

FEUCHTIGKEITSMESSUNG MIT DER CARBID-METHODE - AKTUELLE ENTWICKLUNGEN UND POTENZIAL

Im Kontext der Darrmethode wird die Carbid-Methode eingeordnet und die Bedeutung der Probennahme und der Messprozedur aufgezeigt. Die erleichterte Anwendung mit dem Zerkleinerungsstab wird erläutert und auf das Potenzial der Carbid-Methode für die Prüfung der Restfeuchte auf der Baustelle hingewiesen.

  Dr. Frank Radtke, Dr. Radtke CPM Chemisch-Physikalische Messtechnik AG, Baar

GESCHICHTLICHES ZUR CARBID-METHODE

Die Carbid-Methode wurde erstmals zu Beginn des 20. Jahrhunderts in England als analytische Feuchtigkeits-Messmethode beschrieben. Die Methode fand schnell eine breite Anwendung (Schüttgüter, Getreide, Tabak, Motorenöl bis hin zur Bestimmung des Feuchtegehaltes in Sprengstoffen während den Weltkriegen), da sie relativ einfach anzuwenden und ortsunabhängig einsetzbar war. Sie ist heute noch immer gut etabliert und wird weltweit zur Bestimmung des Feuchtegehaltes in Schüttgütern sowie der Bestimmung der Restfeuchte in Estrichen und Beton auf der Baustelle eingesetzt.

DIE CARBID-METHODE IM VERGLEICH ZUR DARR-METHODE

Die Bestimmung der Restfeuchte auf der Baustelle dient der Beurteilung der Belegreife von Estrichen und anderen zementären Proben. Bei der Bestimmung der Restfeuchte interessiert den Anwender nicht den verdampfbaren Wassergehalt einer Probe, sondern lediglich deren freien Wasseranteil. Der Unterschied zwischen diesen beiden messtechnischen Fragestellungen wird nachstehend vertieft.

Der freie Wasseranteil einer Probe kann einfach mit Hilfe eines Trockenschrankes bestimmt werden. Die erforderliche Trocknungstemperatur dafür beträgt 40°C. In Abbildung 1 ist die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei unterschiedlichen Temperaturen von Proben eines Cal-

ciumsulfatestrichs bestimmt worden. Der aufsummierte Gewichtsverlust bis zur Trocknungstemperatur 105°C entspricht dem verdampfbaren Wasseranteil. Dieser enthält neben dem freien Wasseranteil auch kristallin gebundenes Wasser von Ettringit (in dieser Probe nicht enthalten) wie auch Calciumsulfat-Dihydrat sowie von hydratisierten CSH Phasen. Der freie Wasseranteil entspricht dem Gewichtsverlust, der bei Trocknung bis 40°C anfällt. Bei höherer Trocknungstemperatur steigt die thermische Belastung der Probe und ab 70°C zerfällt das Calciumsulfat-Dihydrat des Anhydritestrichs in einem ersten Schritt. Der zweite Zerfallsprozess findet oberhalb von 90°C bei 105°C statt.

In Arbeiten von McDonald et al. wird die Bestimmung des freien Wassergehaltes mit einer Trocknung bei 25%rF gleichgesetzt.¹

Die Bestimmung der Restfeuchte in Estrichen geschieht auf der Baustelle mit Hilfe des CM-Gerätes. Die Messung erfolgt nach einer vorgegebenen Prozedur und ist in ihrer aktuellen Form in verschiedenen nationalen Normen europaweit beschrieben: SIA 252, DIN 18560 resp. UNI 10329. Auf die in der SIA 253 abweichende Messprozedur wird hier nicht eingegangen. Diese Norm ist in Überarbeitung.

Die in den Normen aufgeführten Messprozeduren liefern auch für zementäre Systeme im Vergleich zur Trocknung bei 40°C identische Ergebnisse. Zementäre Sys-

teme sind sensibler betreffend der im Trockenschrank vorliegenden Gleichgewichts-Luftfeuchte. Diese muss im besten Fall bei 25%rF liegen, wie in den aufgeführten Literaturstellen beschrieben ist. Der Grund für die höhere Sensibilität von zementären Proben liegt in deren deutlich feineren Porenstruktur. Zementäre Proben speichern zudem deswegen auch mehr Wasser als beispielsweise Calciumsulfat gebundene Proben. Abbildung 2 verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Ergebnisse bestimmt mit der in den Normen beschriebenen Carbid-Methode und der Darrung bei 40°C. Die DIN 10560 wie auch die SIA 252 beschreiben die selbe Messprozedur (rote Punkte), während in der UNI 10329 zusätzlich eine weitere Messprozedur empfohlen wird (blaue Punkte).

Jedes Ergebnis einer CM-Messung kann mittels einer Trockenschrank-Messung überprüft/bestätigt werden. Die chemische Reaktion als solche ist aber nach Ablauf der Messprozedur noch nicht abgeschlossen. Generell endet diese erst beim Erreichen des chemischen Gleichgewichtes. Dies ist jeweils dann der Fall, wenn entweder kein Wasser oder kein Calciumcarbid mehr vorhanden ist. Bei einer zementären Probe (sehr poröses System) kann es zwei Wochen dauern, bis dieser Zustand erreicht ist! Das Endergebnis entspricht recht gut dem Darrwert bei 105°C. Einschränkend hierbei ist einzig, dass das gebildete Acetylen stabil bleiben muss und selbst nicht reaktiv sein darf.

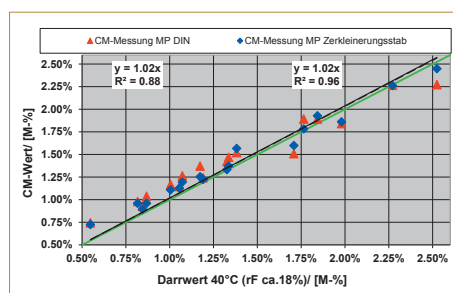
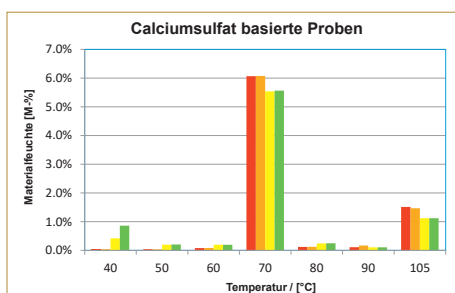


Abbildung 1: Gewichtsverluste für Calciumsulfat-Estrichproben bei jeweiliger Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei unterschiedlichen Temperaturen.


Abbildung 2: Zusammenhang CM-Messung zementärer Proben und Darrwert 40°C, die grüne Linie entspricht der Referenzgeraden.

Entsprechend von grosser Bedeutung ist die Einhaltung der in den Normen beschriebenen Messprozedur, wenn es um die Bestimmung des freien Wassergehal-

¹ https://www.researchgate.net/publication/258997770_Use_of_bench-top_NMR_to_measure_the_density_composition_and_desorption_isotherm_of_C-S-H_in_cement_paste resp. <https://infoscience.epfl.ch/record/189257> (Muller, Arnaud & Scrivener, Karen & Gajewicz-Jaromin, Agata & McDonald, Peter. (2013). Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste. Microporous and Mesoporous Materials. 178. 99-103. 10.1016/j.micro-meso.2013.01.032.)

MESURER L'HUMIDITÉ À L'AIDE DE MÉTHODE AU CARBURE - ÉVOLUTIONS ACTUELLES ET POTENTIEL

Dans le contexte de la méthode de séchage (méthode Darr), la méthode au carbure sera classifiée et l'importance du prélèvement de l'échantillon et de la procédure de mesure sera démontrée. L'utilisation facilitée à l'aide de la barre de broyage sera expliquée et le potentiel de la méthode au carbure pour l'examen de l'humidité résiduelle sur le chantier sera souligné.

 Dr. Frank Radtke, Dr. Radtke CPM Chemisch-Physikalische Messtechnik AG, Baar

HISTOIRE DE LA MÉTHODE AU CARBURE

La méthode au carbure a été décrite pour la première fois au début du 20^e siècle en Angleterre comme méthode de mesure analytique de l'humidité. L'utilisation de la méthode s'est rapidement répandue (marchandises en vrac, céréales, tabac, huile de moteur jusqu'à la détermination du taux d'humidité des explosifs pendant les guerres mondiales) car elle était relativement facile à mettre en œuvre et utilisable indépendamment du lieu. Encore aujourd'hui, elle est bien établie et utilisée partout dans le monde pour déterminer le taux d'humidité dans les marchandises en vrac et l'humidité résiduelle dans les chapes et le béton sur le chantier.

LA MÉTHODE AU CARBURE COMPARÉE À LA MÉTHODE DE SÉCHAGE (DARR EN ALLEMAND)

La détermination de l'humidité résiduelle sur le chantier sert à évaluer l'aptitude des chapes et d'autres échantillons cimenteux à la pose d'un revêtement. En déterminant l'humidité résiduelle, ce n'est pas la teneur en eau évaporable d'un échantillon qui intéresse l'utilisateur, mais seulement la part d'eau libre. La différence entre ces deux questions métrologiques sera approfondie ci-après.

La part d'eau libre d'un échantillon peut être facilement déterminée à l'aide d'une étuve. La température de séchage requise pour cela est de 40 °C. La figure 1 montre la détermination de la perte de poids en présence de différentes températures dans des échantillons d'une chape au sulfate de calcium. La somme des pertes de poids jusqu'à la température de séchage de 105°C correspond à la part d'eau évaporable. Outre la part d'eau libre, celle-ci contient aussi de l'eau liée de manière cristalline de l'ettringite (cet échantillon n'en contient pas), tout comme du sulfate de calcium dihydraté ainsi que de phases CSH hydratées. La part d'eau libre correspond à la perte de poids qui intervient au séchage jusqu'à

40°C. En présence d'une température de séchage plus élevée, la charge thermique de l'échantillon augmente et, à partir de 70 °C, le sulfate de calcium dihydraté de la chape anhydrite se décompose dans une première étape. Le deuxième processus de décomposition intervient au-dessus de 90 °C, à 105 °C.

Dans les travaux de McDonald et al., la détermination de la teneur en eau libre est assimilée à un séchage à 25 %rF. ¹

L'humidité résiduelle des chapes se détermine sur le chantier à l'aide de l'appareil CM. La mesure se fait en suivant une procédure prédéfinie et elle est décrite dans sa forme actuelle dans différentes normes nationales dans toute l'Europe: SIA 252, DIN 18560 resp. UNI 10329. Nous n'allons pas aborder la procédure de mesure différente de la SIA 253 ici. Cette norme est en cours de révision.

Les procédures de mesure énumérées dans les normes fournissent des résultats identiques aussi pour les systèmes cimenteux en comparaison au séchage à 40°C. Les systèmes cimenteux sont plus sensibles au niveau de l'humidité de l'air d'équilibre présente dans l'étuve. Dans le meilleur des cas, celle-ci doit se situer à 25%rF comme décrit dans la littérature indiquée. La raison de la sensibilité plus élevée des échantillons cimenteux réside dans la structure nettement plus fine de leurs pores. De plus, les échantillons ci-

menteux retiennent plus d'eau que les échantillons liés au sulfate de calcium. La figure 2 fait ressortir la bonne correspondance des résultats déterminés au moyen de la méthode au carbure décrite dans les normes et du séchage à 40 °C. La norme DIN 10560 tout comme la norme SIA 252 décrivent la même procédure de mesure (points rouges), alors que la norme UNI 10329 recommande une autre procédure de mesure en plus (points bleus).

Chaque résultat d'une mesure CM peut être vérifié/confirmé au moyen d'une mesure en étuve. Mais la réaction chimique en soi n'est pas encore achevée après avoir terminé la procédure de mesure. Généralement, celle-ci prend fin seulement quand l'équilibre chimique est atteint. C'est le cas lorsqu'il n'y a soit plus d'eau, soit plus de carbure de calcium. Un échantillon cimenteux (système très poreux) peut mettre deux semaines avant d'atteindre cet état! Le résultat final correspond assez bien à la valeur de séchage à 105 °C. La seule restriction ici est liée à la stabilité nécessaire de l'acétylène qui se forme et qui ne doit pas être réactif lui-même.

En conséquence, le respect de la procédure de mesure décrite dans les normes est d'une grande importance quand il s'agit de déterminer la teneur en eau libre. Ici aussi, les échantillons cimenteux réagissent de manière plus sensible à

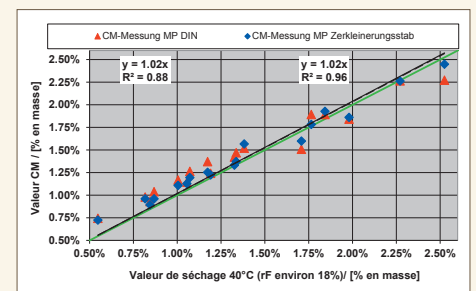
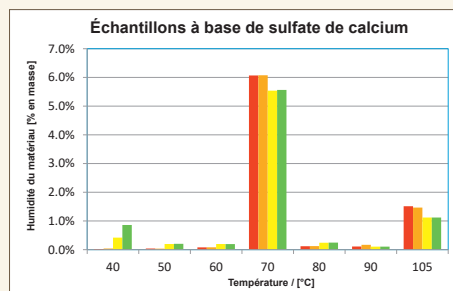


Figure 1: Pertes de poids des échantillons de chapes au sulfate de calcium pour les différents séchages jusqu'à la constance du poids à différentes températures.

Figure 2: Rapport entre la mesure CM d'échantillons cimenteux et la valeur de séchage 40 °C, la ligne verte correspond à la droite de référence.

tes geht. Auch hier reagieren zementäre Proben wegen ihrer feineren Porenstruktur sensibler als das weniger poröse Calciumsulfat-System.

Die Normen geben für zementäre Systeme eine Probenmenge von 50g vor. Diese Probenmenge ist unbedingt einzuhalten, wenn unter Anwendung der Messprozedur der Anteil an freiem Wasser bestimmt werden soll. Bei 20g statt 50g liefert die Messung höhere Messergebnisse, und bei 100g statt 50g entsprechend weniger. Bei Calciumsulfatestrichen sind 100g Probenmaterial zulässig und liefern keine wesentlichen Abweichungen im Vergleich zu 50g. Dies ist in der größeren Porenstruktur erklärbar, welche Calciumsulfatestrich gegenüber zementären Estrichen charakterisieren. Die Carbidmenge wie auch die Feinheit des Carbids ist jeweils vorgegeben.

PRÜFGUTENTNAHME UND PROBEVORBEREITUNG

Bekannterweise arbeiten die Carbid-Methode wie auch die Darr-Methode zerstörend. Das Probenmaterial wird durch die Messung verbraucht. Dadurch erhält die Probenentnahme und -vorbereitung eine besondere Bedeutung. Nur dort wo das Probenmaterial entnommen wurde, kann der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt werden! Der Entnahmeort ist also repräsentativ für die zu beurteilende Fläche. Die Probe gilt es über den gesamten Querschnitt zu entnehmen. Der Entnahmeort lässt sich zuvor mit Hilfe eines zerstörungsfreien Feuchteindikators oder einer Wärmebildkamera festlegen. Der Einsatz von elektrischen Meisseln ist dabei zulässig, nicht aber das rotierende Bohren. Das gesamte Probenmaterial wird heute in einem ersten Schritt mit Hilfe eines Plastikbeutels gesammelt. Die dabei entnommene Menge ist in der Regel deutlich grösser als die üblichen 50 oder 100g Probenmaterial, welche für die Messung eingesetzt werden.

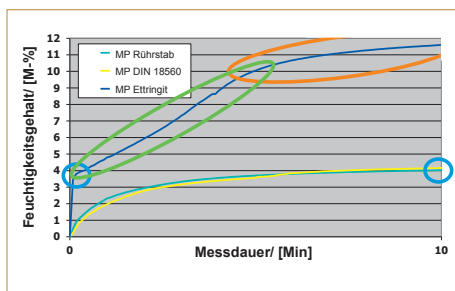


Abbildung 5: Vergleich des Druckanstiegs der genormten Messprozeduren (gelbe und cyanfarbige Linie) im Vergleich zur Messprozedur für die Ettringitbestimmung (blaue Linie).

In einem nächsten Schritt wird das entnommene Probenmaterial im Beutel zerkleinert, umgefüllt in einen neuen Beutel und durchmischt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das grösste Einzelkorn kleiner als 10 mm ist. Die Vorteile der Nutzung von Plastikbeuteln sind erheblich: Kein ungewollter Verlust an Feuchtigkeit durch vorzeitige Verdunstung und damit kein zeitlicher Druck, Möglichkeit der Mehrfachbestimmung wie auch Aufteilung der entnommenen Probe auf verschiedene Personen.

ENTWICKLUNGEN ZUR VERBESSERUNG DER METHODE

Vorzerkleinerung: Wird die Probe vor der chemischen Umsetzung zerkleinert, wird freies Wasser freigelegt und die Reaktion kann schneller voranschreiten. Die Vorzerkleinerung hat zudem den Vorteil, dass im Zuschlag der Probe enthaltenes Feuerstein zeitlich getrennt von der Reaktion Funken bilden kann, ohne dass das Manometer deswegen Totalschaden erleidet. Die Abbildung 3 zeigt eine solche vorzerkleinerte Probe für einen Zementestrich. Da die messtechnische Frage, die Bestimmung des freien Wassergehaltes ist, darf die Schütteldauer während der chemischen Reaktion von gesamt drei auf eine Minute reduziert werden. Der körperliche Aufwand wird also geringer und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verbessert. Diese bessere Reproduzierbarkeit ist in der Abbildung 2 ersichtlich, die blauen Messpunkte liegen enger an der grünen Referenzlinie, der R2 Wert ist deutlich näher bei 1. Die italienische Norm UNI 10329 hat diese Vorteile bereits aufgegriffen und in der aktuellen Fassung umgesetzt.

Ettringitmessung: Eine weitere Option zur Verbesserung der Messprozedur ergibt sich durch den Einsatz von sehr feinem Calciumcarbid in Überschuss. Also nicht eine Ampulle mit 7g und einer Körnung von 0.3 bis 1mm, sondern drei Ampullen mit gesamt mehr als 20 g Puderzucker feinem

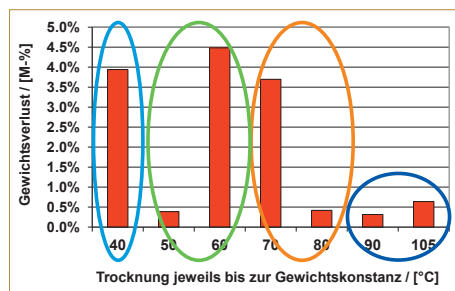


Abbildung 6: Stufenweise Trocknung einer Spachtelmasse jeweils bis zur Gewichtskonstanz.



Abbildung 3: 50g Probe Zementestrich vor der CM-Messung dem homogenisierten Probenmaterial entnommen: Links ohne, rechts mit Vorzerkleinerung.

Calciumcarbid. Durch diese Anpassung der Messprozedur wird die Reaktionsgeschwindigkeit derart erhöht, dass das freie Wasser bei entsprechend vorzerkleinerten Proben in wenigen Sekunden chemisch umgesetzt werden und zudem in der Probe enthaltenes Ettringit innerhalb der Messdauer von 10 Minuten bestimmt werden kann. Für diese Anwendung ist der Einsatz eines geeigneten digitalen Manometers notwendig, da der Reaktionsverlauf zeitaufgelöst ausgewertet wird.

Die Abbildung 5 zeigt den Druckverlauf einer derart untersuchten Probe (blaue Linie) im Vergleich zu den genormten Messprozeduren (cyanfarbige und gelbe Linie) auf. Das Probenmaterial war ein ternäres Spachtelmasse-System. Die

Abbildung 4: CM-Flasche mit 50g Probe, Kugelsatz und Zerkleinerungsstab, bereit für die Vorzerkleinerung der Probe vor der chemischen Umsetzung.





Figure 3: 50 g d'échantillon de chape à base de ciment prélevé avant la mesure CM au sein de l'échantillon homogénéisé: à gauche sans, à droite avec pré-broyage.

cause de la structure plus fine de leurs pores que le système moins poreux au sulfate de calcium.

Pour les systèmes cimenteux, les normes imposent une quantité de 50g pour les échantillons. Cette quantité d'échantillon est à respecter impérativement s'il faut déterminer la part d'eau libre en utilisant la procédure de mesure. En analysant 20g au lieu de 50g, la mesure fournit des résultats plus élevés et pour une quantité de 100g au lieu de 50g, le résultat sera plus bas en conséquence. (Pour les chapes au sulfate de calcium, des échantillons de 100g sont autorisés et ne présentent aucun écart par rapport à une quantité de 50g.) Cela s'explique

Figure 4: Flacon CM avec échantillon de 50 g, jeu de billes et barre de broyage, prêt pour le pré-broyage de l'échantillon avant la réaction chimique.



par la structure plus grossière de leurs pores qui caractérisent les chapes au sulfate de calcium par rapport aux chapes cimentueuses. La quantité de carbure, tout comme la finesse du carbure sont imposées.

PRÉLÈVEMENT DE LA MATIÈRE À ANALYSER ET PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Comme on sait, la méthode au carbure tout comme la méthode de séchage travaillent de manière destructive. L'échantillon sera consommé par la mesure. De ce fait, le prélèvement des échantillons et leur préparation sont d'une importance particulière. C'est uniquement à l'endroit où l'échantillon a été prélevé que la teneur en humidité peut être déterminée! L'endroit du prélèvement est donc représentatif de la surface à évaluer. Il s'agit de prélever l'échantillon sur toute la section transversale. Il est possible de définir le lieu du prélèvement au préalable, à l'aide d'un indicateur d'humidité non destructif ou d'une caméra thermique. Pour ce faire, l'utilisation d'un burin électrique est autorisée mais pas le forage rotatif. L'ensemble de l'échantillon est collecté aujourd'hui dans une première étape à l'aide d'un sachet en plastique. La quantité prélevée à ce moment est généralement nettement plus grande que les 50 ou 100g d'échantillon utilisés pour la mesure.

Lors de l'étape suivante, l'échantillon prélevé est broyé dans le sachet, transvasé dans un nouveau sachet pour y être mélangé. On répète cette procédure jusqu'à ce que la taille du plus gros grain individuel est inférieure à 10mm. L'utilisation de sachets en plastique présente des avantages considérables: aucune perte accidentelle d'humidité causée par une évaporation prématurée et donc aucune urgence au niveau du temps, possibilité d'analyses multiples ainsi que la

répartition de l'échantillon prélevé entre différentes personnes.

ÉVOLUTIONS POUR AMÉLIORER LA MÉTHODE

Pré-broyage: Si l'échantillon est broyé avant la réaction chimique, l'eau libre est dégagée et la réaction peut progresser plus vite. De plus, le pré-broyage présente l'avantage que du silex présent dans l'agrégat de l'échantillon peut faire des étincelles à distance temporelle de la réaction sans que le manomètre ne subisse des dommages irréparables. La figure 3 montre un tel échantillon pré-broyé pour une chape à base de ciment. Comme la question métrologique est la détermination de la teneur en eau libre, il est possible de réduire la durée d'agitation pendant la réaction chimique d'un total de trois minutes à une minute. L'effort physique est donc réduit et la reproductibilité des résultats est améliorée. Cette meilleure reproductibilité ressort de la figure 2, les points de mesure bleus sont plus proches de la ligne de référence verte, la valeur R2 est nettement plus proche de 1. La norme italienne UNI 10329 a déjà repris ces avantages pour les mettre en pratique dans la version actuelle.

Mesure de l'ettringite: Une autre option pour améliorer la procédure de mesure résulte de l'utilisation de carbure de calcium très fin en excès. On n'utilise donc pas une ampoule de 7g et une granulométrie de 0.3 à 1mm, mais trois ampoules contenant un total de plus de 20g de carbure de calcium fin comme du sucre glace. Cette adaptation de la procédure de mesure fait augmenter la vitesse de réaction à tel point qu'il est possible de faire aboutir la réaction chimique de l'eau libre dans un échantillon pré-broyé en conséquence en quelques secondes, en plus de pouvoir identifier de l'ettringite dans le laps de temps de 10 minutes fixé pour la mesure

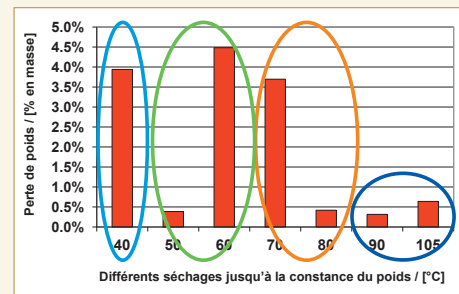
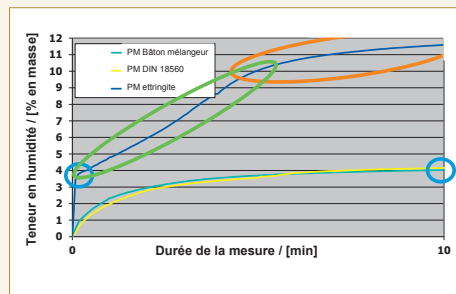


Figure 5: Comparaison de l'augmentation de la pression des procédures de mesures normées (lignes jaune et de couleur cyan) comparée à la procédure de mesure pour identifier l'ettringite (ligne bleue).

Figure 6: Séchage par étapes d'un mastic jusqu'à la constance du poids.

hellblauen Kreise zeigen den Anteil an freiem Wasser, während das hellgrün markierte Oval den Druckanstieg durch die Reaktion von Ettringit wiedergibt. Darüber hinaus zeigt sich die Reaktion von Calciumsulfat. Im Gegensatz zu der in der Branche vorherrschenden Aussage kann auch der Restfeuchtegehalt einer Spachtelmasse mit Hilfe der Carbid-Methode schnell, einfach und zuverlässiger Baustellengerecht bestimmt werden.

Vergleichende Messungen im Trockenschrank bestätigen die Ergebnisse dieser Spachtelmasse wie aus Abbildung 6 ersichtlich wird. Der freie Wassergehalt von 4 M-% wird bestätigt (Trocknung bei 40°C, hellblaues Oval) und ebenso der hohe An-

teil an Ettringit in der Probe der Spachtelmasse, der im Wesentlichen durch den Gewichtsverlust bei 60°C (grünes Oval) charakterisiert ist. Das orange farbige Oval zeigt den Anteil an Calciumsulfat in der Spachtelmasse auf.

si l'échantillon en contient. Cette application nécessite l'utilisation d'un manomètre numérique approprié car le déroulement de la réaction est analysé avec résolution temporelle.

La figure 5 montre la courbe de pression d'un échantillon analysé de cette manière (ligne bleue) en comparaison aux procédures de mesures normées (lignes de couleur cyan et jaune). La matière de l'échantillon était un système de mastic ternaire. Les cercles en bleu clair montrent la part d'eau libre alors que l'ovale marqué en vert représente l'augmentation de la pression due à la réaction de l'ettringite. Au-dessus apparaît la réaction du sulfate de calcium. Contrairement à l'affirmation