

Die Frischbetonanalyse auf der Baustelle

Von Erich Nägele und Hubert K. Hilsdorf, Karlsruhe *)

Übersicht

Eine sehr schnelle, einfache und ausreichend genaue Bestimmung des Wasser- und Zementgehalts im Frischbeton würde ein zuverlässiges Abschätzen der Eigenschaften des erhärteten Betons vor seinem Einbau sowie eine zuverlässigere Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Betonbauwerken ermöglichen. Das bis zur Baustellenreife weiterentwickelte Kelly-Vail-Verfahren zur Wassergehaltsbestimmung entspricht diesen Anforderungen. Das gilt auch für das sogenannte RAM-Verfahren zur Zementgehaltsbestimmung, jedoch sind dabei Kenntnisse über den Anteil des Zuschlags $< 150 \mu\text{m}$ erforderlich, weil er mit dem Zement zusammen erfaßt wird. Wie aus den dargelegten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, erfüllt das sogenannte Flotationsverfahren alle Anforderungen für eine einfache, sehr schnelle und ausreichend genaue Bestimmung des Zementgehalts im Frischbeton.

1. Problemstellung

Bekanntlich können die mechanischen Eigenschaften und der Korrosionswiderstand von erhärtetem Beton zum Zeitpunkt seiner Herstellung nur anhand von Erfahrungswerten und vorangegangenen Eignungsprüfungen abgeschätzt werden. Eine direkte Bestimmung der mechanischen Eigenschaften ist erst nach der Erhärtung des Betons, also wenigstens 7 oder besser 28 Tage nach der Herstellung möglich.

In der Betontechnologie wird daher seit langem nach Verfahren gesucht, die es erlauben, die Eigenschaften eines Betons bereits zum Zeitpunkt seiner Herstellung möglichst sicher abschätzen zu können. Solche Verfahren würden die Frühdiagnose von Fehlern in der Betonzusammensetzung ermöglichen und damit eine zuverlässigere Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Betonbauwerken garantieren.

In diesem Beitrag werden Möglichkeiten für solche Frühdiagnosen aufgezeigt.

*) Nach einem Vortrag von H. K. Hilsdorf auf der Technisch-wissenschaftlichen Zement-Tagung '79 vom 3. bis 5. Oktober in Düsseldorf

2. Überblick über bekannte Schnellprüfverfahren

2.1 Erhärtungsbeschleunigung

Bei einer Gruppe von Prüfverfahren wird die Erhärtung des Betons durch Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf mit oder ohne Druck soweit beschleunigt, daß eine Festigkeitsprüfung von Beton bereits nach einigen Stunden möglich ist. Über eine Eichkurve kann dann aus der Druckfestigkeit des Betons, der einer Erhärtungsbeschleunigung unterworfen wurde, auf die Druckfestigkeit eines normal erhärtenden Betons in höherem Alter mehr oder weniger genau geschlossen werden. Zusammenstellungen solcher Schnellprüfverfahren sind z. B. in [1] und [2] gegeben. Solche Schnellprüfverfahren bergen jedoch eine Reihe von Nachteilen in sich, die kaum gelöst werden können:

- 1.) Abhängigkeit der Schnellerhärtung von Zuschlag und Zementart: Dies hat zur Folge, daß der Zusammenhang zwischen beschleunigter Festigkeit und Festigkeit bei Normalerhärtung von der Betonzusammensetzung abhängt.
- 2.) Einfluß der Schnellerhärtung auf die Mikrostruktur des Zementsteins: Damit wird die Aussagekraft des Ergebnisses beschleunigter Versuche im Vergleich zum Ergebnis von Versuchen nach normaler Erhärtung eingeschränkt.
- 3.) Zu lange Versuchsdauer: Eine Schnellprüfung durch Erhärtungsbeschleunigung ist im allgemeinen immer noch nicht schnell genug, um die erhoffte Frühdiagnose unzureichender Betonzusammensetzung ausreichend schnell zu stellen und eine zuverlässige Qualitätskontrolle bei der Betonherstellung garantieren zu können.

2.2 Bestimmung der Frischbetoneigenschaften

Seit langem werden bestimmte Frischbetoneigenschaften wie Konsistenz, Rohdichte oder Luftgehalt auf Betonbaustellen laufend überprüft. Solche Messungen geben jedoch nur Aufschluß über die Gleichmäßigkeit verschiedener Mischungen und erlauben noch keinen direkten Schluß auf die zu erwartenden mechanischen Eigenschaften des erhärteten Betons.

2.3 Frischbetonanalyse

Das wirkungsvollste Schnellprüfverfahren ist u. E. die Frischbetonanalyse, also die Bestimmung der Zusammensetzung des Frischbetons auf der Baustelle. Folgende Frischbetonparameter sind dabei von vorrangiger Bedeutung:

- Der Wasserzementwert,
- der Wasser- und Zementgehalt,
- die Zementart,
- Menge und Art von Zuschlagstoffen,
- Menge und Art von Zusatzmitteln,
- Mehlkorngelalt und Kornzusammensetzung des Zuschlages,
- Luftgehalt und mittlere Porengröße.

Unter diesen Parametern ist der Wasserzementwert des Frischbetons der wichtigste. Er ist entscheidend für die Porosität des Zementsteins und damit für Festigkeit und Korrosionswiderstand des erhärteten Betons. Die DIN 1045 trägt der Bedeutung des Wasserzementwertes Rechnung. Sie erlaubt es, bei der Güteprüfung die Anzahl der Festigkeitsprüfungen an Würfeln einzuschränken, wenn der Wasserzementwert des Frischbetons auf der Baustelle häufig kontrolliert wird.

Neben Verfahren zur Bestimmung des Wasserzementwertes bzw. des Wasser- und des Zementgehaltes von Frischbeton werden im folgenden auch Möglichkeiten diskutiert, den Gehalt an Zusatzstoffen und die Kornzusammensetzung eines Frischbetons zu ermitteln.

3. Anforderungen an Schnellprüfverfahren

Methoden zur Schnellanalyse von Frischbeton müssen eine Reihe von grundsätzlichen Anforderungen erfüllen, die im folgenden zusammengestellt sind:

- 1.) Das Volumen der zu untersuchenden Probe muß ausreichend groß sein, um ein repräsentatives Versuchsergebnis zu erhalten. Da mit steigender Probengröße der Versuchsaufwand erheblich wächst, muß ein Optimum angestrebt werden. Wir schlagen eine Probengröße von etwa 5 dm³ vor. Dies entspricht dem Volumen eines Betonzylinders 150x300 mm.
- 2.) Um eine gezielte Qualitätskontrolle des Frischbetons zu ermöglichen, sollte das Analysenergebnis bereits vor dem Einbau des Betons in die Schalung vorliegen. Der erforderliche Zeitaufwand zur Durchführung einer Analyse sollte daher 15 min nicht überschreiten.
- 3.) Das Verfahren muß ausreichend genau sein. Soll der Wasserzementwert mit einer Genauigkeit von $\pm 0,04$ ermittelt werden, so ist für die Wassergehaltsbestimmung eine Genauigkeit von wenigstens ± 5 kg Wasser je m³ Beton erforderlich. Für die Zementgehaltsbestimmung darf dann ein Fehler von ± 10 kg Zement je m³ nicht überschritten werden.
- 4.) Diese Genauigkeitsgrenzen sollten auch dann eingehalten werden, wenn keine Vorinformationen, z.B. über Art und Zusammensetzung des verwendeten Zementes oder Zuschlages, vorliegen.
- 5.) Das erzielte Ergebnis muß von den Umweltbedingungen, also Temperatur und Luftfeuchte, sowie vom Alter des Frischbetons unabhängig sein.

4. Die direkte Bestimmung des Wasserzementwertes

Die Aufgabe, den Wasserzementwert von Frischbeton auf der Baustelle schnell zu bestimmen, wäre ideal gelöst, wenn wir ein Meßgerät besäßen, das wir in den Frischbeton einführen, um dann in kurzer Zeit auf einer geeichten Skala den Wasserzementwert des Frischbetons ablesen zu können. Ein solches Gerät steht weder jetzt noch in nächster Zukunft zur Verfügung. Das einzige Verfahren, nach dem es vom Prinzip her möglich wäre, den Wasserzementwert eines Frischbetons ohne Vorinformation zu ermitteln, baut auf der

Bestimmung der Konzentration von Chromationen im Anmachwasser des Betons auf [3, 4]. Eigene Untersuchungen zeigten jedoch, daß ein auf diese Weise erreichtes Versuchsergebnis nicht nur vom Chromatgehalt des vorliegenden Zementes abhängt, sondern auch in hohem Maße vom Alter des Frischbetons beeinflußt wird [5].

Auf das in DIN 1048 Teil 1 angegebene Verfahren zur Überwachung des Wasserzementwertes wird hier nicht näher eingegangen, da es die Bestimmung des Wasserzementwertes nur bei bekanntem Massenverhältnis Zuschlag/Zement erlaubt [6].

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand kann daher der Wasserzementwert von Frischbeton ohne Vorinformationen nur durch getrennte Bestimmung seines Wassergehaltes und seines Zementgehaltes bestimmt werden.

5. Die Wassergehaltsbestimmung

Zur Wassergehaltsbestimmung von Frischbeton können z.Zt. drei Verfahren in die engere Wahl gezogen werden.

5.1 Der Darrversuch

Diese bekannte Prüfmethode ist z. B. in [7] beschrieben. Dabei wird eine Frischbetonprobe unter ständigem Rühren scharf getrocknet. Die wesentlichen Nachteile dieser Methode sind die fortschreitende Hydratation des Zementes während der Trocknung, die Schwierigkeit zwischen freiem und vom Zuschlag adsorbiertem Wasser zu unterscheiden und die vergleichsweise lange Versuchsdauer, die meist den gewünschten Grenzwert von 15 min überschreitet.

5.2 Neutronenleutung

Bei diesem Verfahren wird die Tatsache genutzt, daß schnelle Neutronen von Wasserstoffatomen elastisch gestreut und bis in den Bereich thermischer Neutronen abgebremst werden. Wird eine Betonprobe mit schnellen Neutronen bestrahlt, so kann daher über die Anzahl der von einem Detektor registrierten langsamen Neutronen der Wassergehalt des Betons abgeschätzt werden, siehe z. B. [4, 5, 8]. Die Nachteile dieser Methode sind vor allem der versuchstechnische Aufwand, die erforderlichen Strahlenschutzvorkehrungen und die Tatsache, daß ein Gehalt der Zuschlagsstoffe an Wasserstoffatomen grundsätzlich zu einer Überschätzung des Wassergehaltes des Frischbetons führt.

5.3 Das Kelly-Vail-Verfahren

Dieses nach seinen Erfindern, Kelly und Vail, benannte Verfahren wurde in jüngerer Zeit im Institut für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung der TU München weiter entwickelt und auch auf der Baustelle erprobt [9, 10]. Bei diesem Verfahren werden dem Frischbeton „L“ Liter einer NaCl-Lösung bekannter Konzentration K_1 zugegeben. Werden Frischbeton und Lösung vermischt, so reduziert sich die Konzentration der NaCl-Lösung wegen des im Frischbeton enthaltenen Wassers „W“ auf einen Wert K_2 . Der Wassergehalt des

Frischbetons kann daher aus Volumen und Konzentration der NaCl-Lösung vor und nach der Zugabe zum Frischbeton aus der Bedingung ermittelt werden, daß das Produkt aus Lösungsvolumen und Konzentration konstant bleibt:

$$L \cdot K_1 = (L + W) \cdot K_2$$

In dieser Beziehung sind die Größen L und K_1 bekannt. Die Größe K_2 muß experimentell ermittelt werden. Dies ist mit Hilfe eines Titrierverfahrens möglich, das auch unter Baustellenbedingungen einsetzbar ist [10]. Die Dauer zur Durchführung eines Versuches beträgt etwa 10 min. Unter Laborbedingungen wurde der Wassergehalt von Frischbeton unter Berücksichtigung des Eigengehaltes des Betons an NaCl mit einer Genauigkeit von $\pm 3 \text{ kg/m}^3$ Beton ermittelt [10].

Es ist noch zu überprüfen, inwieweit dieses Verfahren zu einer Unterschätzung des Wassergehaltes von Frischbeton führt, wenn z. B. bei erhöhten Temperaturen der im Frischbeton enthaltene Zement sehr schnell hydratisiert, so daß ein Teil des Anmachwassers bereits chemisch gebunden ist und durch das Kelly-Vail-Verfahren nicht mehr entdeckt werden kann.

6. Die Zementgehaltsbestimmung

6.1 Charakteristische Eigenschaften

Die Bestimmung des Zementgehaltes im Frischbeton ist im allgemeinen schwieriger als die Bestimmung des Wassergehaltes. Die Aufgabe kann nur gelöst werden, wenn eine oder mehrere Eigenschaften der Zemente gefunden werden, die allen Zementen gemeinsam sind und die sie von den übrigen Bestandteilen des Frischbetons eindeutig unterscheiden. Solche möglichen Eigenschaften sind:

- Die chemische Zusammensetzung des Zementes, insbesondere der CaO-Gehalt oder der Gehalt des Zementes an säurelöslicher Kieselsäure.
- Die Dichte, die Korngröße oder die Oberflächeneigenschaften der Zemente.

Schnellverfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes von Frischbeton mit Hilfe einer chemischen Analyse sind z. B. in [9, 10, 11] dargestellt. Solche Verfahren sind im allgemeinen nur dann ausreichend genau, wenn die chemische Zusammensetzung verschiedener Zemente nur in engen Grenzen schwankt und wenn die Zuschläge, insbesondere die Feinzuschläge des Betons, keinen Kalkstein und keine lösliche Kieselsäure enthalten. Die in Abschnitt 3 aufgestellte Forderung, den Wasserzementwert auch ohne Vorinformation ermitteln zu können, ist bei der Anwendung chemischer Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes daher nur bedingt erfüllt.

Zemente unterscheiden sich im allgemeinen in ihrer Dichte deutlich von den übrigen Bestandteilen des Frischbetons. Eine Trennung von Zement und Zuschlag aufgrund der unterschiedlichen Dichte ist jedoch langwierig und nach unserem derzeitigen Kenntnisstand für einen Baustelleneinsatz kaum entwickelt [4, 5]. Im folgenden werden daher Verfahren zur Zementgehaltsbestimmung vorgestellt, die

auf den beiden Eigenschaften Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit aufbauen.

6.2 Die „Rapid Analysis Machine“ (RAM)

6.2.1 Allgemeines

Von der Cement and Concrete Association, Wexham Springs, England, wurde ein Gerät bis zur Baustellenreife entwickelt, das unter dem Namen Rapid Analysis Machine (RAM) bekannt ist [12]. Das hier angewandte Meßprinzip baut darauf auf, daß die Zementpartikel im allgemeinen kleiner als die Betonzuschläge sind.

6.2.2 Funktionsprinzip

Das Funktionsprinzip der RAM ist in Bild 1 dargestellt. Eine Betonprobe mit einem Volumen von ca. 4 dm³ wird in eine Aufschlamm säule gefüllt. Aus einem Wassertank wird mit Hilfe einer Pumpe Wasser von unten durch die Probe gespült. Durch entsprechende Abstimmung von Höhe der Aufschlamm säule und Wasserdruck werden dabei nur die Feinbestandteile der Frischbetonmischung hochgerissen und gelangen über einen Probenteiler und ein Sieb mit einer Maschenweite von 150 µm in einen Absetzbehälter. Dort wird der Mischung ein Flockungsmittel zugegeben. Dadurch setzen sich die Festbestandteile schnell in einem abnehmbaren Sammelbehälter ab, in dem mit einem Syphon der Wasserstand auf ein vorgegebenes Niveau eingestellt wird. Zur Bestimmung des Zementgehaltes wird der Sammelbehälter abgenommen und gewogen. Aus dem Gewicht des Sammelbehälters kann mit Hilfe einer Eichkurve direkt auf den Zementgehalt der Probe geschlossen werden, falls der Zuschlag keine Teilchen < 150 µm enthält. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so muß durch entsprechende Rückstellproben des Zuschlages der Feingehalt der Zuschläge ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Ist für einen bestimmten Zuschlag das Massenverhältnis der Zuschlagsteilchen < 600 µm / < 150 µm bekannt, so kann durch einen zweiten Analysengang, in dem das Sieb mit einer Maschenweite von 150 µm durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 600 µm ersetzt wird, der Anteil des Zuschlages an Teilchen < 150 µm genauer abgeschätzt werden.

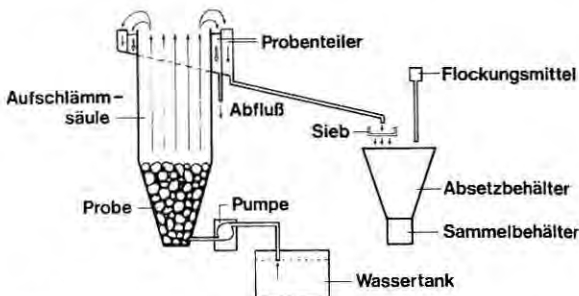


Bild 1 Funktionsprinzip der Rapid Analysis Machine (RAM)

6.2.3 Ergebnis der Erprobungsversuche

Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit dieser Analysenmaschine wurde anhand von rd. 400 Einzelanalysen überprüft. Die wesentlichen, dabei untersuchten Parameter waren der Zementgehalt, die Zementart, der Wasserzementwert, das Alter des Frischbetons, die Prüftemperatur sowie der Einfluß von Zusatzmitteln. Für jede Parameterkombination wurden zwischen 3 und 5 Einzelversuche durchgeführt. Bei der Auswertung der Versuche wurde der in Paralleluntersuchungen ermittelte Feingehalt der Zuschläge an Teilchen $< 150 \mu\text{m}$ berücksichtigt. Die erzielten Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Abschnitten zusammengestellt.

Bild 2 zeigt den in einer Analyse ermittelten Zementgehalt sowie die beobachtete Spannweite von Betonproben mit einem tatsächlichen Zementgehalt von 250, 350 bzw. 400 kg/m^3 in Abhängigkeit vom Frischbetonalter. Es wurden Mischungen mit einem Wasserzementwert von 0,4 bzw. 0,7 untersucht. Bild 2 zeigt, daß das erzielte Meßergebnis von Frischbetonalter und Wasserzementwert unabhängig ist.

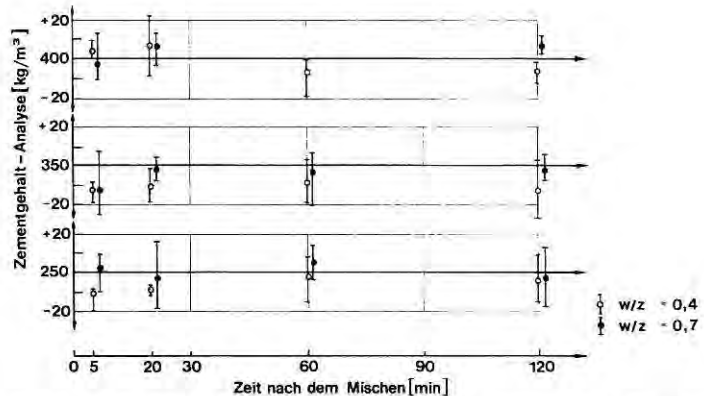


Bild 2 Mit der RAM ermittelter Zementgehalt in Abhängigkeit von Frischbetonalter und Wasserzementwert für die drei Zementgehalte 250, 350 und 400 kg/m^3

Bild 3 zeigt den in der Analyse ermittelten Zementgehalt von Betonproben mit einem tatsächlichen Zementgehalt von 250 bzw. 400 kg/m^3 und einem Wasserzementwert von 0,4 für fünf verschiedene Zementarten. Daraus geht hervor, daß das Analysenergebnis in dem hier untersuchten Rahmen von der Zementart unabhängig ist.

In weiteren Versuchsreihen wurde festgestellt, daß Betonzusatzmittel im allgemeinen keinen Einfluß auf das Analysenergebnis haben. Bei der Verwendung von Luftporenbildnern muß allerdings vor der Analyse dem Beton ein Entschäumer zugegeben werden, da sonst die relativ stabilen Luftblasen des Frischbetons mit aufgeschlämmt werden, in den Sammelbehälter gelangen und zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Zementgehaltes führen.

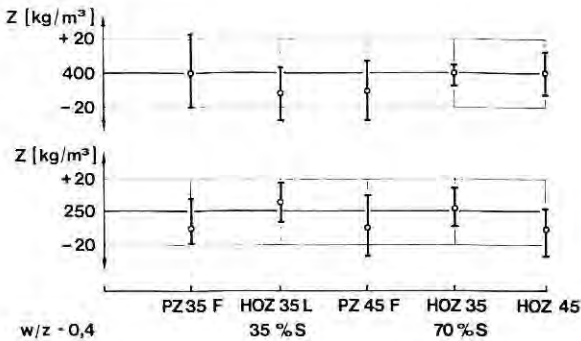


Bild 3 Mit der RAM ermittelter Zementgehalt in Abhängigkeit von der Zementart für die Zementgehalte 250 und 400 kg/m³

6.2.4 Genauigkeit

Als Mittel aus allen Versuchen ergab sich ein Verhältnis zwischen Zementgehalt nach Analyse und Zementgehalt nach Einwaage von 0,98. Die in den verschiedenen Versuchsreihen ermittelten Streuungen des in der Analyse bestimmten Zementgehaltes schwankten zwischen 2 und 15 kg/m³. Das Mittel aller Einzelstreuungen betrug 8 kg/m³. Mit steigender Vertrautheit mit dem Gerät wurden die Streuungen jedoch geringer, so daß unter der Voraussetzung, daß der Feingehalt des Zuschlages abgeschätzt werden kann oder bekannt ist, eine Zementgehaltsbestimmung mit einer mittleren Streuung von ± 5 kg/m³ möglich ist.

6.2.5 Zusammenfassende Beurteilung

Die RAM ist zur Bestimmung des Zementgehaltes unter Baustellenbedingungen geeignet. Sie läuft vollautomatisch ab, ist leicht zu handhaben und liefert das gewünschte Ergebnis in einem Zeitraum von 8 bis 10 Minuten. Eine der Anforderungen an solche Verfahren, nämlich das Erreichen eines Ergebnisses ohne Vorinformationen, ist hier nur bedingt erfüllt, da der Gehalt des Frischbetons an Zuschlagsteilchen $< 150 \mu\text{m}$ entweder bekannt sein oder abgeschätzt werden muß. Das Gerät erlaubt keine Trennung zwischen Zement und feinen Zusatzstoffen.

6.3 Flotationsverfahren

6.3.1 Einführung

Flotationsverfahren werden seit langem in der Erzindustrie oder bei der Abwasseraufbereitung zur selektiven Trennung bestimmter Substanzen aus einem Gemisch verwendet. Dabei wird von den unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der zu trennenden Stoffe Gebrauch gemacht [13].

Da sich die Oberflächeneigenschaften von Zuschlägen und Zement unterscheiden, sollte es grundsätzlich möglich sein, Flotationsverfahren zur Trennung von Zement und Zuschlag im Frischbeton und

damit zur Zementgehaltsbestimmung heranzuziehen. Flotationsverfahren wären für Baustellenanalysen wegen der Einfachheit der Handhabung und der Robustheit der erforderlichen Geräte besonders geeignet. In Bild 4 ist eine kleine Flotationsmaschine für den Laborbetrieb dargestellt. Sie besteht aus einem Rührwerk, einem Behälter zur Aufnahme von Wasser und der Probe sowie einer Luftleitung, mit der Luft in das Proben-Wasser-Gemisch geblasen werden kann. Neben diesem Gerät sind zur Zementgehaltsbestimmung nur noch verschiedene Chemikalien und eine Waage erforderlich.



Bild 4 Laborflotationsmaschine

Im Rahmen von Laboruntersuchungen wurden Möglichkeiten zur Bestimmung des Zementgehaltes mit Hilfe der Flotation erkundet. Über die bisher erzielten Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

6.3.2 Prinzip der Zementgehaltsbestimmung durch Flotation

Bei diesem Verfahren (Bild 5) wird Frischbeton zunächst mit Wasser zu einer Suspension verrührt (Bild 5 a). Dann werden entsprechend Bild 5 b spezielle oberflächenaktive Substanzen, sogenannte Sammler, zugegeben, die selektiv den Zement hydrophobieren. Wird Luft durch die Suspension geblasen (Bild 5 c), so heften sich die hydrophobierten Zementpartikel an die Luftblasen und steigen mit diesen nach oben.

An der Oberfläche der Suspension bildet sich dann ein mit Zement beladener Schaum, der abgezogen wird. Während reiner Schaum weiß bleibt, ist der mit Zement beladene Schaum deutlich grau gefärbt.

Zur Optimierung des Flotationsverfahrens sind neben dem Sammler zur Zementhydrophobierung auch noch andere Zusätze erforderlich. Zur Stabilisierung der durch das Einblasen von Luft entstehenden Luftblasen und des Schaumes werden sogenannte Schäumer

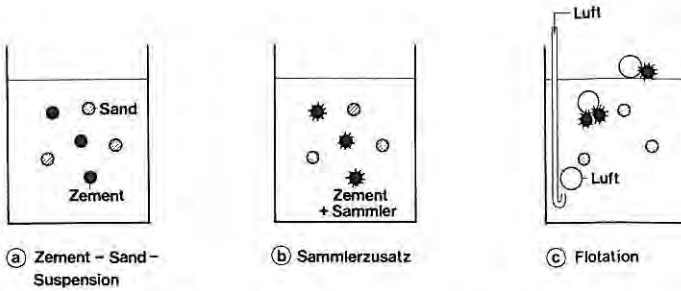


Bild 5 Prinzip der Zementgehaltsbestimmung durch Flotation

benutzt. Außerdem werden zur besseren Trennung von Zement und Zuschlag zusätzliche sogenannte Regler verwendet, welche die Selektivität und die Aktivität der Sammler an die zu trennenden Mineralien anpassen.

6.3.3 Experimentelle Untersuchungen

In einem Versuchsprogramm wurden für die Frischbetonanalyse geeignete Sammler, Schäumer und Regler bestimmt. Danach wurde der Einfluß der Zementart, des Frischbetonalters, der Temperatur und der Zuschlagart auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit einer Frischbetonanalyse mit Hilfe der Flotation untersucht [14].

Bei allen Versuchen wurde die in Bild 4 dargestellte, handelsübliche Laborflotationsmaschine eingesetzt. Wegen der geringen Kapazität dieses Gerätes konnten bisher nur Mörtelproben untersucht werden, deren Größtkorn auf 1 mm und deren Gesamtgewicht auf ca. 100 g begrenzt war. Für die praktische Anwendung des hier vorgestellten Verfahrens muß eine leistungsfähigere Einrichtung entwickelt werden. Dies ist aber verfahrenstechnisch ohne weiteres möglich.

Bild 6 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen mit verschiedenen Sammlersubstanzen. In diesem Diagramm ist für verschiedene Sammler die relative Ausbeute, d. h. der durch die Flotation abge-

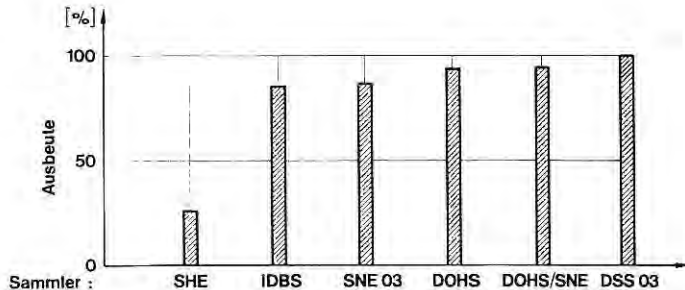


Bild 6 Relative Aktivität verschiedener Sammler für Zement

trennte Anteil des Zementes in Prozent des mit dem wirkungsvollsten Sammler abtrennbaren Zementanteiles, aufgetragen. Die Bedeutung der in Bild 6 verwendeten Abkürzungen ist in Tafel 1 zusammengestellt. Am geeignetsten erwiesen sich die Sammler DOHS und DSS. Wegen seines im Vergleich zu DSS niedrigeren Preises und geringerer Optimierungsprobleme wurde für alle weiteren Versuche der Sammler DOHS eingesetzt.

Tafel 1 Untersuchte Sammler

SHE:	Schwefelsäurehexadecylester
IDBS:	Isopropylamindodecylbenzolsulfonat
SNE:	Schwefelsäurenonylester
DOHS:	Dodecylhydrogensulfat
DSS:	Dodecylsulfonsäure

Anschließend wurden verschiedene Schäumer untersucht. Die besten Ergebnisse lieferte der Alkohol Heptanol, der für alle weiteren Versuche verwendet wurde.

Zement als oxidisches Material kann allein mit hochaktiven Sammlern wie DOHS und DSS nur ungenügend flotiert werden. Die Ausbeuten liegen nur bei etwa 50 bis 70 %. Daher muß der Zement vor der Flotation aktiviert werden. Dafür eignen sich Alkalihydroxide. Bild 7 zeigt, daß die Ausbeute an Zement mit steigender OH⁻-Ionenkonzentration bei sonst konstanten Bedingungen deutlich anwächst. Für hohe Konzentrationen strebt die Kurve einem Grenzwert zu, da dann alle Adsorptionsstellen an der Zementoberfläche besetzt sind.

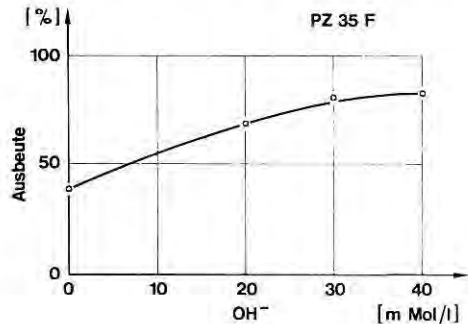


Bild 7
Ausbeute an PZ 35F
aus Mörtelmischungen
als Funktion der
OH⁻-Ionenkonzentration

Bei den nachfolgend beschriebenen Erprobungsversuchen wurden zwei Standardverfahren eingesetzt: Bei der Methode I werden die Menge der zugegebenen Chemikalien sowie eine Flotationsdauer von 10 min konstantgehalten. Bei der Methode II wird die Flotation unter stufenweiser Zugabe der Chemikalien so lange fortgesetzt, bis der an der Oberfläche der Suspension entstehende Schaum weiß

bleibt. Dies bedeutet, daß kein weiterer Zement mehr aufschwimmt. Methode I wurde dazu benutzt, die unterschiedlichen Aktivitäten der Chemikalien und Zemente zu ermitteln, während mit Methode II die quantitative Trennung von Zement und Zuschlag durchgeführt wurde.

Bild 8 zeigt als Versuchsergebnis die durch Flotation erzielte Ausbeute für 6 verschiedene Zemente bei Anwendung der Standardmethoden I und II. Daraus geht hervor, daß die Standardmethode I mit konstanter Flotationsdauer für verschiedene Zementarten unterschiedliche Ausbeuten liefert. Bei feinkörnigen Zementen wie dem PZ 55 wird schon bei einer konstanten Flotationsdauer von 10 min eine hohe Ausbeute, ca. 98 %, erreicht. Bei dem grobkörnigen HOZ 35L ist die Ausbeute nach 10 min mit 72 % dagegen wesentlich niedriger. Bei Anwendung der Methode II, also Fortsetzung der Flotation, bis kein Zement mehr hochschwimmt, ist jedoch die Ausbeute mit Werten zwischen 95 und 98 % des gesamten Zementgehaltes der Mörtelprobe für alle Zementarten etwa gleich. Grobkörnige Zemente erfordern aber größere Mengen an Sammler und längere Flotationszeiten, um die gleiche quantitative Ausbeute wie bei feinkörnigen Zementen zu erreichen.

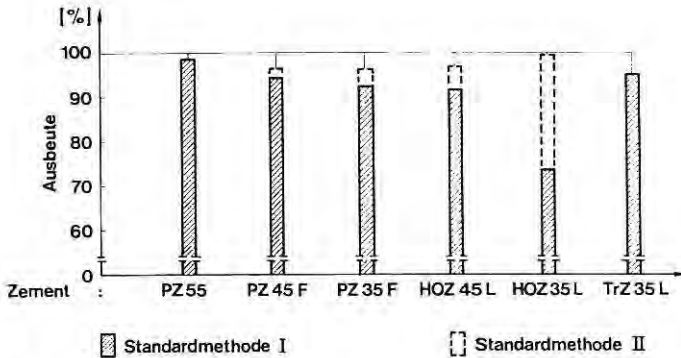


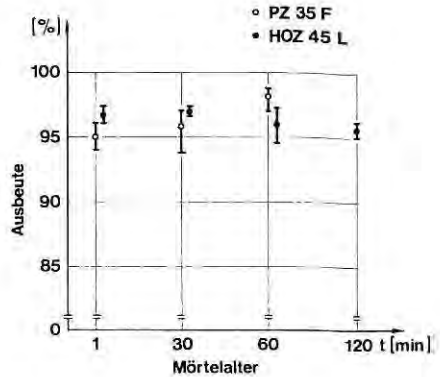
Bild 8 Ausbeute an Zement in Abhängigkeit von der Zementart

In Bild 9 sind Versuchsergebnisse über den Einfluß des Frischbetonalters auf die Ausbeute dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß bei einem Frischbetonalter zwischen 1 Minute und 2 Stunden kein signifikanter Einfluß des Frischbetonalters für die beiden untersuchten Zemente PZ 35F und HOZ 45L festgestellt werden konnte.

Als weitere Versuchsparameter wurde der Einfluß der Frischbetontemperatur im Bereich von 22°C bis 42°C untersucht. Dabei konnte kein Einfluß der Temperatur auf das Analysenergebnis festgestellt werden. Wichtig ist aber, daß die Flotation mit steigender Temperatur schneller abläuft. Durch gezielte Steigerung der Frischbetontemperatur während der Flotation kann daher der Versuchsablauf wesentlich beschleunigt werden.

In Bild 10 sind die für verschiedene Zementarten festgestellten Ausbeuten für Mörtel mit quarzitischem Zuschlag und mit calcitischem

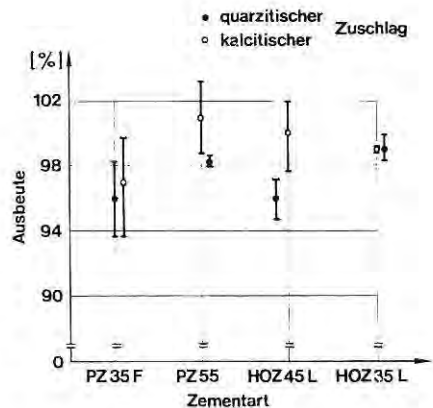
Bild 9
Ausbeute an Zement in
Abhängigkeit vom
Frischbetonalter



Zuschlag angegeben. Es zeigt, daß bei den gröbereren Zementen PZ 35F und HOZ 35L kein Einfluß der Zuschlagart vorliegt.

Bei feineren Zementen HOZ 45L bzw. PZ 55 ist die Ausbeute der Mörtel mit calcitischem Zuschlag jedoch scheinbar höher als bei Mörteln mit quarzitischem Zuschlag. Durch Analyse der flotierten Substanzen wurde festgestellt, daß bei den feinkörnigen Zementen un-

Bild 10
Ausbeute an Flotierbarem in Abhängigkeit von
Zementart und Zu-
schlagsart



abhängig vom absoluten Sandgehalt etwa 5 % des Feinzuschlages mit dem Zement aufgeschäumt wurden. Bei diesen Untersuchungen wurde die Methode II, also unbegrenzte Chemikaliengabe und Flotationsdauer, angewendet. Darin liegt auch die Erklärung für das beobachtete Verhalten: Die feinkörnigen Zemente benötigen vergleichsweise wenig Sammler und Regler zur vollständigen Flotation. Überschüssige Chemikalien setzen sich dann an den calcitischen Zuschlägen ab und bewirken eine Flotation eines Teiles der calcitischen Zuschläge. Dies kann durch Reduzierung der zugegebenen Mengen an Reglern und Sammlern verhindert werden. Die Konstanz des aufschwimmenden Bruchteiles an calcitischen Zuschlägen läßt den Schluß zu, daß es sich hierbei um den Anteil des

Sandes an Teilchen $< 63 \mu\text{m}$ handelt. Zur Zeit werden Versuche durchgeführt, um durch einen zusätzlichen Regler das Aufschwimmen der Calcitzuschläge völlig zu unterdrücken.

6.3.4 Zeitaufwand

Bei Raumtemperatur ist für die Durchführung des Flotationsverfahrens ein Zeitraum von rd. 10 min erforderlich. Bei Verwendung angewärmten Wassers zur Herstellung der Mörtel- oder Betonsuspension kann diese Zeit aber wesentlich verkürzt werden. Der Zeitaufwand hängt nur wenig von der tatsächlich flotierten Menge ab.

In einer Versuchsreihe wurden Zementmengen zwischen 10 g und 1000 g bei konstantem Suspensionsvolumen flotiert. Für 1000 g wurde nur etwa die doppelte Zeit benötigt wie für 50 g. Dies liegt daran, daß mit steigender Partikelkonzentration die Kontaktwahrscheinlichkeit Zement-Sammler ansteigt. Außerdem finden die Luftblasen stets genügend hydrophobierten Zement. Dies kommt einer weiteren Steigerung der Effektivität des Verfahrens gleich.

6.3.5 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Bei Verwendung quarzitischer Zuschläge schwankte die Ausbeute je nach Zementart zwischen 95 und 98 % des tatsächlichen Zementgehaltes. Die Reproduzierbarkeit des Versuchsergebnisses für eine bestimmte Parameterkombination schwankte um maximal $\pm 1,8$ M.-%. Damit ergibt sich bei einem Beton mit einem Zementgehalt von 240 kg/m^3 ein maximaler Fehler von $\pm 9 \text{ kg Zement je m}^3$ Beton. Bei Mischungen mit einem Zementgehalt von 400 kg je m^3 beträgt der maximale Fehler $\pm 13 \text{ kg/m}^3$. Es ist aber schon jetzt gelungen, die Genauigkeit der Flotationsmethode durch weitere Optimierungsuntersuchungen und Verbesserung der Verfahrenstechnik deutlich zu erhöhen.

7. Die Wassorzementwert-Bestimmung mit dem Flotationsverfahren

Die Flotation bewirkt zunächst nur eine Abtrennung des Zementes von den übrigen Bestandteilen des Frischbetons in Form eines zementbeladenen Schaumes. Um daraus den tatsächlichen Zementgehalt bestimmen zu können, muß dem Zementschaum ein Entschäumer zugegeben werden, so daß eine luftfreie Zement-Wasser-Suspension vorliegt. Mit Hilfe eines Pyknometers kann die Dichte dieser Zement-Wasser-Suspension ermittelt werden. Daraus ergibt sich dann mit Hilfe einer Eichkurve der Zementgehalt der analysierten Frischbeton-Probe.

Um aber den Wassorzementwert des Frischbetons ermitteln zu können, muß das Flotationsverfahren noch mit einer Methode zur Wassergehaltsbestimmung möglichst an der gleichen Probe kombiniert werden. Grundsätzlich sehen wir hierzu zwei Möglichkeiten:

- 1.) Die Anwendung des Kelly-Vail-Verfahrens vor der Flotation.
- 2.) Die Bestimmung des Wassergehaltes der Frischbetonprobe durch Trocknung des Zuschlag-Wasser-Gemisches nach der Flotation.

Nach der Abtrennung des Zementes durch Flotation bleibt als zweite Komponente eine Mischung aus Zuschlag und Wasser übrig. Mit Hilfe eines Heißluftgebläses kann das Wasser-Zuschlag-Gemisch schnell getrocknet werden. Schwierigkeiten, die sich z.B. beim Darrversuch einstellen, treten hier weniger auf, weil der Zement, der die wesentliche Ursache solcher Trocknungsschwierigkeiten ist, durch die Flotation bereits abgetrennt wurde. Nach der Heißlufttrocknung liegt trockener Zuschlag vor, der direkt gewogen werden kann. Der Wassergehalt der Frischbetonproben ergibt sich dann aus der Differenz zwischen Frischbetongewicht, Zementgewicht und Zuschlaggewicht.

8. Die Bestimmung des Gehaltes an Flugasche mit dem Flotationsverfahren

Mit den im Abschnitt 6.3.3 beschriebenen Chemikalien würde auch im Frischbeton enthaltene Flugasche zusammen mit dem Zement flotiert. Da Flugasche und Zement jedoch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften besitzen, ist es grundsätzlich möglich, auch Flugasche und Zement durch Flotation zu trennen. Die versuchs-technische Aufgabe besteht dabei darin, Sammler und Regler zu finden, die entweder nur Flugasche oder nur Zement zum Aufschwimmen bringen. In bisher angestellten Voruntersuchungen konnten, ausgehend von Mischungen aus Zement und Flugasche mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 in Massenteilen, bereits mehr als 85 % des Flugascheanteiles durch Flotation von Mörtel und Zement abgetrennt werden.

9. Mehlkorngelalt und Kornzusammensetzung

Mit den hier beschriebenen Verfahren ist es grundsätzlich möglich, auch den Mehlkorngelalt oder die Kornzusammensetzung des in Frischbeton enthaltenen Zuschlages zu ermitteln. Der Mehlkorngelalt kann mit der in Abschnitt 6.2 dargestellten Rapid Analysis Machine durch Wahl eines entsprechenden Siebes schnell und sehr zuverlässig ermittelgt werden. Die Bestimmung der Kornzusammensetzung des Zuschlages wäre nach der Flotation und einer darauffolgenden, in Abschnitt 7 angedeuteten Heißlufttrocknung durch Sieben ohne weiteres möglich. Ausgehend von der Flotation wäre dann eine nahezu vollständige Frischbetonanalyse mit allen wichtigen Kennwerten denkbar.

10. Zusammenfassung

10.1 Zur Frühdiagnose eventueller Fehler in der Zusammensetzung von Frischbeton ist es wichtig, den Wasserzementwert bzw. den Wasser- und den Zementgelalt durch Schnellprüfverfahren, die auch auf der Baustelle anwendbar sind, zu ermitteln.

10.2 Zur Wassergehaltsbestimmung ist neben dem bekannten Darrversuch vor allem das Kelly-Vail-Verfahren so weit entwickelt

worden, daß es auch unter Baustellenbedingungen Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit liefern kann.

10.3 Zur Zementgehaltsbestimmung steht neben chemischen Analysenmethoden das bei der Rapid-Analysis-Machine eingesetzte Aufschlammverfahren zur Verfügung, das bis zur Baustellenreife entwickelt wurde.

10.4 Als weiteres Verfahren zur Zementgehaltsbestimmung wurde hier das sogenannte Flotationsverfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist, in kurzer Zeit den im Frischbeton enthaltenen Zement in Form eines hochschwimmenden Schaumes abzutrennen.

10.5 Dieses Flotationsverfahren ist noch nicht zur Baustellenreife entwickelt. Nach der Lösung vor allem verfahrenstechnischer Probleme sollte es jedoch möglich sein, mit Hilfe des Flotationsverfahrens den Zementgehalt von Frischbeton ohne Vorinformation in kurzer Zeit und mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

10.6 Die Flotationsmethode erlaubt grundsätzlich auch die Trennung zwischen Flugasche und Zement.

10.7 Nach Trocknung des Zuschlag-Wasser-Rückstandes nach der Flotation können auch der Wassergehalt des Frischbetons, der Mehlkorngelalt sowie die Kornzusammensetzung des Frischbetons experimentell bestimmt werden.

SCHRIFTTUM

- [1] Wills, M.H.: Accelerated Strength Tests. In: Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials. ASTM, STP 169 B, Philadelphia 1978, S. 162/179.
- [2] RILEM Symposium 1965. Accelerated hardening of concrete with a view to rapid control tests. RILEM Bulletin, Juni 1966, Neue Serie Nr. 31, S. 157/213.
- [3] Carlsen, R., und J. Gukild: Eine direkte Methode zur Bestimmung des W:Z-Verhältnisses in Frischbeton. Zement-Kalk-Gips 24 (1971), H. 6, S. 268/273.
- [4] Walz, K.: Prüfung der Zusammensetzung des Frischbetons (Frischbetonanalyse). beton 27 (1977) H. 7, S. 282/287, H. 8, S. 313/317, und H. 9, S. 347/352; ebenso Betontechnische Berichte 1977, Beton-Verlag, Düsseldorf 1978, S. 105/147.
- [5] Hilsdorf, H.K., K. Essig und Th. Ehrlich: Die Bestimmung des Wasser-Zement-Wertes auf der Baustelle. Insitut für Baustofftechnologie, Universität Karlsruhe, Juli 1976.
- [6] DIN 1048 Teil 1 – Prüfverfahren für Beton; Frischbeton, Festbeton gesondert hergestellter Probekörper (Ausgabe Januar 1972).
- [7] Beton-Handbuch. Hrsg. Deutscher Beton-Verein, Bauverlag Wiesbaden/Berlin 1972, S. 305/306.
- [8] Apostol, J.: Bestimmung der Feuchtigkeit an Natursteinen, Beton und Betonfahrbahnen mit radiometrischen Methoden. Wiss. Zeitschrift der Hochsch. für Bauwesen Leipzig 11 (1966) H. 1/2, S. 161/164.
- [9] Kelly, R.T., und J.W. Vail.: Rapid analysis of fresh concrete. Concrete 2 (1968) Nr. 4, S. 140/145, und Nr. 5, S. 208/210.

- [10] Dorner, H., P. Christmeier und F.H. Wittmann: Die Bestimmung des Wasser/Zement-Wertes von Frischbeton. Cement and Concrete Research 9 (1979) Nr. 5, S. 613/622.
- [11] Farkas, E., F. Tamas und F. Wittmann: Thermometrische Bestimmung des Zementgehaltes von Transportbeton. Silikatechnik 29 (1978) H. 7, S. 195/197.
- [12] Forrester, J. A., P. F. Black und T. P. Lees: An apparatus for the rapid analysis of fresh concrete to determine its cement content. Cement and Concr. Assoc., Techn. Rep. 42.490, London 1974.
- [13] Glembotskij, V. A., V. I. Klassen und I. N. Plaksin: Flotation. Primary Sources (1963).
- [14] Nägele, E., und H. K. Hilsdorf: A new method for cement content determination of fresh concrete. Cement and Concrete Research 10 (1980) Nr. 1, S. 23/34.