



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 267 565 A1

4(51) G 01 N 5/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 309 652 1	(22)	30.11.87	(44)	03.05.89
(71)	Karl-Marx-Universität Leipzig, Goethestraße 3-5, Leipzig, 7010, DD				
(72)	Klöß, Gert, Dipl.-Kristall.; Werner, Michael, Dipl.-Kristall.; Schreiter, Peter, Doz. Dr. sc. Dipl.-Min., DD				
(54)	Verfahren zur Charakterisierung des hydraulischen Verhaltens von Feststoffen				

(55) Bindemittel, Hydratation, Asche, Zement, Dichte, Pyknometer, hydrostatische Wägung, hydraulisches Verhalten, Phasenneubildung, Analysenwaage, Immersionswägewert, Feststoff

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Charakterisierung des hydraulischen Verhaltens von Feststoffen. Phasenneubildungen in Stoffsystemen Feststoff-Flüssigkeit können dynamisch verfolgt und quantifiziert werden. Das Verfahren stellt eine schnelle und unkomplizierte Meßmethode für die bindemitteltechnische Charakterisierung von Feststoffen dar. Damit wird eine Selektion von Flugaschen hinsichtlich ihrer Eignung als Bindemittel im großtechnischen Maßstab möglich. Mit dem Verfahren ist eine Qualitätsprüfmethode für Hydratationsprozesse gegeben (z. B. in der Zementprüfung). Grundlage für das Verfahren sind die bei Feststoff-Flüssigkeit-Reaktionen auftretenden Dichteänderungen, die in direktem Zusammenhang mit den zu messenden Immersionswägewert-Zeit-Kurven stehen. Die hydrostatische Wägung wird in einer dafür hergerichteten Analysenwaage realisiert. Als Probenbehältnis dient ein Pyknometer.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Charakterisierung des hydraulischen Verhaltens von Feststoffen, die unter Einbindung von Flüssigkeiten Phasenneubildung zeigen, dadurch gekennzeichnet, daß der Immersionswägewert eines mit Prüfgut und Flüssigkeit gefüllten Gefäßes, das eine Öffnung zum Einbringen von Feststoff, die mit einem Stopfen o. dgl., der eine Kapillaröffnung besitzt, verschließbar ist, in definierten Zeitintervallen bestimmt wird und die erhaltenen Wertepaare korreliert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein trockenes Gefäß wie ein Pyknometer o. dgl. mit zu untersuchendem Feststoff gefüllt wird, Feststoff und Flüssigkeit innig vermischt werden, das Gefäß in der Art verschlossen wird, daß nur noch über die Kapillaröffnung Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist, das gefüllte Gefäß an einer Wägevorrückung befestigt und in einen Behälter mit der Flüssigkeit völlig eingetaucht wird, der 1. Immersionswägewert bestimmt wird, in Zeitintervallen von 1 bis 30 Minuten weitere Werte bestimmt werden und die relative Immersionswägewertänderung $\Delta m_i/m_i$ gegen t korreliert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit Wasser ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff Flugasche aus Kraftwerken ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchmischung mit Ultraschall erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeitintervall 30 Minuten beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoffaustausch mit der Umgebung über die Einfüllöffnung (Kapillare) des Gefäßes vonstatten geht.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Meßverfahren, mit dessen Hilfe Phasenneubildung in Stoffsystemen Feststoff-Flüssigkeit, bzw. Feststoffgemisch-Flüssigkeit quantifiziert und dynamisch betrachtet werden können. Grundlage dafür sind die bei derartigen Reaktionen in definierten Systemen auftretenden Dichteänderungen, die in direktem Zusammenhang mit den meßbaren Änderungen des Immersionswägewertes stehen.

Charakteristik des Standes von Wissenschaft und Technik

Hauptkriterium für den Einsatz von Bindemitteln im Bauwesen, insbesondere bei der Verwendung bindemittelaktiver Flugaschen als Bindemittel bzw. als Bindemittelsubstitut, ist neben den Gehalten an betonschädlichen Komponenten die Stärke der hydraulischen Reaktionen, die im Zusammenspiel mit kornspezifischen Faktoren der eingesetzten Zuschlagstoffe die Festigkeit der zu erstellenden Betone bzw. Mörtel erzeugt. Es ist keine direkte Methode bekannt, nach der schnell und unkompliziert Aussagen zum Ablauf der Vorgänge im Hinblick auf Quantifizierung der Hydratation gemacht werden können. Die Aufnahme der Erhärtungsverläufe definierter Zement- oder Flugaschebetone als Nachweis der Bindemittelaktivität erfolgt gegenwärtig in der Laborpraxis in zeit- und arbeitsaufwendigen Untersuchungen durch Aufnahme von Biegezug- und Druckfestigkeiten an hergestellten Prüfprismen nach unterschiedlicher Liegezeit oder nach anderen traditionellen Prüfmethode der Zementindustrie. Bekannt ist weiterhin, daß durch Aufnahme spezieller physikalisch- oder chemischer Eigenschaften relative Aussagen über die Erhärtung von Betonen und Mörtel unterschiedlicher Zusammensetzung möglich sind, z. B. durch das Remissionsvermögen von Schüttgutoberflächen, durch Bestimmung des Gehaltes an bindemittelaktiven Komponenten, durch Messung der Wärmemengenänderung im System Prüfgut-Fluoridionen, durch Änderung der Durchlässigkeit des Mörtels oder Betons für Mikrowellen oder durch Bestimmung der Menge des bei Hydratationsprozessen aufgenommenen radioaktiv markierten Wassers. Ein Nachteil der beschriebenen und gegenwärtig z. T. praktizierten Methoden ist ihr Zeit- und Materialaufwand. Eine direkte, schnelle und unkomplizierte quantitative Erfassung der im System Feststoff bzw. Feststoffgemisch-Flüssigkeit (z. B. Bindemittel-Wasser) ablaufenden Prozesse der Einbindung von Flüssigkeitsmolekülen in den Feststoff bzw. Feststoffgemisch (z. B. Bildung von Hydratphasen) kann durch sie nicht erfolgen. Die nach dem gegenwärtigen Stand der Technik gemessenen Sekundäreffekte (Remission, Wärmemengenänderung, Mikrowellenlaufzeit usw.) lassen nur indirekte Schlußfolgerungen auf das dynamische Hydratationsverhalten zu untersuchender Bindemittel bzw. Reaktionen in anderen Feststoffsystemen zu. Bei Bindemitteln erfolgt gegenwärtig die Aufnahme von Erhärtungsverläufen (insbesondere bei den unbestimmten Systemen der Flugaschen) durch zeitlich gestaffeltes Abdrücken eingeschlagener und speziell gelagerter Prüfprismen. Mit diesen Methoden ist eine Selektion der für das Bauwesen geeigneten Flugaschen bei den im Kraftwerk schwankend anfallenden Verbrennungsrückständen nicht möglich. Eine im Kraftwerk vor Ort durchgeführte Qualitätskontrolle ist bei der Selektion unumgänglich und Grundlage für gefahrlosen Einsatz von Flugaschen im Bauwesen. Dies ist nur durch ein Verfahren möglich, welches unkompliziert und rasch arbeitet und sich in das System der Flugascheförderung, -selektion und -stapolung integriert.

Mangels solcher Meßverfahren können gegenwärtig keine geprüften Flugaschen im großtechnischen Maßstab von Kraftwerken abgegeben und als Sekundärrohstoff der Volkswirtschaft im Sektor des Bauwesens als Bindemittel oder als Bindemittelsubstitut zur Verfügung gestellt werden. Durch den erhöhten Einsatz von Flugaschen nach neueren Rezepturen und Verarbeitungsrichtlinien lassen sich im Bereich des Bauwesens hohe ökonomische Effekte erzielen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zur schnellen und genauen Charakterisierung des hydraulischen Verhaltens von Feststoffen vorzuschlagen, um die Ursache für den gegenwärtig stagnierenden Einsatz von Flugaschen im Bauwesen zu beseitigen und eine schnelle und unkomplizierte Meßmethode für die bindemitteltechnische Charakterisierung und die damit mögliche Selektion von Flugaschen anzugeben, denn ein Einsatz der Flugaschen im großtechnischen Maßstab ist erst dann möglich, wenn die Kraftwerke geprüfte Flugaschen hinsichtlich ihrer Qualität als Bindemittel innerhalb geltender Werkstandards abgeben können. Daraus resultiert die Notwendigkeit der Entwicklung einer solchen Methode.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den zeitlichen Verlauf der Hydratphasenbildung und deren Quantifizierung zu erfassen. Es wurde erkannt und wissenschaftlich begründet, daß die Aufnahme einer Immersionswägewert-Zeit-Kurve einen Beitrag zur Lösung der Aufgabenstellung leisten kann. Unter Immersionswägewert wird das scheinbare Gewicht der sich im Wasserkontakt befindlichen Probe verstanden. Dieser Wert entspricht der Differenz von Gewichtskraft und hydrostatischer Auftriebskraft. Laufen in einem definierten System, welches sich im Gleichgewicht beider Kräfte befindet, Reaktionen ab, derart, daß im Feststoff durch Einbindung von Flüssigkeitsmolekülen eine Änderung der Dichte des Feststoffes erfolgt, dann resultiert daraus eine Änderung des Immersionswägewertes. Bei Zunahme dieses Wertes im System Bindemittel-Wasser ist diese Tatsache mit der Phasenneubildung von Hydratphasen zu erklären. Dies ermöglicht die quantitative Erfassung der sich pro Zeit- und Volumeneinheit des eingesetzten Feststoffes neugebildeten Phasen. Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Immersionswägewert eines Gefäßes, das eine Kapillaröffnung aufweist sowie eine weitere Öffnung zum Einbringen von Feststoff wie ein Pyknometer o. dgl. bestimmt wird. Das Gefäß wird getrocknet und mit Feststoff gefüllt. Es wird Wasser eingebracht und mit dem Feststoff innig vermischt, z. B. im Ultraschallbad. Das gefüllte Gefäß wird an einer Wägevorrückung befestigt und in einen Vorratsbehälter mit Wasser eingetaucht, bis es völlig unter der Oberfläche ist. Jetzt wird der Immersionswägewert des gefüllten Gefäßes $m_i(t_0)$ bestimmt und die Zeit t_0 notiert. In Zeitintervallen, die eine halbe Stunde nicht überschreiten, wird der Immersionswägewert des gefüllten Gefäßes $m_i(t)$ abgelesen und die Meßwerte miteinander korreliert. Man trägt $\Delta m_i/m_i$ gegen t auf, wobei

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} = \frac{m_i(t) - m_i(t_0)}{m_i(t_0) - m_{ii}}$$

gilt und m_{ii} der Immersionswägewert des wassergefüllten, aber kein Probenmaterial enthaltenden Pyknometers bei gleicher Temperatur ist.

Eine mathematische Auswertung der aufgenommenen Wertepaare kann z. B. mittels einer iterativen Regression nach einer Funktion des Typs

$$\Delta m_i = \Delta m_{\max,i} (1 - \exp - \frac{t}{\tau})^n$$

wobei Δm_i — Änderung des Immersionswägewertes
 $\Delta m_{\max,i}$ — Höchstwert von Δm_i nach Abschluß der Phasenneubildung
 t — Zeit
 τ, n — Parameter

sind, wird dadurch möglich.

Die Auswertung der durch Meßpunkte bestimmten und mathematisch definierten Kurvenverläufe gestattet Aussagen zu folgenden Aspekten:

1. Der Anstieg im Kurzzeitbereich (bis max. 1 Stunde) wird definiert als Maß für die Menge der sich bildenden Hydratphasen.
2. τ und n sind Parameter, die gestatten, verschiedene Abbinde-mechanismen zu unterscheiden.

Das iterativ ermittelte $\Delta m_{\max,i}/m_i$ gestattet Vorhersagen über den zu erwartenden Festigkeitsendwert des untersuchten Bindemittels.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Die Figur verdeutlicht den Versuchsaufbau.

Versuchsablauf:

1. Füllen des Pyknometers mit dem Untersuchungsmaterial (etwa halbvoll, stets gleiche Füllmenge)
 2. Aufrüllen von aqua dest., so daß die Probenmenge bedeckt ist (Zeit notieren)
 3. Durchmischung im Ultraschallbad. Dabei wird das Pyknometer nur bis zum Hals ins Bad getaucht, um zu vermeiden, daß Badflüssigkeit ins Pyknometer gelangt.
 4. Weiteres Auffüllen von aqua dest. und zustöpseln mit Schliffkapillare bei möglichst wenig Verlust der inneren Flüssigkeit.
 5. Befestigung an der Waage, deren Nullpunkt zuvor eingestellt wurde.
 6. Aufnahme der Änderung des Immersionswägewertes in Abhängigkeit von der Zeit
 7. nach Abschluß von 6. Immersionswägung des leeren Pyknometers
 8. Bildung der relativen Immersionswägewertänderungen $\Delta m_i/m_i$, wobei $m_i(t_0)$ der erste gemessene Immersionswägewert ist
 9. grafische Darstellung der Wertepaare $(t; \Delta m_i/m_i)$ und/oder mathematisch-statistische Verarbeitung
- So lassen sich durch das vorgeschlagene Meßverfahren bei Feststoffen bzw. Feststoffgemischen, die unter Einbindung von Flüssigkeiten zur Phasenneubildung neigen, z. B. zur Hydratphasenneubildung bei hydraulischen Bindemitteln (Zement, bindemittelaktive Flugaschen), diese Neubildungen dynamisch quantifizieren. Mit diesem Meßverfahren sind in kurzer Zeit Aussagen über die Eignung und die zu erwartenden Festigkeiten verschiedener Typen von Flugaschen beim Einsatz als Bindemittel bzw. Bindemittelsubstituent möglich.
- Je größer $\Delta m_i/m_i$ ist, desto besser ist der Feststoff als Bindemittel geeignet.

Versuchsmessungen:

Als Beispiel wurden zwei Flugaschen des Kraftwerkes Thierbach und zwei Portlandzementproben untersucht. Die Immersionswägewertkurven sind in den Diagrammen dargestellt.

a) Proben 443 und 609

Langzeitversuche an zwei Portlandzementen unterschiedlicher Festigkeitsklassen

Probe 443 — Eintaagefestigkeit von 8,9 MPa

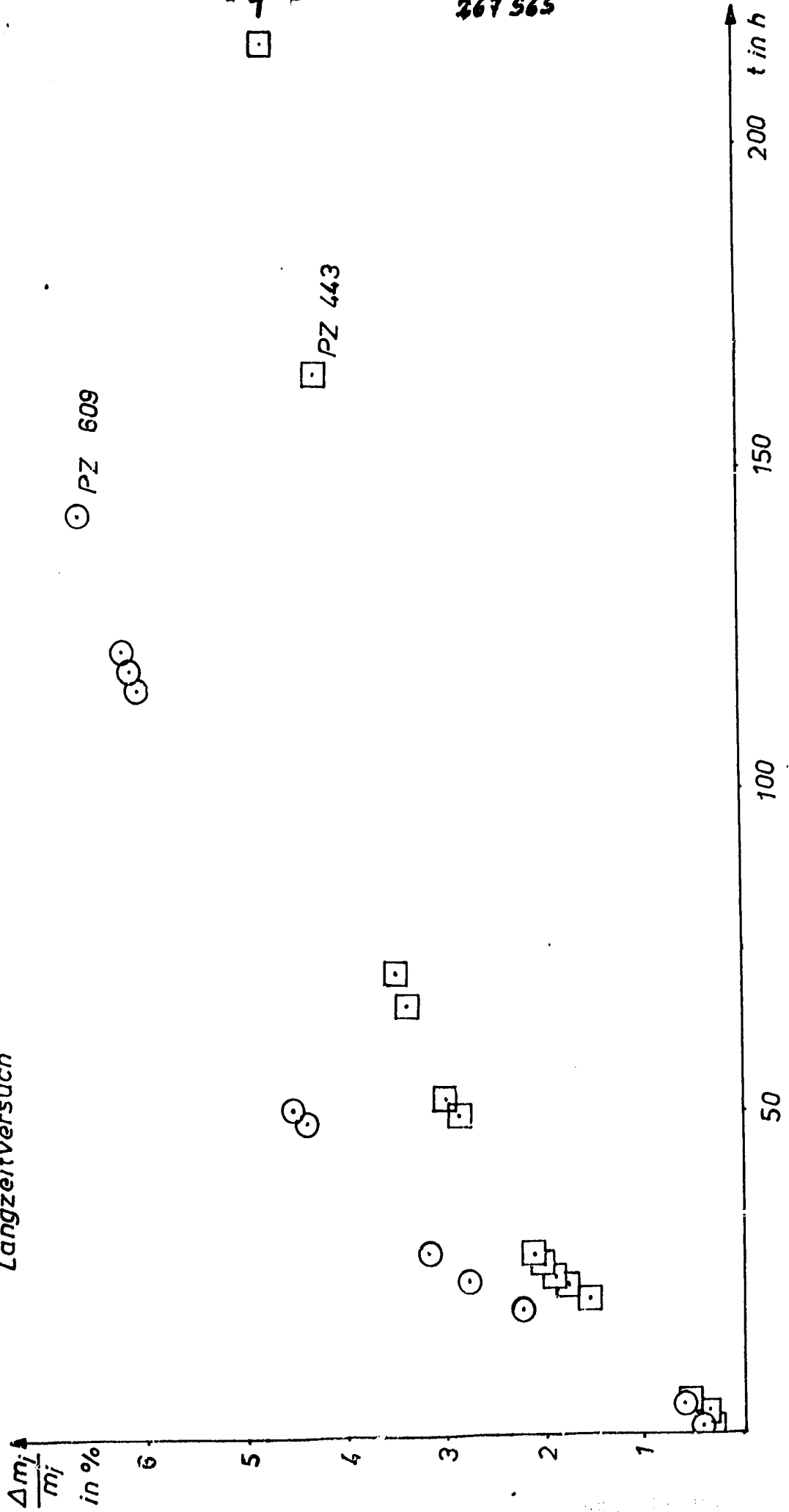
Probe 609 — Eintaagefestigkeit von 19,3 MPa

b) Kurzzeitmessungen an einer Nach- und Mittelreinigungsasche des KW Thierbach (TNR bzw. TMR)

Die TNR-Asche wurde zur Prüfung der Reproduzierbarkeit dreimal vermessen.

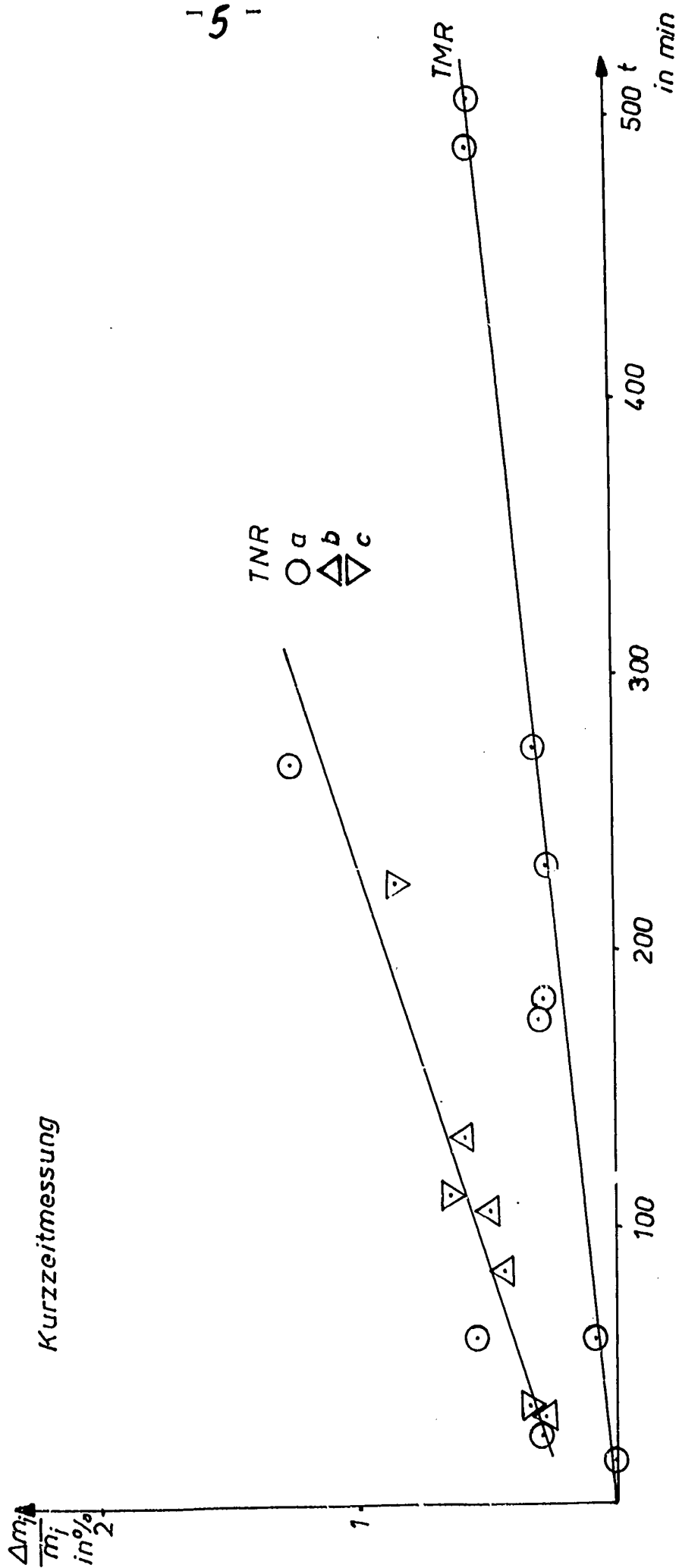
Als bestes Bindemittel wurde der PZ 609 erkannt, was mit der hohen Eintaagefestigkeit gut korreliert. Die aktivere Flugasche weist im Diagramm auch den größeren Anstieg auf.

Langzeitversuch



267 565

- 4 -



267 565

