartussen hoofdzakelijk roestbruin gekleurde binder. Tevens enkele lichtgekleurde pitten.</p>	<p>Foto B5. Microfoto van monster 2-2. Ruw gevormde ijzerdeeltjes ter grootte van ca. 1-3 mm met daartussen een donkere fijnkorrelige antracietkleurige of donkerbruine binder.</p>	<p>Foto B6. Microfoto van monster 5-3. Ruw gevormde ijzerdeeltjes ter grootte van ca 1-3 mm met daartussen donker tot lichtbruine (roestkleurige) fijnkorrelige binder. Tevens enkele lichtgekleurde pitten.</p>

Dezelfde monsters, maar nu andere deeltjes en ingebed in fluorescerende epoxyhars, zijn afgebeeld op de volgende foto's.



Foto B7. Microfoto van monster 1-1.



Foto B8. Microfoto van monster 2-2.



Foto B9. Microfoto van monster 5-3.



Foto B10. Microfoto van monster 1-1. Detail van een ijzerdeeltje.

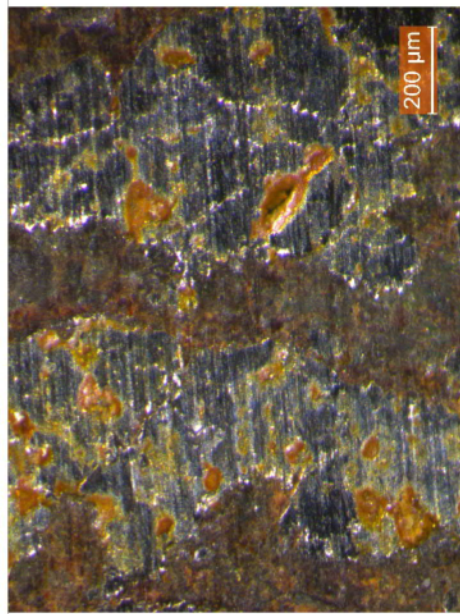


Foto B11. Microfoto van monster 2-2. Detail van ijzerdeeltjes.

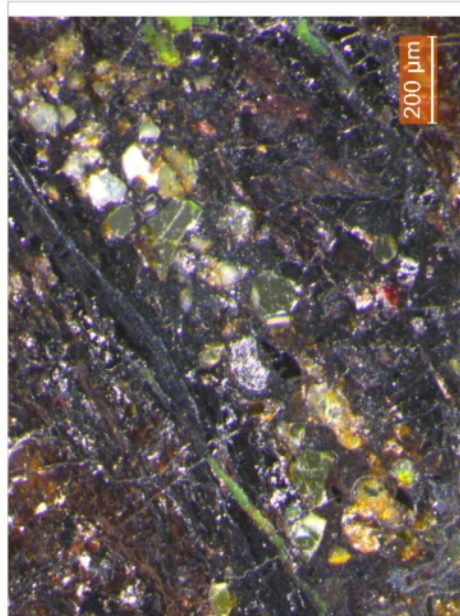
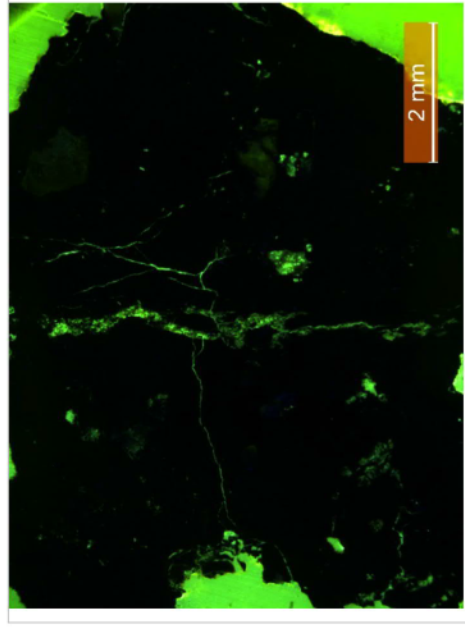
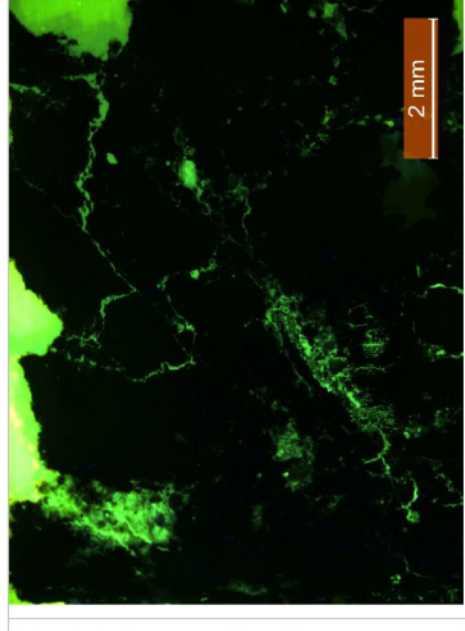
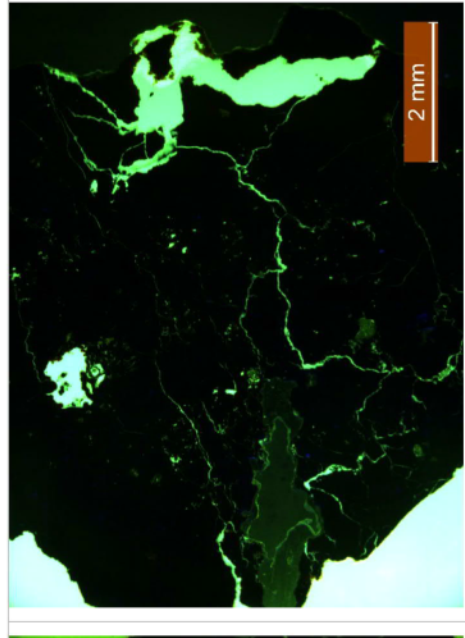


Foto B12. Microfoto van monster 5-3. Details van ingesloten zandkorrels

BIJLAGE C. RESULTATEN MICROSCOPISCH ONDERZOEK (PFM)

De monsters vertonen in doorvallend PFM nauwelijks doorzichtigheid. De ijzerteeltjes en de roestverbindingen zijn niet licht doorlatend (opaak). Alleen de kwartskorrels vertonen optische activiteit. Om deze reden zijn geen foto's opgenomen van het PFM-onderzoek. Om de porositeit van het ijzercement te illustreren zijn de slijpplaatjes op de volgende foto's in opvallende UV-fluorescentie afgebeeld. De poriën en microscheuren lichten daarbij felgroen op. Er moet rekening mee worden gehouden dat sommige scheuren door de bemonstering en de monsterpreparatie kunnen zijn ontstaan. In het algemeen vertoont het ijzercement weinig porositeit.

		
<p>Foto C1. Microfoto van monster 1-1 in opvallend UV-fluorescentie belichting.</p>	<p>Foto C2. Microfoto van monster 2-2 in opvallend UV-fluorescentie belichting.</p>	<p>Foto C3. Microfoto van monster 5-3 in opvallend UV-fluorescentie belichting.</p>

Uit deze waarnemingen aan monster 2.2 (foto C2) blijkt de aanwezigheid van plantenresten in de vorm van houtachtig materiaal. Dit is in detail afgebeeld op de volgende foto's.

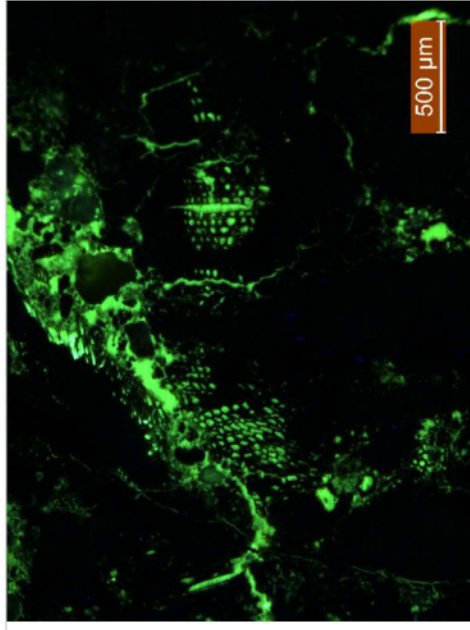


Foto 4.5.4. Microfoto van monster 2-2 in opvallend UV-fluorescentie belichting. Detail van houtachtig materiaal



Foto 4.5.5. Microfoto van monster 2-2 in opvallend UV-fluorescentie belichting. Detail van houtachtig materiaal

BIJLAGE D. RESULTATEN MICROSCOPISCH ONDERZOEK (SEM/EDXA)

Met SEM/EDXA is een zogenaamde *element mapping* uitgevoerd waarmee de ruimtelijke verdeling van chemische elementen in het monster wordt afgebeeld in valse kleuren. Hoe intenser de kleur, hoe hoger de concentratie van het betreffende element op die locatie in het monster. Voor dit onderzoek is het monster ingebed in kunstthars en in dwarsdoorsnede gepolijst. Vergelijk daarvoor foto's 4.4.1 t/m 4.4.3. In de volgende paragrafen staat telkens de SEM-foto links afgebeeld met rechts het resultaat van de *element mapping*. Bij dit onderzoek is ook het element koolstof (C) meegenomen dat door zijn aanwezigheid in het inbedmateriaal echter een beperkte betekenis heeft.

Monster 1-1

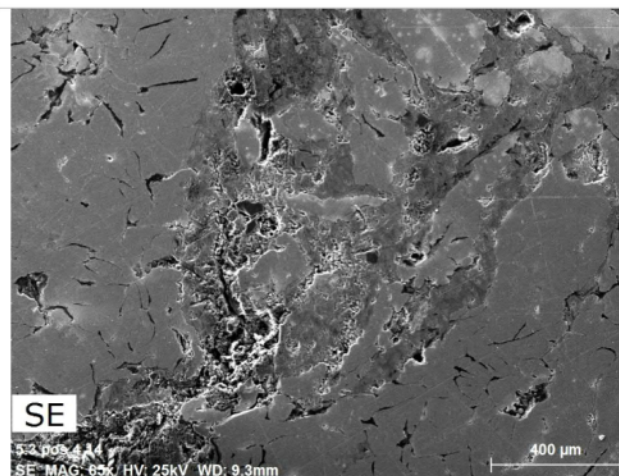


Foto D1. SEM-foto van monster 1-1.

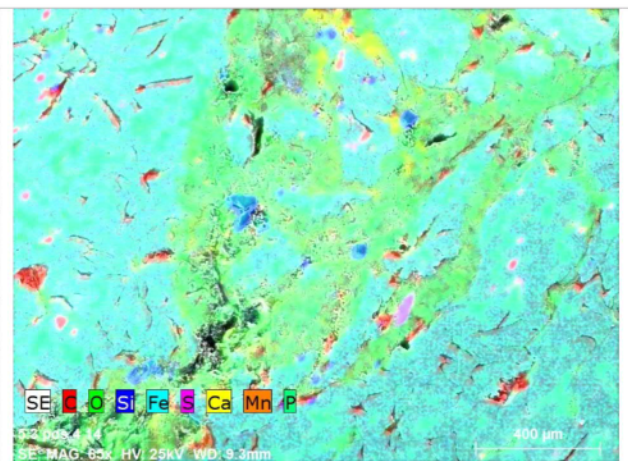


Foto D2 Element mapping. De ijzerkorrels (Fe) zijn lichtblauw, de binder kenmerkt zich door het zuurstofgehalte (O) dat afgebeeld is in groen.

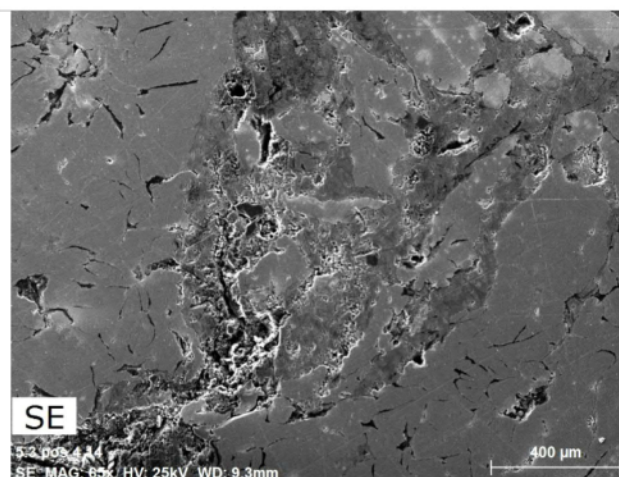


Foto D1. SEM-foto van monster 1-1.

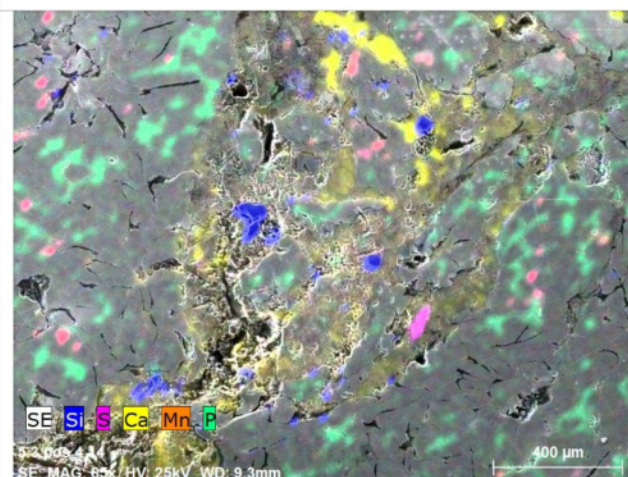


Foto D3 Element mapping. De binder bevat naast ijzer(roest) hoofdzakelijk calcium (Ca) (geel). Silicium (Si) (kwartskorrels) zijn blauw. De ijzerkorrels bevatten in specifieke zones (op de grenzen van de ijzerkristallieten) fosfor (P) (lichtgroen) en het ijzer bevat ook korrels mangaansulfide (Mn en S)(paars). De spot met zwavel in de binder betreft ijzersulfide.

Monster 2-2

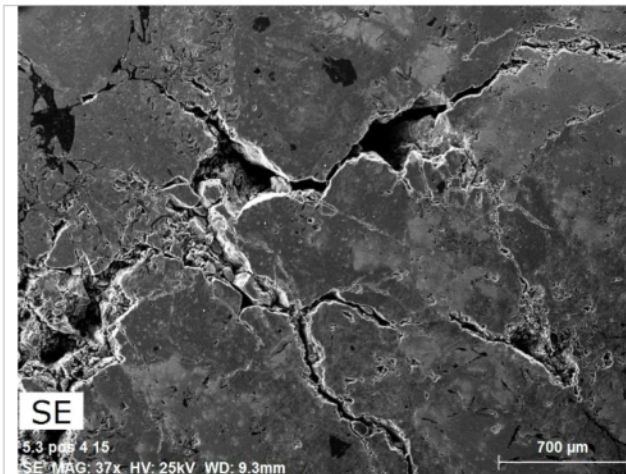


Foto D4. SEM-foto van monster 2-2.

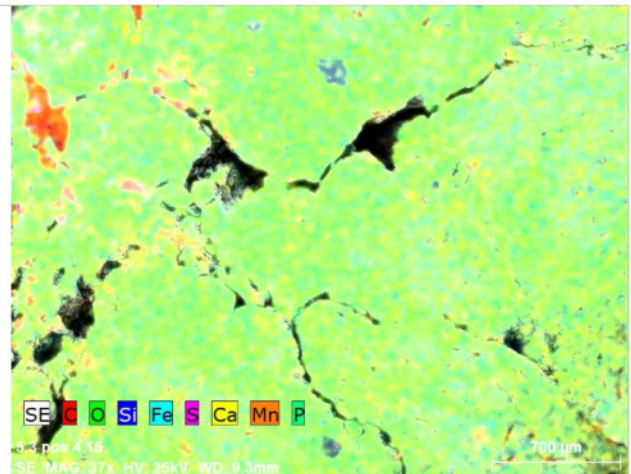


Foto D5. Element mapping. De ijzerkorrels (Fe) zijn lichtblauw, de binder kenmerkt zich door het zuurstofgehalte (O) dat afgebeeld is in groen.

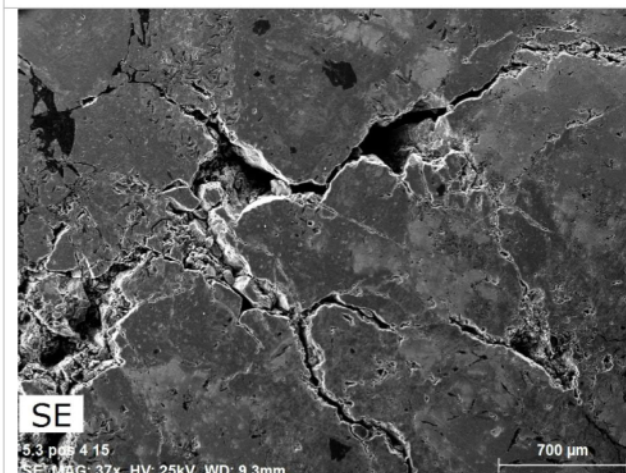


Foto D4. SEM-foto van monster 2-2.

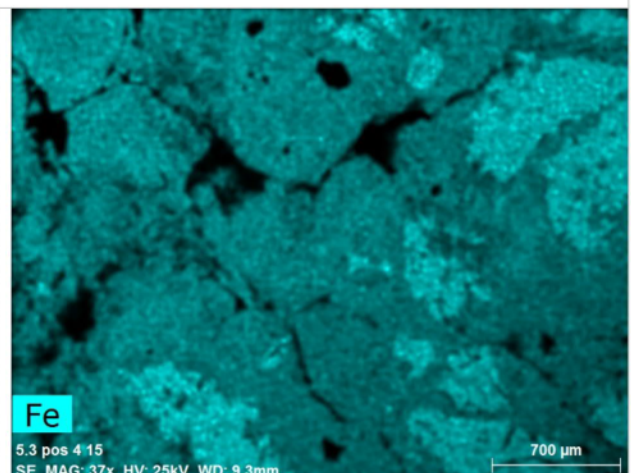


Foto D6. Element mapping met de verdeling van ijzer (Fe). Het merendeel van het ijzer is geoxideerd tot roest zoals ook blijkt uit de foto beneden.

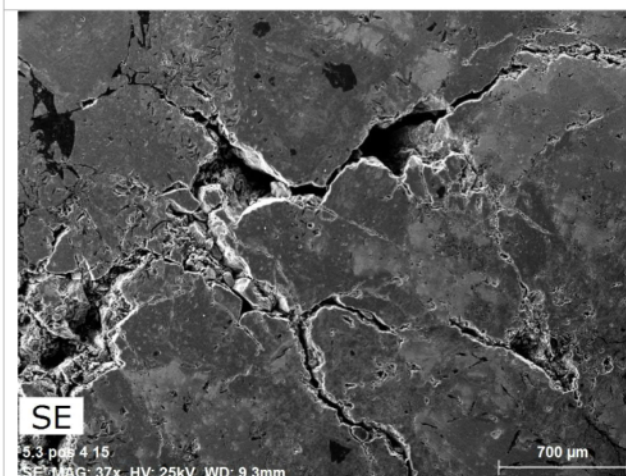


Foto D4. SEM-foto van monster 2-2.

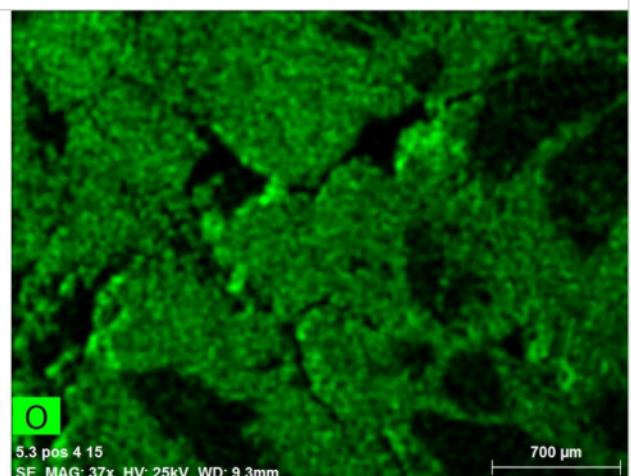


Foto D7. Element mapping van zuurstof (O).

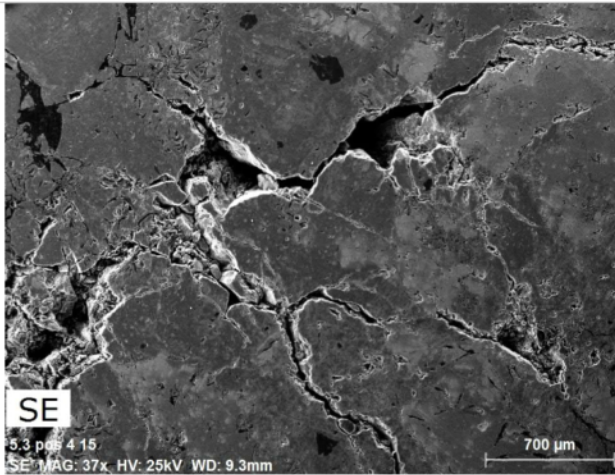


Foto D4. SEM-foto van monster 2-2.

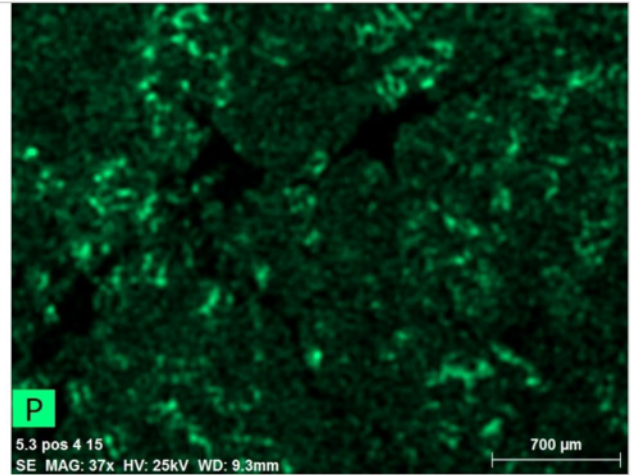


Foto D8. Element mapping De korrels bevatten fosfor (P) (lichtgroen). Mangaansulfide wordt niet aangetroffen.

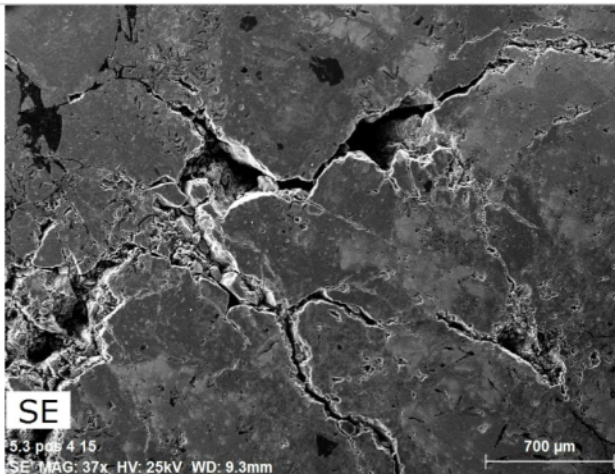


Foto D4. SEM-foto van monster 2-2.

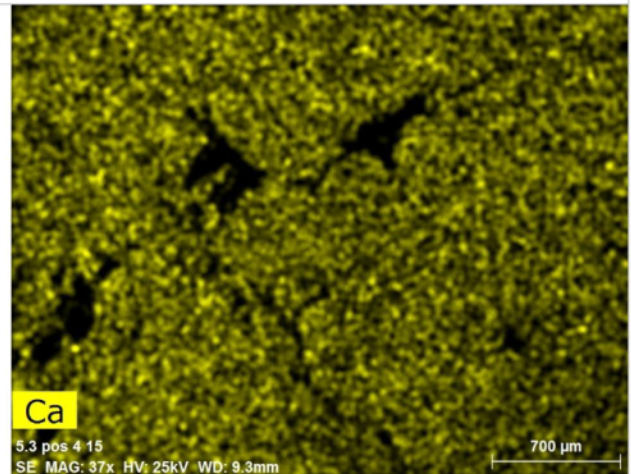


Foto D9. Element mapping. Calcium (Ca) blijkt diffuus aanwezig en niet in verhoogde concentratie in binder tussen de ijzerkorrels.

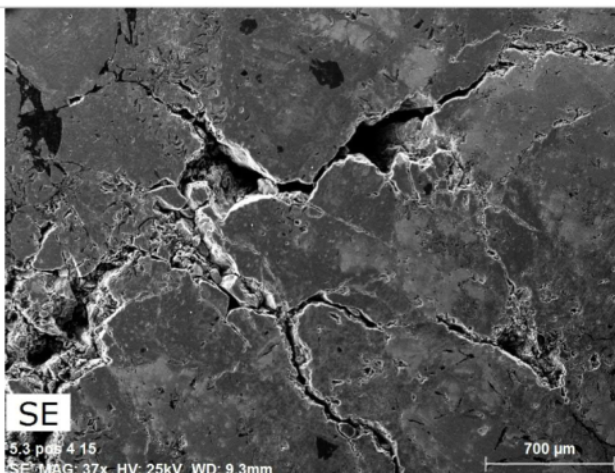


Foto D4. SEM-foto van monster 2-2.

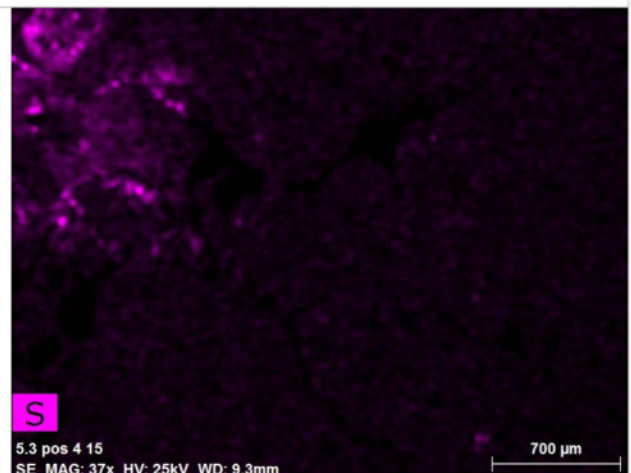


Foto D10. Element mapping. Zwavel (S) is niet homogeen verdeeld in de binder, mogelijk betreft dit ijzersulfiden.

Monster 5-3

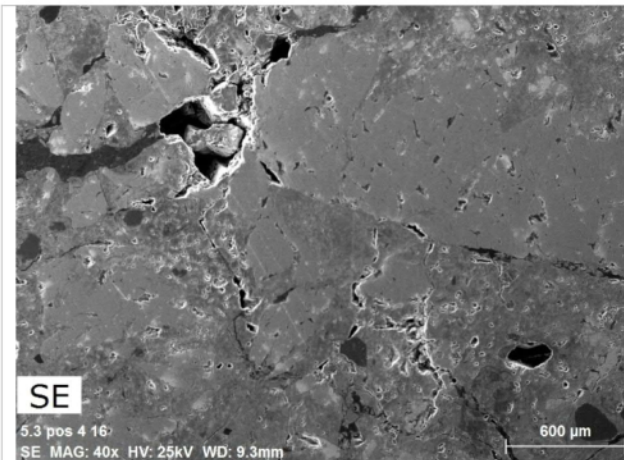


Foto D11. SEM-foto van monster 5-3.

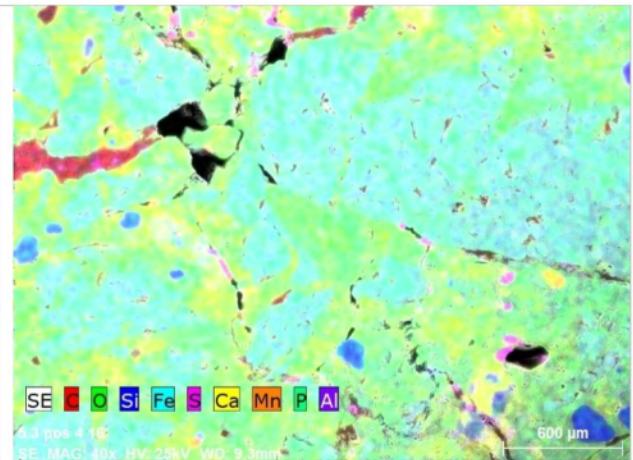


Foto D12. Element mapping. De ijzerkorrels (Fe) zijn lichtblauw, de binder kenmerkt zich door zuurstof (O) dat afgebeeld is in groen en calcium (Ca) in geel.

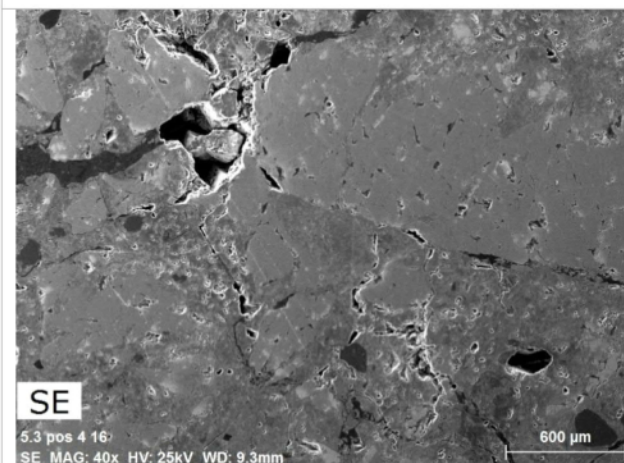


Foto D11. SEM-foto van monster 5-3.

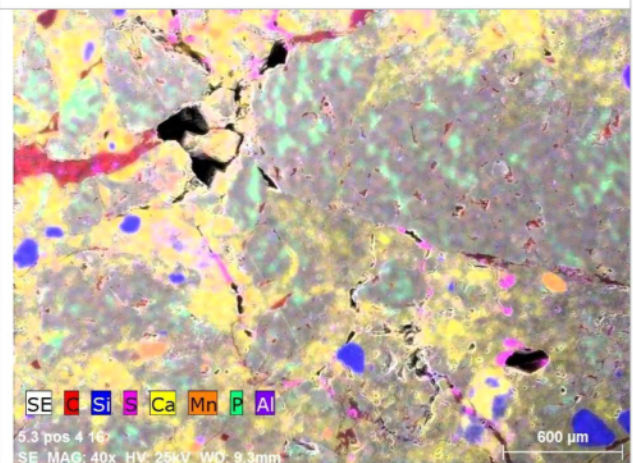


Foto D13. Element mapping. De binder bevat naast ijzer(roest) hoofdzakelijk calcium (Ca) (geel). Silicium (Si) (kwartskorrels) is blauw. De ijzerkorrels bevatten fosfor (P) (lichtgroen).

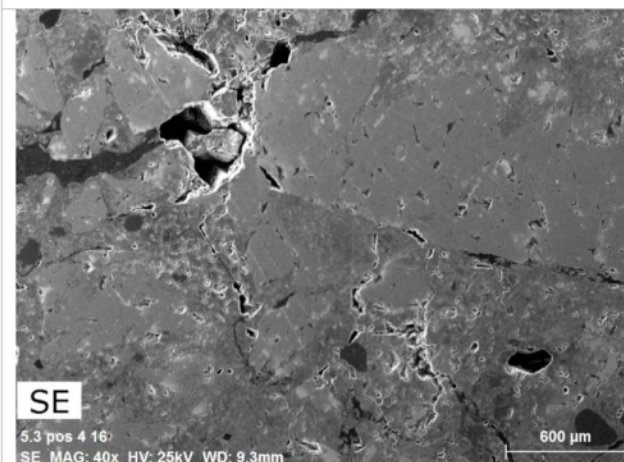


Foto D11. SEM-foto van monster 5-3.

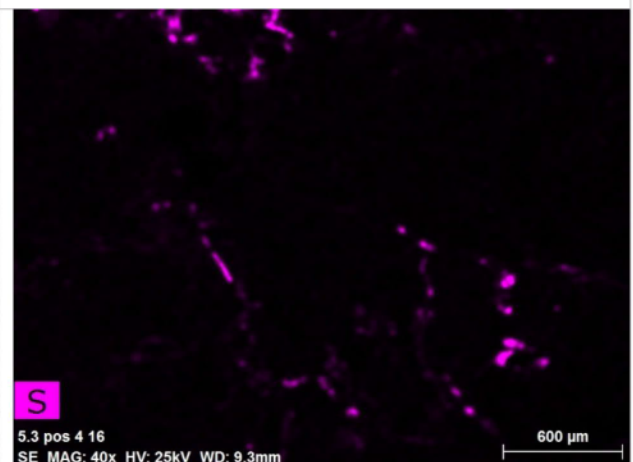


Foto D14. Element mapping De paars aangeduide locaties met zwavel (S) betreffen elementaire zwavel.

WWW.SGS.COM/INTRON

ABOUT SGS

SGS is the world's leading inspection, verification, testing and certification company and is recognized as the global benchmark for quality and integrity. With more than 90.000 employees, SGS operates a network of over 2.000 offices and laboratories around the world.

SGS INTRON B.V.

Dr. Nolenslaan 126
P.O. Box 5187
NL-6130 PD Sittard
t +31 (0)88 214 52 04

SGS INTRON B.V.

Venusstraat 2
P.O.Box 267
NL-4100 AG Culemborg
t +31 (0)88 214 51 00

SGS NETHERLANDS

Malledijk 18
P.O. Box 200
NL-3200 AE Spijkenisse
t +31 (0)181 693 333

SGS BELGIUM

SGS House
Noorderlaan 87
B-2030 Antwerpen
t +32 (0)3 545 44 00

WHEN YOU NEED TO BE SURE