

Messung der elektrischen Leitfähigkeit zur Ermittlung des Zementgehalts im Frischbeton

Measuring electrical conductivity to determine the cement content in unset concrete

Mesure de la conductivité électrique en vue de la détermination de la teneur en ciment dans le béton frais

Herbert Gräf und Horst Grube, Düsseldorf

Übersicht

Bereits kurz nach dem Mischen mit dem Anmachwasser gehen Bestandteile des Zements in Lösung. Der hohe pH-Wert der Lösung ($\text{pH} \approx 12,5-13,5$) zeigt, daß gelöste Bestandteile in Form elektrisch geladener Teilchen (Ionen) vorliegen. Es handelt sich vorwiegend um dissoziierte Hydroxide des Calciums, der Alkalimetalle Natrium und Kalium sowie um Sulfat-Ionen. Die Lösung ist elektrisch leitfähig. Bei ungesättigten Lösungen hängt die Leitfähigkeit von der Menge der gelösten Feststoffe ab. Darauf beruht der Versuch, den Zementgehalt in einer wäßrigen Suspension in Abhängigkeit von ihrer elektrischen Leitfähigkeit im Rahmen einer Schnellprüfung (≤ 30 min) zu ermitteln.

Die Untersuchungen betrafen zunächst verfahrenstechnische Fragen wie Herstellen einer geeigneten Suspension aus der frischen Probe einer Hydraulisch Gebundenen Tragschicht (HGT) oder eines Betons sowie das Aufstellen von Eichkurven für Gemische mit völlig gleichbleibenden Ausgangsstoffen (Wiederholungsprüfungen). Darauf folgten Untersuchungen an frischen Baustoffmischungen, in denen der sonst völlig gleiche Zement (Art, Festigkeitsklasse, Lieferwerk) von verschiedenen Produktionstagen stammte. Dabei ergab sich, daß die eigentliche Problematik der Prüfung nicht in verfahrenstechnischen Fragen liegt, sondern in der wechselnden Leitfähigkeit gleicher Suspensionen aus gleichartigen normgerechten Zementen.

Abstract

Some constituents of cement go into solution shortly after it is mixed with the mixing water. The high pH value of the solution ($\text{pH} \approx 12.5-13.5$) shows that the dissolved constituents are present in the form of electrically charged particles (ions). These are mainly dissociated hydroxides of calcium and of the alkali metals sodium and potassium, and sulphate ions. The solution is electrically conductive. In unsaturated solutions the conductivity depends on the

quantity of dissolved solids. This is used as the basis for attempting to determine the cement content in an aqueous solution as a function of its electrical conductivity in the context of a rapid test (≤ 30 min).

The investigations related first to process engineering problems such as producing a suitable suspension from the unset sample of a hydraulically bound sub-base course or a concrete, and drawing up calibration curves for mixes with totally identical starting materials (replication tests). This was followed by investigations on freshly mixed building material mixes, in which the otherwise completely identical cement (type, strength class, supplier) had been produced on different days. This showed that the actual problem area in the test does not lie in process engineering problems but in the varying conductivity of identical suspensions made from cements which are of the same type and conform to the standards.

Abbrégé

Peu de temps après le mélange avec l'eau de gâchage déjà, des éléments de ciment passent en solution. La valeur pH élevée de la solution (pH $\sim 12,5-15$) indique qu'il existe des éléments qui sont présents sous la forme de particules électriquement chargés (ions). Il s'agit principalement d'hydroxydes de calcium, des métaux alcalins que sont le potassium et le sodium et d'ions de sulfate. La solution est électriquement conductive. Dans les solutions insaturées, la conductivité électrique dépend de la quantité de solides dissouts. C'est sur ce qui précède que se base l'essai visant à déterminer la teneur en ciment dans une suspension aqueuse en fonction de sa conductivité électrique dans un essai rapide (≤ 30 min).

Les essais ont tout d'abord concerné des questions de méthodologie, comme par exemple la réalisation d'une suspension adéquate à partir de l'échantillon des matériaux pierreux liés au ciment (HGT) ou d'un béton, ainsi que l'établissement de courbes d'étalonnage pour des mélanges à substances de départ entièrement permanentes (essais répétitifs). Ces essais ont été suivis d'essais sur des mélanges de matériaux de construction frais dans lesquels intervenaient le même ciment (type, classe de résistance, usine de livraison) de différents jours de production. Il a résulté de ces essais que la problématique proprement dite de l'essai n'était pas du domaine de la méthodologie, mais dans la conductivité électrique de suspensions identiques provenant de ciments semblables et conformes aux normes.

1 Einleitung

Die baupraktischen Eigenschaften von hydraulisch gebundenen Tragschichten (HGT) und Beton werden im allgemeinen durch Prüfungen nach ausreichender Erhärtung, in der Regel 7 bzw. 28 Tage nach der Herstellung, ermittelt. Fehler in der Zusammensetzung können auf diese Weise erst dann festgestellt werden, wenn die Baustoffgemische bereits eingebaut und erhärtet sind. Im Rahmen einer umfassenden Qualitätssicherung wird in der Betontechnolo-

gie seit langem nach Verfahren gesucht, die es erlauben, den Zementgehalt von HGT und Beton vor oder zumindest während des Einbaus festzustellen und die Übereinstimmung mit der aufgrund der Eignungsprüfung festgelegten Zusammensetzung zu überprüfen. Da hierfür bislang nur sehr aufwendige, umfangreiche Vorinformationen erfordernde Verfahren bekannt sind [1], wurde überprüft, ob und mit welcher Genauigkeit der Zementgehalt einer frischen HGT durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt werden kann. Aufgrund der in der Literatur [2 bis 11] beschriebenen Versuchsergebnisse erschien es möglich, die Messung der Leitfähigkeit einer Zementsuspension als Prüfgröße für den Zementgehalt heranzuziehen. Eine Leitfähigkeitsmessung kann im Prinzip einfach, schnell und ohne großes chemisches Labor direkt auf der Baustelle selbst durchgeführt werden.

Für die Bewertung der Eignung des Prüfverfahrens werden folgende Kriterien betrachtet:

- Die Prüfung muß an einer repräsentativen Probe durchführbar sein, hier z.B. mindestens 5 kg HGT oder Beton.
- Der Zeitaufwand sollte gering sein (max. 30 min), so daß eine Analyse auf der Baustelle u.U. noch vor dem Einbau des Gemisches durchführbar ist.
- Der maximale Gesamtfehler sollte $\pm 5\%$ des tatsächlichen Zementgehaltes aufeinander folgender Mischungen nicht überschreiten.
- Die Versuchsdurchführung sollte möglichst einfach sein, so daß die Prüfung und ihre Auswertung durch angelegertes Personal ausgeführt werden können.
- Die zu verwendenden Geräte sollten einfach zu bedienen und den Anforderungen der Baustelle entsprechend robust sein.
- Es sollte möglich sein, für jeden Zement verlässliche Eichkurven aufzustellen.
- Das Verfahren sollte mit möglichst wenig Vorinformation z.B. über Art und Zusammensetzung des verwendeten Zements oder Zuschlags auskommen.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise vom BMV über die Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen gefördert.

2 Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeitsmessung

Alle in Wasser gelösten dissoziierbaren Stoffe (Elektrolyte) verleihen der Lösung eine elektrische Leitfähigkeit. Praktisch keine Leitfähigkeit ist bei nichtionenbildenden Substanzen, wie z.B. Zucker oder Alkohol, vorhanden. Die elektrische Leitfähigkeit in Flüssigkeiten kann gemessen werden (Bild 1), indem man über zwei eingetauchte Elektroden (Meßzelle) eine Spannung (U) anlegt und den dadurch bewirkten elektrischen Strom (I) mißt. Die elektrische Leitfähigkeit κ in (S/cm) ergibt sich aus $\kappa = I/U \cdot V$, wobei V das Verhältnis von Länge zu Querschnitt der Meßzelle ist. Tafel 1 gibt einen Überblick über die Größenordnung der Leitfähigkeit einiger Lösungen und Feststoffe.

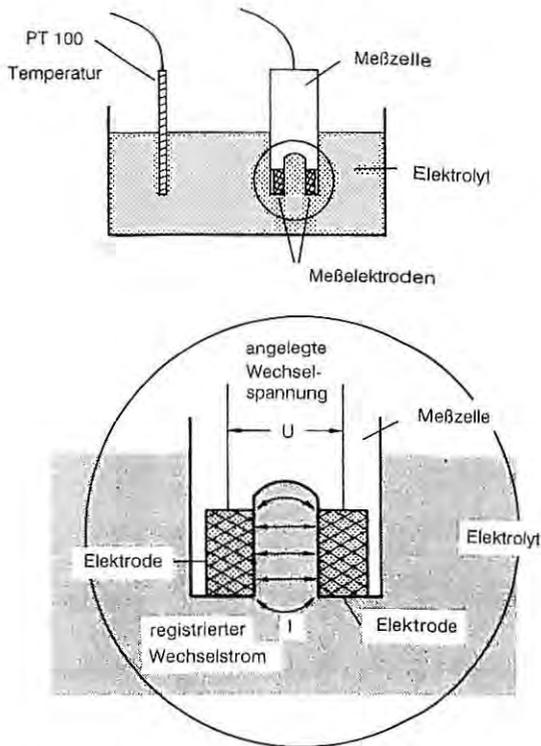


Bild 1 Prinzip der Leitfähigkeitsmessung in Lösungen

Tafel 1 Leitfähigkeit einiger Stoffe bei 20°C

Stoff	Leitfähigkeit in S/cm
reines Wasser	$\approx 4 \cdot 10^{-8}$
Leitungswasser (Düsseldorf)	$7 - 9 \cdot 10^{-4}$
NaOH (25 Gew.-%) (Lösung)	$29 \cdot 10^{-2}$
CaCl ₂ (25 Gew.-%) (Lösung)	$18 \cdot 10^{-2}$
Zement (25 Gew.-%)/Wasser-Gemisch	$5 - 15 \cdot 10^{-3}$
Eisen (Festkörper)	$1 \cdot 10^6$
Silber (Festkörper)	$6,25 \cdot 10^6$

Wird eine Gleichspannung angelegt, so fließt ein gerichteter elektrischer Strom. Dabei werden die Ionen an den Elektroden entladen und die Stoffe in molekularer oder atomarer Form abgeschieden. Dies würde zu einer Veränderung der Elektrolytkonzentration während der Messung führen. Deshalb ist die Messung der Leitfähigkeit in Elektrolytlösungen nur mit Wechselspannung sinnvoll. Aufgrund von Orientierungsversuchen war zu erwarten, daß die Größe des

fließenden Stromes bzw. die Leitfähigkeit von frischen HGT und Betongemischen nicht nur vom Zementgehalt abhängt, sondern z.B. auch von der Zementart, der Zeitdauer nach dem Anmischen mit Wasser, der Mischintensität, der Prüftemperatur und von dem im Elektrolyten vorhandenen Anteil nichtleitender Teilchen (hier Zuschläge). Bei der Temperaturabhängigkeit ist anzumerken, daß die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen im Gegensatz zur Leitfähigkeit von Festkörpern mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Außerdem ergaben die Orientierungsversuche, daß eine Veränderung des Zementgehalts sich in der Leitfähigkeit der Suspension erwartungsgemäß nur dann widerspiegelt, wenn die Ionenkonzentration der untersuchten Lösung weit genug unterhalb der Sättigung liegt. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, den frischen Baustoffgemischen definierte Mengen Wasser zur Verdünnung der Ionenkonzentration zuzugeben. Es zeigte sich, daß ein Verdünnungsgrad Masse Zement/Masse Gesamtwasser $Z/GW = 0,10$ zu ungesättigten Lösungen führte, an denen im Zeitraum von 10 bis 30 min nach Mischungsende wenig veränderliche reproduzierbare Leitfähigkeiten gemessen werden konnten [12].

3 Prüfverfahren

Es gibt zwei Verfahren, den Zementgehalt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit zu ermitteln. Das *erste Verfahren* beruht auf der Aufstellung einer allgemein gültigen Eichkurve für einen bestimmten Zement über eine weite Spanne der Zementgehalte von HGT bis Beton. Diese Eichkurve wird einmal vor der eigentlichen Überprüfung des Zementgehalts aufgestellt. Anhand dieser Eichkurve kann dann auf der Baustelle gemessene Leitfähigkeit der Zementgehalt ermittelt werden. Da sich die Porenlösung einer frischen HGT bei Zementgehalten über 2%*) bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit bereits als gesättigte Lösung darstellen kann, müssen die Elektrolyte der HGT und erst recht der Betonmischungen bei höheren Zementgehalten mit Wasser verdünnt werden. Bei konstantem Verdünnungsgrad Z/GW (z.B. $Z/GW = 0,10$), wobei $Z =$ Zementgehalt, $GW =$ Gesamtwasser = Anmachwasser $AW +$ Lösungswasser LW , ergibt sich theoretisch bei Variation des Zementgehaltes eine konstante Leitfähigkeit (Gerade in Bild 2).

Ein konstanter Verdünnungsgrad in Bild 2 bedeutet, daß je nach Zementgehalt und vorhandenem Anmachwasser mehr oder weniger zusätzliches Lösungswasser zugegeben wird. Auf diesem Prinzip basiert nach dieser Methode auch die Überprüfung des Zementgehaltes einer frischen HGT. Man nimmt z.B., wie in Bild 2 dargestellt, für die frische, zu überprüfende HGT einen Zementgehalt von 4% an und gibt soviel Lösungswasser LW hinzu, daß — unter Einschluß des z.B. durch Darren bestimmten Anmachwassergehaltes AW — das Verhältnis $Z/GW = 0,10$ beträgt. Liegt die Leitfähigkeit dieser Suspension unterhalb der Eichgeraden für den verwendeten Zement (Punkt 1 in Bild 2), so bedeutet dies, daß der vorliegende Verdünnungsgrad zu groß ist, der Zementgehalt demnach überschätzt

*) Es ist bei HGT üblich, den Zementgehalt in Gewichts-% des trockenen Zuschlags anzugeben. Dies gilt hier nachfolgend für alle Zementgehalte.

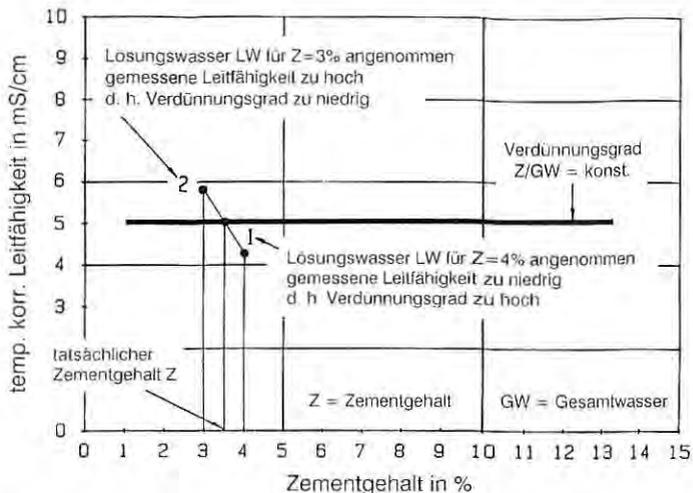


Bild 2 Schematische Darstellung einer allgemeingültigen Eichkurve zur Ermittlung des Zementgehaltes eines frischen Baustoffgemisches (HGT oder Beton) bei konstantem Verdünnungsgrad Z/GW

wurde. Deshalb muß man bei einer zweiten Messung der Leitfähigkeit an der zu überprüfenden HGT einen kleineren Zementgehalt (z.B. $Z = 3\%$) annehmen, das entsprechende Lösungswasser für $Z/GW = 0,10$ zugeben und die Leitfähigkeit erneut messen. Liegt die Leitfähigkeit dann über der Eichgeraden (z.B. Punkt 2 in Bild 2), so ist nun der Verdünnungsgrad zu klein, d.h. der tatsächliche Zementgehalt wurde unterschätzt. Der gesuchte Zementgehalt liegt also zwischen 3% und 4%. Verbindet man Punkt 1 und 2 mit einer Geraden, kann aus dem Schnittpunkt der Geraden durch die Punkte 1 und 2 mit der Eichgeraden näherungsweise der gesuchte Zementgehalt ermittelt werden. Man braucht für diese Methode in der Regel zwei Leitfähigkeitsmessungen, um den gesuchten Zementgehalt zu ermitteln.

Beim *zweiten Verfahren* wird zur Erstellung von Eichkurven der Verdünnungsgrad nicht konstant gehalten, sondern über Variation des Zementgehalts verändert (Bild 3). Die Eichkurven gelten hier jeweils nur für einen Teilbereich des Zementgehaltes. Man muß also im voraus wissen, in welchem Bereich man den Zementgehalt überprüfen will (z.B. $Z = 3\%$ in Bild 3). Eine Eichkurve ergibt sich bei diesem Verfahren aus drei Messungen: Eichversuch E1 wird mit dem Zementsollgehalt (hier $Z = 3\%$) und der Gesamtwassermenge GW für den Verdünnungsgrad $Z/GW = 0,10$ bei entsprechender Lösungswassermenge durchgeführt. Bei Eichversuch E2 beträgt der Zementgehalt z.B. $Z_{\text{Soll}} + 30\%$, bei E3 liegt der Zementgehalt bei $Z_{\text{Soll}} - 30\%$.

Der Gesamtwassergehalt $GW = \text{Anmachwasser } AW + \text{Lösungswasser } LW$ bleibt also hier konstant, während die Verhältnisse Z/GW bei E2 größer 0,10 und bei E3 kleiner als 0,10 sind. Die Eichpunkte E1, E2 und E3 werden im Idealfall mit einer Geraden verbunden. Für

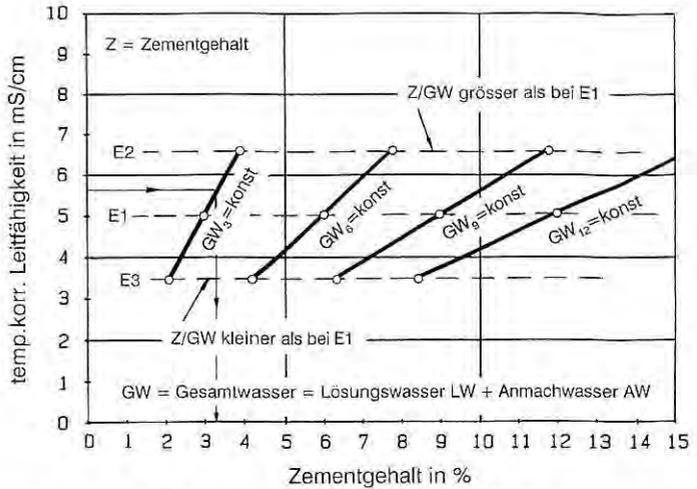


Bild 3 Schematische Darstellung der einzelnen Eichkurven für $Z_{\text{Soll}} = 3\%$, 6% , 9% und 12% . Ermittlung des Zementgehaltes eines frischen Baustoffgemisches (HGT oder Beton) bei begrenzter Variation des Zementgehaltes und jeweils konstantem Gesamtwassergehalt

die Überprüfung des Zementgehaltes wird in diesem Fall der frischen HGT nach Bestimmung des Anmachwassergehalts (z.B. durch Darren) soviel Lösungswasser zugegeben, daß der gleiche Gesamtwassergehalt wie bei den Eichversuchen E1, E2 und E3 erreicht wird. Anschließend wird nur eine Leitfähigkeit gemessen und anhand der Eichkurve der tatsächliche Zementgehalt abgelesen. In Bild 3 sind Eichkurven für $Z_{\text{Soll}} = 3\%$, 6% , 9% und 12% idealisiert dargestellt. Neben der linearen Verbindung von E1, E2 und E3 je Sollzementgehalt besteht die Idealisierung auch darin, daß jeweils alle E1, E2 und E3 auf einer Horizontalen liegen, da ihre Suspensionen den jeweils gleichen Verdünnungsgrad aufweisen.

Bei beiden Meßverfahren ist es erforderlich, weitere Eichversuche mit von 20°C abweichenden Temperaturen durchzuführen, um bei der Untersuchung von Prüfmischungen den Temperatureinfluß kompensieren zu können.

4 Durchgeführte Prüfungen

4.1 Herstellung des Elektrolyten und Leitfähigkeitsmessung

Zunächst muß der Wassergehalt des zu prüfenden Baustoffgemisches ermittelt werden, z.B. durch Darren einer gesonderten Probe von ca. 5 bis 10 kg. Bei den hier durchgeführten Versuchen war der Anmachwassergehalt bekannt, weil die Mischungen mit trockenen Ausgangsstoffen zusammengesetzt wurden. Die Prüfmischung umfaßte rd. 10 kg, wobei je nach Mischung Zement und Wasser — anteilmäßig bezogen auf die trockenen Zuschläge — zugegeben wurden. Die Mischzeit betrug 90 sec in einem Zwangsmischer. Die Probe von $5\,000\text{ g} \pm 500\text{ g}$ wurde mit einer Schaufel aus der rund doppelt so großen Mischung in zehn kleinen Portionen dem Mischer sofort nach dem Mischen entnommen und direkt in den Meßzylinder

aus Plexiglas gefüllt und gewogen. Der Meßzylinder hatte einen Innendurchmesser von 110 mm und eine Höhe von 1 000 mm. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Anmachwassermenge wurde die zum jeweilig zu überprüfenden Zementgehalt Z gehörende zusätzliche Lösungswassermenge LW der Probe zugegeben. Die Probe enthielt damit die planmäßig vorgesehene Gesamtwassermenge $GW = 10 \cdot Z$. Der Meßzylinder wurde mit einem Deckel wasserdicht verschlossen und die Suspension 90 sec durch kräftiges Schütteln des waagrecht gehaltenen Zylinders gemischt. Sofort danach wurde der Meßzylinder aufrecht hingestellt, der Deckel entfernt und die Meßzelle des Leitfähigkeitsmeßinstrumentes gemäß Bild 4 drei Zentimeter tief in die über den groben Feststoffen stehende Lösung eingetaucht. Der Leitfähigkeitsmeßwert und die Suspensionstemperatur wurden 2, 4, 6, 8 und 10 Minuten nach dem Eintauchen der Meßzelle am Leitfähigkeitsmeßgerät abgelesen und die entsprechenden Mittelwerte gebildet.

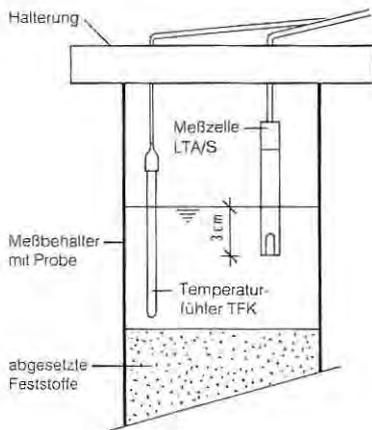


Bild 4 Schematische Darstellung des Prüfcylinders

Eine ausführliche Beschreibung des Prüfverfahrens und der Untersuchungen, die zur Wahl des Verhältnisses Zement zu Gesamtwasser $Z/GW = 0,10$ und zum zeitlichen Ablauf der Prüfung führten, ist in [12] enthalten.

4.2 Prüfverfahren 1

Rein theoretisch ist das erste Prüfverfahren aus Abschnitt 3 universeller einsetzbar als das zweite Prüfverfahren, weil es für eine weite Spanne von Zementgehalten anwendbar ist. Bei einer einmal aufgenommenen Eichkurve wären für die Ermittlung des tatsächlichen Zementgehaltes auf der Baustelle neben der Ermittlung des Anmachwassergehaltes, z.B. durch Darren, lediglich zwei Messungen der Leitfähigkeit notwendig. Messungen der Leitfähigkeit sowohl an HGT-Gemischen als auch an Betonen mit dem untersuchten PZ 35 F, Werk A, ergaben allerdings keine konstante Leitfähigkeit bei gleichem Verdünnungsgrad. Vielmehr stieg die Leitfähigkeit mit steigendem Zementgehalt an (siehe Bild 5). Dies stellt die Anwendbarkeit des in Bild 2 dargestellten Verfahrens noch nicht in Frage. Viel ungünstiger war die Erkenntnis, daß die mit gleichem Zement

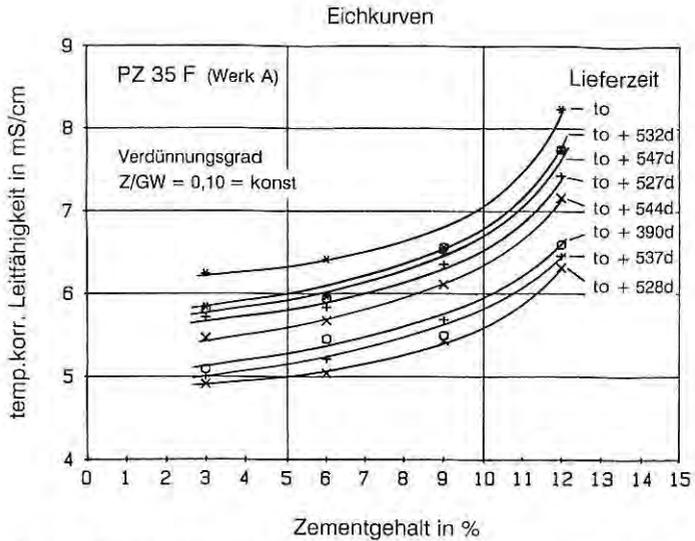


Bild 5 Einfluß unterschiedlicher Lieferungen des gleichen Zements auf die Leitfähigkeit

verschiedener Lieferungen ermittelten Eichkurven (siehe Bild 5) stark voneinander abwichen. So schwankten die Leitfähigkeiten, abhängig von der jeweiligen Liefercharge, um bis zu 1 mS/cm (siehe Tafel 2 und Bild 5), obwohl die Normanforderungen an den Zement gemäß DIN 1164 (siehe Tafel 3) stets und sogar mit geringer Streubreite erfüllt waren.

Orientierende Messungen an jeweils aus einem Werk stammenden HOZ 35 L bzw. FAZ 35 F ergaben ein ähnliches Verhalten. Es erschien deshalb sinnvoll, sich auf die Überprüfung eines bestimmten Soll-Zementgehaltes gemäß Prüfverfahren 2 zu beschränken, da der Aufwand für die Eichkurven hier noch am geringsten ist.

4.3 Prüfverfahren 2

Bevor die eigentliche Überprüfung des Zementgehaltes durchgeführt werden kann, sind bei Prüfverfahren 2 fünf Eichversuche zur Aufstellung einer Eichkurve, die den Bereich des zu erwartenden Zementgehaltes abdeckt, notwendig (siehe Bild 6). In den Eichversuchen E1 bis E3 (Bild 6) wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Zementgehalt bei gleicher Temperatur ermittelt, wobei E1 mit dem zu erwartenden Zementsollgehalt und dem Verdünnungsgrad $Z/GW = 0,10$ durchgeführt wird, E2 mit einem um 30% höheren und E3 mit einem um 30% niedrigeren Zementgehalt. Die zusätzliche Lösungswassermenge LW (wie auch der Gesamtwassergehalt GW und der Anmachwassergehalt AW) blieb bei allen fünf Eichversuchen konstant. Die Eichversuche E1, E4 und E5 dienten dazu, den Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit zu ermitteln, wobei E1, E4 und E5 mit dem zu erwartenden Zementsollgehalt durchgeführt wurden. E1 wurde bei der Referenztemperatur (hier Raumtempera-

Tafel 2 Zementgehalte und Leitfähigkeiten des verwendeten PZ 35 F, Werk A, bei unterschiedlichen Lieferungen

Zementgehalt (%)	Temperatur-korrigierte Leitfähigkeit (mS/cm)	Lieferzeit t
3	6,24	$t = t_0$
6	6,41	
9	6,49	
12	8,23	
3	5,08	$t = t_0 + 390 \text{ d}$
6	5,44	
9	5,48	
12	6,58	
3	5,71	$t = t_0 + 527 \text{ d}$
6	5,83	
9	6,35	
12	7,42	
3	4,90	$t = t_0 + 528 \text{ d}$
6	5,03	
9	5,42	
12	6,30	
3	5,84	$t = t_0 + 532 \text{ d}$
6	5,97	
9	6,55	
12	7,73	
3	5,00	$t = t_0 + 537 \text{ d}$
6	5,21	
9	5,68	
12	6,45	
3	5,45	$t = t_0 + 544 \text{ d}$
6	5,66	
9	6,10	
12	7,15	
3	5,80	$t = t_0 + 547 \text{ d}$
6	5,93	
9	6,55	
12	7,73	

tur) durchgeführt; die Suspensionstemperatur von E4 lag ca. 4 °C unterhalb, die Suspensionstemperatur von E5 ca. 4 °C über der Referenztemperatur des Eichversuches E1. Aus diesen Eichversuchen konnte danach der Zusammenhang der temperaturkorrigierten Leitfähigkeit einer Zementsuspension (hier HGT) mit dem in der Suspension enthaltenen Zementgehalt ermittelt werden (Prinzip siehe Bild 3), allerdings jeweils nur im engen Bereich von $\pm 30\%$ um den erwarteten Zementsollgehalt.

Mit der Eichkurve und dem Temperaturkoeffizienten kann der Zementgehalt des zu überprüfenden Gemisches ermittelt werden

Tafel 3 Eigenschaften und Zusammensetzung des untersuchten PZ 35 F, Werk A, bei unterschiedlichen Lieferungen (Mahlungen), Prüfung nach DIN 1164

Zement PZ 35 F Werk A	Lieferzeit t							
	t = t ₀	t = t ₀ + 390 d	t = t ₀ + 527 d	t = t ₀ + 528 d	t = t ₀ + 532 d	t = t ₀ + 537 d	t = t ₀ + 544 d	t = t ₀ + 547 d
Erstarr.-Beginn	2 h 20 min	2 h 30 min	2 h 10 min	2 h 20 min	2 h 30 min	2 h 10 min	2 h 00 min	2 h 30 min
Erstarr.-Ende	3 h 10 min	3 h 10 min	3 h 00 min	3 h 10 min	3 h 20 min	3 h 00 min	2 h 50 min	3 h 20 min
Spez. Ober- fläche (cm ² g)	3250	3100	3060	3280	3320	3420	3600	3050
Druckfest (N/mm ²)								
2 d	25	26	26	25	28	27	33	26
7 d	39	40	38	41	40	41	46	39
28 d	46	48	45	48	48	48	52	45
Chem. Analyse (Gew.-%)								
SiO ₂	20,30	20,41	20,64	20,64	20,59	20,60	20,46	20,53
Al ₂ O ₃	5,78	6,02	6,00	5,95	6,01	6,05	6,00	6,09
Fe ₂ O ₃	2,82	2,61	2,55	2,52	2,55	2,53	2,55	2,54
CaO	65,41	63,01	63,56	63,04	63,70	63,58	63,58	63,69
K ₂ O	1,04	1,00	0,99	1,04	1,00	1,00	1,05	1,00
Na ₂ O	0,13	0,16	0,14	0,12	0,15	0,16	0,15	0,14
SO ₃	2,94	2,66	2,05	2,07	1,99	2,05	2,40	2,23
Klinkerphasen nach Bogue								
C ₂ S	52,2	48,4	51,0	49,5	52,1	51,2	51,3	51,1
C ₃ S	20,4	23,5	22,2	23,6	21,2	21,9	21,3	21,6
C ₃ A	11,4	12,7	12,7	12,6	12,7	12,8	12,7	12,9
C ₄ AF	8,2	8,3	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
Dichte (g/cm ³)	3,08	3,10	3,12	3,11	3,12	3,13	3,12	3,13

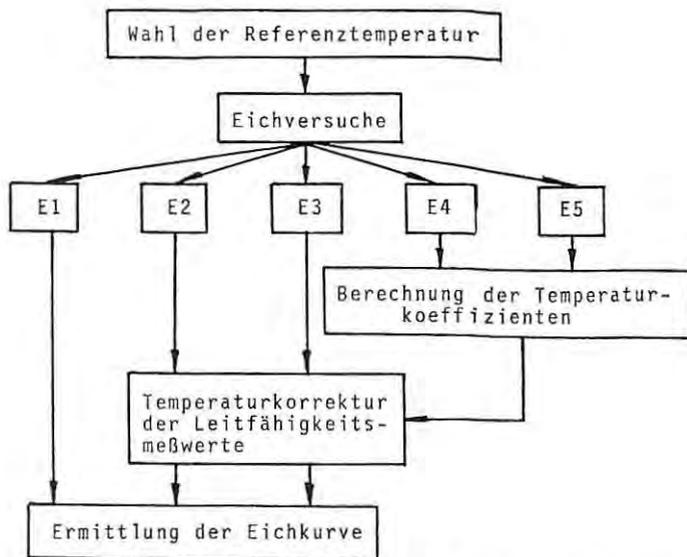


Bild 6 Schematische Darstellung der Aufstellung einer Eichkurve

(Bild 7), indem der zu überprüfenden Suspension das für den Zementsollgehalt notwendige zusätzliche Lösungswasser für $Z/GW = 0,10$ zugegeben und die Leitfähigkeit der zu prüfenden Suspension gemessen wird. Nach einer eventuell erforderlichen Temperaturkorrektur des Meßwerts wird der Zementgehalt an der Eichkurve abgelesen.

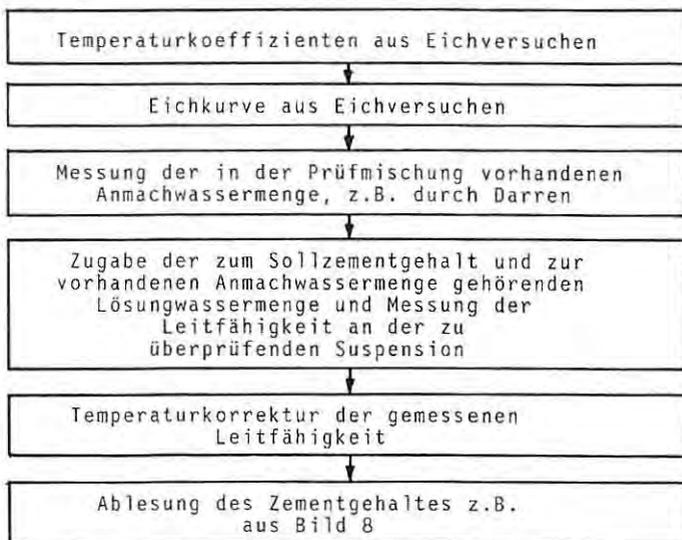


Bild 7 Schematische Darstellung der Durchführung einer Überprüfungs-messung

4.4 Untersuchungen mit Prüfverfahren 2

Mit drei verschiedenen, jeweils aus einer Lieferung stammenden Zementen (PZ 35 F, Werk A; HOZ 35 L NW-HS-NA, Werk B; und FAZ 35 F, Werk C; Tafel 4) sowie mit Kiessand 0/32 mm aus dem Raum Düsseldorf wurden Mischungen mit 3, 6, 9 und 12% Zementgehalt hergestellt und deren Leitfähigkeit entsprechend 4.1 und 4.3 ermittelt. Der Wassergehalt der Mischung wurde mit 9% (bezogen auf 100% trockene Zuschläge) konstant gehalten. Für jeden Zementgehalt wurden zunächst die fünf Eichversuche (Abschnitt 4.3) durchgeführt sowie die entsprechende Eichkurve aufgestellt. Die ermittelten Werte für E1 bis E3 enthält Tafel 5. Die entsprechenden Eichkurven für den untersuchten PZ 35 F sind in Bild 8a, für den HOZ 35 L in Bild 8b und für den FAZ 35 F in Bild 8c dargestellt.

Für jeden Zementgehalt und jede Zementart wurden nach den Eichversuchen drei gesondert hergestellte identische Prüfgemische (T1 bis T3) mit der gleichen Zusammensetzung wie bei den Eichversuchen E1 untersucht, um die Wiederholstreuung der meß-

Tafel 4 Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente beim Lieferzeitpunkt $t = t_0$

	PZ 35 F Werk A	HOZ 35 L NW-HS-NA Werk B	FAZ 35 F Werk C
Bindemittelprüfung nach DIN 1164			
Erstarr.-Beginn	2 h 20 min	3 h 30 min	3 h 00 min
Erstarr.-Ende	3 h 10 min	5 h 00 min	4 h 10 min
Spez. Oberfläche (cm ² g)	3250	3760	3300
Druckfest (N/mm ²)			
2 d	25	12	25
7 d	39	32	39
28 d	46	47	51
Chem. Analyse (Gew.-%)			
SiO ₂	20,30	30,17	29,37
Al ₂ O ₃	5,78	9,73	10,81
Fe ₂ O ₃	2,82	1,09	4,37
CaO	65,41	48,67	49,92
K ₂ O	1,04	0,85	1,70
Na ₂ O	0,13	0,35	0,17
SO ₃	2,94	2,42	2,73
Klinkerphasen nach Bogue			
C ₃ S	52,2		
C ₂ S	20,4	Hüttensandgehalt	Flugaschegehalt
C ₃ A	11,4	71 Gew.-%	20 Gew.-%
C ₄ AF	8,2		
Dichte (g/cm ³)	3,08	2,99	2,91

Tafel 5 Eichversuche für die Zemente PZ 35 F, HOZ 35 L und FAZ 35 F mit Zementgehalten von 3, 6, 9 und 12% bezogen auf die Zuschläge

Versuche						
Zementart	E 1		E 2		E 3	
	Zement- gehalt	temp.- korr. Leit- fähig- keit	Zement- gehalt	temp.- korr. Leit- fähig- keit	Zement- gehalt	temp.- korr. Leit- fähig- keit
	%	mS/cm	%	mS/cm	%	mS/cm
PZ 35 F Werk A	3,0	6,24	3,9	6,86	2,1	4,99
	6,0	6,41	7,8	7,45	4,2	4,96
	9,0	6,49	11,7	7,53	6,3	5,50
	12,0	8,23	15,6	9,42	8,4	6,08
HOZ 35 L NW-HS-NA Werk B	3,0	4,80	3,9	5,09	2,1	4,03
	6,0	5,13	7,8	5,89	4,2	4,21
	9,0	5,38	11,7	5,83	6,3	5,01
	12,0	5,73	15,6	6,37	8,4	4,95
FAZ 35 F Werk C	3,0	6,64	3,9	8,05	2,1	4,91
	6,0	7,56	7,8	7,68	4,2	7,01
	9,0	8,40	11,7	8,66	6,3	7,95
	12,0	10,10	15,6	10,50	8,4	9,58

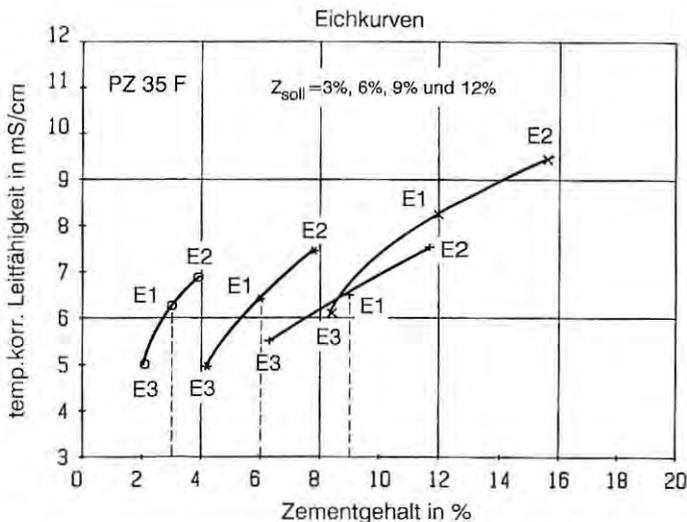


Bild 8a Temperaturkorrigierte Eichkurven für PZ 35 F, Werk A, bezogen auf den Zementgehalt von 3, 6, 9 und 12%

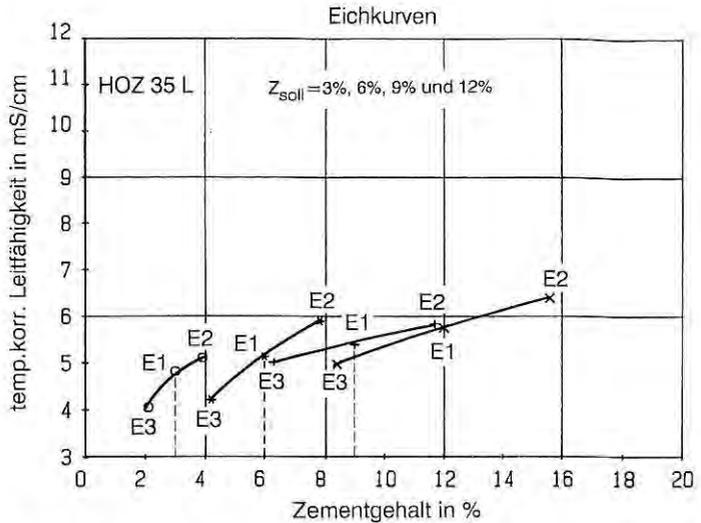


Bild 8b Temperaturkorrigierte Eichkurven für HOZ 35 L NW-HS-NA, Werk B, bezogen auf den Zementgehalt von 3, 6, 9 und 12%

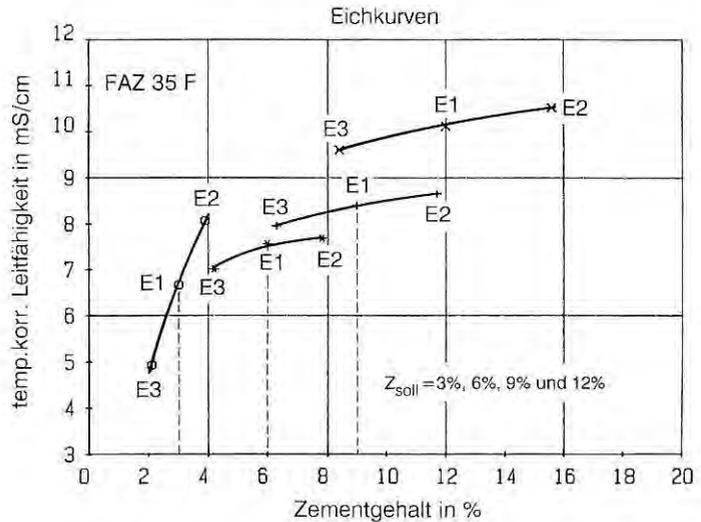


Bild 8c Temperaturkorrigierte Eichkurven für FAZ 35 F, Werk C, bezogen auf den Zementgehalt von 3, 6, 9 und 12%

baren Zementgehalte anhand der Eichkurven zu ermitteln. Die Lösungswassermenge wurde dabei entsprechend dem bekannten Zementgehalt zugegeben. Die Leitfähigkeit wurde ermittelt und eine Temperaturkorrektur der Leitfähigkeit, wenn nötig, durchgeführt. Anhand der vorher bestimmten Eichkurven wurde für die jeweils drei Wiederholungsprüfungen der sich ergebende Zementgehalt

93 Tafel 6 Überprüfungsmessungen der temperaturkorrigierten Leitfähigkeit bei Zementsollgehalten von 3, 6, 9 und 12% sowie Abweichungen der Ist-Zementgehalte von den Soll-Zementgehalten

		Versuche								
Zementart	Zementgehalt (Ist) %	T 1			T 2			T 3		
		Abweichung d. Zementgehaltes (gemessen) v. Zementgehalt (Ist) in %	Zementgehalt (gemessen) %	temp.-korr. Leitfähigkeit mS/cm	Abweichung d. Zementgehalts (gemessen) v. Zementgehalt (Ist) in %	Zementgehalt (gemessen) %	temp.-korr. Leitfähigkeit mS/cm	Abweichung d. Zementgehalts (gemessen) v. Zementgehalt (Ist) in %	Zementgehalt (gemessen) %	temp.-korr. Leitfähigkeit mS/cm
PZ 35 F Werk A	3	- 3,0	2,91	6,17	- 1,7	2,95	6,21	- 8,3	2,75	5,99
	6	- 8,7	5,48	6,02	- 3,7	5,78	6,25	+ 2,7	6,16	6,52
	9	+ 9,3	9,84	6,83	+ 7,4	9,67	6,76	+ 7,7	9,69	6,77
	12	- 11,8	10,58	7,53	- 2,7	11,68	8,10	- 2,3	11,72	8,12
HOZ 35 L NW-HS-NA Werk B	3	- 2,0	2,94	4,76	- 13,3	2,60	4,54	- 11,0	2,67	4,59
	6	+ 1,0	6,06	5,16	+ 2,7	6,16	5,21	+ 2,3	6,14	5,20
	9	+ 7,1	9,64	5,49	+ 8,7	9,78	5,57	+ 3,8	9,34	5,44
	12	+ 1,7	12,20	5,77	- 0,4	11,95	5,72	- 4,4	11,47	5,62
FAZ 35 F Werk C	3	- 1,3	2,96	6,58	- 0,7	2,98	6,61	+ 1,0	3,03	6,69
	6	- 0,5	5,97	7,56	- 9,0	5,46	7,01	+ 13,3	6,80	7,68
	9	- 4,1	8,63	8,35	+ 0,9	9,08	8,41	+ 5,6	9,50	8,46
	12	+ 6,3	12,76	10,20	+ 1,3	12,15	10,41	+ 14,0	13,68	10,31

ermittelt. Die entsprechenden Meßergebnisse für die Prüfgemische enthält Tafel 6.

4.5 Diskussion der Ergebnisse mit Prüfverfahren 2

Da für jeden geprüften Zementgehalt in den Eichkurven E1 bis E3 das zusätzliche Lösungswasser konstant gehalten, der Zementgehalt aber variiert wurde, ergibt sich bei allen drei verwendeten Zementarten für die Eichversuche E1 bis E3 eine deutliche Abhängigkeit der temperaturkorrigierten Leitfähigkeit vom Zementgehalt. Bei kleinen Zementsollgehalten zwischen 3 und 6% ist diese Abhängigkeit bei allen drei untersuchten Zementen sehr ausgeprägt (Bilder 8a bis 8c), bei höheren Zementgehalten zwischen 6 und 12% ist die Steigung der Eichkurven geringer, besonders beim FAZ 35 F, Werk C, und beim HOZ 35 L, Werk B. Daraus folgt, daß die Bestimmungsgenauigkeit des Prüfverfahrens bei hohen Zementgehalten etwas abnimmt.

In den meisten Fällen lag bei den Sollzementgehalten die Abweichung unterhalb der eingangs geforderten 5%-Grenze. Es traten aber auch Abweichungen bis zu rd. 15% vom Zementgehalt auf, wohlgernekt immer bei Messungen mit Zement aus der gleichen Liefercharge und eigens dafür aufgenommenen Eichkurven.

Die Leitfähigkeiten des hier verwendeten HOZ 35 L NW-HS-NA, Werk B, lagen immer unterhalb der gemessenen Leitfähigkeiten des verwendeten PZ 35 F, Werk A. Vergleicht man die Eichkurven für PZ und HOZ in Bild 8a und 8b mit den entsprechenden Eichkurven des verwendeten FAZ in Bild 8c, so erkennt man, daß der FAZ 35 F Leitfähigkeiten aufwies, die noch über denen des verwendeten PZ 35 F liegen. Eine mögliche Erklärung liegt darin, daß der Klinker im FAZ feiner gemahlen (reaktiver) ist als im PZ 35 F und daß die Flugasche selbst Ionen beisteuert, die die Leitfähigkeit erhöhen.

Untersucht man die Bestimmungsgenauigkeit des Zementgehalts unter Berücksichtigung der Produktionsstreuung und der oben erwähnten Prüfstreuung beim untersuchten PZ 35 F für $Z = 3\%$, so erhält man nach Tafel 5 und 6 bei gleicher Lieferung eine mittlere Leitfähigkeit $x_1 = 6,15$ mS/cm und eine Standardabweichung (in diesem Fall Wiederholstreuung) $s_1 = \pm 0,11$ mS/cm, was einem Variationskoeffizienten von $\pm 1,8\%$ entspricht. Bei der Berücksichtigung verschiedener Lieferzeiten, z.B. aus den Tafeln 2, 5 und 6, ergab sich bei $Z = 3\%$ PZ 35 F eine mittlere Leitfähigkeit $x_2 = 5,50$ mS/cm und eine Standardabweichung s_2 (in diesem Fall ungefähr Produktionsstreuung) von $s_2 = \pm 0,48$ mS/cm. Dies entspricht einem Variationskoeffizienten von rund 8,7%. Man erkennt, daß die Produktionsstreuung um ein Vielfaches größer als die Wiederholstreuung ist. Als Maß für die Bestimmungsgenauigkeit wurde die Standardabweichung gewählt. Einschränkend ist anzumerken, daß die Anzahl der Einzelmessungen ($n = 4$ bei gleicher Lieferung und $n = 8$ bei verschiedenen Lieferungen) für eine allgemeingültige Berechnung der Standardabweichung zu gering erscheint. Man erhält jedoch näherungsweise einen guten Überblick über die zu erwartende Streubreite. Bei einem Verlauf der Eichkurve gemäß Tafel 5 ergibt sich damit für mehrere Zementlieferungen eine Fehlerspanne für die Zementgehaltmessung beim PZ 35 F aus Werk A von $\Delta Z = \pm 0,61\%$ bezogen auf den tatsächlich vorhandenen Ist-Ze-

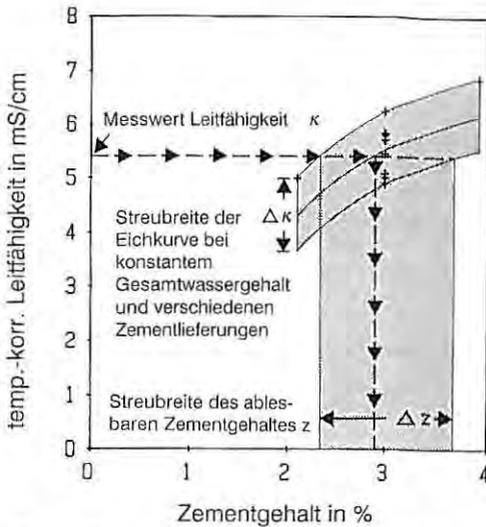


Bild 9 Streubreite der Leitfähigkeit und Streubreite des Zementgehaltes bei verschiedenen Zementlieferungen für einen Sollzementgehalt von 3%

mentgehalt von $Z = 3\%$, d.h. eine Fehlbestimmung von rd. $\pm 20\%$ (siehe Bild 9). Da nicht bekannt ist, wann bei fortlaufender Lieferung eine neue „Zementcharge“ beginnt, muß die ermittelte Streubreite von $\pm 20\%$ um den Ist-Wert als Bestimmungsgenauigkeit betrachtet werden. Darin ist z.B. die Variation der Mischintensität, die Variation des Entnahmezeitpunkts nach Mischende oder ein eventuell wechselnder Ioneneintrag durch wechselnden Zuschlag noch nicht enthalten. Einfachste Kontrollmaßnahmen z.B. an der Mischanlage dürften zu einer höheren Bestimmungsgenauigkeit führen. Damit erscheint das Prüfverfahren der Messung der Leitfähigkeit von Suspensionen für eine kontinuierliche Kontrollprüfung des Zementgehalts selbst bei HGT kaum geeignet.

Es wurde angeregt, jeweils an parallel zur HGT entnommenen Zementproben zu untersuchen, ob die vorliegende Eichkurve noch zutrifft. Dies würde jedoch den Prüfaufwand erhöhen und den Verlust der Unabhängigkeit zwischen Herstellung und Kontrollprüfung bedeuten.

5 Zusammenfassung

Die Veränderung des Zementgehalts in HGT und Beton drückt sich in einer unterschiedlichen Leitfähigkeit der Suspension aus, wenn dem frischen Baustoffgemisch soviel Wasser zugegeben wird, daß eine ungesättigte Lösung entsteht.

Daraus ergaben sich zwei Untersuchungsbereiche: Der erste betraf die Vervollkommnung des Prüfverfahrens an Baustoffgemischen mit Zement einer homogenisierten Liefercharge bis zur Aufstellung von Eichkurven. Der zweite Untersuchungsbereich betraf die Frage, ob die einmal aufgestellte Eichkurve auch für weitere Zementliefe-

rungen derselben Art und Festigkeitsklasse aus demselben Herstellwerk gilt.

Bezüglich des Prüfverfahrens ergab sich folgendes:

— Als geeignet hat sich ein Verdünnungsgrad von Zementgehalt Z zu Gesamtwasser GW von $Z/GW = 0,10$ erwiesen.

— Die Prüfung ist an einer repräsentativen Betonprobe von 5 kg durchführbar.

— Die in einem großen Standzylinder aus Plexiglas aufgeschüttelte Suspension gestattet im Zeitraum von rd. 10 bis 30 min nach Mischungsende die Ermittlung einer weitgehend konstant bleibenden Leitfähigkeit. Das Gerät ist einfach und robust.

— Die Prüfung ist einfach und durch angelerntes Personal ausführbar.

— Bei gleichem Verdünnungsgrad hatten die Suspensionen aus Hochofenzement HOZ 35 L NW-HS-NA die geringsten und die aus FAZ 35 F die höchsten Leitfähigkeiten. Dazwischen lagen die Leitfähigkeiten der Suspensionen mit PZ 35 F.

— Es erscheint möglich, mit dem Verfahren eine Wiederholstreuung für den Zementgehalt von $\pm 5\%$ zu erzielen, wenn für den gleichen Zement Eichkurven für einen begrenzten Bereich von $Z = Z_{\text{soil}} \pm 30\%$ aufgestellt werden. Einschließlich Temperaturkompensation sind fünf Eichmessungen (Mischungen) erforderlich. Daran arbeiten zwei Laboranten mindestens einen halben Tag.

Bezüglich der Verwendbarkeit einmal aufgestellter Eichkurven für HGT, die mit dem gleichen Zement *nachfolgender Lieferungen* hergestellt worden waren, zeigte sich folgendes:

— Die Leitfähigkeitsänderungen beim untersuchten PZ 35 F (Werk A) über insgesamt acht Lieferungen waren so groß, daß ohne Neubestimmung der Eichkurve die Abweichungen fast $\pm 20\%$ bezogen auf den *bekannt*en Zementgehalt von 3% im HGT-Gemisch betrogen. Demgegenüber fallen die Wiederholstreuerungen an Suspensionen einer homogenisierten Zementlieferung kaum ins Gewicht.

Während also die Handhabung und die erzielbare Wiederholstreuung des Prüfverfahrens an gleichen, homogenisierten Ausgangsstoffen den eingangs gestellten Anforderungen weitgehend entsprachen, erwies sich die Leitfähigkeit der gleichen Suspension einer HGT mit Zement aus verschiedenen Lieferungen als nicht ausreichend konstant. Damit scheint in der Praxis die Grundlage für eine kontinuierliche Ermittlung des Zementgehalts durch Messung der Leitfähigkeit einer definierten Suspension nicht gegeben.

5 Summary

The change in cement content in hydraulically bound sub-base courses and concrete is shown by a different conductivity of the suspension, provided that only so much water is added to the unset mix of building materials to produce an unsaturated solution.

This gave rise to two areas of investigation. The first concerned refining the test method on building material mixes with cement from a homogenized delivery batch, up to the stage of preparing calibration curves. The second area of investigation concerned the

question as to whether the calibration curves which had already been drawn up were also valid for other cement deliveries of the same type and strength class produced at the same works.

The following points were found with respect to the test method:

- A dilution level of cement content C to total water TW of $C/TW = 0.10$ proved suitable.
- The testing can be carried out on a 5 kg representative concrete sample.
- When the suspension has been shaken up in a large Plexiglas cylinder it allows the conductivity, which remains substantially constant, to be determined during the period from about 10 to 30 minutes after the end of mixing. The equipment is simple and robust.
- The test is simple and can be carried out by semi-skilled personnel.
- For the same level of dilution the suspensions made from HOZ 35 L NW-HS-NA (blastfurnace cement) had the lowest conductivity, and those made from FAZ 35 F (pfa cement) had the highest. The conductivities of suspensions made with PZ 35 F (Portland cement) lay between them.
- It seems that the method can achieve a repeatability of $\pm 5\%$ for the cement content if calibration curves are drawn up for the same cement for a limited range of $C = C_{\text{target}} \pm 30\%$. Five calibration measurements (mixes) are necessary, including temperature compensation. This takes two laboratory assistants at least half a day.

The following points arose with respect to the applicability of calibration curves which had already been drawn up to hydraulically bound sub-base courses which had been produced with the same cement from *subsequent deliveries*:

- The changes in conductivity with the PZ 35 F being investigated (works A) were so large over a total of eight deliveries that, without redetermination of the calibration curves, the deviations amounted to almost $\pm 20\%$ relative to the *known* cement content of 3% in the hydraulically bound sub-base course mix. The repeatabilities obtained on suspensions from one homogenized cement delivery are of virtually no consequence in comparison.

Although the ease of use and the repeatability which can be achieved with the test method on identical, homogenized, starting materials therefore largely meet the demands set out at the beginning, the conductivities of the same suspensions of hydraulically bound sub-base courses made with cements from different deliveries proved to be insufficiently constant. It therefore appears that the fundamental requirements for continuous determination of cement content by measuring the conductivity of a defined suspension are not met in practice.

SCHRIFTTUM

- [1] Testing during concrete construction, RILEM International Workshop, 5.-7. März 1990, Mainz
- [2] Wirtz, B.O., und W. Müller: Versuche über den elektrischen Widerstand von unbewehrtem Beton. DAFStb H. 6, Berlin 1911
- [3] Monfore, G.E.: The Electrical Resistivity of Concrete, Journal of the PCA Research and Development Laboratories 10 (1968), H. 2, p. 35/48
- [4] Cathrin, P., und H. Federspiel: Der elektrische Widerstand des Betons. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der österreichischen Zementfabrikanten, Jan. 1975, und Elektrotechnik und Maschinenbau 89 (1972), H. 10, S. 399/407
- [5] Greulich, H.: Ermittlung des Wasserzementwertes einer Frischbetonprobe über die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Phase im Zementleim. Diplomarbeit an der TU München, Fachbereich Bauingenieurwesen, München Dez. 1975
- [6] McCarter, W.J., and P.N. Curran: The Electrical Response Characteristics of Setting Cement Paste. Magazine of Concrete Research 36 (1984), H. 126, S. 42/49
- [7] Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. Betoninformationen 23 (1983), H. 1, S. 3/8
- [8] Modifizierte Kelly-Vail-Methode zur Schnellbestimmung des w/z-Wertes von Frischbeton. Teilbericht III zum Abschlußbericht des Forschungsvorhabens „Schnellprüfung von Frischbeton“, DBV Nr. 10.1.58. TU München, 1977
- [9] Altmann, K., und H. Dombke: Feuchtigkeitsmeßverfahren und ihre Anwendbarkeit im Bauwesen. Bautechnik 67 (1990), H. 4, S. 119/126
- [10] Hughes, B.P., A.K.O. Soleit und R.W. Brierly: New technique for determining the electrical resistivity of concrete. Magazine of Concrete Research 37 (1985), No. 133, p. 243/248
- [11] Clemena, G.G.: Electrically Conductive Portland Cement Concrete. Virginia Highway and Transportation Research Council, p. 49/63
- [12] Gräf, H., und H. Grube: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung des Bindemittelgehaltes bei hydraulisch gebundenen Tragschichten. Forschungsarbeit FE 08.101.G98B, BMV, 1991