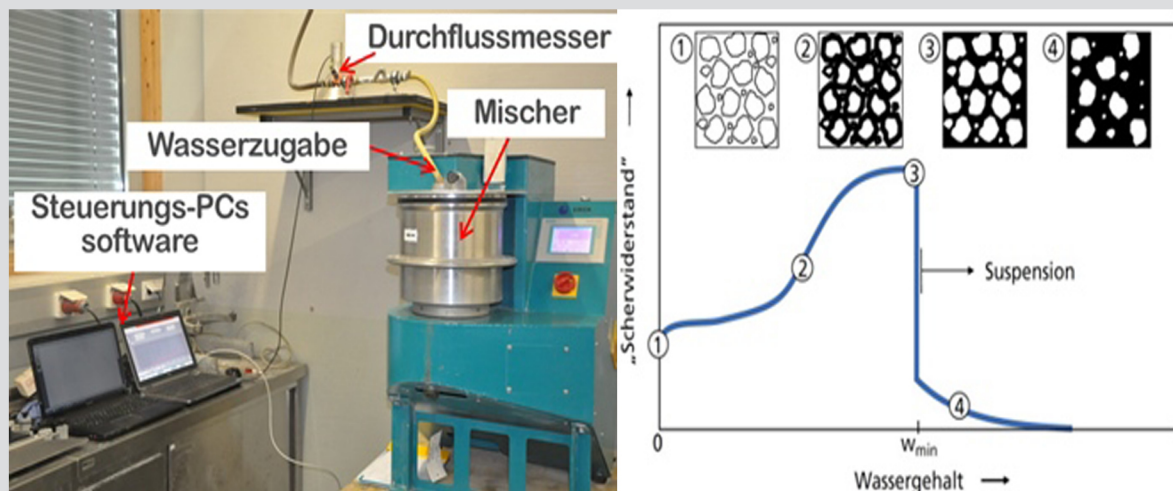


Messung der Packungsdichte feiner Kornhaufwerke für Ressourcen-effizienten Beton



D-6-120/2014

Gheorghe-Alexandru David

Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie
mit angeschlossener TVFA für Festigkeits- und Materialprüfung
Technische Universität Graz

Messung der Packungsdichte feiner Kornhaufwerke für Ressourcen-effizienten Beton

Masterarbeit zur Erlangung des Akademischen Grades

„Master of Science“ (M. Sc.)

an der Fakultät für Bauingenieurwesen

Technische Universität Graz

Jänner 2014

Gheorghe Alexandru David

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Joachim Juhart, Technische Universität Graz

Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. A. Passer, Technische Universität Graz

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Unterschrift)

STATUARY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, date

(signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr. techn. Joachim Juhart bedanken, der mich während meiner Diplomarbeit betreut und umfangreich unterstützt hat. Seine stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft hat mir während der gesamten Arbeitsdauer sehr geholfen.

Zudem möchte ich mich bei Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. MSc Alexander Passer, Dipl.- Ing. Danilo Schulter, Ao.Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Qian Liu und Dipl.-Ing. (FH) Dr.techn. Reinhard Brandner für ihren umfassenden Beitrag an meiner Arbeit bedanken.

Ebenso danke ich Nazmi Mustafa, Rudolf Panik und Bernhard Widmoser für ihre Hilfe bei der Versuchsdurchführung.

Abschließend ein großes Danke an meine Familie, meine Freunde für die liebevolle Unterstützung und Ermutigung.

Kurzfassung

Ein entscheidender Faktor für die Entwicklung eines nachhaltigen Ressourcen-effizienten Betons ist die Steigerung der Packungsdichte seiner granularen Ausgangsstoffe (Gesteinskörner und Bindemittel sowie Zusatzstoffe bis in den Feinst-Teil-Bereich). Portlandzementklinker, der hauptverantwortlich für den hohen Energiebedarf und das hohe Treibhauspotenzial von Beton ist, kann dann durch ressourcenschonendere Stoffe substituiert werden. Um die Raumausfüllung der Substitute, die einen entscheidenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Festigkeitsentwicklung hat, bestimmen zu können, werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Messverfahren zur Erfassung der Packungsdichte angewandt. Außerdem wird überprüft, in wie weit diese Methoden geeignet sind, die Mengenanteile eines Korn-Gemisches für Beton mit maximaler Packungsdichte zu ermitteln. Nach einer Literatur-Recherche werden das Verfahren nach Puntke, das Rigden-Verfahren, das Verfahren nach Kwan und Wong und das Mischenergie-Verfahren ausgewählt, um den Wasseranspruch bzw. Porenvolumenanteil der Mehlkorn- und Feianteile eines Korngemisches für Beton sowie deren Packungsdichte zu bestimmen. Mit den vier Verfahren werden Versuche an Ausgangsstoffen und Stoffgemischen durchgeführt. Für das Mischenergie-Verfahren wird eigens ein Versuchs-Aufbau entwickelt. Für eine vergleichende Berechnung der Packungsdichte mittels eines software tools nach dem Modell von Schwanda werden die Modellparameter k (Hohlraumanteil der Einkornschüttung) und w (Reichweite der Teilchenbehinderung) mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse, sowie der physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe (im Wesentlichen Parameter der Korngrößenverteilungen) spezifisch bestimmt.

Die mit den vier ausgewählten experimentellen Verfahren an verschiedenen Stoffen (feine Gesteinsmehle, hydraulisch wirksame Stoffe etc.) und Stoffgemischen ermittelten Packungsdichten werden miteinander verglichen und der aus der theoretischen Berechnung (software tool nach dem Schwanda-Modell) gewonnenen Packungsdichte gegen übergestellt. Es erfolgt eine Validierung der Methoden durch statistische Verfahren und die Bestimmung der Messunsicherheiten und es wird ein Verfahren vorgeschlagen, das für die Optimierung der Packungsdichte Ressourcen effizienter Betone geeignet ist und gut im Labor umgesetzt werden kann.

Schlagwörter: Packungsdichte, Hohlraumanteil, Kornzusammensetzung, nachhaltiger bzw. Ressourcen effizienter Beton, Messunsicherheit.

Abstract

A crucial factor for the development of sustainable resource - efficient concrete is to increase the packing density of all granular materials (aggregates, binders and additives up to the ultra-fine of the grains). Portland cement clinker, which is mainly responsible for the high energy requirements and high global warming potential of concrete, may be substituted by more resource efficient materials. Filling the space between the particles by the substitutes materials has a decisive influence on the workability and strength development. In order to determine the packing density, various measuring methods are applied. It is also verified how suitable the methods are for determining the proportions of a granular mixture for concrete with a maximal packing density.

For the purpose of determining the water demand (pore volume fraction) as their packing density of fines and ultra fines of a granular mixture for concrete as well, the following methods are selected after a literature search: the method of Puntke, the Rigden method, the method of Kwan and Wong and the mixing energy method. For the mixing energy method, a test setup is developed. After implementation of the four methods, the serial of tests are performed on singular materials and granular mixtures. For a comparative calculation of the packing density, a software tool, based on the model of Schwanda is used. The model parameter k (void fraction) and w (range of particle interaction), used in the model of Schwanda, are determined specifically for each material with the help of the experimental results, as well as parameters of the grain size distributions).

The results of packing densities obtained by the four selected experimental procedures on different materials (fine minerals, hydraulically active materials, etc.) are compared to the theoretical calculation (using the software tool after the Schwanda model). The methods are validated through statistical procedures and determining the measurement uncertainty. As a conclusion a method that fits best for the optimizing-process of resource-efficient concrete is found and also implemented in laboratory.

Tags: packing density, void ratio, granulat composition, sustainable or resource-efficient concrete, measurement uncertainty.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung	2
2	Stand der Technik und Wissenschaft	4
2.1	Nachhaltiges Bauen	4
2.2	Nachhaltigkeit im Betonbau	5
2.2.1	Möglichkeiten zur Reduktion des Treibhauspotenzials von Zement bzw. Beton	6
2.2.1.1	Senkung des Bedarfs an nicht erneuerbarer Primärenergie in der Zementproduktion.....	7
2.2.1.2	Reduktion des Klinkeranteils im Zement	7
2.2.1.3	Neue zementartige Bindemittel	8
2.2.1.4	Möglichkeiten zur Reduktion des Gehaltes an Portlandzement im Normalbeton	8
2.3	Möglichkeiten zur Packungsdichteoptimierung eines Korngemisches	10
3	Wichtige Definitionen und Grundgrößen	11
3.1	Packungsdichte und Hohlraumgehalt	11
3.2	Korngrößenverteilung KGV	13
3.3	Einflüsse der Feinstoffe auf die Festigkeit und das Gefüge von Mörtel und Beton.....	14
3.3.1	Füllereffekt und Packungsdichte der Feinstoffe	14
3.3.2	Chemisch-mineralogische Wirkung der Feinstoffe.....	14
3.3.3	Interpartikuläre Kräfte	15
3.3.4	Theoretische Packungsdichteoptimierung aller granularen Beton-Ausgangsstoffe	17
3.3.4.1	Annäherung an eine Kornverteilungskurve	17
3.3.4.2	Mathematisch-physikalische Packungsmodelle	18
3.3.4.2.1	Modell von Schwanda	20
3.3.5	Experimentelle Packungsdichteoptimierung	24

3.3.5.1	Vergleich der Verfahren zur experimentellen Bestimmung der Packungsdichte.....	30
3.4	Methodenevaluierung	35
3.4.1	Wichtige Begriffe und Definitionen.....	35
3.4.2	Unsicherheitsabschätzung durch laborinterne Methodenentwicklungsuntersuchungen und Validierungen.....	37
3.4.2.1	Untersuchung der Wiederholbarkeitspräzision.....	38
3.4.2.2	Untersuchungen der Reproduzierbarkeitspräzision	39
3.4.2.3	Kombinierte Standardunsicherheit	39
3.4.2.4	Erweiterte Unsicherheit	40
3.4.3	statistische Tests	41
3.4.3.1	einseitiger t-Test.....	41
3.4.3.2	Zweistichproben-t-Test.....	43
3.4.3.2.1	Zweistichproben-t-Test für unabhängige Stichproben	43
3.4.3.2.2	Zweistichproben-t-Test für abhängige Stichproben.....	44
3.4.4	Quantile und Box-Plot-Diagrammen.....	45
4	Angewandte Verfahren.....	47
4.1	Punkte Verfahren.....	47
4.1.1	Eingesetzte Geräte und Mittel	49
4.1.2	Durchführung des „Punkte Verfahrens“	50
4.2	Mischenergie-Verfahren	52
4.2.1	Umsetzung des Mischenergieverfahrens im Labor-Versuchsaufbau	53
4.2.1.1	Verwendete Geräte und Mittel	54
4.2.2	Kalibrierung des Durchflussmessers.....	56
4.2.3	Versuchsablauf	58
4.3	Wong, Kwan-Verfahren	60
4.3.1	Definition der Begriffe	60
4.3.2	Versuchsablauf	61
4.3.3	Präsentation und Interpretation der Testergebnisse.....	63
5	Ergebnisse der Untersuchungen an Ausgangsstoffen.....	64

5.1	Ausgangsstoffe	64
5.2	Punkte-Versuche für Ausgangsstoffe.....	67
5.2.1	Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Punkte- Verfahren.....	67
5.2.2	Wiederholpräzision	69
5.2.3	Reproduzierbarkeitspräzision	70
5.2.4	Kombinierte und erweiterte Standardunsicherheit	71
5.3	Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren	72
5.3.1	Wiederholpräzision	74
5.3.2	Reproduzierbarkeitspräzision	74
5.3.3	Kombinierte und erweiterte Standardunsicherheit	74
5.4	Rigden-Hohlraumgehalt.....	77
5.4.1	Wiederholpräzision.....	77
5.4.2	Reproduzierbarkeitspräzision	77
5.4.3	Kombinierte und erweiterte Standardunsicherheit	78
5.5	Porenvolumenanteil nach dem Kwan, Wong-Verfahren	79
5.6	Porenvolumenanteil nach der Berechnung nach dem Schwanda-Modell.....	81
5.6.1	Berechnung der Faktoren k und w für die Berechnung nach dem Schwanda-Modell.....	81
5.6.2	Ergebnisse Porenvolumenanteil nach der Berechnung nach dem Schwanda-Modell.....	84
5.7	Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Verfahren und Diskussion .	86
5.7.1	Darstellung der Streuungen mittels Boxplot-Diagrammen.....	90
5.8	Zusammenfassender Verfahrensvergleich.....	93
6	Ergebnisse der Untersuchungen der Stoffgemische	95
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	101
8	Ausblick.....	103
9	Abbildungsverzeichnis.....	105
10	Tabellenverzeichnis	108
11	Literaturverzeichnis.....	109
12	Anhang auf CD-ROM.....	118

12.1	Übersicht-Granulometrie-Ausgangsstoffe.....	118
12.2	Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Punkte- Verfahren für Ausgangsstoffe.....	118
12.2.1	Wasseranspruch Ausgangsstoffe	118
12.2.2	Wiederholpräzision > 1 Person	118
12.2.3	Reproduzierbarkeitspräzision	118
12.3	Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren für Ausgangsstoffe.....	118
12.3.1	Ergebnisse- Mischenergie-Verfahren.....	118
12.3.2	hydraulisch wirksame Stoffe	118
12.3.3	Kalkmehle+Quarzmehle	118
12.3.4	Sande	118
12.3.5	Reproduzierbarkeitspräzision	118
12.4	Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Kwan-Wong- Verfahren für Ausgangsstoffe.....	118
12.4.1	Ausgangsstoffe	118
12.5	Ergebnisse für den Hohlraumgehalt nach dem Rigden-Verfahren für Ausgangsstoffe.....	118
12.5.1	Ergebnisse Rigden-Hohlraumgehalt.....	118
12.5.2	Reproduzierbarkeitspräzision	118
12.6	Ergebnisse Porenvolumenanteil nach der Berechnung nach dem Schwanda-Modell	118
12.6.1	Ergebnisse software tool-Ausgangsstoffe	118
12.6.2	CEM II A + Betoflow D	118
12.6.3	CEM II A + Omyacarb-2	118
12.6.4	CEM II A + Dolo 20.....	118
12.6.5	CEM II A + Omyacarb-2	118
12.7	Ergebnisse der Untersuchungen der Stoffgemische mit den untersuchten Verfahren und Methoden.....	118
12.7.1	Stoffgemische nach dem Punkte-Verfahren	118

12.7.2 Stoffgemische nach dem Verfahren nach Kwan und Wong.....	119
12.7.3 Stoffgemische nach dem Mischenergie-Verfahren	119
12.8 Vergleich Verfahren.....	119
12.8.1 Box-Plot-Diagrammen.....	119
12.8.2 Vergleich-Ausgangsstoffe	119
12.8.3 Vergleich Stoffgemische.....	119

Glossar

Begriff	Definition	Quelle
Umweltauswirkung	Durch Umwelteinwirkungen unmittelbar oder mittelbar hervorgerufene Wirkung auf Mensch und Umwelt.	[1]
Umwelteinwirkung	Durch menschliches Handeln hervorgerufene stoffliche oder strukturelle Eingriffe wie Immissionen, strukturelle Veränderungen von Böden, Gewässern und Ökosystemen, die geeignet sind, den Menschen oder die Umwelt zu beeinflussen.	[1]
Ökobilanz (LCA)	Zusammenstellung und Beurteilung der Input und Outputflüsse und der potenziellen Umweltwirkungen eines Produktsystems im Verlauf seines Lebensweges. Unter Input- und Outputflüssen versteht man alle Stoff- und Energieflüsse, die in das Produktsystem eingehen, innerhalb des Produktsystems auftreten und aus dem Produktsystem abfließen (z.B. Energie, Rohstoffe, Betriebsstoffe, Abfälle, Emissionen, Abwässer).	[2]
Ressourceneffizienz	Verhältnis eines bestimmten Nutzens oder Ergebnisses zum dafür nötigen Ressourceneinsatz. Im umweltwissenschaftlichen Sprachgebrauch ist mit Ressourceneinsatz der Einsatz von natürlichen Ressourcen gemeint.	[1]
Gesteinskörnungen	Für die Verwendung in Beton geeigneter, gekörnter, mineralischer Stoff. Gesteinskörnungen können natürlich oder künstlich sein oder aus vorher beim Bauen verwendeten, recyclierten Stoffen bestehen.	[3]
Sieblinien	sind zeichnerische Darstellungen der Kornzusammensetzung von Gesteinskörnungen.	[4]
Dispergieren	Allgemein bezeichnet dieser Begriff das Zerteilen eines Stoffes, bei Beschichtungen wird das Zerteilen von Pigment- oder/und Füllstoff-Agglomeraten in Primärteilchen in einem flüssigen Medium unter gleichzeitiger Benetzung angesprochen.	[5]

Kornform	Die Kornform eines Einzelkorns wird durch das Verhältnis von größter Länge zu kleinster Dicke und gegebenenfalls durch eine zusätzliche Beschreibung (z.B. länglich, plattig, gedrungen) gekennzeichnet.	[6]
Korngruppe	Bezeichnung einer Gesteinskörnung mittels unterer (d) und oberer Siebgröße (D), ausgedrückt als d/D. Anmerkung: Die Bezeichnung schließt ein, dass einige Körner auf dem oberen Sieb liegen bleiben (Überkorn) und einige durch das untere Sieb fallen (Unterkorn). Unterkorn ist der Masseanteil (%) einer Korngruppe, der bei der Prüfsiebung durch das untere, die Korngruppe bezeichnende Prüfsieb hindurchfällt.	[6]
Korngrößen	Die Korngrößen der Gesteinskörnungen werden durch Siebversuche bestimmt und nach den Nennweiten der folgenden Prüfsieben bezeichnet: Maschensiebe: 0,063/ 0,125/ 0,25/ 0,5/ 1,0 und 2,0 (mm) Quadratlochsiebe: 4,0/ 8,0/ 11,2/ 16/ 22,4/ 31,5/ 45/ 63/ 90 und 125 (mm).	[6]
Füller (Gesteinsmehl)	Gesteinskörnung, deren überwiegender Anteil durch das 0,063-mm-Sieb hindurchgeht und die Baustoffen zur Erreichung bestimmter Eigenschaften zugegeben werden kann.	[6]
Kornzusammensetzung	Korngrößenverteilung, ausgedrückt durch die Siebdurchgänge als Massenanteil in Prozent durch eine festgelegte Anzahl von Sieben.	[6]
Agglomerat	nennt man in der Technik eine mehr oder weniger verfestigte Anhäufung von vorher losen Bestandteilen zu einem festen Verbund, die durch technische Abläufe hergestellt wird.	[7]
Variationskoeffizient (relative Streuung)	Der Variationskoeffizient ist ein dimensionsloses relatives Streuungsmaß und entspricht dem Quotienten aus dem Streuungsmaß und dem Lagemaß \bar{x} wobei s die Standardabweichung und \bar{x} das entsprechende arithmetische Mittel ist.	[8]
Standardabweichung	Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streubreite der Werte eines Merkmals rund um dessen Mittelwert (arithmetisches Mittel). Vereinfacht gesagt, ist die Standardabweichung die durchschnittliche Entfernung aller gemessenen Ausprägungen eines Merkmals vom Durchschnitt. Die Berechnung der Standardabweichung erfolgt über die Quadratwurzel der Variationskoeffizient.	[9]

Zusatzstoff	Fein verteilter Stoff, der im Beton verwendet und während des Mischvorgangs des Betons zugegeben wird, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern oder um bestimmte Eigenschaften zu erreichen.	[6]
Zement (hydraulisches Bindemittel)	Fein gemahlener, anorganischer Stoff, der, mit Wasser gemischt, Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten raumbeständig bleibt, auch unter Wasser.	[6]
Wasserzementwert (Wasserbindemittelwert W/B)	Masseverhältnis des wirksamen Wassergehaltes zum Zementgehalt (anrechenbarer Bindemittelgehalt) im Frischbeton.	[6]
Mehlkorn	Kornanteil mit Korngröße $< 0,125$ mm im Beton, es besteht aus Zement, Zusatzstoffen und dem Anteil mit Korngröße $< 0,125$ mm im Zuschlag.	[6]
Feinanteile	Anteil einer Gesteinskörnung, der durch das 0,063-mm-Sieb hindurchgeht und sich in größeren Mengen schädlich auswirken.	[6]
Haufwerk	Aus Einzelkörnern ohne Verkittung bestehendes Kornvolumen (lose geschüttet oder verdichtet).	[3]
Füllkorn	Korngröße, die gerade in die Zwickel zwischen den nächst größeren Körnern passt, wenn sie nacheinander eingebracht werden kann (Modell von Kugelpackungen).	[3]
Schlüpfkorn	Korngröße, die gerade in die Zwickel zwischen den nächst größeren Körnern eingerüttelt werden kann, wenn die grobe Schüttung zuerst eingebracht wurde.	[3]
Sperrkorn	Korngröße, die etwas größer als das Füllkorn ist und daher die dichteste Lagerung der größeren Körner verhindert.	[3]
Rohdichte	Die Rohdichte ist die Dichte eines porösen Festkörpers basierend auf dem Volumen einschließlich der Porenräume.	[3]
Porenvolumenanteil (Hohlraumgehalt)	Der Hohlraumgehalt oder Porenvolumenanteil n_w wird anhand der Wassermenge V_w , die zur Füllung der Hohlräume im Stoffgemisch benötigt wird, und dem Kornvolumen V_K berechnet.	[10]

1 Einleitung

Für die Herstellung von ressourceneffizienten Betonen und Hochleistungsbetonen ist es wesentlich, die Zusammensetzung des Korngemisches der Feinanteile (Zement, Zusatzstoffe und feine Gesteinskörnungen) zu optimieren. Damit die maximale Packungsdichte bzw. der entsprechende Porengehalt eines kohäsionsfreien Korngefüges erzielt werden kann, sind Faktoren wie die Korngrößenverteilung und Kornform entscheidend [11].

Ziele und Strategien im Kontext von Ressourceneffizienz können durch Reduktion des Materialbedarfs, Erhöhung der Rezyklierbarkeit, Ressourcen- und Energieeffizienz, Klimaschutz, und Versorgungssicherheit definiert werden. In den letzten Jahren sind die Anforderungen an zementbasierte Bindemittel deutlich gestiegen und werden zunehmend hochwertige 42,5 oder 52,5N/mm²-Zemente nachgefragt.[12]

Ein wesentliches Problem stellen auch die CO₂-Emissionen, die bei der Klinkerproduktion auftreten, dar. So lässt sich der bei der Entsäuerung des Kalksteins entstehende CO₂-Anteil nicht reduzieren, sodass die Lösung dieser Problematik in der Entwicklung von leistungsfähigen Bindemitteln liegt, die aus einem möglichst geringen Klinkeranteil und entsprechend aus einem hohen Anteil an Substituten bestehen. Eine Erhöhung der Festigkeit und eine Verringerung der Kapillarporosität (damit ist eine Verbesserung der Dauerhaftigkeit verbunden) können durch verschiedene Vorgehensweisen erreicht werden. Optimierte Gemische beinhalten weniger Hohlräume und benötigen somit weniger Wasser, welches diese ausfüllt. Das Besondere: Dabei verschlechtert sich die Verarbeitbarkeit des Betons in der Herstellung bzw. in der Einbringung trotz erhöhtem Feinanteil nicht. Ungewollte Hohlräume sind als Schwachstellen zu verstehen und reduzieren die Stärken des Betons. Das Ausfüllen der Poren mit Feinstoffen sorgt für eine größere Packungsdichte, erhöht dadurch die Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Betons und verringert zugleich den Wasserbedarf [13]. Die Kornzusammensetzung beeinflusst die Packungsdichte und damit den Hohlraumgehalt. Zur Verringerung des Hohlraumgehaltes muss das Schlupfkorn (das kleinere Korn, das zwischen dem jeweils größeren Platz findet) in entsprechender Menge, Kornform und Kornverteilung vorhanden sein. Durch eine gezielte Auswahl des Mehlkorns kann die Packungsdichte erhöht und damit der verbleibende Hohlraum verringert werden. Obwohl die Oberfläche des Korngemisches meist zunimmt, nimmt der Wasseranspruch bei einem optimierten Mehlkorn

im Allgemeinen ab. Wenn mehr Feinteile zugegeben werden als zum optimalen Füllen der Hohlräume erforderlich ist, oder wenn besonders feines Korn mit einer sehr großen Oberfläche (z. B. Quarzmehle, Kalkmehle, Hüttensand) zugegeben wird, kann der Wasseranspruch wieder steigen (siehe Abbildung 6, Seite 9). Beton, der für die erforderliche Verarbeitbarkeit mehr Wasser und/ oder Fließmittel benötigt als einer mit für die Praxis optimierten Korngrößenverteilung des Mehlkorns, weist eine schlechtere Verarbeitbarkeit und Stabilität des Frischbetons auf.

1.1 Zielsetzung

In Rahmen dieser Masterarbeit werden zunächst geeignete experimentelle Verfahren zur Bestimmung der Packungsdichte recherchiert und ausgewählt. Die ausgewählten Verfahren werden im Labor umgesetzt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein geeignetes experimentelles Verfahren zur Optimierung der Packungsdichte von feinen Korngemischen im Labor umzusetzen und damit ein optimal zusammengesetztes Korngemisch für einen Ressourcen-effizienten Beton entwickeln zu können. Im Rahmen dieser Masterarbeit werden das Verfahren nach Puntke, das Rigden-Verfahren, das Verfahren nach Kwan und Wong und das Mischenergie-Verfahren angewandt und miteinander verglichen, um den Wasseranspruch der Mehlkorn- und Feianteile eines Korngemisches für Beton sowie deren Packungsdichte zu bestimmen. Für das sogenannte Mischenergie-Verfahren wird ein Versuchs-Aufbau entwickelt und validiert. Im Rahmen eines laufenden Forschungsprojektes am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, in welches die vorliegende Diplomarbeit eingebettet ist, wird durch eine Reduktion des Zementanteils ein Ressourcen- effizienter Beton entwickelt. Die Entwicklung von ökologischen Betonen erfolgt im Allgemeinen durch einen Vergleich der Eigenschaften des „Öko-Betons“ mit einem Referenzbeton - ein Standard Beton, der definierten Anforderungen nach Norm entspricht - wie zum Beispiel einer geforderten Betondruckfestigkeit. Durch die Optimierung der Packungsdichte eines Korngemisches sind grundsätzlich zwei Entwicklungen möglich: Beton mit reduziertem Wasser/Bindemittel-Wert, um die Festigkeit stark zu steigern (z. Bsp.: UHPC – ultra high performance concrete) oder Beton, in dem Portlandzementklinker, der hauptsächlich für das Treibhauspotenzial von Beton verantwortlich ist, durch ressourcenschonendere bzw. die

Umwelt geringer belastende Stoffe, substituiert wird („Ressourcen effizienter, umweltfreundlicher Beton“) [15].

Die ermittelte Packungsdichte wird mit den vier ausgewählten experimentellen Verfahren mit theoretischen Berechnungen mit Hilfe eines EDV-Programm, mit dem die Packungsdichte nach dem Model von Schwanda berechnet werden kann [16], verglichen. Nach der Validierung der Methoden und der Packungsdichte-Messung an Gemischen ist es das Ziel, ein Verfahren vorzuschlagen, das für ressourceneffizienten Betone geeignet ist.

Die Arbeit entstand im Rahmen vom Forschungsprojekt zum Ressourcen-effizienten Beton des Instituts für Materialprüfung und Baustofftechnologie.

2 Stand der Technik und Wissenschaft

2.1 Nachhaltiges Bauen

Nachhaltiges Bauen heißt, den Nutzen eines Bauwerks für Gegenwart und Zukunft zu optimieren bei minimalen Umweltwirkungen und Kosten über den Lebenszyklus. Dies bedeutet, auch den Betrieb und die Beseitigung von Bauwerken zu planen, Ressourcenverbrauch und Emissionen zu minimieren und an die Auswirkungen auf künftige Generationen zu denken. Nachhaltiges Bauen kann in drei Dimensionen (ökonomische, ökologische und soziologische Aspekte)(siehe Abbildung 1) unterteilt werden, die in der Bewertung gleichwertig sind und über einen langfristigen Zeitraum zu beobachten und zu analysieren sind. [17]

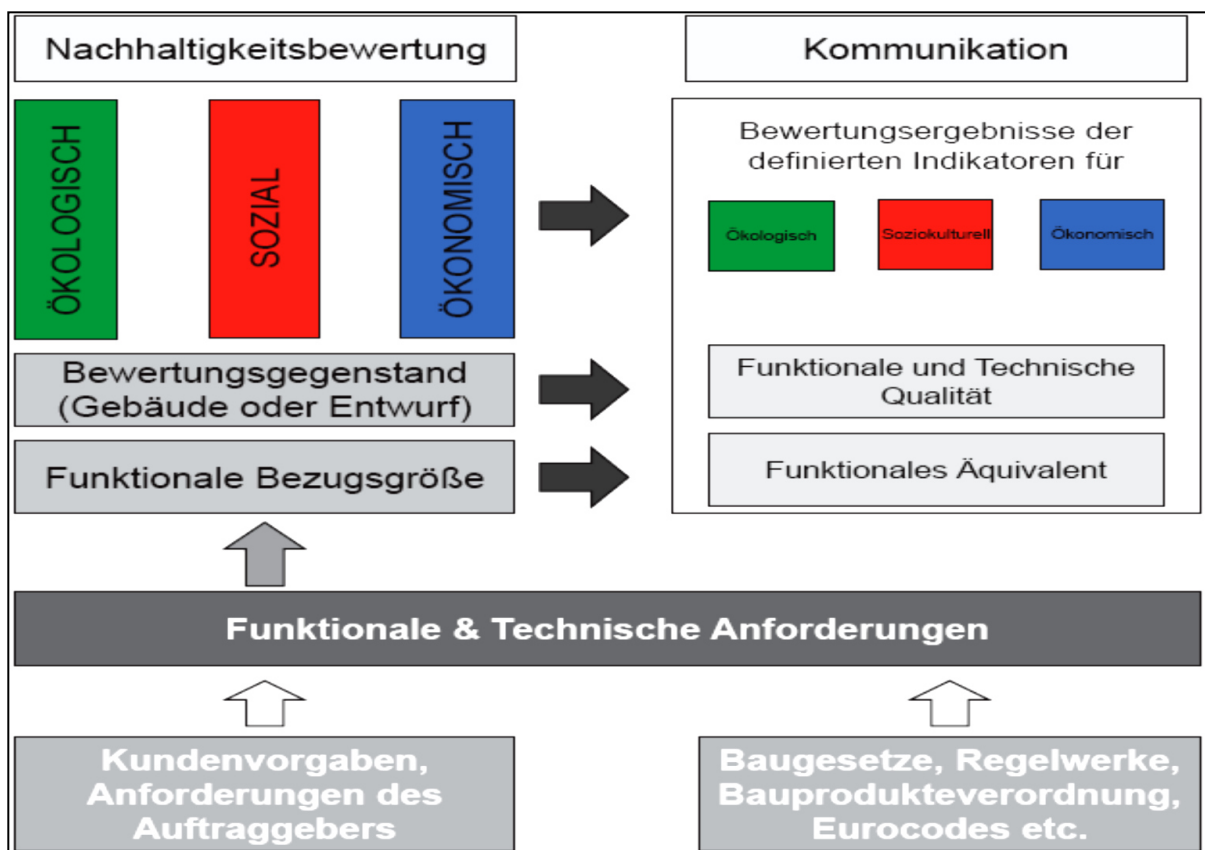


Abbildung 1: Konzept zur Nachhaltigkeitsbewertung [65]

2.2 Nachhaltigkeit im Betonbau

Beton ist ein weltweit verbreitetes Material und gehört zu der Gruppe von Baustoffen, die auf mehreren Ebenen für ein nachhaltiges Bauen geeignet sind. Die Zementproduktion hat 2009 bereits drei Milliarden Tonnen überschritten, was einer Produktion von etwa einem halben Kubikmeter pro Kopf und Jahr entspricht [18]. Die immer stärker an Klimaschutz orientierten

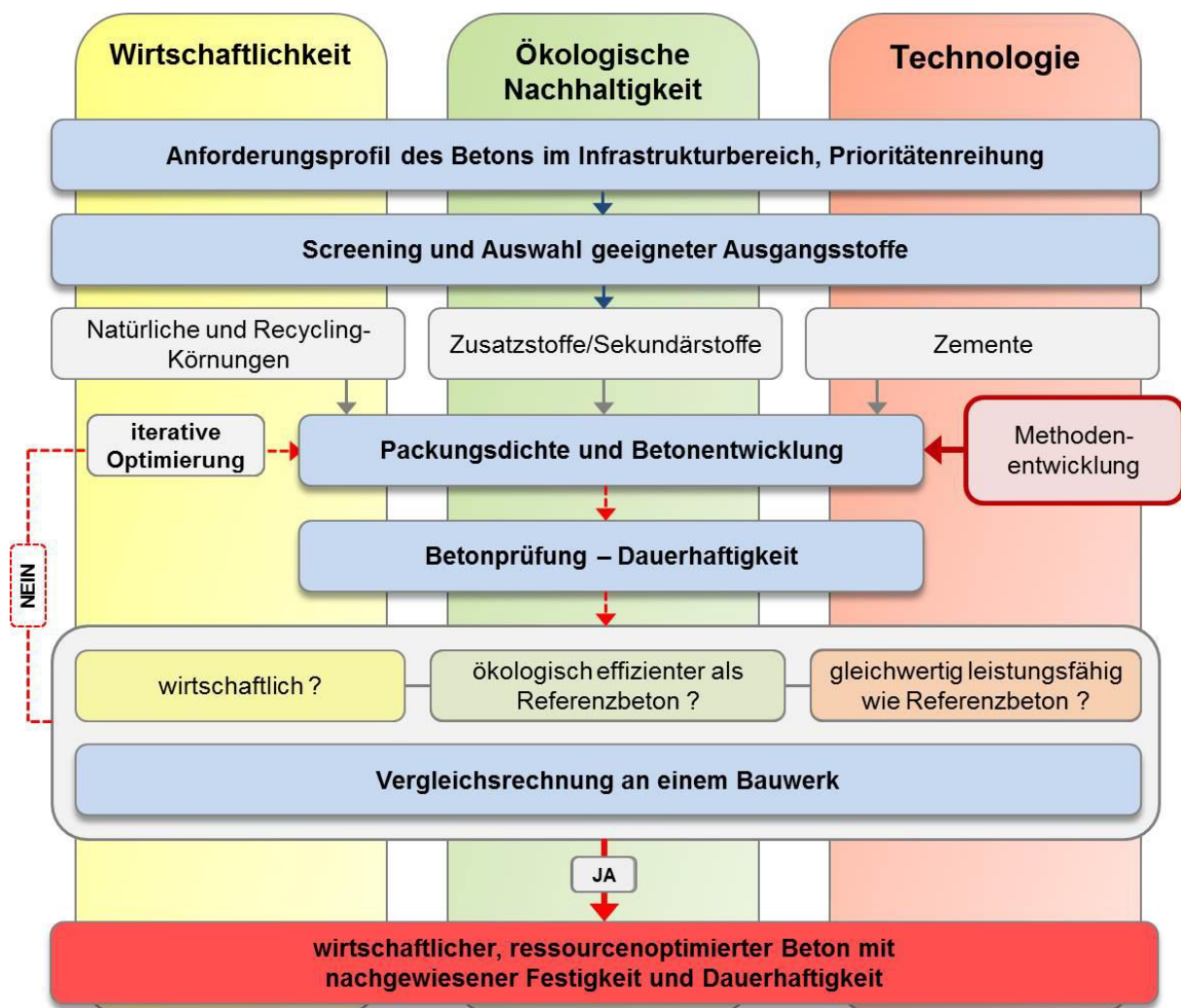


Abbildung 2: Vorgehensweise zur Entwicklung Ressourcen-optimierter Betone [15]

Herausforderungen haben den Fokus in Forschung und Normung im Gebiet des Betonbaus immer weiter von den mechanischen Eigenschaften und der Wirtschaftlichkeit hin zu Dauerhaftigkeit und Nachhaltigkeit verschoben (siehe zum Beispiel Abbildung 2).

Die Betrachtung der Auswirkungen von Bauprodukten bzw. Baustoffen auf die Umwelt ist mit der Erstellung von Ökobilanzen bzw. Life Cycle Assesements (LCA) möglich und für die Bewertung der ökonomischen Einflüsse über das Lebenszyklus wird das Life Cycle Costing (LCC) herangezogen. Eine sehr wichtige Frage der Betontechnologie ist nicht nur, wie Bauen mit Beton zur Zeit in Bezug auf die Nachhaltigkeit beurteilt werden kann, sondern auch, wie nachhaltiges Bauen mit Beton weiterentwickelt werden kann. Proske [14] stellt fest, dass die Potentiale im Hinblick auf die Minimierung der Umweltbelastung und eine optimale Ressourcennutzung in folgenden Punkten zu sehen sind, in der Herstellung der Ausgangsstoffe, in einer verbesserten Betontechnologie und in der Baukonstruktion bzw. dem Bauprozess selbst, siehe Abbildung 3.



Abbildung 3: Möglichkeiten der ökologischen Optimierung im Betonbau aus [14]

2.2.1 Möglichkeiten zur Reduktion des Treibhauspotenzials von Zement bzw. Beton

Die Zementproduktion verursacht weltweit ca. 5 % (in Österreich rund 3,5 %) des menschlich herbeigeführten CO₂-Ausstoßes [19]. Die „Austrian Construction Technology Platform (ACTP)“ hat sich im Rahmen ihres strategischen Forschungskonzeptes 2009 unter anderen

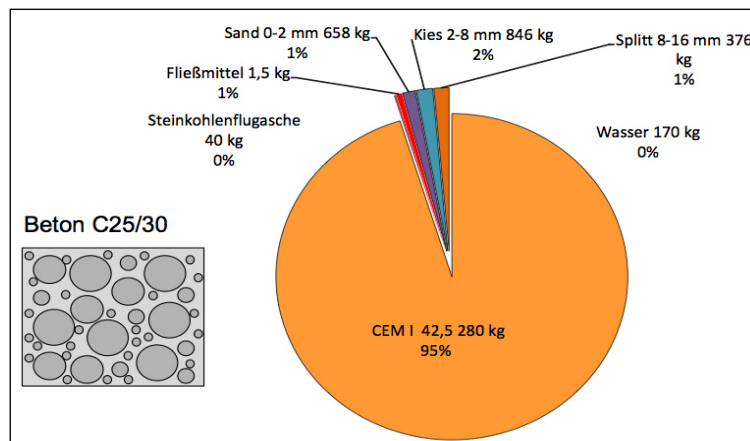


Abbildung 4: Anteile der Ausgangsstoffe am Treibhauspotential des Betons in einer Beispielrezeptur für C25/30 aus [14]

das Ziel gesetzt die CO₂-Emissionen bei der Produktion von Baustoffen bis 2030 um 30 % zu reduzieren [19]. Gemäß [20] werden bei der Produktion von einer Tonne Zementklinker ca. 0,85 t CO₂ emittiert, wobei rund 30% durch den elektrischen und thermischen Energieverbrauch verursacht werden und 70% des CO₂ rohstoffbedingt aus der Entsäuerung des Kalksteins stammen.

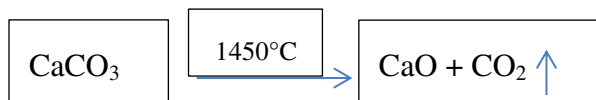


Abbildung 5: Entsäuerung des Kalksteins

2.2.1.1 Senkung des Bedarfs an nicht erneuerbarer Primärenergie in der Zementproduktion

Diese Senkung kann durch eine verbesserte Energieeffizienz und durch den Einsatz alternativer Brennstoffe mit hohem Biomasseanteil (oder auch Abfallstoffe, die in die CO₂-Bilanz nicht eingehen) erreicht werden. In Österreich lag der Anteil alternativer Brennstoffe am thermischen Gesamtenergieeinsatz 2009 gemäß Nachhaltigkeitsbericht der Zementindustrie bei knapp 60 %. Das ist im europäischen und weltweiten Vergleich bereits ein Spitzenwert [19].

2.2.1.2 Reduktion des Klinkeranteils im Zement

Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen (insbesondere Portlandkompositzemente „CEM II“) ersetzen zunehmend reinen Portlandzement („CEM I“). Dies wird etwa daran deutlich, dass die in Europa meist verwendeten Zemente mit knapp 57 % die Portlandkompositzemente

(CEM II/A-M mit Klinkergehalt 80-94 % bzw. CEM II/B-M mit 65-79 %) sind und von den 27 in der EN 197-1 [21] beschriebenen Zementsorten eine Sorte mit einem Klinkeranteil von nur 5-19 % enthalten ist (CEM III/C) [22]. Am österreichischen Markt soll mit Abschluss eines Forschungsprojekts der Zementindustrie voraussichtlich Ende des Jahres 2012 ein neuer „Ökozement“ aller Zementhersteller (CEM II/B-M 42,5N) eingeführt werden, durch welchen der CO₂-Anfall um mindestens 8 % kleiner wird als bei den derzeit für den Transportbeton üblichen Zementen (CEM II/B 42,5 N) [23].

2.2.1.3 Neue zementartige Bindemittel

Es gibt eine Reihe von künstlichen und natürlichen Materialien, die als Zementbestandteile oder als alternative Bindemittel zum Portlandzement verwendet werden können und ein mittleres bzw. hohes Potential zur Substitution von Portlandzement bzw. –klinker haben, die aber bislang im Bauwesen vergleichsweise wenig oder noch gar nicht praktisch eingesetzt werden. Hierher gehören natürliche und künstliche Zeolithe, Geopolymere, alkaliaktivierte Portlandzemente und ein Bindemittel auf Basis von Calciumhydrosilicaten, das bereits prototypisch mit relativ wenig Energieaufwand hergestellt werden kann [20].

Mit anderen Worten kann der Zement in einer Betonrezeptur substituiert werden, wenn man durch gezielten Einsatz von Betonzusatzstoffen und Zusatzmitteln die Packungsdichte optimiert, siehe Abbildung 6.

2.2.1.4 Möglichkeiten zur Reduktion des Gehaltes an Portlandzement im Normalbeton

Um die Ökoeffizienz des Betons gezielt zu verbessern, gibt es die Möglichkeit, die Packungsdichte aller granularen Ausgangsstoffe verbunden mit der Substitution des Zementes (bzw. Portlandzementklinkers) durch Stoffe mit die Umwelt geringer belastender Wirkung zu optimieren [20]. Gemäß [14] sollten in der Regel die Referenz-Betonen-Rezepturen als Ausgangspunkt für die Optimierung herangezogen werden. Im ersten Schritt soll ein Zement mit hoher Festigkeitsklasse verwendet werden. Neben Portlandzementklinker kommen auch Kalksteinmehl und Hüttensand sowie eine Reihe weiterer möglicher Ausgangsstoffe in Frage. Nachfolgend sollte der Wassergehalt der Rezeptur möglichst bis zur Verarbeitbarkeitsgrenze abgesenkt werden, wobei das fehlende Leimvolumen durch Zusatzstoffe substituiert wird. Unterstützt wird die Verringerung des Wasserbedarfes zusätzlich durch den Einsatz von

hochwirksamen Fließmitteln [14]. Durch die Optimierung der Packungsdichte eines Korngemisches sind grundsätzlich zwei Entwicklungen möglich: Beton mit reduziertem Wasser/Bindemittel-Wert, um die Festigkeit stark zu steigern (z. Bsp.: UHPC – ultra high performance concrete) oder Beton, in dem Portlandzementklinker, der hauptsächlich für das Treibhauspotenzial von Beton verantwortlich ist, durch ressourcenschonendere bzw. die Umwelt geringer belastende Stoffe, substituiert wird („Ressourcen effizienter, umweltfreundlicher Beton“) [15]. Hinsichtlich ihrer Wirkung im Beton können die Feinstoffe in inerte und reaktive Stoffe unterteilt werden. Zu den nahezu inerten Stoffen werden Gesteinsmehle und der Mehlkornanteil des Zuschlags gerechnet. Diese Stoffe haben im Wesentlichen nur eine physikalische Füllerwirkung, d.h. sie füllen die zwischen den größeren Partikeln verbleibenden Hohlräume in Abhängigkeit von ihrer Granulometrie aus [24]. In Abbildung 6 wird gezeigt, wie durch die Verwendung von Betonzusatzstoffen und Fließmitteln den Zementgehalt verringert werden kann.

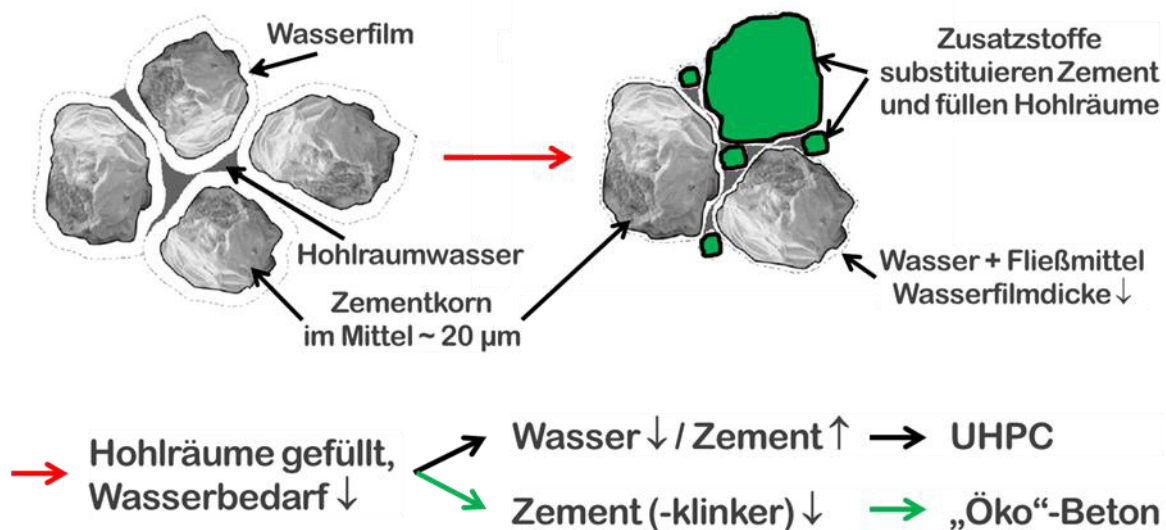


Abbildung 6: Möglichkeiten der Optimierung durch Erhöhung der Packungsdichte und Senkung des Wasserbedarfes eines Korngemisches [15], Darstellung in Anlehnung an Teichmann [25]

2.3 Möglichkeiten zur Packungsdichteoptimierung eines Korngemisches

Wie oben schon erwähnt wurde, macht der Zementklinker den überwiegenden Anteil des Treibhauspotentials von Beton am (siehe Abbildung 4). Wesentlich ist, welche Gefügedichte der Betonstein erreicht bzw. wie groß die Porosität des „Zementsteins“ und der Kontaktzone zwischen Zementstein und Gesteinskörnung ist. Die Dauerhaftigkeit und die Festigkeit eines Betons werden maßgeblich von den Eigenschaften der erhärteten Matrix aus Zement,

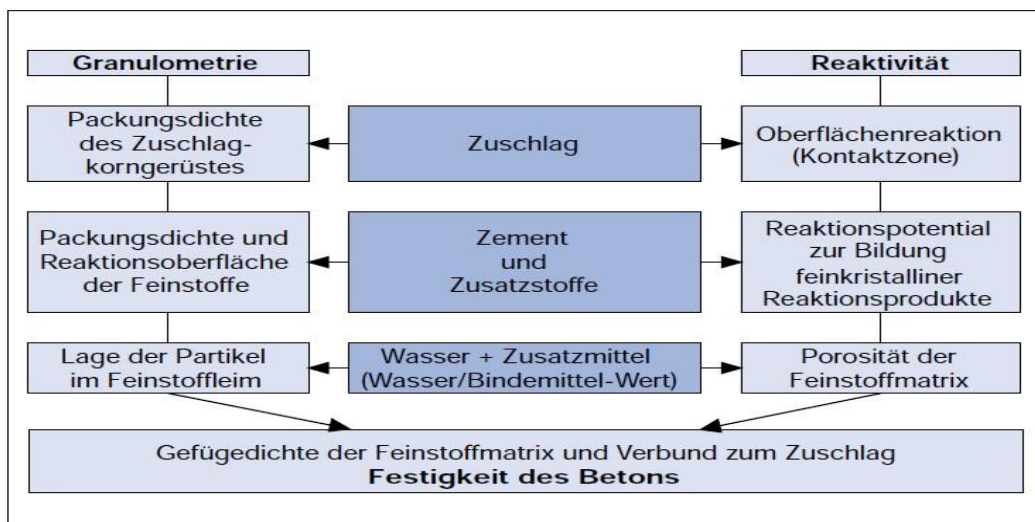


Abbildung 7: Stofflicher Einfluss auf die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung von Beton [25]

Anmachwasser, Zusatzstoffen und Zusatzmitteln zusammengesetzt wird und von deren Verbund mit den Gesteinskörnungen, bestimmt. Eine Übersicht der Einflussfaktoren gibt Abbildung 7. Das Prinzip der Packungsdichteoptimierung verbunden mit einer Senkung des Wasserbedarfs ist bereits in Abbildung 6 dargestellt worden.

3 Wichtige Definitionen und Grundgrößen

3.1 Packungsdichte und Hohlraumgehalt

Die Packungsdichte D gibt den Anteil des Feststoffvolumens am Gesamtvolumen einer Partikelschüttung an. Das Gesamtvolumen ergibt sich aus dem Feststoffvolumen und dem zwischen den Partikeln verbleibenden Hohlraumgehalt [25].

$$D = 1 - \frac{\varepsilon}{100} \quad \text{Formel 1}$$

D - Packungsdichte

ε - Hohlraumgehalt [Vol.-%]

Bei den Feinstoffen handelt es sich um polydisperse Partikelsysteme. Eine möglichst hohe Packungsdichte wird erreicht, wenn die zwischen den größeren Partikeln verbleibenden Hohlräume (Zwickelräume) jeweils mit gerade hineinpassenden kleineren Partikeln aufgefüllt werden. Unter der Voraussetzung, dass sich alle Partikel an mindestens drei Punkten berühren (dass es sich also tatsächlich um eine „Packung“ handelt), nähert man sich mit zunehmender Anzahl jeweils kleiner werdender Füllkomponenten dem Grenzwert der Packungsdichte von $D = 1$ [25].

Der Hohlraumgehalt ε wird an der Packungsdichte gemäß Formel 2 erhalten bzw. ist definiert wie folgt:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_V}{R_V} = 1 - D \text{ mit } 0 < \varepsilon < 1[-] \quad \text{Formel 2}$$

ε_v - Volumen des Hohlraums

R_v - Volumen des betrachteten Raums

Geht man unter Vernachlässigung der Partikelgeometrie zunächst von einer Mischung monodisperser Komponenten mit der Eigenpackungsdichte D_0 aus, wobei die jeweils kleinere Komponente gerade in den Hohlraum der größeren hineinpasst, lässt sich der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Komponenten n und der Packungsdichte der Mischung D mathematisch formulieren [25]:

$$D_{max}(n) = 1 - \left(\frac{\varepsilon_0}{100}\right)^n = 1 - (1 - D_0)^n$$

Formel 3

$D_{max}(n)$ – Packungsdichte der Mischung aus n Komponenten

D_0 - Packungsdichte der einzelnen Komponenten

ε_0 - gleicher Hohlraumgehalt der Komponenten [Vol.-%]

n - Anzahl der Komponenten

Die gezeigten Zusammenhänge gelten nur für idealisierte Packungen ohne Teilchenbehinderung. So führt beispielsweise die Partikelgeometrie zur Teilchenbehinderung, wenn ein feines Partikel nicht in den Zwickelraum der groben hineinpasst und diese auseinander drängt. Weiterhin spielen die Mengenanteile grober und feiner Partikel eine Rolle für das Gesamtvolumen der Mischung gegenüber den Ausgangsvolumina der einzelnen Komponenten. Ist der Anteil feiner Partikel zu gering, so verbleiben zwischen den groben Partikeln unausgefüllte Hohlräume. Andererseits führt ein zu großer Anteil feiner Partikel dazu, dass die groben Partikel nach der Füllung aller Hohlräume von den feinen auseinander gedrängt werden. Auch an der Wandung grober Partikel treten Teilchenbehinderungen auf. Der Hohlraumgehalt der umgebenden feinen Partikel ist in diesem Bereich stets etwas höher, da deren regelmäßige räumliche Anordnung gestört wird (Wandeffekt). [25]

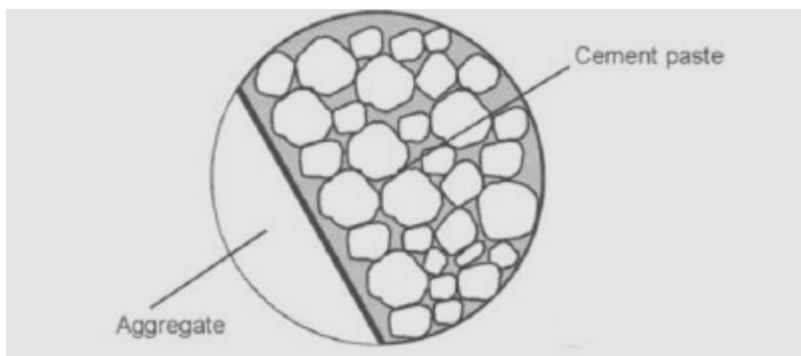


Abbildung 8: Wandeffekt im Nachbarbereich größerer Gesteinskörnungen [26]

3.2 Korngrößenverteilung KGV

Die Korngrößenverteilung wird als Mengenanteil in % der Gesamtmasse von Siebdurchgängen („Sieblinie“) oder als Volumenanteil in % des Gesamtvolumens bestimmt. Diese wird als Diagramm dargestellt, in dem die Massen- oder volumetrischen Anteile der Körnung bzw. aller granularen Stoffe (Zement, Gesteinskörnungen, Zusatzstoffe) abgebildet sind. Verschiedene Kenngrößen wie z.B. der Lageparameter x' oder das Steigungsmaß n ermöglichen eine mathematisch vereinfachte Angabe der Korngrößenverteilung, die als eine Gerade in einer doppelt logarithmischen Darstellung beschrieben werden kann [26].

Für die in der Baustoffindustrie in der Regel verwendeten mehlkornfeinen Stoffe kann für die Auswertung der Korngrößenverteilung die RRSB-Verteilung nach DIN 66145 verwendet werden [25].

Um einen direkten Vergleich mit den anderen Feinstoffen zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Untersuchung eine Anpassung an die RRSB-Verteilungsfunktion vorgenommen. Somit wird die Feinheit aller untersuchten Feinstoffe durch zwei Parameter der RRSB-Funktion beschrieben [25]:

- Der Lageparameter x' ist die Korngröße x bei einer Massenverteilungssumme $Q_3(x)$ von 63,2 % und charakterisiert damit die Feinheit des Partikelkollektivs.
- Die Breite der Kornverteilung wird durch das Steigungsmaß n (Streuungsparameter) beschrieben. Es ist umso größer, je enger die Verteilungsbreite der Korngrößenverteilung ist.

Die Güte der Anpassung (Approximation) an die RRSB-Funktion wird durch den Korrelationskoeffizienten r^2 angegeben.

Die Auswertung erfolgt durch Darstellung und lineare Regression im doppeltlogarithmischen RRSB-Netz. Durch zweimaliges Logarithmieren der Formel 4 erhält man eine Geradengleichung. Die gängigen Softwarelösungen für Lasergranulometer stellen diese Kennwerte standardmäßig zur Verfügung. Die Partikelgrößenbestimmung nach dem Prinzip der Laserbeugung basiert auf der Theorie, dass alle Partikel einer Probe das Licht eines monochromen Laserstrahls beugen. Ein Partikel mit einem großen Durchmesser beugt den Laserstrahl nur wenig, d. h. in einem kleinen Winkel. Die Lichtspektren der kleinen Partikel dagegen müssen in größeren Winkeln gegenüber dem Laserstrahl aufgenommen werden.

Die Partikelgrößenbestimmung wurde in der Arbeit im trockenen Zustand durchgeführt mit dem HELOS (H2395) & RODOS – Gerät bei 2,5 Bar.¹

$$1 - Q_3(x) = \exp\left[-\left(\frac{d}{d'}\right)^n\right] \quad \text{Formel 4}$$

3.3 Einflüsse der Feinstoffe auf die Festigkeit und das Gefüge von Mörtel und Beton

Der Schlüssel zum Erfolg des Zement- bzw. Klinker-reduzierten Betons ist der Nachweis, dass der Beton eine dem Beton nach bestehenden Normen gleichwertige Leistungs- fähigkeit aufweist [20]. Die Leistungsfähigkeit umfasst Verarbeitbarkeit, Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Damit die Festigkeit und Dauerhaftigkeit im Hinblick auf einen Klinker-reduzierten Beton beeinflusst werden können, sind mehrere Faktoren zu berücksichtigen.

3.3.1 Füllereffekt und Packungsdichte der Feinstoffe

Die Packungsdichte bzw. der Hohlraumgehalt des Feinstoffgemisches wird von der Kornverteilung aller Feinstoffpartikel und der Verdichtung bestimmt. Der Hohlraumgehalt kann insbesondere durch die Mischung von Feinstoffen deutlich unterschiedlicher Kornverteilung und Korngröße verringert werden [27]. Durch die Zugabe gut dispergierter hochfeiner Bestandteile zum Zement oder in den Beton, im Folgenden als Feinstoffe bezeichnet, kann neben einer dichteren Packung der Feinstoffschüttung selbst auch der Hohlraumgehalt im unmittelbaren Bereich der Zuschlagrandzone vermindert werden [28] und damit die Durchlässigkeit für schädigende Stoffe vermindert werden .

3.3.2 Chemisch-mineralogische Wirkung der Feinstoffe

Für die Bewertung der Reaktivität sind die chemische und mineralogische Zusammensetzung zu berücksichtigen. Die Abstimmung der Feinstoffanteile und der Kornverteilung der einzelnen Stoffe mit dem Ziel, das chemisch-mineralogische Reaktionspotential der Feinstoffe unter Beachtung des zeitlichen Verlaufs der Reaktionen optimal zu nutzen, spielt eine wesentliche Rolle. Hinsichtlich ihrer Wirkung im Beton können die Feinstoffe in inerte und reaktive Stoffe unterteilt werden. Zu den nahezu inerten Stoffen werden Gesteinsmehle

¹ durchgeführt am Institut für Prozess- und Partikeltechnik der TU Graz bzw. am RCPE (Research Center Pharmaceutical Engineering).

und der Mehlkornanteil des Zuschlags gerechnet. Diese Stoffe haben im Wesentlichen nur eine physikalische Füllerwirkung, d.h. sie füllen die zwischen den größeren Partikeln verbleibenden Hohlräume in Abhängigkeit von ihrer Granulometrie aus.

Bindemittel	CaO/SiO ₂ -Verhältnis
hydraulisch	> 2
latent hydraulisch	1 – 1,5
puzzolanisch	< 0,5

Abbildung 9: Einteilung der reaktiven Feinstoffe gemäß [29]

Darüber hinaus wird bei inerten Feinstoffen sehr hoher Feinheit eine Beschleunigung der Anfangshydratation des Zements infolge zusätzlicher Reaktionskeime beobachtet, die dem Füllereffekt zugeordnet wird. Zemente und meist im geringeren Maße auch reaktive Betonzusatzstoffe liefern zusätzlich zur physikalischen Füllerwirkung durch ihre chemisch-mineralogische Reaktivität selbst gefüge- und festigkeitsbildende Reaktionsprodukte. Diese durchdringen im Verlauf der Hydratation die wassergefüllten Hohlräume zwischen den Feststoffpartikeln, binden das Wasser in ihre Hydratationsprodukte chemisch und physikalisch ein und vermindern damit die Porosität der Feinstoffmatrix und ggf. der Zuschlag-Randzone [25]. In Abhängigkeit von ihrem CaO/SiO₂-Verhältnis und ihrem Wirkungsmechanismus wird zwischen 3 Gruppen unterschieden (siehe Abbildung 9).

3.3.3 Interpartikuläre Kräfte

Die DLVO-Theorie beschreibt, dass der Bindemittelleim, als kolloide Suspension betrachtet werden kann. Mittels der DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) ist die Interaktion zwischen den Partikeln anschaulich darstellbar. Die Energie zwischen zwei Partikeln resultiert danach aus der repulsiven elektrostatischen Energie (ER) und der Energie, die aus den anziehenden van-der-Waals Kräften (EA) hervorgerufen wird. Die Interaktionsenergie E_{tot} ergibt sich entsprechend nach Formel 5 [29].

$$E_{\text{tot}} = ER + EA$$

Formel 5

Die elektrostatische Interaktion beschreibt, dass die meisten Substanzen eine Oberflächenladung erhalten, wenn sie mit einem polaren Medium in Berührung gebracht werden (z.B. mit Wasser). Diese elektrische Ladung bewirkt eine gerichtete Anordnung der im benachbarten Medium befindlichen Ionen. Entgegengesetzt geladene Ionen werden von der Partikeloberfläche angezogen und bilden die sogenannte „Stern-Schicht“ und weitere, wiederum entgegengesetzt geladene Ionen bilden darum herum eine zweite, breitere diffuse Schicht. In der diffusen Schicht, mit der effektiven Dicke $1/\kappa$, nimmt die Anzahl entgegengesetzt geladener Teilchen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab. Aus Abbildung 10 ist abzulesen, dass das Energiepotential ψ von der Partikeloberfläche ψ_0 über die „Stern-Schicht“ ψ_d zur diffusen Schicht $\psi = 0$ hin abnimmt. Das Oberflächenpotential wird wesentlich von dem pH-Wert und der Ionenkonzentration der Lösung beeinflusst. Das Energiepotential E_R zweier gleichartiger Partikel mit selbem Potential kann nach Israelachvili berechnet werden. Ein wichtiger Eingangsparameter bildet hierbei das Stern-Potential ψ_d . Es kann abgeschätzt werden, indem nach Anlegen eines elektrischen Feldes die Partikelbewegung gemessen wird. Das somit bestimmte Potential an der Schergrenze zwischen der geladenen Oberfläche und der Lösung wird Zeta-Potential bezeichnet (ζ). Es ist generell kleiner als ψ_d , wobei jedoch nach Zhang bei lyophoben (unlöslichen) Oberflächen die Differenz nur sehr gering ist. [29]

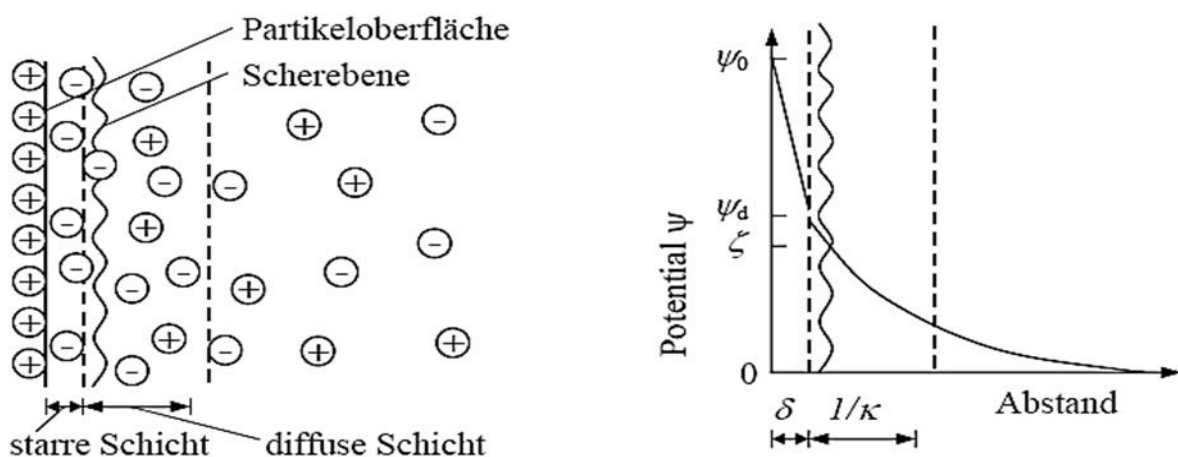


Abbildung 10: Elektrische Doppelschicht an der Partikeloberfläche [29]

3.3.4 Theoretische Packungsdichteoptimierung aller granularen Beton-Ausgangsstoffe

Es stehen zwei verschiedene Methoden der theoretischen Packungsdichteoptimierung eines Korngemisches zur Verfügung.

3.3.4.1 Annäherung an eine Kornverteilungskurve

Diese Methode beschreibt die Anpassung der Sieblinie eines Gemisches an formalisierte Kornverteilungskurven, die in Form von Regelsieblinien verankert sind. [30]

Den Einfluss einer hohen Packungsdichte auf die Eigenschaften von Beton wurde schon von Fuller und Thomson im Jahre 1907 erkannt. Aus deren experimentellen Untersuchungen stammt die so genannte „Fuller-Kurve“, eine quadratische Parabel, die für einen stetigen Verlauf der Korngrößenverteilung für runde Körner (Kugeln), einem begrenzten Mehlkornanteil und den in der Betontechnologie eingesetzten Methoden der Verdichtung die optimale Packungsdichte ergibt. [30]

$$D_i = \left(\frac{d_i}{d_{\max}}\right)^n \quad \text{Formel 6}$$

D_i = kumulativer Anteil bis zu einer Korngröße d_i

d_i = betrachteter Korndurchmesser

d_{\max} = maximaler Korndurchmesser (Größtkorn)

n = Verteilungsmodul; 0,50 für Kugeln

Die experimentell ermittelte Fuller-Kurve stellt im Grunde einen Spezialfall der von Dinger-Funk gefundenen Gleichung dar, die z.B. im Bereich der Keramik für die Bestimmung der optimalen Packungsdichte eingesetzt wird [31].

$$D = \frac{d_i^n - d_{\min}^n}{d_{\max}^n - d_{\min}^n} \quad \text{Formel 7}$$

d_{\min} – kleinster Korndurchmesser

Experimentell wurde gezeigt, dass diese Gleichung eine optimale Packungsdichte für Keramik bei einem Verteilungsmodul von $n = 0,37$ ergibt (21). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Korngemischen, die aus unregelmäßig geformten Körnern bestehen wie die Keramik, ein niedrigerer Wert für den Verteilungsmodul zu verwenden ist, um eine ideale Packungsdichte zu erreichen [32]. Diese Erkenntnisse decken sich mit Untersuchungen aus der Betontechnologie, wonach für die Berechnung der idealen Packungsdichte für Körner

mit einem Längen-Breiten-Verhältnis (Kornindex) von grösser gleich 1,5 in der Formel nach Fuller $n = 0,35$ gewählt wird. Diese bereits beschriebenen Modelle sind Grundlage für die gültige DIN 1045-2 Norm [33] bzw. ÖNORM B 4710-1 [34] und werden als Regelsieblinien (siehe) dargestellt. Die Sieblinie einer Gesteinskörnung für Normalbeton (0,063 bis 22 mm) soll demgemäß einer Soll-Sieblinie im Bereich der Regelsieblinien möglichst nahe kommen. Diese Anpassung an eine Soll-Kornverteilungskurve kann auf das gesamte Gemisch von granularen Ausgangsstoffen (i.e. Bindemittel, Zusatzstoffe, feine und grobe Gesteinskörnungen, also ein Korngrößenbereich von etwa $1 \mu\text{m}$ bis 22 mm) ausgedehnt und somit zur Optimierung des gesamten Korngemisches im Beton eingesetzt werden.

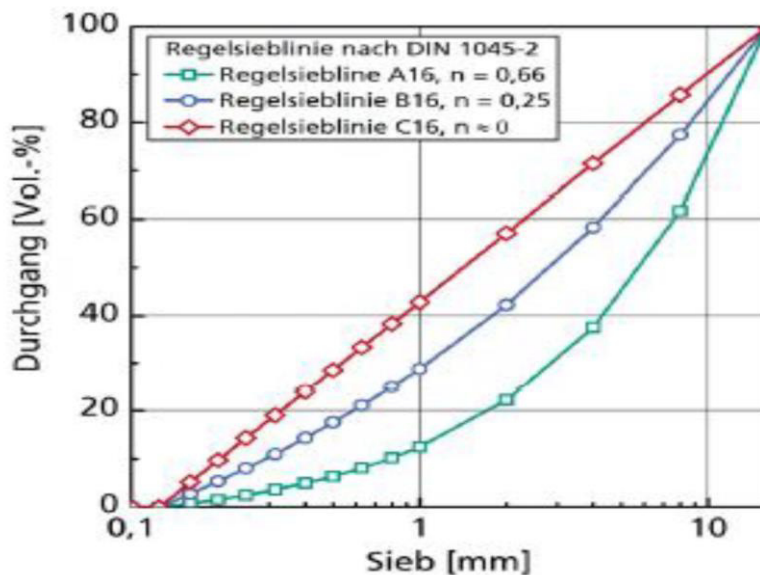


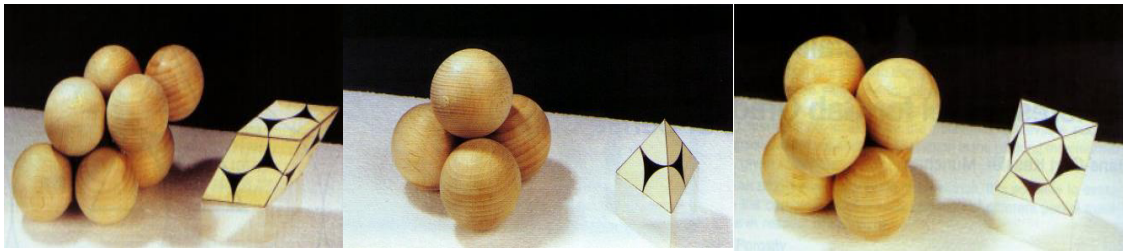
Abbildung 11: Regelsieblinien A bis C für Beton nach DIN1045-2 (44)

3.3.4.2 Mathematisch-physikalische Packungsmodelle

Der Vorteil dieser Verfahren gegenüber der Annäherung an eine Kornverteilungskurve ist, dass der Hohlraumgehalt und damit die Packungsdichte des Korngemisches quantifiziert werden kann und dass über die Korngrößenverteilung hinaus zusätzliche Parameter berücksichtigt werden können. Diese Parameter betreffen die gegenseitige Beeinflussung der Partikel, Wandeffekte und den Einfluss der Verdichtung durch Energieeintrag. [20]

Diese Modelle basieren drauf, mathematisch zu beschreiben, wie Partikel unterschiedlicher Größe und Form geometrisch wechselwirken. Die höchst mögliche Packungsdichte wird

theoretisch dann erreicht, wenn die Hohlräume zwischen Partikeln annähernd gleicher Größe P_1 – das sind in der Praxis Partikel-Klassen mit sehr eng gestufter Korngrößenverteilung – von entsprechend kleineren Partikel P_2 bestmöglich ausgefüllt werden. In die neu entstandenen Hohlräume des Gemisches P_1/P_2 passen wiederum kleinere Partikel P_3 usw. Entsprechende mathematische Modelle wurden u.a. von Furnas [35] und Schwanda [36] entwickelt. In der Regel liegt also eine vielfach gestufte, diskontinuierliche Kornverteilung zu Grunde. Die komplexen Modelle können computergestützt angewandt werden wie zum Beispiel das „compressible-interaction packing model“ von Fennis [37] oder das Modell von Schwanda in [36]. Im Rahmen der semi-empirischen Berechnung der Packungsdichte von Granulaten anhand dem Compressible Packing Model (CPM) wird von Sedran & de Larrard der Verdichtungsindex K als Maß für die Lagerung eines trockenen Korngemisches, in Abhängigkeit von der tatsächlichen Packungsdichte F und den virtuellen Packungsdichten b und g , definiert. Das Korngemisch besteht dabei aus n Kornklassen mit den Kornanteilen y_i . Die virtuelle Packungsdichte b_i beschreibt die von der Kornform abhängige theoretisch dichteste mögliche Lagerung der Kornklasse i bei Betrachtung als Einkornschüttung. Die virtuelle Packungsdichte g_i stellt ebenfalls die theoretisch dichteste Lagerung jedes Kornes der Kornklasse i , allerdings bei idealer Anordnung in dem aus allen verwendeten Kornklassen zusammengesetzten Korngemisch, dar. Bei Betrachtung eines Haufwerkes aus einer Einkornschüttung sind b und g identisch. Handelt es sich beispielsweise um eine Schüttung aus gleich großen Kugeln, sind die dichtest möglichen Anordnungen der Einkorn-Kugelpackung die in Abbildung 10 dargestellten tetraedrische oder oktaedrische Mittelpunktstellung bzw. die Anordnung gemäß dem sogenannten Spaltmodell. Die virtuelle Packungsdichte b beträgt bei diesen dichtest möglichen Kugelanordnungen rd. 0,74. Da in einem realen Haufwerk aus gleich großen Kugeln die Anordnung nicht diesen streng geordneten dichtesten Anordnungen entspricht, beträgt die maximal erreichbare tatsächliche Packungsdichte F in Abhängigkeit von der Verdichtung lediglich 0,60 bis 0,64. [29]



a) Spaltmodell b) Tetraedrische Mittelpunktstellung c) Oktaedrische Mittelpunktstellung

Abbildung 12: Dichtest mögliche Anordnung von Einkorn-Kugelpackungen aus [29]

3.3.4.2.1 Modell von Schwanda

Schwanda hat im Jahr 1959 ein mathematisches Verfahren entwickelt und publiziert [38], welches für die Ermittlung des Hohlraumgehaltes beliebiger Korngemische, von denen die Kornverteilung gegeben ist. Das zugrunde gelegte Rechenmodell erwies sich bereits bei verschiedenen Untersuchungen zur Hohlraumberechnung sowohl von Zementschüttungen als auch von Betonzuschlag als geeignet [25]. Die Berechnung kann unabhängig von bestimmten Verteilungsfunktionen, also auch für unstetig verteilte Partikel, erfolgen. Daher eignet sich das Modell sowohl für einzelne Stoffe und Zuschläge als auch für Feinstoff- oder Feinstoff-Zuschlag-Gemische.

Als Kornklassen werden Körner bezeichnet, deren größter Durchmesser höchstens dem doppelten Durchmesser der kleinsten aufweist. Der Einkornstapel ist eine Ansammlung einer großen Anzahl von Körnern derselben Gruppe im eingerüttelten Zustand.

Die bestehenden Korngrößenverteilungen müssen in Kornklassen eingeteilt werden, deren Klassengrenzen beliebig eng gewählt werden können. Jede Kornklasse wird im Modell vereinfacht als Einkornschüttung betrachtet. Mit dem Parameter k wird der Hohlraumanteil der einzelnen Kornklassen bzw. Einkornschüttungen im Verhältnis zu ihrem Feststoffgehalt angegeben.

$$k = \frac{\varepsilon}{D \cdot 100} = \frac{\varepsilon}{100 - \varepsilon} \quad \text{Formel 8}$$

k - Hohlraumanteil Einkornschüttung

ε - Hohlraumgehalt [Vol.-%]

D - Packungsdichte (proportional Feststoffgehalt)

Die Grundgleichungen der Berechnung des Hohlraumanteils h berücksichtigen dabei zunächst drei Fälle für die Veränderung der Packungsdichte bei Mischung einer groben mit einer

feinen Komponente:

Fall 1: Die feine Komponente füllt den Hohlraum der groben auf, wobei die feinen Körner in die Zwickelräume der groben hineinpassen. Der Hohlraumgehalt der Mischung ergibt sich aus der Differenz des Hohlraumgehalts der groben Komponente und des Festraumgehalts der feinen Komponente. Die grobe Komponente wird als, "Grundkorn x_s " bezeichnet. [25]

$$h_{Fall1} = \frac{Hohlraum_{grob} - Festraum_{fein}}{Festraum_{grob+fein}} \quad \text{Formel 9}$$

$$h_{Fall1} = k_{grob} + (k_{grob} + 1) * s_{fein} \quad \text{Formel 10}$$

h - Hohlraumanteil Zweikomponentenmischung

s – Festraumgehalt

Fall 2: Der Anteil der feinen Komponente ist größer als der Hohlraumgehalt der groben, so dass die groben Körner auseinander gedrängt werden (im Feinkorn „schwimmen“) und sich das Gesamtvolumen entsprechend erhöht. Der Hohlraumgehalt der Mischung ist dann gleich dem Hohlraumgehalt der feinen Komponente, weshalb in diesem Fall die feine Komponente als „Grundkorn x_s " bezeichnet wird [25].

$$h_{Fall2} = \frac{Hohlraum_{fein}}{Festraum_{grob+fein}} \quad \text{Formel 11}$$

$$h_{Fall2} = k_{fein} - k_{fein} * s_{grob} \quad \text{Formel 12}$$

Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, in dem die Körner sich gegenseitig behindern:

Fall 3: Passt die feine Komponente aufgrund des Größenverhältnisses und der Geometrie der Körner nicht in den Zwickelraum der groben hinein, tritt infolge dieser „Teilchenbehinderung“ eine Volumenvergrößerung und somit eine Erhöhung des Hohlraumanteils ein, die durch einen Faktor a zu berücksichtigen ist. Der Bereich derjenigen Größenverhältnisse der Komponenten, bei denen sich die Teilchenbehinderung bemerkbar macht, wird daher Reichweite der Teilchenbehinderung w genannt. Die Reichweite w hängt ab vom Verhältnis des Grundkorns x_s zu einer Grenzkorngröße x_w , bei der gerade keine Teilchenbehinderung mehr eintritt, und kann durch folgende Beziehung abgeschätzt werden [25]:

$$w = \log\left(\frac{x_s}{x_w}\right) \quad [-w \leq \log\left(\frac{x_s}{x_w}\right) \leq +w] \quad \text{Formel 13}$$

w – Reichweite der Teilchenbehinderung

x_s - Grundkorn [μm]

x_w - Grenzkorngröße [μm]

Der Zusammenhang zwischen k , w und dem Korngrößenverhältnis von Grundkorn x_s zum jeweiligen Beikorn $-x_i$ und der Faktor $a_{s,i}$ als Funktion der vorgenannten Größen ist in Abbildung 13 dargestellt.

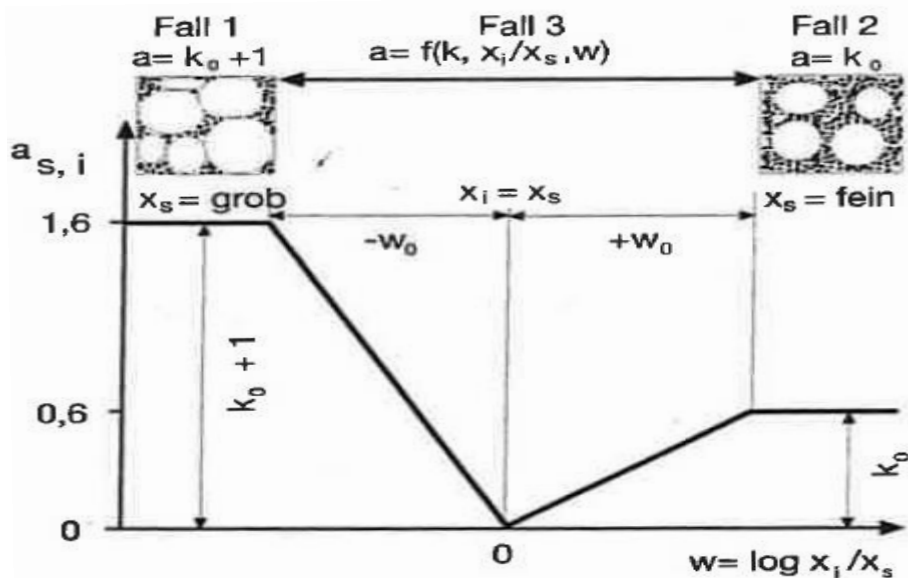


Abbildung 13: Funktion $a_{s,i}$ des Hohlraumgehalts der Einkornschüttung k_0 und der Reichweite der Teilchenbehinderung w_0 in Abhängigkeit vom Verhältnis des Beikorns x_i zum Grundkorn x_s aus [25]

Das Grundkorn kann dann laut [38] mittels eines mathematischen Verfahrens bestimmt werden, dem sogenannten Schiebezettelverfahren [39]. Zu diesem Zweck wird eine Tabelle entwickelt, welche in der Spalte 1 Auskunft über die Korngruppennummer (1-n), in Spalte 2 über den dazu passenden Korndurchmesser (d), in Spalte 3 über den zugehörigen Mengenanteil- (s_i) gibt. Dazu kommen die a -Werte (von 0 bis n-1 siehe Abbildung 12), die als Spalte 4 in die Tabelle aufgenommen werden sollen (0 auf Höhe der Korngruppennummer 1) und anschließend mit den zugehörigen s_i -Werten aus Spalte 3 multipliziert werden sollen. Die Rechnung wird bei n Kornklassen n -mal durchgeführt, so dass jede Kornklasse einmal als Grundkorn x_s eingesetzt wird. Das Rechenschema ist beispielhaft in Abbildung 14 dargestellt.

Korn- klasse i	Korn- größe x in mm	Festraum- anteil s _i	Teilchenbehinderung (siehe Bild 5.3) Faktor a _{s,i}	Grund- korn 1 a _{1,i} · s _i	Grund- korn 2 a _{2,i} · s _i	Grund- korn 3 a _{3,i} · s _i	Grund- korn 4 a _{4,i} · s _i	Grund- korn 5 a _{5,i} · s _i
			1,60					
			1,07					
			0,53					
1	0,25	0,10	0	0	0,05	0,11	0,16	0,16
2	0,50	0,20	0,20	0,04	0	0,11	0,21	0,32
3	1,00	0,20	0,40	0,08	0,04	0	0,11	0,21
4	2,00	0,20	0,60	0,12	0,08	0,04	0	0,11
5	4,00	0,30	0,60	0,18	0,18	0,12	0,06	0
		1,00	Σ a _{s,i} · s _i	0,42	0,35	0,38	0,54	0,80
h _s = k - Σ a _{s,i} · s _i				0,18	0,25	0,22	0,06	-0,20

Abbildung 14: Rechenschema für die Berechnung der Hohlraumanteile h aus [25]

Im zweiten Schritt werden die vertikalen Summen der Spalten 5 bis n errechnet. Die Spalte mit der geringsten Summe ist dabei maßgeblich und das Grundkorn befindet sich in der Zeile, in der sich der Wert a = 0 befindet.

$$h_s = k_0 - \sum_{i=1}^n a_{s,i} \cdot s_i \quad \text{Formel 14}$$

h_s - Hohlraumanteil Grundkornklasse

k₀ - Hohlraumanteil Einkornschüttung

a_{s,i} - Faktor a (Teilchenbehinderung) der Kornklasse i

s_i - Festraumanteil Kornklasse i am Gesamtfestraum

n - Anzahl Kornklassen

Schlussendlich ist es möglich, eine neue Größe, den sogenannten Dichtigkeitsgrad D (Formel 15) zu definieren und zu berechnen. Als D (=Packungsdichte) wird das Verhältnis des Festraumes aller Körner im Gemisch zum Gesamttraum des Gemisches bezeichnet [39]. Die Kornklasse, die den größten Hohlraumanteil des Grundkorns h_{s,max} liefert, ist für die Berechnung der Packungsdichte D der gesamten Partikelschüttung maßgebend [25]:

$$D = \frac{1}{1+h_{s,max}} \quad \text{Formel 15}$$

Das für eine breitere Anwendung gedachte Modell von Schwanda ist von ihm für die Herstellung von Beton umgesetzt worden. Die Notwendigkeit alle verwendeten Körner mit Zementleim zu umhüllen, spielt eine entscheidende Rolle bei der Berechnung des gesamten

Bindemittelgehaltes. Der Bindemittelgehalt eines Frischbetons besteht aus zwei Teilen wobei einer davon für den Hohlraumgehalt des Zuschlaggemisches und der andere für die Gesamtoberfläche aller Körner verwendet wird [39], die beide als lineare Funktionen der s_i verstanden werden können :

$$z = k_z * \sum a_{szi} * s_i \quad \text{Formel 16}$$

z - den Bindemittelbedarf des Gemisches, um einen dichten Beton mit den gewünschten Eigenschaften zu produzieren (26)

k_z - den Bindemittelbedarf des Einkornstapels [38]. Der k_z -Wert bezeichnet den Bindemittelbedarf des Einkornstapels, der durch die hohlraumreduzierende Wirkung der anderen Korngruppen vermindert wird.

a_{szi} - Wert wird analog zu den vorhergehenden Berechnungen aus k und w berechnet. Es muss beachtet werden, dass Bewegungen im Medium Bindemittelleim statt Luft stattfinden und die Eigenschaften der Körnungen (k bzw. w) sich verändern [39].

3.3.5 Experimentelle Packungsdichteoptimierung

Die experimentelle Packungsdichte kann unter zwei Voraussetzungen bestimmt werden: im trocken und im feuchten Zustand. Die Packungsdichte ist neben der Kornverteilung des Korngemisches maßgeblich von der Verdichtung des Korngemisches abhängig, deswegen muss im Zusammenhang mit der experimentell bestimmten Packungsdichte auch die Art der Verdichtung angegeben werden. Im Folgenden werden Beispiele für die experimentelle Bestimmung der Packungsdichte von Korngemischen aus Bindemittel, Betonzusatzstoffen und Sand angegeben. Von den möglichen experimentellen Methoden zur Bestimmung der Packungsdichte eines Kornhaufwerkes ist das Verfahren nach Punkte eine weit verbreitete Methode. Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung des Hohlraumgehaltes des Stoffgemisches bei definierter Verdichtung und ist somit von der Korngrößenverteilung und der Kornform der untersuchten Stoffe abhängig. Der Hohlraumgehalt n_w wird anhand der Wassermenge V_w , die zur Füllung der Hohlräume im Stoffgemisch benötigt wird, und dem Kornvolumen V_K gemäß Formel 17 bestimmt. Die Berechnung des Wasser- bzw. Kornvolumens erfolgt anhand der Masse m und der Dichte ρ [10].

$$n_w = \frac{V_w}{V_K + V_w} = \frac{\frac{m_w}{\rho_w}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{m_{k,i}}{\rho_{k,i}} \right) + \frac{m_w}{\rho_w}} [V\%]$$

Formel 17

n_w = Wassergefüllter Porenanteil [Volumenteil von 1]

V_w = Volumen des Wasserbedarfs bei Sättigung in dichtester Lagerung [cm^3]

V_k = Volumen des eingewogenen Kornfeststoffes [cm^3]

m_w = Masse des Wasserbedarfs bei Sättigung in dichtester Lagerung [g]

m_k = Masse des eingewogenen Kornfeststoffes [g]

δ_K = Kornrohichte [g/cm^3]

δ_w = Dichte des Wassers [g/cm^3]

Die Versuche von Höveling [40] haben gezeigt, dass der Wasseranspruch nach Punkte bei Wiederholversuchen mit gleichen Laboranten relativ wenig streut. Werden jedoch Wiederholversuche von unterschiedlichen Laboranten durchgeführt, ergeben sich teilweise erhebliche Streuungen. Fennis [41] modifiziert in ihrer Arbeit das Verfahren nach Punkte indem sie ein Fließmittel verwendet und mittels des Mörtelmischers die Homogenisierung verbessert. Fennis meint, dass das Verfahren nach Punkte geeignet ist, wenn Luftporen in verdichteten Zustand ausgeschlossen werden können. Die Ergebnisse sind abhängig von Prüfer, der Verdichtungsmethode und der geprüften Menge. Durch den Einsatz eines Mischers und von Fließmittel hat Fennis höhere Werte für die Packungsdichte bekommen als ohne. Neben dem Verfahren nach Punkte [13] ist die die Bestimmung des β_p -Wertes nach Okamura (Wasseranspruch nach Okamura) [42] verbreitet. Bei dem von Okamura verwendeten Verfahren wird das Volumenverhältnis von Wasser zu Mehlkorn bestimmt, bei welchem der Sättigungspunkt mit Wasser gerade erreicht wird (ein Mörtelvolumen kommt nicht von selbst in Fließen). Um den für jedes individuelle Mehlkorngemisch zweckmäßigen Wassergehalt einzugrenzen, wird das Fließverhalten der Mehlkornsuspension in Abhängigkeit vom V_w/V_{MK} -Wert ermittelt (V_w = Volumen des Wassers, V_{MK} = Volumen des Mehlkorns). Dazu wird das Ausbreitmaß nach Hägermann, jedoch ohne Schlag, mit mindestens drei Wassergehalten bestimmt. Die ermittelten Werte werden in einem x (Vol-Verhältnis Wasser/Bindemittel) / y (relatives Ausbreitsfläche) -Diagramm aufgetragen. Normalerweise

ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wasser-Bindemittel-Volumenverhältnis und dem relativen Ausbreitsfläche (entspricht dem Faktor relativer Setzfließmaß τ , siehe Formel 18, um den sich die Grundfläche des Hägermann-Trichters vergrößert hat). Der Schnittpunkt zwischen der Verlängerung der Ausgleichsline und der Ordinate kennzeichnet den Wert β_p (Betapaste) das Wasser-Mehlkorn-Volumenverhältnis, bei dem die Verformung des Leims Null ist und alle Hohlräume des Mehlkornhaufwerks mit Wasser gefüllt sind (siehe Abbildung 15) .

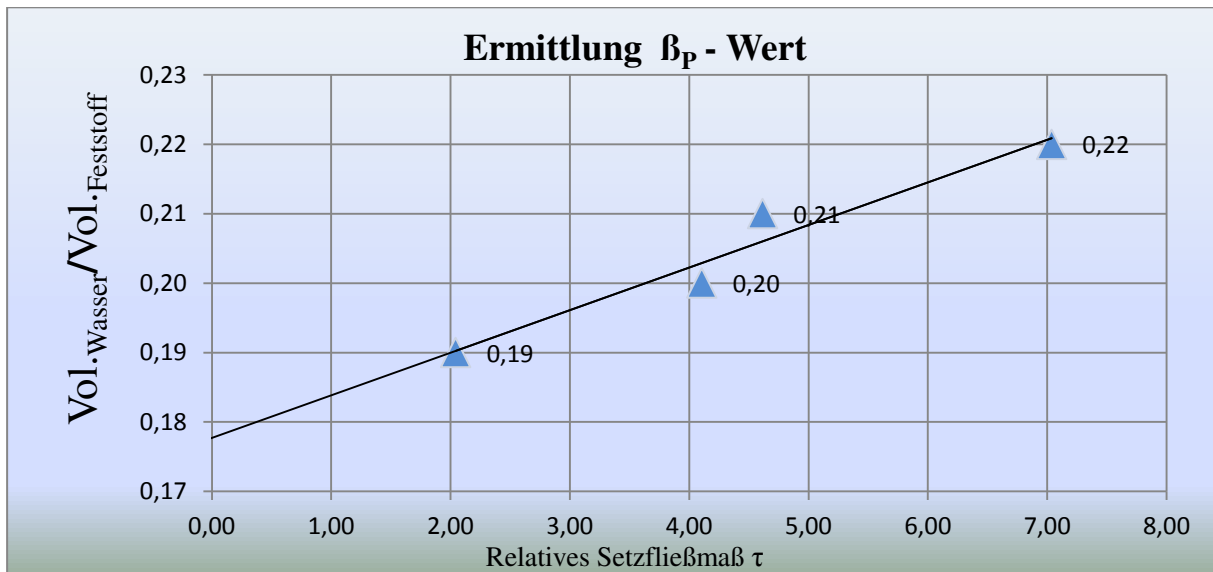


Abbildung 15: Mindestwasseranspruch β_p für das Gemisch aus Zement, Sand und Hüttensand (aus [44])

$$\tau = \left[\frac{(d_1 + d_2)^2}{100} \right]^2 - 1 \quad \text{Formel 18}$$

Bei den durchgeführten Versuchen zeigt sich, dass bei Wiederholversuchen sowohl mit gleichen als auch mit unterschiedlichen Laboranten nur geringe Streuungen bis max. 5 % aufgetreten sind [40].

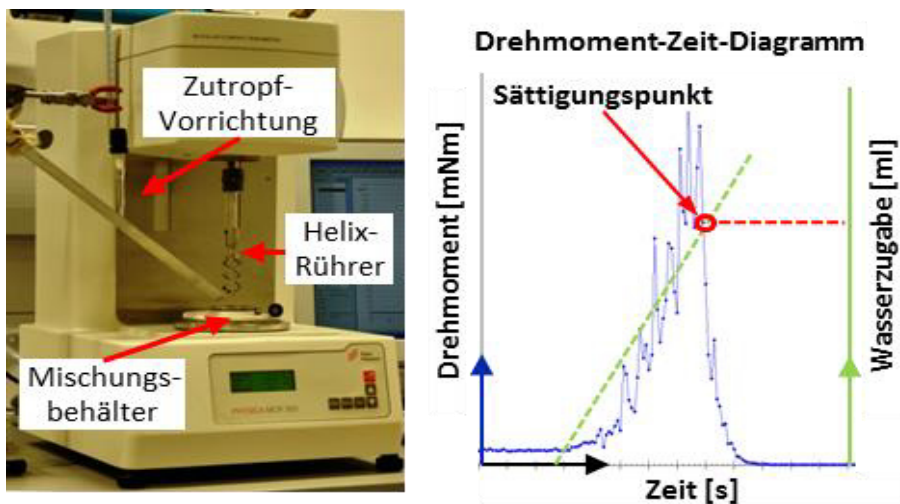


Abbildung 16: Rheometer für das Verfahren zur Bestimmung der Packungsdichte eines Kornhaufwerkes und Versuchsdiagramm [20]

In [20] wird der Sättigungspunkt eines Kornhaufwerkes (=Wasseranspruch) durch Messung des Mischenergieeintrages bestimmt. Mit einem Rheometer wird das Drehmoment (=Mischenergie) gemessen, das erforderlich ist, um die Umdrehungsgeschwindigkeit des – eigens angefertigten – Rührers konstant zu halten während langsam Wasser zugegeben wird. Im Zuge der Wasserzugabe steigt der Scherwiderstand der Mischung zunächst stetig an, was auf die zunehmende Anzahl von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln zurückzuführen ist (Kapillarkräfte). Bei einer bestimmten Zugabewasser-Menge wird der Sättigungspunkt des Korngemisches erreicht und der Scherwiderstand sinkt plötzlich. Die Kornzwischenräume sind nun vollständig mit Wasser gefüllt und der Zusammenhalt durch Kapillarbrücken wird aufgehoben. Der plötzliche Abfall des Scherwiderstands des Gemisches wird in Abbildung 16 gut sichtbar [20].

Fennis [41] beschreibt ebenfalls ein analoges Verfahren, das „Mischenergieverfahren nach Marquardt“ [44], und gibt an durch Messung des Mischenergieeintrages, dass die Messunsicherheit (Messgenauigkeit) für die Methode $\pm 0,001$ beträgt. Fennis empfiehlt die Methode des Mischenergieverfahrens, weil die prüfende Person wenig Einfluss auf die Ergebnisse hat und das kontrollierte Mischen das Problem der Luftporen beim Verdichten ausschließt, das beim Punkte-Verfahren auftreten kann. Ein anderer Vorteil des Mischenergieverfahrens ist, dass die Prüfungen schnell ausgeführt werden können. Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Wasserzugabe erst zeitversetzt eine messbare Änderung der Stromaufnahme bewirkt. Diese Hysterese war bei den durchgeführten

Untersuchungen zu Beginn und am Ende der Wasserzugabe etwa gleich groß. Sie muss bei der Bestimmung der zu der maximalen Stromaufnahme gehörenden Mindestwassermenge $m_{W,min}$, berücksichtigt werden [29].

Eine direkte, feuchte Methode zur Optimierung der Packungsdichte wurde bei Kwan [45] beschrieben. Die Zemente werden mit Wasser in einem Hobart-Mischer gemischt. Es bilden sich mit Wasser gebundene Granulate. Davon wird der Porengehalt und die Packungsdichte gemessen. Die Packungsdichte ist nicht gleich mit der Feststoffkonzentration, welche mit dem Wasser-/Zement-Verhältnis variieren kann. Wenn das Wasser-/Zement-Verhältnis ziemlich hoch ist, sind die festen Partikel im Wasser dispergiert. Die Feststoffkonzentration sinkt, wenn das Wasser-/Zement-Verhältnis erhöht wird. Auf der anderen Seite, wenn das Wasser-/Zement-Verhältnis zu niedrig ist, ist der Wassergehalt nicht vollkommen fähig eine Paste mit den Feststoffpartikeln zu bilden. Was bedeutet, dass die Feststoffkonzentration sinkt, während das Wasser-/Zement-Verhältnis auch sinkt. Das optimale Wasser-/Feststoffkonzentration-Verhältnis ist erreicht, wenn die maximale Feststoffkonzentration erreicht wird. Die maximale Feststoffkonzentration, die erreicht wird, wenn die Partikel dicht aneinander gepackt sind, wird als Packungsdichte bezeichnet. Die Schwierigkeit bei dem Verfahren ist ein optimales Wasser-/Zement-Verhältnis zu finden, damit die dichteste Lagerung der Partikel erreicht werden kann. Durch Verwendung von Fließmittel und Verdichten (Klopfen) können die Packungsdichten bis zu 5 % erhöht werden.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Packungsdichte wird von Fennis [41] "Centrifugal Consolidation" genannt. Die Methode liefert die niedrigste Messunsicherheit und die höchste Packungsdichte im Vergleich mit den anderen untersuchten Verfahren. Im Verfahren wird eine Paste mit bestimmten Wasser-/Festvolumen-Verhältnis, mit einer bekannten Zusammensetzung in einem Drei-Liter-Hobart-Mischer hergestellt. Die Paste wird in ein Test-Röhrchen gegossen. Das Röhrchen wird dann zentrifugiert. Nach Zentrifugieren der Teströhrchen sind die Teilchen in der Paste verdichtet und ist eine geringere Menge an Wasser notwendig, um die Hohlräume der Matrix zu füllen als vor dem Verdichten. Daher wird die gesamte Probe eine überschüssige Menge an Wasser besitzen, das als eine Wasserschicht auf der verdichtete Paste auftritt. Diese Wasserschicht wird mit einer Pipette nach dem Zentrifugieren entfernt. Die Packungsdichte des Pulvers bei der eingestellten

Verdichtungsenergie aus der im Gemisch verbleibenden Menge an Wasser ermittelt (25). Ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Hohlraumgehalts bzw. Packungsdichte ist das Rigden-Verfahren. Es wurde in EN 1097- 4:2008(D) (36) ein Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen bzw. für die Bestimmung des Hohlraumes an trocken verdichtetem Füller verankert. Diese Norm beschreibt das Referenzverfahren für die Bestimmung des Hohlraumgehaltes vom trocken verdichteten Füller mit dem Rigden-Gerät (siehe Abbildung 17).

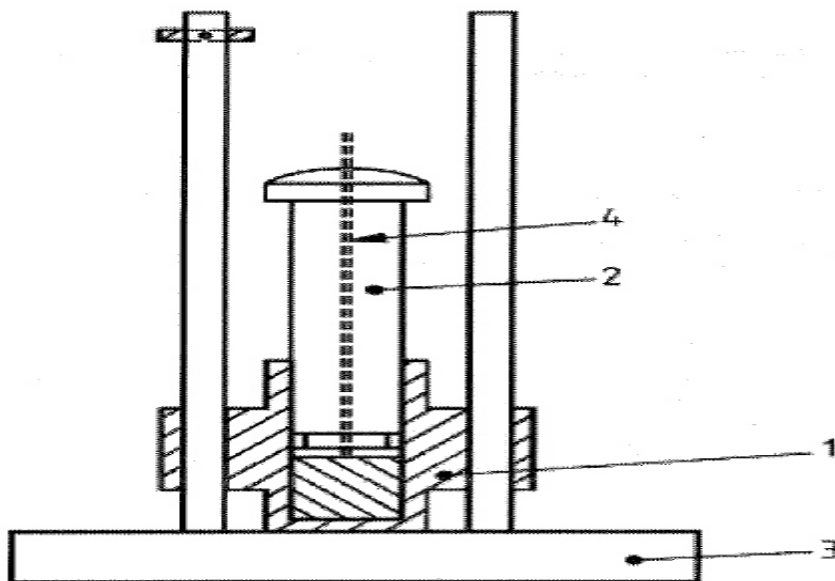


Abbildung 17: Rigden-Verdichtungsgerät

1. Fallblock
2. Kolben
3. Bodenplatte
4. Entlüftungsbohrung

Das Volumen des verdichteten Füllers wird durch die Schichthöhenmessung im Behälter ermittelt. Mit der bekannten Dichte des verdichteten Füllers wird der Prozentuale-Hohlraumgehalt des verdichteten Füllers berechnet.

$$v = \left(1 - \frac{4 \cdot 10^3 \cdot m_2}{\pi \cdot \alpha^2 \cdot \rho_f \cdot h} \right) \cdot 100$$

Formel 19

V - der Hohlraumgehalt, in Prozent Volumenanteil;

m_2 - die Masse des verdichteten Füllers, in Gramm, mit $m_2 = m_1 - m_0$;

α - der Innendurchmesser der Bohrung im Fallblock, in Millimeter;

δ_f - die Dichte des Füllers, in Megagramm je Kubikmeter;

h - die Höhe des verdichteten Füllers, in Millimeter.

3.3.5.1 Vergleich der Verfahren zur experimentellen Bestimmung der Packungsdichte

In ihrer Arbeit vergleicht Fennis [41] verschiedene Methoden zur Bestimmung der Packungsdichte. In die Tabelle 1 wird für ein CEM I 42,5 R und für Sand die ermittelte Packungsdichte und die Messgenauigkeit dargestellt. Die höchsten Messgenauigkeiten wurden mit dem Mischenergie-Verfahren (Mixing energy), mit dem zentrifugalen Konsolidierungsverfahren und mit dem „Water Demand-France“ erreicht. Aus der Literatur [41] konnte nicht nachvollziehbar entnommen werden, wie die Genauigkeit (accuracy) berechnet wurde. In Abbildung 18 wird das Wasser/Zement-Verhältnis bis zur Erreichung des Sättigungspunktes dargestellt. Für die Punkte, die mit “ o “ bezeichnet sind, wurde der Wasseranspruch indirekt bestimmt bzw. extrapoliert.

Tabelle 1: Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Packungsdichte und die Messgenauigkeit aus [41]

CEM I 42.5 N	Packing density [-]	Accuracy [-]
Water demand France	0.630	± 0.002
Water demand Germany	0.64	± 0.02
Water demand - mixing energy	0.630	± 0.001
Centrifugal consolidation (wcr=0.24)	0.605	± 0.004
Water demand – Japan	0.69	± 0.15
Rheology – Krieger and Dougherty	0.63	± 0.03
	0.69	± 0.03
Sand	Packing density [-]	Accuracy [-]
Centrifugal consolidation	0.596	± 0.002
Proctor test	0.585	± 0.002

Das Wasser/Zement-Verhältnis zeigt, dass die indirekten Methoden "Water demand Japan"- auch als Okamura-Verfahren bezeichnet, die niedrigsten Werte des Wasseranspruchs aber auch die niedrigsten Werte für die Messgenauigkeit liefern. Fennis empfiehlt das Mischenergie-Verfahren und die zentrifugale Konsolidation als geeignete Verfahren zu eine sicheren Bestimmung der Packungsdichte. Das Verfahren-"Water demand France", obwohl

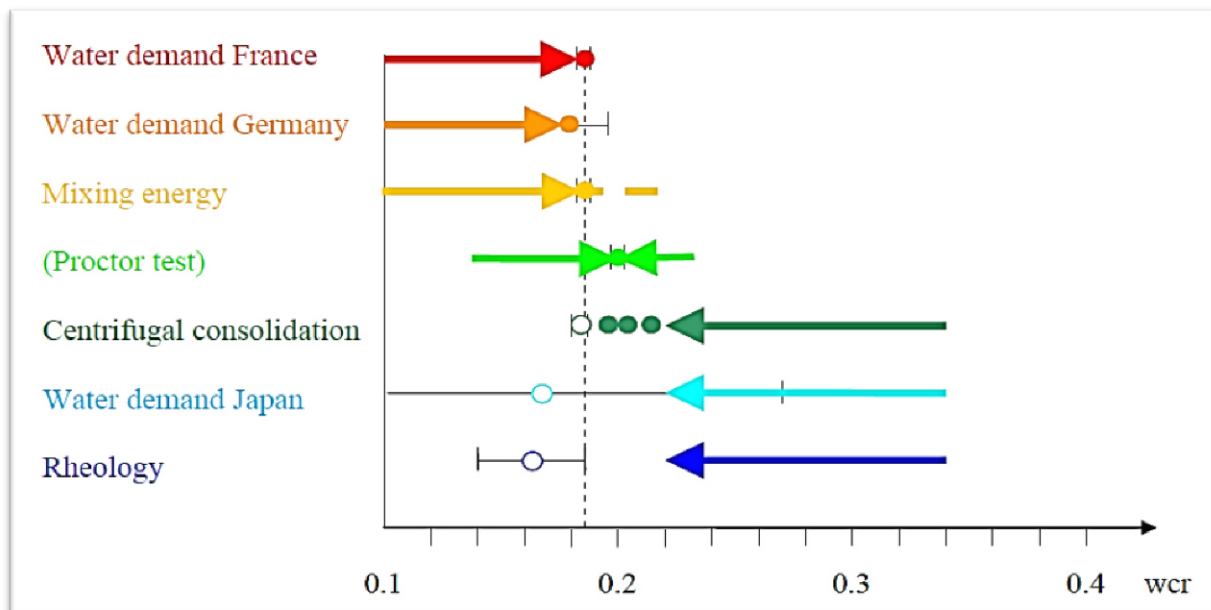


Abbildung 18: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Wasseranspruch für Zement [41]

es höhere eine niedrige Messgenauigkeit als auch einen geringen Wasseranspruch liefert, ist nicht empfohlen, weil der Übergang von Korngemisch in einer Suspension für verschiedene Stoffe schwierig erkennbar ist.

In [20] wurde das Verfahren nach Punkte und das rheometrische Verfahren basierend auf die Idee des Mischenergieeintrages untersucht. Mit den zwei Verfahren erfolgte eine Optimierung eines Korngemisches aus Sand und Quarzmehl. Durch den Einsatz von hochwirksamen Fließmitteln (PCE) lässt sich der Wasseranspruch weiter senken, da die „Wasserfilmdicke“ der die Körner benetzenden Flüssigkeit geringer wird (Abbildung 6, Seite9). Aufgrund der physikalischen Füllerwirkung hat dieses optimierten Korngemisch (siehe Abbildung 19) trotz der Erhöhung seiner gesamten spezifischen Kornoberfläche gegenüber den Einzelstoffen einen verringerten Wasseranspruch. Bei der Entwicklung einer Betonrezeptur müssen

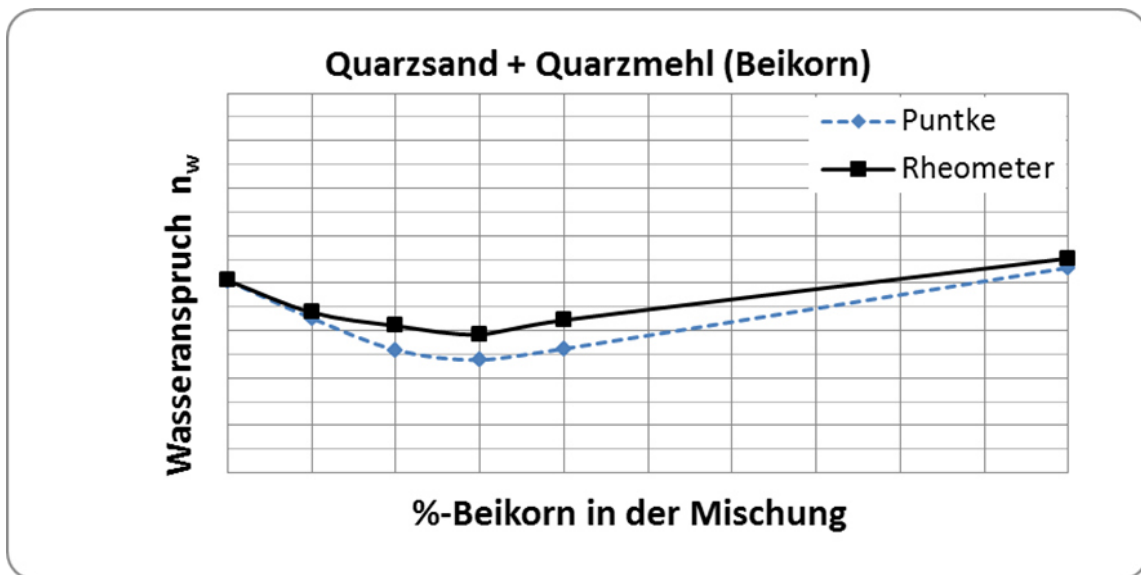


Abbildung 19: Versuche zur Bestimmung des optimalen Mischungsverhältnisses Quarzsand/ Quarzmehl, Vergleich von zwei Verfahren [20]

zusätzlich weitere Faktoren wie etwa die Neigung zur Bildung von Agglomeraten feiner Stoffe sowie die Wechselwirkung des Fließmittels mit den Feinstoffen berücksichtigt werden (10). Höveling (29) hat in seiner Arbeit neben dem Verfahren nach Okamura und dem Verfahren nach Punkte ein weiteres Verfahren, nämlich das Vicat-Verfahren verwendet. Das Prüfverfahren wurde für Zemente entwickelt zur Bestimmung des Wasseranspruches über die sogenannte Normsteife, kann aber auch für andere mehlkornfeine Stoffe angewendet werden. Der Wasserzusatz bis zum Erreichen der nach Normsteife DIN EN 196-3 [46] ist dann gegeben, wenn die Eindringtiefe mittels Vicat-Gerät mit Tauchstab in einem bestimmten Bereich liegt. Hierzu muss der Leim so oft mit unterschiedlichen Wassergehalten hergestellt werden, bis die Grenzwerte für diese Tiefe eingehalten werden.

Der Wasseranspruch bei Normsteife wird wie folgt berechnet:

$$W_{NS} = \frac{V_w}{V_k} \quad \text{Formel 20}$$

mit: W_{NS} - Wasseranspruch bei Normsteife („EN 196“)

V_w - Masse des Wassers

V_k - Masse des Feststoffs

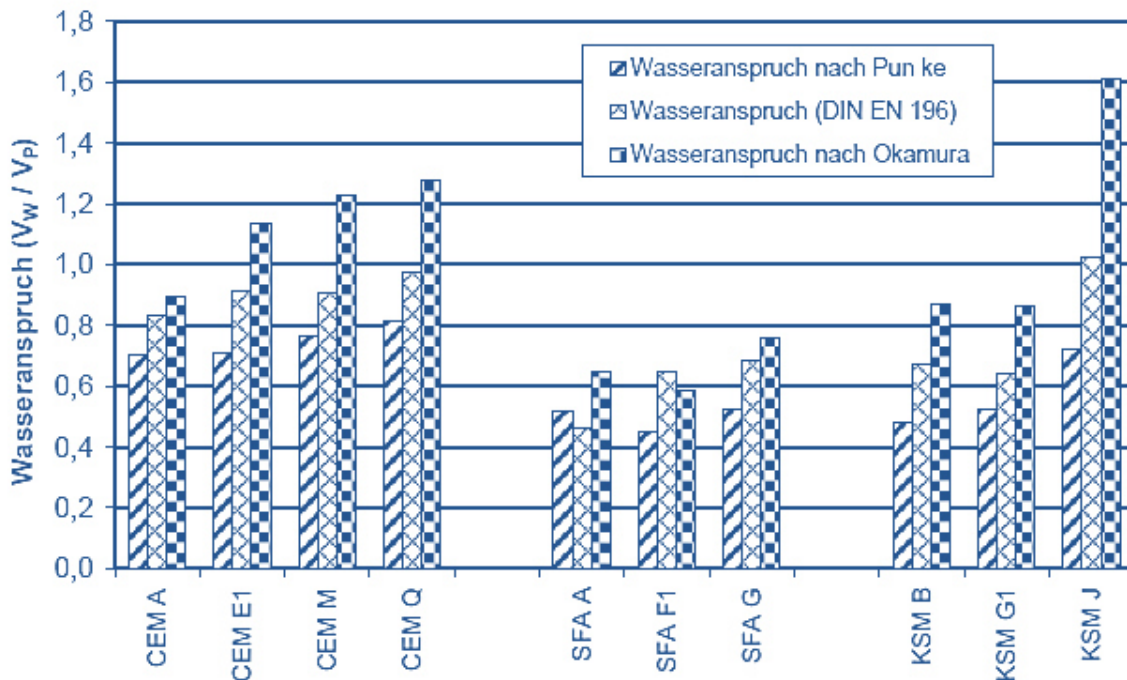


Abbildung 20: Wasseranspruchskennwerte im Vergleich (Auswahl) (CEM = Zement, SFA = Steinkohleflugasche, KSM = Kalksteinmehl) [40]

Bei fast allen untersuchten Ausgangsstoffen ist der Wasseranspruch nach Okamura am größten und der Wasseranspruch nach Puntke weist den niedrigsten Wert auf. Zemente haben im Vergleich zu den übrigen Ausgangsstoffen sowohl nach Okamura als auch nach Puntke tendenziell den größten Wasseranspruch Abbildung 20. Dies kann auf die Wasserbindung durch die chemische Reaktion zurückgeführt werden. Lemmer [47] erklärt diesen Sachverhalt mit dem hohen pH-Wert im Zementleim. Durch die hohe Ionenkonzentration überwiegen die anziehenden Kräfte und es kommt zur Bildung von Agglomeraten, wodurch der Wasseranspruch steigt.

Weiterhin ist Abbildung 20 zu entnehmen, dass innerhalb einer Stoffart (Zement, Kalksteinmehl, Steinkohlenflugasche) eine relativ gute Korrelation zwischen dem Wasseranspruch nach Okamura und Punkte vorliegt. Es zeigt sich somit deutlich, dass stoffartspezifische Eigenschaften die Ergebnisse des Wasseranspruchs abhängig von Verfahren beeinflussen. Höveling [40] hat eine Optimierung des Korngemisches mit zwei Kalkmehlen und zwei Flugaschen realisiert (Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt).

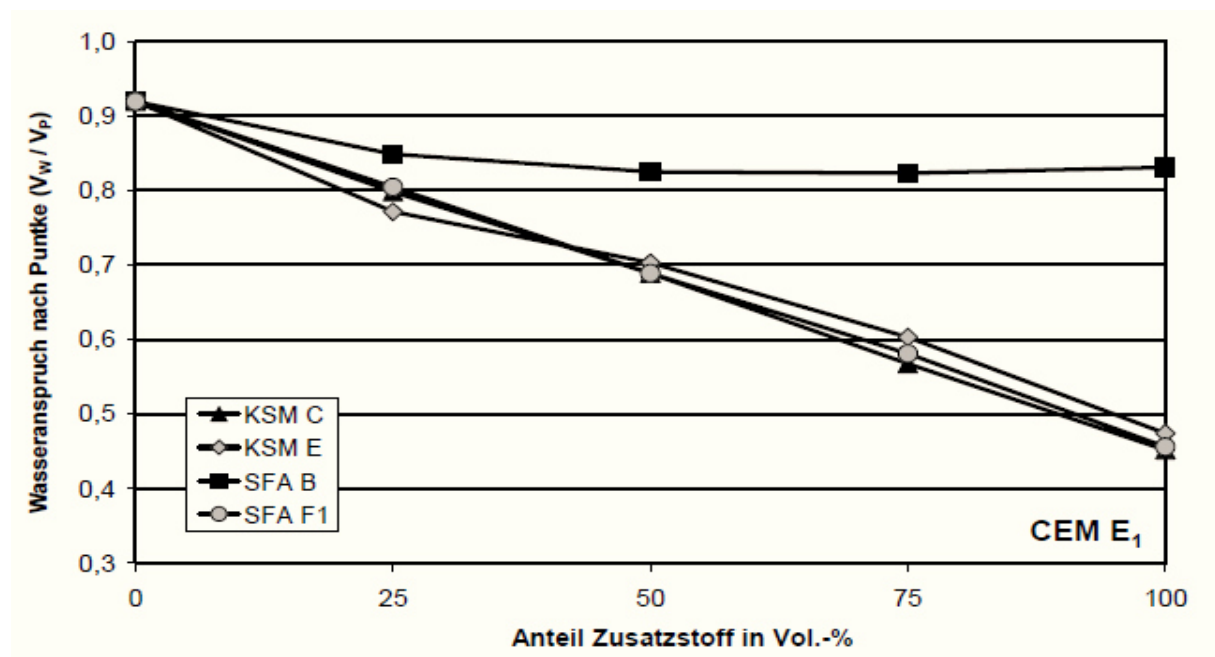


Abbildung 21: Einfluss von Ausgangsstoffgemischen auf den Wasseranspruch nach Punkte [40]

Es zeigt sich, dass bei Gemischen von Ausgangsstoffen mit ähnlichen Korngrößenverteilungen sich ein nahezu linearer Zusammenhang bei Variation der Stoffanteile besteht. Ausnahmen zeigen sich bei einzelnen Steinkohlenflugaschen (SFA B). Werden mehlkornfeine Ausgangsstoffe mit deutlich unterschiedlichen Korngrößenverteilungen verwendet, ergibt sich ein minimaler Wert für den Wasseranspruch, der kleiner als der Wasseranspruch der eingesetzten Ausgangsstoffe ist. Beim Einsatz von Ausgangsstoffen mit ähnlichen Korngrößenverteilungen ergeben sich meist lineare Abhängigkeiten bei Variation der Stoffanteile. Lediglich bei einigen Steinkohlenflugaschen und deutlich unterschiedlichen Korngrößenverteilungen (unterschiedlich mittlerer Lageparameter (x') und unterschiedlicher

Steigungsmaß n (Streuungsparameter) ist eine merkliche Zwickeloptimierung und damit eine Verringerung des Wasseranspruchs zu beobachten.

3.4 Methodenevaluierung

3.4.1 Wichtige Begriffe und Definitionen

Laut [48] ist die Messunsicherheit ein Parameter, assoziiert mit dem Ergebnis einer Messung, der die Streuung der Werte charakterisiert, die treffenderweise der Messgröße zugeordnet werden können. Die Unsicherheit stellt ein Intervall dar und kann, wenn sie für eine analytische Methode und eine definierte Probe bestimmt wird, für alle Bestimmungen, die auf genau diese Art durchgeführt sind, herangezogen werden.

Die Messunsicherheit oder die Eignung von Messmethoden wird in der Praxis durch eine Methodvalidierung nachgewiesen. Der Zusammenhang zwischen Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision, die die Messung charakterisieren, ist in Abbildung 22 dargestellt und wird in Folgenden beschrieben.

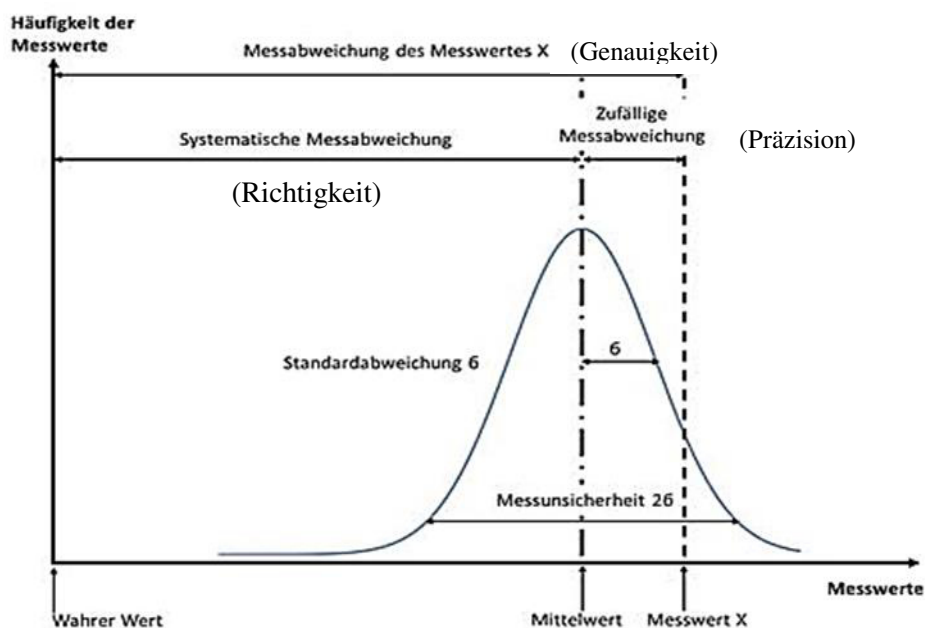


Abbildung 22: Zur Definition der Messgenauigkeit, Messrichtigkeit und Messpräzision [69]

Die Messgenauigkeit ist das Ausmaß der Annäherung eines Messwerts an einen wahren Wert einer Größe. Die Messgenauigkeit ist keine physikalische Größe und daher kann sie nicht quantitativ ausgedrückt werden. Es ist nur eine qualitative Aussage möglich, wie z.B. dass

eine Messung genauer als eine andere Messung ist, wenn sie eine kleinere Messabweichung² oder Messunsicherheit hat. Das Ausmaß der Annäherung Vereinbarung festgelegten Referenzwert³ ist ein Größenwert, der als Grundlage für den Vergleich mit Werten der gleichen Art verwendet wird. [49]

Die Messrichtigkeit ist das Ausmaß der Annäherung des Mittelwertes einer unendlichen Anzahl wiederholter Messwerte an einen Referenzwert. Sie steht in indirekt proportionaler Beziehung zur systematischen Messabweichung (siehe Abbildung 22), sie steht nicht in Beziehung zur zufälligen Messabweichung. Die Messpräzision ist das Ausmaß der Übereinstimmung von Messwerten, die durch wiederholte Messungen an denselben oder ähnlichen Objekten unter vorgegebenen Bedingungen erhalten wurde [49]. In Abbildung 23 werden die Präzision und Richtigkeit verglichen.

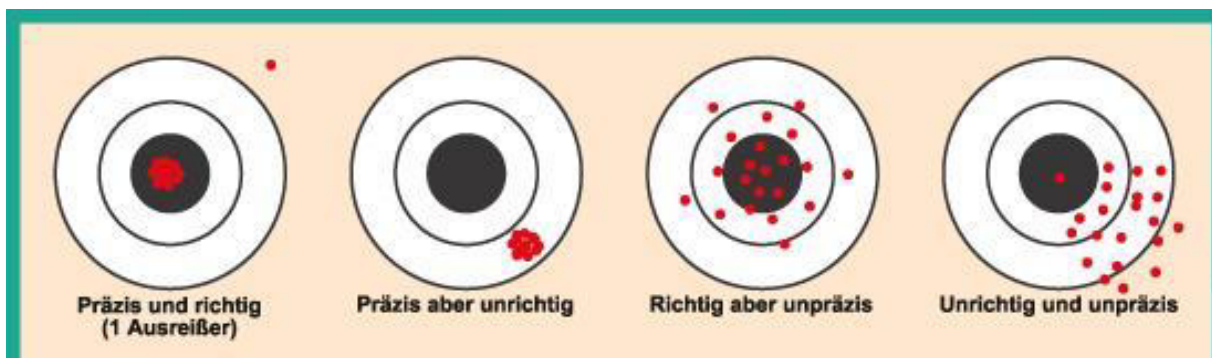


Abbildung 23: Vergleich von Messrichtigkeit und Messpräzision (6)

Bei Validierungsuntersuchungen für quantitative analytische Methoden werden Präzision und systematische Abweichung bestimmt. Zur Bestimmung der Präzision wird die Wiederholbarkeitsstandardabweichung s_r , Reproduzierbarkeitsstandardabweichung s_R , (ISO 3534-1) und die intermediäre Präzision, manchmal mit s_{Zi} bezeichnet, (hierbei bezeichnet i die Zahl der variierten Faktoren (ISO 5725-3:1994)) ermittelt. Die Wiederholbarkeit s_r nach [50] und Wiederholbedingung nach [49] zeigt die Präzision an, die innerhalb eines Labors über eine kurze Zeit von einem einzelnen Bediener mit derselben Geräteausstattung, demselben Messverfahren, demselben Messsystem, unter denselben Betriebsbedingungen erreicht wird. s_r kann innerhalb eines Labors oder durch Teilnahme an Ringversuchen ermittelt werden. Die Standardabweichung s_R für die Reproduzierbarkeit nach [50] und die

² wird berechnet als Messwert minus einem Referenzwert [49].

³ ist ein Größenwert, der als Grundlage für den Vergleich mit Werten verwendet wird [49].

Vergleichsbedingung nach [49] zwischen Laboratorien für eine bestimmte Methode kann direkt nur durch eine Studie mit verschiedenen Laboratorien ermittelt werden. Sie gibt die Präzision an, die erreicht wird, wenn unterschiedliche Labore die gleiche Probe analysieren, dasselbe Verfahren und wiederholte Messungen an demselben Objekt über ein längeres Zeitintervall anwenden. Intermediäre Präzision bezieht sich auf die Veränderung in den Ergebnissen, die beobachtet werden, wenn ein oder mehr Faktoren, wie Zeit, Ausrüstung und Bediener innerhalb eines Labors verändert werden. Die Veränderung ist abhängig davon, welche Faktoren konstant gehalten werden. Die Intermediäre Präzision wird im Allgemeinen durch laborinterne Studien ermittelt, kann aber auch durch Ringversuche bestimmt werden. Die beobachtete Präzision eines analytischen Verfahrens ist ein wesentlicher Bestandteil der gesamten Unsicherheit, die durch Kombination der einzelnen Abweichungen oder durch die Untersuchung der kompletten Methode erhalten wird. [50]

Die systematische Abweichung einer analytischen Methode wird normalerweise durch Messungen mit entsprechenden Bezugsmaterialien (Referenzwerte) oder durch Aufstockungsverfahren (Standardadditionsverfahren) festgestellt. Die systematische Abweichung kann auch als analytische Wiederfindungsrate (beobachteter Wert geteilt durch den erwarteten Wert) angegeben werden. Die systematische Abweichung kann vernachlässigbar sein oder korrigiert werden, aber in jedem Fall ist die Unsicherheit, die mit der Bestimmung der systematischen Abweichungskomponente verbunden ist, ein wesentlicher Bestandteil der gesamten Unsicherheit [50]. Bei uns wird die systematische Abweichung im Prinzip vernachlässigt, weil wir keine Referenzwerten hatten.

3.4.2 Unsicherheitsabschätzung durch laborinterne Methodenentwicklungsuntersuchungen und Validierungen

Laborinterne Untersuchungen zur Methodenentwicklung und Validierungen bestehen hauptsächlich aus der Bestimmung der Methodencharakterisierungsparameter. Als Unsicherheitsabschätzungen von diesen Parametern sind üblich:

- Der best verfügbare Schätzwert für die Wiederholpräzision.
- Der (die) best verfügbare(n) Schätzwert(e) der gesamten Reproduzierbarkeitspräzision und seiner Unsicherheit.

-
- Quantifizierung jeglicher Unsicherheiten, die mit den Effekten verbunden sind, die durch obige Untersuchungen zur Gesamtcharakteristik nur unvollständig behandelt werden.

3.4.2.1 Untersuchung der Wiederholbarkeitspräzision

Gemäß [50] sollte die Präzision solange wie möglich über einen ausgedehnten Zeitraum untersucht werden, und sie sollte so gewählt werden, dass eine natürliche Änderungen aller Faktoren, die das Ergebnis beeinflussen, auftreten kann. Dies kann gemäß [50] erhalten werden durch:

- Die relative Standardabweichung von Ergebnissen für eine typische Probe, die durch Doppelbestimmung oder Mehrfachbestimmung über einen Zeitraum analysiert wird in Formel 21 bzw. Formel 22 und beschrieben.

$$s_{rel,2} = \frac{x_1 - x_2}{\bar{x} \cdot \sqrt{2}} \quad \text{Formel 21}$$

$s_{rel,2}$ = relative Standardabweichung Doppelbestimmung

x_1 = 1. Bestimmung

x_2 = 2. Bestimmung

\bar{x} = Mittelwert

$$s_{rel,n} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\bar{x}}} \quad \text{Formel 22}$$

$s_{rel,n}$ = relative Standardabweichung Mehrfachbestimmung

$i = 1 \dots n$ – Anzahl der Bestimmungen

\bar{x} = Mittelwert

- Die Standardabweichung, die von Wiederholanalysen jeder einzelnen von mehreren Proben erhalten werden (siehe Formel 23).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (s_{rel,i} - \bar{s}_{rel})^2}{n-1}} \quad \text{Formel 23}$$

S - Standardabweichung der relativen Standardabweichungen

s_{rel} - relative Standardabweichung

$i = 1 \dots n$ – Anzahl der relativen Standardabweichungen mit Doppelbestimmung oder Mehrfachbestimmung

3.4.2.2 Untersuchungen der Reproduzierbarkeitspräzision

Die Reproduzierbarkeit des analytischen Verfahrens wurde während der laborinternen Validierung für einen Stoff untersucht.

Die Standardunsicherheit wurde als Standardabweichung des Mittelwertes nach Formel 24, Seite 39 berechnet. [50]

$$u(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Formel 24}$$

$u(\bar{x})$ – Standardunsicherheit berechnet als Standardabweichung des Mittelwertes

x_i – Messwert (z. Bsp. für den Porenvolumenanteil) für einen bestimmten Stoff, der mit einem Verfahren ermittelt wurde

3.4.2.3 Kombinierte Standardunsicherheit

Nach der Schätzung der Einzel- oder der Gruppenkomponenten der Unsicherheit und deren Angabe als Standardunsicherheit, ist die nächste Stufe, die kombinierte Standardunsicherheit durch die Anwendung des unten beschriebenen Verfahren zu berechnen.

Vor der Kombination müssen alle Unsicherheitsanteile als Standardunsicherheiten, d.h. als Standardabweichungen ausgedrückt werden. Dies kann eine Konversion von anderen Maßen der Streuung bedingen. Wenn eine Unsicherheitskomponente experimentell aus der Streuung wiederholter Messungen bestimmt wurde, kann sie sofort als Standardabweichung ausgedrückt werden. Für den Anteil zur Unsicherheit in Einzelmessungen ist die Standardunsicherheit einfach die beobachtete Standardabweichung, bei Ergebnissen aus Mittelwerten wird die Standardabweichung des Mittelwertes verwendet. [50]

Die allgemeine Beziehung zwischen der kombinierten Standardunsicherheit $u_c(y)$ eines Wertes y und der Unsicherheit des unabhängigen Parameters x_1, x_2, \dots, x_n , von dem er abhängig ist in Formel 25 enthalten.

$$u(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 * u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(y, x_i)} \quad \text{Formel 25}$$

$y(x_1, x_2, \dots)$ - eine Funktion verschiedener Parameter x_1, x_2, \dots, x_n

c_i - ist der Empfindlichkeitskoeffizient, berechnet als $c_i = \partial y / \partial x_i$, das partielle Differenzial von y in Bezug auf x_i

$u(y, x_i)$ -bezeichnet die Unsicherheit in y , die aus der Unsicherheit in x_i bedingt ist.

$u(y, x_i)^2$ -ist das Quadrat der assoziierten Unsicherheit ausgedrückt als Standard-abweichung multipliziert mit dem Quadrat des relevanten Empfindlichkeitskoeffizienten. Diese Empfindlichkeitskoeffizienten beschreiben, wie der Wert von y sich mit den Änderungen in den Parametern x_1, x_2 etc. ändert.

Für Modelle, die nur Summen oder Differenzen von Größen beinhalten, z.B. $y=(p+q+r+...)$, ist die kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y)$ gegeben durch Formel 26:

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u_p^2 + u_q^2 + u_r^2 + \dots} \quad \text{Formel 26}$$

3.4.2.4 Erweiterte Unsicherheit

Um die erweiterte Unsicherheit zu erhalten, muss die kombinierte Standardunsicherheit mit einem gewählten Erweiterungsfaktor multipliziert werden. Die erweiterte Unsicherheit ist erforderlich, um ein Intervall darzustellen, von dem erwartet werden kann, dass es einen großen Teil der Werte enthält, die sinnvollerweise der Messgröße zugeordnet sind.

Bei der Wahl eines Wertes für den Erweiterungsfaktor k sind einige Fragen zu klären. Sie umfassen:

- das erforderliche Vertrauensniveau
- die Kenntnis der zugrundeliegenden Verteilung
- die Kenntnis der Zahl der Werte, die für die Schätzung der zufälligen Effekte verwendet werden.

Für die meisten Zwecke wird empfohlen, k gleich 2 zu wählen. Dieser k -Wert kann aber unzureichend sein, wenn die kombinierte Standardunsicherheit auf statistischen Beobachtungen mit relative wenigen Freiheitsgraden (weniger als ungefähr 6) basiert. Die Wahl von k ist dann von der effektiven Zahl der Freiheitsgrade abhängig. Wenn die kombinierte Standardunsicherheit eines einzelnen Beitrags mit weniger als sechs Freiheitsgraden bestimmt ist, wird empfohlen, dass k dem zweiseitigen Wert des Student's t gleichgesetzt wird (für die Zahl der Freiheitsgrade, die mit dem Beitrag verknüpft und für das Vertrauensniveau, normalerweise 95%, erforderlich sind). Tabelle 2, Seite 41 enthält eine kurze Werteliste für t . [50]

Tabelle 2: Student's t für ein 95% Vertrauensniveau (2-seitig)

Freiheitsgrad v	t
1	12.7
2	4.3
3	3.2
4	2.8
5	2.6
6	2.5

3.4.3 statistische Tests

Ein statistischer Test dient in der mathematischen Statistik dazu, anhand vorliegender Beobachtungen eine begründete Entscheidung über die Gültigkeit oder Ungültigkeit einer Hypothese zu treffen. Formal ist ein Test also eine mathematische Funktion, die einem Beobachtungsergebnis eine Entscheidung zuordnet. Da die vorhandenen Daten Realisationen von Zufallsvariablen sind, lässt sich in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit sagen, ob eine Hypothese stimmt oder nicht. Man versucht daher, die Wahrscheinlichkeiten für Fehlentscheidungen zu kontrollieren, was einem Test zu einem vorgegebenen Signifikanzniveau entspricht. Aus diesem Grund spricht man auch von einem Hypothesentest oder einem Signifikanztest. [51]

3.4.3.1 einseitiger t-Test

Der Einstichproben-t-Test prüft (im einfachsten Fall) mit Hilfe des Mittelwertes \bar{x} einer Stichprobe, ob der Mittelwert der Grundgesamtheit μ verschieden von einem vorgegebenen Wert μ_0 ist. Sind X_1, X_2, \dots, X_n ($n > 30$) unabhängige identisch verteilte Zufallsvariablen mit Erwartungswert μ und Standardabweichung S , dann wird es ihr arithmetisches Mittel \bar{x} nach Formel 27 berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{Formel 27}$$

\bar{x} - Mittelwertes einer Stichprobe

X_i - unabhängige identisch verteilte Zufallsvariablen

Obwohl ihre Verteilung unbekannt ist, gilt aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes, dass sie approximativ normalverteilt ist mit Erwartungswert μ und Standardabweichung S (siehe Formel 28, Seite 42).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{Formel 28}$$

Weil normalerweise die Standardabweichung unbekannt ist, liegt es auch in diesem Fall nahe, sie durch die empirische Standardabweichung s zu schätzen und wieder als Teststatistik T zu verwenden (siehe Formel 29, Seite 42).

$$T = \sqrt{n} \frac{\bar{X} - \mu_0}{s} \quad \text{Formel 29}$$

T - Teststatistik

n - Anzahl Zufallsvariablen

S - Standardabweichung

\bar{X} - arithmetisches Mittelwert einer Stichprobe

μ_0 – vorgegebenen (Vergleichs-)Wert

Eine Zusammenfassung eines t-Tests wird in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Einstichproben-t-Test Kompaktdarstellung [51]

Einstichproben-t-Test			
Voraussetzungen	<ul style="list-style-type: none"> X_i unabhängig voneinander $X_i \sim N(\mu, s)$ oder $X_i \sim (\mu, s)$ mit $n > 30$ 		
Hypothesen	$H_0: \mu \leq \mu_0$ $H_1: \mu \geq \mu_0$ (rechtsseitig)	$H_0: \mu = \mu_0$ $H_1: \mu \neq \mu_0$ (zweiseitig)	$H_0: \mu \geq \mu_0$ $H_1: \mu \leq \mu_0$ (linksseitig)
Teststatistik	$T = \sqrt{n} \frac{\bar{X} - \mu_0}{s} \sim t_{n-1}$		
Prüfwert	$T = \sqrt{n} \frac{\bar{X} - \mu_0}{s}$ mit $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$ und $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$		
Ablehnungsbereich H_0	$(t_{1-\alpha; n-1}, \infty)$	$(\infty, -t_{1-\alpha/2; n-1}) \cup (-t_{1-\alpha/2; n-1}, \infty)$	$(-\infty, -t_{1-\alpha; n-1})$

Die Nullhypothese für zweiseitigen Einstichproben-t-Test wird zum Signifikanzniveau α abgelehnt, falls $|T| > t(1-\alpha/2, n-1)$. Darin entspricht $t(1-\alpha/2, n-1)$ dem $(1 - \alpha/2)$ -Quantil der t-Verteilung mit $n-1$ Freiheitsgraden.

Für zweiseitigen Einstichproben-t-Test heißt das, dass die Nullhypothese abgelehnt wird bei einem Signifikanzniveau $\alpha = 5\%$, wenn T kleiner ist als das 2,5 %-Quantil oder größer als das 97,5 %-Quantil der t-Verteilung mit $n-1$ Freiheitsgraden. Man findet mit Hilfe einer t-Tabelle oder eines Computerprogramms den Wert $t(0,975; n-1)$. Wegen $T < t(0,975; n-1)$ kann die Nullhypothese, dass der Erwartungswert μ_0 , zum Signifikanzniveau $\alpha = 5\%$ abgelehnt werden.

Für linkseitigen Einstichproben-t-Test kann die Nullhypothese $\mu > \mu_0$ abgelehnt werden, wenn $T < -t(1-\alpha, n-1)$ ist.

Für rechtseitigen Einstichproben-t-Test kann die Nullhypothese $\mu > \mu_0$ abgelehnt werden, wenn $T < t(1-\alpha, n-1)$ ist.

3.4.3.2 Zweistichproben-t-Test

Der Zweistichproben-t-Test ist ein Signifikanztest aus der mathematischen Statistik. Er prüft anhand der Mittelwerte zweier Stichproben, ob die Mittelwerte zweier Grundgesamtheiten einander gleich sind, ggf. gegen die Alternative, dass einer der Mittelwerte kleiner ist als der andere.

Es gibt zwei Varianten des Zweistichproben-t-Tests:

- den für zwei unabhängige Stichproben
- den für zwei abhängige Stichproben.

3.4.3.2.1 Zweistichproben-t-Test für unabhängige Stichproben

Um Mittelwertunterschiede zwischen zwei Grundgesamtheiten mit der gleichen unbekanntem Standardabweichung σ zu untersuchen, wendet man den Zweistichproben-t-Test an. Dafür muss jede der Grundgesamtheiten normal verteilt sein oder die Stichprobenumfänge müssen so groß sein, dass der zentrale Grenzwertsatz anwendbar ist. Für den Test zieht man eine Stichprobe x_1, \dots, x_n vom Umfang n aus der 1. Grundgesamtheit und unabhängig davon eine Stichprobe y_1, \dots, y_m vom Umfang m aus der 2. Grundgesamtheit. Für die zugehörigen unabhängigen Stichprobenvariablen X_1, \dots, X_n und Y_1, \dots, Y_m gilt dann $E(X_i) = \mu_x$ und

$E(Y_j) = \mu_y$ und mit den Mittelwerten μ_x und μ_y der beiden Grundgesamtheiten. Wird eine Zahl w_0 für die Differenz der Mittelwerte vorgegeben, so lautet die Nullhypothese

$$H_0: \mu_x - \mu_y = w_0$$

und die Alternativhypothese

$$H_1: \mu_x - \mu_y \neq w_0$$

Die Teststatistik ergibt sich zu

$$T = \frac{\bar{X} - \bar{Y} - w_0}{s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} = \sqrt{\frac{nm}{n+m}} \frac{\bar{X} - \bar{Y} - w_0}{s} \quad \text{Formel 30}$$

Darin sind \bar{X} und \bar{Y} die respektiven Stichprobenmittelwerte und

$$S^2 = \frac{(n-1)S_x^2 + (m-1)S_y^2}{n+m-2} \quad \text{Formel 31}$$

die gewichtete Varianz, berechnet als gewichtetes Mittel der respektiven Stichprobenvarianzen S_x^2 und S_y^2 .

Die Teststatistik T ist unter der Nullhypothese t-verteilt mit $m+n-2$ Freiheitsgraden. Der Prüfwert, also die Realisation der Teststatistik anhand der Stichprobe, berechnet sich dann als

$$T = \frac{\bar{x} - \bar{y} - w_0}{s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} = \sqrt{\frac{nm}{n+m}} \frac{\bar{x} - \bar{y} - w_0}{s} \quad \text{Formel 32}$$

Dabei sind \bar{x} und \bar{y} die aus der Stichprobe berechneten Mittelwerte und

$$S^2 = \frac{(n-1)s_x^2 + (m-1)s_y^2}{n+m-2} \quad \text{Formel 33}$$

die Realisation der gewichteten Varianz, berechnet aus den Stichprobenvarianzen s_x^2 und s_y^2 .

Zum Signifikanzniveau α wird die Nullhypothese abgelehnt zugunsten der Alternative, wenn $|t| > t(1-\alpha/2; n+m-2)$.

Alternativ können folgende Hypothesen mit der gleichen Teststatistik T getestet werden:

$H_0: \mu_x - \mu_y = w_0$ vs. $H_1: \mu_x - \mu_y \neq w_0$ und die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn $|t| > t(1-\alpha; n+m-2)$ bzw. $H_0: \mu_x - \mu_y \geq w_0$ vs. $H_1: \mu_x - \mu_y < w_0$ und die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn $t > t(1-\alpha; n+m-2)$.

3.4.3.2.2 Zweistichproben-t-Test für abhängige Stichproben

Hier sind x_1, \dots, x_n und y_1, \dots, y_n zwei paarweise verbundene Stichproben, die beispielsweise aus zwei Messungen an denselben Untersuchungseinheiten gewonnen wurden

(Messwiederholung). Die Stichproben können auch aus anderen Gründen paarweise abhängig sein, beispielsweise wenn die x- und y-Werte Messergebnisse von Frauen bzw. Männern in einer Partnerschaft sind und Unterschiede zwischen den Geschlechtern interessieren.

Soll die Nullhypothese getestet werden, dass die beiden Erwartungswerte der zugrunde liegenden normalverteilten Grundgesamtheiten gleich sind, so können mit dem Einstichproben-t-Test die Differenzen $d_i = x_i - y_i$ auf Null getestet werden. In der Praxis muss bei kleineren Stichprobenumfängen ($n \leq 30$) die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Differenzen in der Grundgesamtheit normalverteilt sind. Bei hinreichend großen Stichproben verteilen sich die Differenzen der Paare annähernd normal um das arithmetische Mittel der Differenz der Grundgesamtheit. [52]

3.4.4 Quantile und Box-Plot-Diagrammen

Quantile und die daraus abgeleiteten Box-Plots als grafische Zusammenfassung sind geeignete Mittel, um die Streuung der Daten zu charakterisieren. Für eine zusammenfassende Beschreibung von Verteilungen müssen Maßzahlen für die Lage in jedem Fall noch durch Angaben zur Streuung um ihr Zentrum ergänzt werden. [53]

Ein Boxplot besteht immer aus einem Rechteck, genannt Box, und zwei Linien, die dieses Rechteck verlängern. Diese Linien werden als "Antenne" oder "Whisker" bezeichnet und werden durch einen Strich abgeschlossen. In der Regel repräsentiert der Strich in der Box den Median⁴ der Verteilung. Die Box entspricht dem Bereich, in dem die mittleren 50 % der Daten liegen. Sie wird also durch das obere und das untere Quartil⁵ begrenzt, und die Länge der Box entspricht dem Interquartilsabstand (englisch interquartile range, IQR). Dieser ist ein Maß der Streuung der Daten, welches durch die Differenz des oberen und unteren Quartils bestimmt wird. [54]

Der Vorteil eines Boxplots besteht darin, dass gewisse Kennwerte einer Verteilung direkt aus der graphischen Darstellung abgelesen werden können (siehe Abbildung 24).

⁴ Der Median einer Auflistung von Zahlenwerten ist derjenige Wert, welcher an der mittleren Stelle steht, wenn man die Werte der Größe nach sortiert.

⁵ Quartile - (lat. „Viertelwerte“) sind die Quantile $Q_{0,25}$ (0,25-Quantil), $Q_{0,5}$ (0,5-Quantil=Median) und $Q_{0,75}$ (0,75-Quantil).

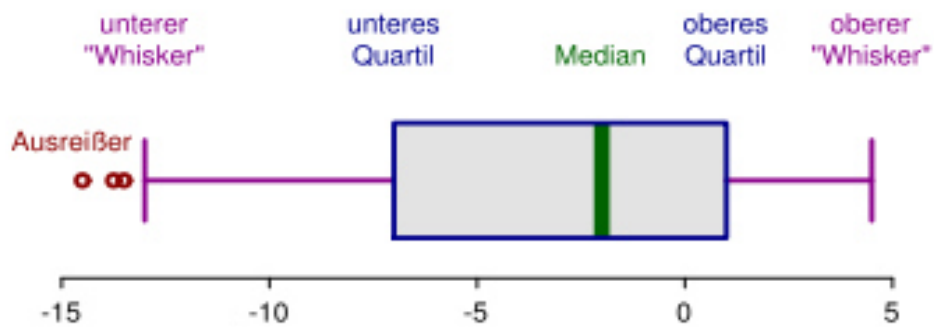


Abbildung 24: Darstellung einer Verteilung mit Box-Plot-Diagramm aus [55]

Tabelle 4: Zusammenfassung der Kennwerte eines Box-Plot-Diagramms

Kennwert	Beschreibung	Lage im Boxplot
Minimum	Kleinster Datenwert des Datensatzes	Ende eines Whiskers oder entferntester Ausreißer
Unteres Quartil "Whisker"	Die kleinsten 25 % der Datenwerte sind kleiner oder gleich diesem Kennwert	Beginn der Box
Median	Die kleinsten 50 % der Datenwerte sind kleiner oder gleich diesem Kennwert	Strich innerhalb der Box
Oberes Quartil "Whisker"	Die kleinsten 75 % der Datenwerte sind kleiner oder gleich diesem Kennwert	Ende der Box
Maximum	Größter Datenwert des Datensatzes	Ende eines Whiskers oder entferntester Ausreißer
Spannweite	Gesamter Wertebereich des Datensatzes	Länge des gesamten Boxplots (inklusive Ausreißer)
Interquartilsabstand	Wertebereich, in dem sich die mittleren 50 % der Daten befinden. (Liegt zwischen dem 0,25- und dem 0,75-Quartil.)	Ausdehnung der Box

4 Angewandte Verfahren

4.1 Puntke Verfahren

Dieses Verfahren wird nach seinem Entwickler, Dipl.- Ing. Wolfgang Puntke benannt und dient zur Bestimmung des Wasseranspruchs feiner Kornhaufwerke (Bindemittel und Betonzusatzstoffe)⁶ [10]. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung des Hohlraumgehaltes des Stoffgemisches bei definierter Verdichtung und ist somit von der Korngrößenverteilung und der Kornform der untersuchten Stoffe abhängig. Die Suche nach einer Methode zur Beurteilung feiner Kornhaufwerke hat zu einem einfachen Verfahren geführt, bei dem die dichteste Lagerung durch den Mindestwasserbedarf für die Sättigung eines Haufwerks bestimmt wird. Das Verfahren basiert auf der Feststellung, dass sich ein feines kohäsionsfreies Kornhaufwerk ohne Auflast erst dann bis zu einer stoffspezifischen Packungsdichte verdichten lässt, wenn der Wassergehalt zur Sättigung des dichten Korngefüges ausreicht. Es ist somit von einer genau definierten Verdichtungsarbeit unabhängig.⁷ Der Übergang von "noch nicht verdichtbar" zu "gerade verdichtbar" kann bei einer Prüfgutmenge von 100 g bereits bei einer zusätzlichen Wasserzugabe von weniger als 0,1 g stattfinden. Bei feuchten, aber ungesättigten feinkörnigen Haufwerken behindert die Oberflächenspannung (Kapillarspannung) des Wassers die Umlagerung der Körner. In der Bodenmechanik wird dieser Effekt als "scheinbare Kohäsion" bezeichnet. Bei Wassersättigung verliert sich die Kapillarspannung, wodurch sich das Haufwerk zu der charakteristischen dichtesten Packung umlagern lässt. Die Umlagerung bewirkt eine Reduzierung des Haufwerksporenvolumens und damit eine Minderung des Sättigungsbedarfs. Es kommt also darauf an, durch schrittweise Steigerung des Wassergehalts herauszufinden, wie viel Wasser erforderlich ist, um die Verdichtbarkeit des Haufwerks zu erzielen. Die physikalischen Grundlagen zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen dem Wasseranspruch von Korngemischen und den Übergang eines Korngemisches in eine

⁶ ab einer Korngröße von 4 mm wird das Verfahren nach eigener Erfahrung schwer handhabbar und liefert uneindeutige Ergebnisse.

⁷ packt sich das nicht mit eigener Erfahrung, weil der Wassergehalt stark abhängig von der Verdichtungsenergie und Verdichtungsmethode ist.

Suspension wurden vom Kordts [56] anhand des in dargestellten "Schwerwiderstandes" eines Korngemisches in Abhängigkeit vom Wassergehalt beschrieben.

Der "Schwerwiderstand" eines trockenen Kornhaufwerkes nimmt mit steigendem Wassergehalt zu, bis alle Hohlräume des Kornhaufwerkes mit Wasser gefüllt sind. Wenn der Wassergehalt erhöht wird, separieren sie sich soweit die Körner, dass der durch die interpartikulären Reibungen und Kräfte hervorgerufene "Schwerwiderstand" stark abnimmt. Dieser Punkt lässt sich als Übergang in einer Suspension bezeichnen. In diesem Fall stellt das Korngemisch die feste und das Wasser die flüssige Phase der Suspension dar.

Wenn der Wassergehalt den Bedarf für die erreichbare Packungsdichte übersteigt, lässt sich das bei feinstkornarmen Körnungen leicht an einem Wasserüberschuss, d.h. Bluten an der Oberfläche, erkennen. Wird zu einer Körnung mit hohem Wasserrückhaltevermögen über den Sättigungspunkt hinaus Wasser zugesetzt, wird die Umlagerung zur erreichbaren Packungsdichte gedämpft oder verhindert. Es ist daher zwingend erforderlich, den

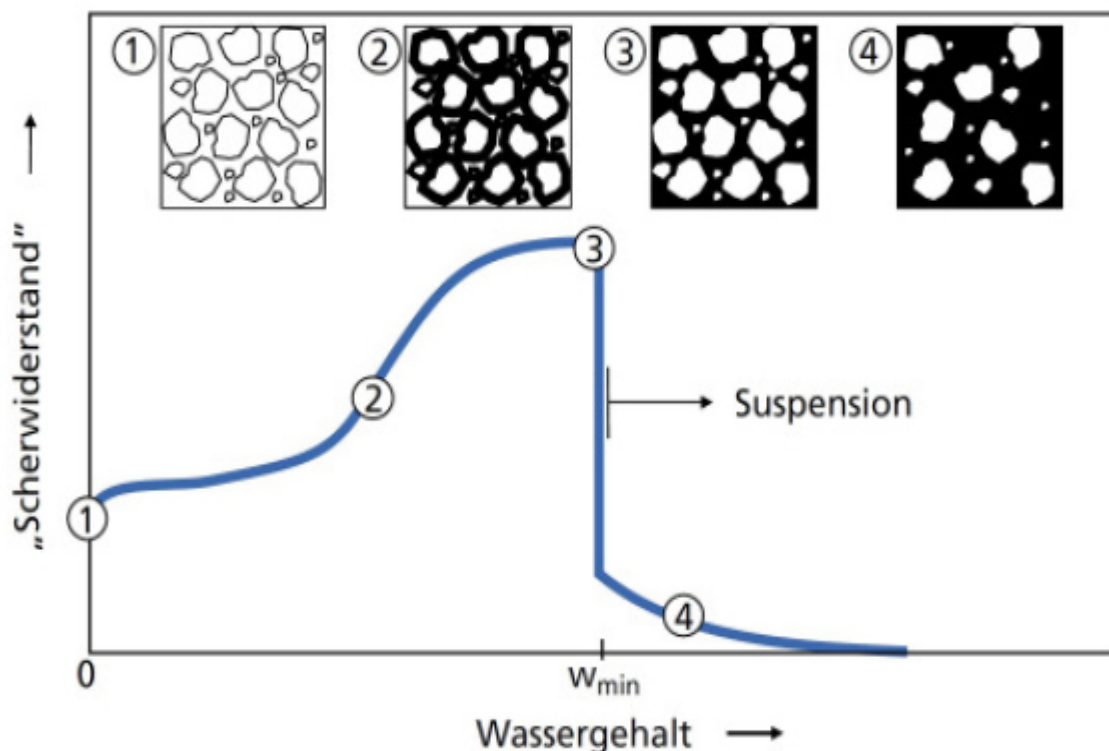


Abbildung 25: Scherwiderstand eines Kornhaufwerkes in Abhängigkeit vom Wassergehalt beim Übergang in eine Suspension [56]

Sättigungspunkt durch vorsichtige Steigerung der Wasserzugabe und gutem Homogenisieren des Gemisches zu bestimmen. Punkte hat durch Versuche an enggestuften Kornfraktionen ($D/d \leq 2$) unterschiedlicher Kornform nachgewiesen, dass der für den Korngrößen von $32 \mu\text{m}$ bis 4 mm ermittelte Wasseranspruch praktisch allein vom Hohlraumgehalt und nicht von der spezifischen Oberfläche der Körner abhängig ist. Dazu hat er folgende Überlegungen ausgestellt [10]: für die Benetzung der Oberfläche von Feststoffpartikeln ist eine 2-3 nm dicke Wasserschicht erforderlich. Für einen Zement mit einer spezifischen Oberfläche $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ und einer Kornrohichte von $3,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ entspricht dies beispielweise einer Erhöhung des "Hohlraumgehaltes" von rd. $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Deshalb ist seiner Aussage nach dem Einfluss der spezifischen Oberfläche auf den Wasseranspruch von Bindemittelleim vernachlässigbar. Bereits in einem Masterprojektarbeit des Autors [44] und weiteren Untersuchungen am Institut wurde allerdings festgestellt, dass sich der gemessene Wasseranspruch n_w mit Zugabe vom Fließmittel je nach Wechselwirkung von Fließmittel und untersuchten Feinstoffen stark verändern kann.

4.1.1 Eingesetzte Geräte und Mittel

Für die Prüfung werden benötigt:

- Metalbecher mit ebenem Boden, Inhalt 300 ml (ebener Boden ist erforderlich, da die dichteste Lagerung durch Federeffekte gewölbter Böden beeinträchtigt werden kann).
- Rührspachtel und Knettmesser aus Edelstahl
- Flasche und Dossierpipette für die Wasserzugabe
- Präzisionswaage, Wägebereich $> 200 \text{ g}$, Ablesegenauigkeit $< 0,01 \text{ g}$

Die folgenden Abbildungen zeigen Beispiele von eingestellten Stoffen im trockenen Zustand.



Abbildung 26: CEM I 52,5 R trocken

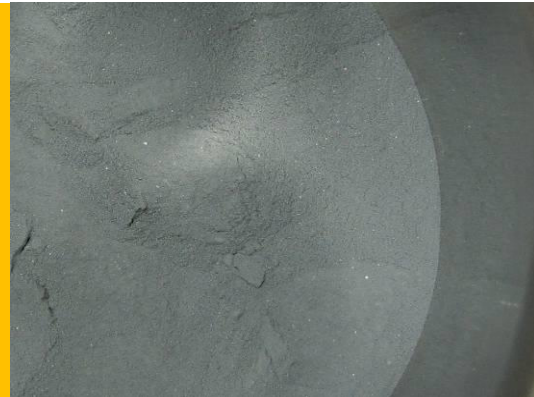


Abbildung 27: Hüttensand trocken



Abbildung 28: QM 16900 trocken



Abbildung 29: Mikrodorsilit trocken

4.1.2 Durchführung des „Puntke Verfahrens“

Bevor mit dem eigentlichen Prüfverfahren begonnen werden kann, müssen die verwendeten Stoffe im trockenen Zustand und in Raumtemperatur vorliegen, da sonst die Aussage über den tatsächlichen Wasseranspruch verfälscht wäre. Des Weiteren sind die Stoffdichten der einzelnen Ausgangsstoffe zu ermitteln bzw. aus der Literatur zu entnehmen.

Das Wasser wird schrittweise mit der Spritzflasche zugegeben, bis das Gemisch nach mehrfachen Aufstoßen des Bechers aus etwa 5 cm Höhe eine geschlossene Gefüge gewinnt. Der Sättigungspunkt wird mit einer tropfenweisen Wasserzugabe angestrebt. Er wird erreicht,

wenn sich die Oberfläche beim wiederholten Aufstoßen des Bechers ebnet und glänzig aussieht. Die Oberfläche des Gemisches darf eine gewisse Rauigkeit aufweisen (siehe Abbildung 30), ansonsten die glatte Oberfläche einen Wasserüberschuss aufweist. Beim ersten Versuch wird der Sättigungs-punkt häufig überschritten, deswegen werden mindestens zwei Versuche durchgeführt. Anschließend wird die zugegebene Wassermenge durch Rückwägung auf 0,01 g genau bestimmt. Für die Ermittlung des Wasseranspruchs sind die Dichten der im Gemisch enthaltenen Stoffe mindestens aber die Kornrohichte des Feststoffs erforderlich. Erst durch die rechnerische Bestimmung des Gesamtvolumens aus Wasser und Feststoff ist sichergestellt, dass eventuell im Gemisch verbliebene Luftbläschen nicht zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Frühere Versuche, das Volumen von Feinkorngemischen direkt zu messen, scheiterten an der Streuung des verbliebenen

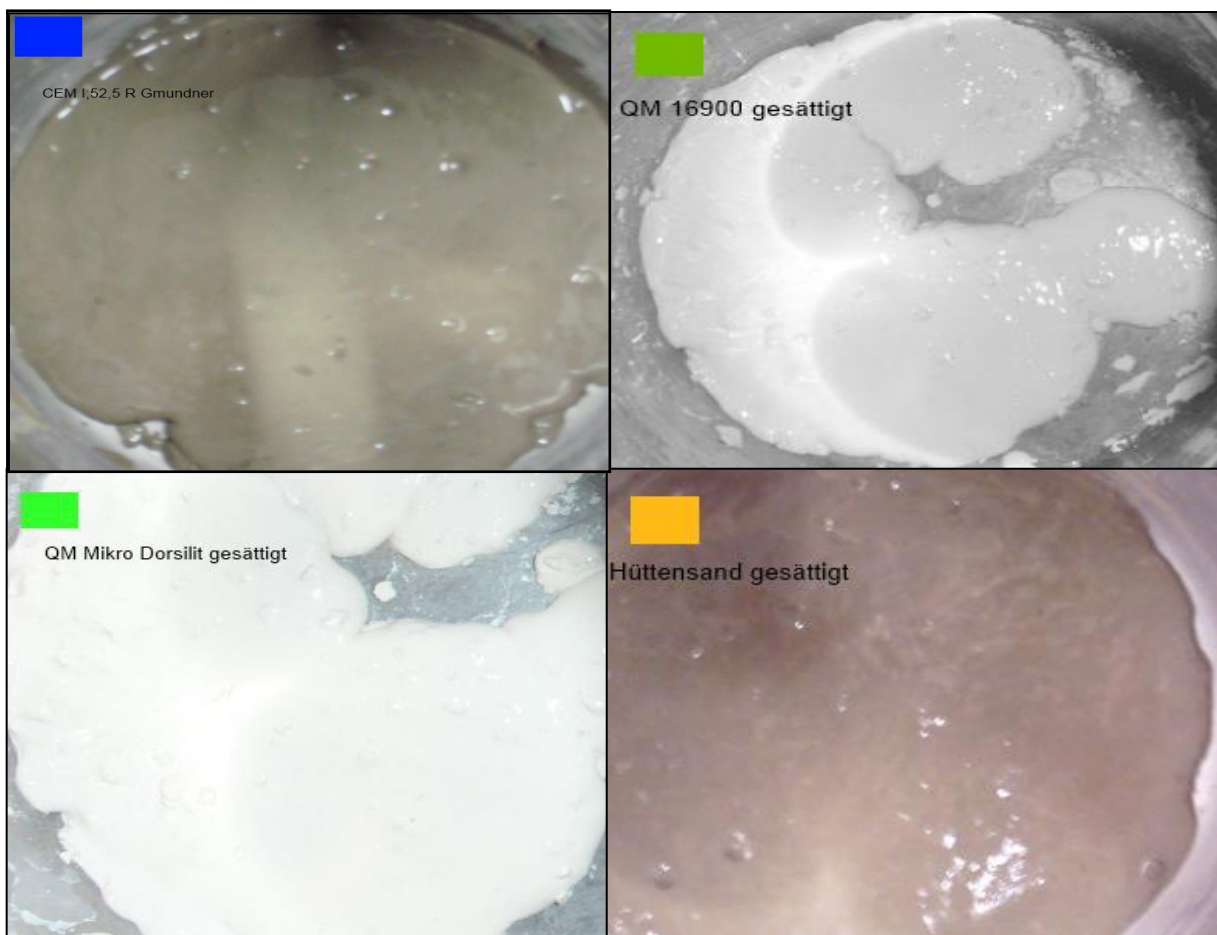


Abbildung 30: Ausgangsstoffe in verdichtetem Zustand

Luftporengehaltes. Der wassergefüllte Porenanteil des luftfreien Gemischs, ausgedrückt als Wasseranspruch n_w , wird anhand der Wassermenge V_w , die zur Füllung der Hohlräume im Stoffgemisch benötigt wird, und dem Kornvolumen V_K bestimmt. Die Berechnung des Wasser- bzw. Kornvolumens erfolgt anhand der Masse m und der Dichte δ : [10]

$$n_w = \frac{V_w}{V_K + V_w} = \frac{\frac{m_w}{\rho_w}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{m_k i}{\rho_k i} \right) + \frac{m_w}{\rho_w}} [V\%] \quad \text{Formel 34}$$

n_w = Wassergefüllter Porenanteil

V_w = Volumen des Wasserbedarfs bei Sättigung in dichtester Lagerung [cm^3]

V_k = Volumen des eingewogenen Kornfeststoffes [cm^3]

m_w = Masse des Wasserbedarfs bei Sättigung in dichtester Lagerung [g]

m_k = Masse des eingewogenen Kornfeststoffes [g]

δ_K = Kornrohndichte [g/cm^3]

δ_w = Dichte des Wassers [g/cm^3]

4.2 Mischenergie-Verfahren

Leunberger [57] sowie Bier [58] veröffentlichten 1979 im Bereich der Pharmazie Ergebnisse zur Messung des "Scherwiderstandes" über die Leistungsaufnahme eines Planetenmischers in Abhängigkeit des Wasser-Feststoff-Verhältnisse eines Gemisches aus pharmazeutischen Granulat (Partikelgrösser d. 400 μm). Der Zustand des Gemisches wird in 5 Phasen unterteilt. Als Ausgangsbasis ist das trockene Partikelgemisch (Phase I). Nach der Wasserzugabe und der daraus folgenden Wasserbrückenbildung zwischen den Partikeln nimmt der "Scherwiderstand" zu (Phase 2). Zwischen allen Partikeln bilden sich Wasserbrücken, wobei eine gleichmäßige Agglomeration vorliegt. In Phase III werden die Hohlräume zwischen den Partikeln zunehmend mit Wasser gefüllt. Dabei bleibt der "Scherwiderstand" so lange annähernd konstant, bis die ersten Zwickelräume, auch beim Mischvorgang, vollständig gefüllt werden. In Phase IV liegt ein pastöser Zustand des Gemisches vor, wobei der "Scherwiderstand" mit zunehmender Füllung der Hohlräume ansteigt, bis in Phase V alle Hohlräume im Partikelgemisch mit Wasser gefüllt sind. In Phase V liegt eine Suspension vor.

Ein Zusammenhang zwischen der Leistungsaufnahme eines Planetenmischers und dem Wasser-Feststoff-Verhältnis des Partikelgemisches ist in Abbildung 31 dargestellt. Im Bereich der Betontechnologie wurde das Prinzip der Leistungsmessung zur Bestimmung des Wasseranspruchs bzw. des optimalen Wassergehaltes von Bindemittel und Betonzusatzstoffen von Marquardt [44] angewendet. Der daraus resultierende Wasseranspruch liegt in guter Übereinstimmung mit dem Verfahren nach Punkte.

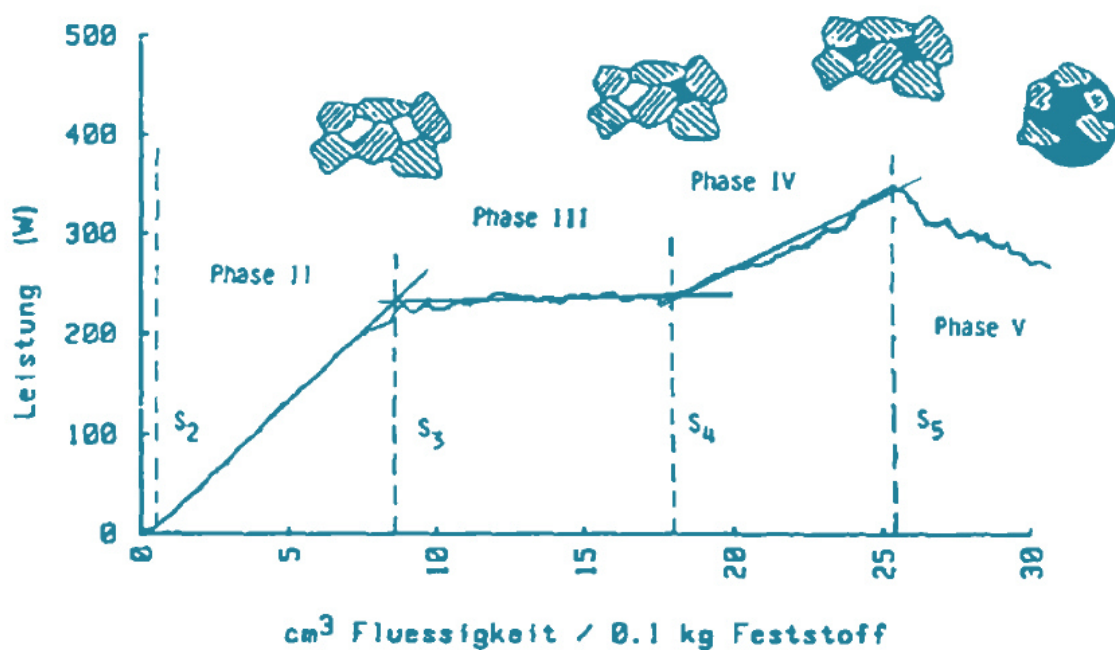


Abbildung 31: Zusammenhang zwischen der Leistungsaufnahme eines Planetenmischers und dem Wasser-Feststoff-Verhältnis des Partikelgemisches [57]

4.2.1 Umsetzung des Mischenergieverfahrens im Labor-Versuchsaufbau

Wenn Wasser zu einem Pulver zugesetzt wird, kondensiert es auf den Teilchen und bildet Kapillarbrücken, die an den Partikel-Kontakten lokalisiert sind. In einer weiteren Folge bilden sich Agglomerate von Partikeln. Die Anziehungskräfte der Kapillarbrücken werden mit der Oberflächenenergie der Flüssigkeit erhöht und sind invers proportional abhängig vom Quadrat des Partikeldurchmessers. Vor Erreichen des Sättigungspunktes steigen die Anziehungskräfte der Agglomerate mit der Menge des Wassers und mit der Oberflächenenergie der Flüssigkeit. Das Fehlen von internen Flüssigkeits-Dampf Oberflächen

bei 100% Sättigung verursacht eine deutliche Verminderung der Anziehungskräfte. Das Verfahren nach Marquardt basiert sich auf die Idee, dass die Differenz der Anziehungskräfte von Kapillarbrücken gemessen werden kann, wenn man die Mischenergie misst [41].

4.2.1.1 **Verwendete Geräte und Mittel**

Eine Masse von ca. 5000 g Pulver wird in einem Mörtelmischer gemischt (RV01⁸), mit einer konstanten Wasserzugabe von etwa 1,5 ml/s während der gesamten Mischvorgangszeit, bei einer Mischgeschwindigkeit von 450 rot/min und eine Mischgeschwindigkeit vom Trommel von 82 rot/min. Nach mehreren Versuchen wurden die zwei Geschwindigkeiten des Wirblers und des Trommels so eingestellt, um ein deutlich sichtbares Maximum der Leistungsaufnahme zu erreichen. Der Wirbler wurde so gewählt, dass eine sehr gute Mischwirkung des Materials erreicht werden kann. Während des Mischvorganges wird die Leistung über die Stromaufnahme, unter kontinuierlicher Zugabe des Anmachwassers, gemessen, um den Übergang von einem Korngemisch in eine Suspension zu bestimmen. Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Wasserzugabe erst zeitversetzt eine messbare Änderung der Stromaufnahme bewirkt. Dieser Einfluss der messbaren Änderung der Stromaufnahme wird Hysterese genannt. Für die Bestimmung des Zeitintervalls der Hysterese wird der Zeitpunkt betrachtet (einige Sekunden früher, abhängig vom Material), bevor die maximale Leistung der Stromaufnahme bewirkt. Der Wasseranspruch von der Mischung wird registriert als Wasser-/ Feststoffgehalt, bei dem die maximale Leistung gemessen wird. In Abbildung 32 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

⁸ Eirich Intensivmischer RV01, 10 l Fassungsvermögen des Mischbehälters, Sternwirbler

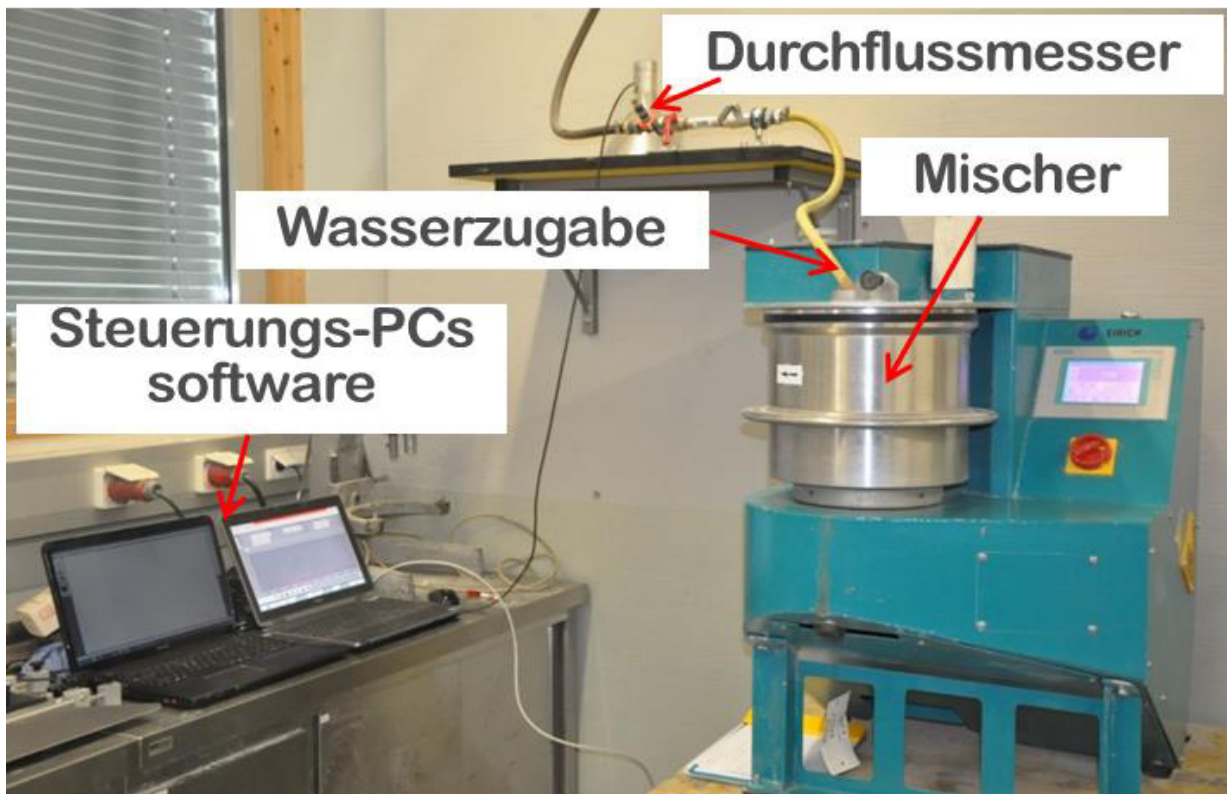


Abbildung 32: Versuchsaufbau zur Messung der Leistungsaufnahme des Labormischers bei gesteuerter Wasserzugabe

Die Registrierung der Leistungsaufnahme (Stromaufnahme) wird in der Maximum und weitere Kennwerte des Mischvorgangs sind in Abbildung 33 dargestellt.

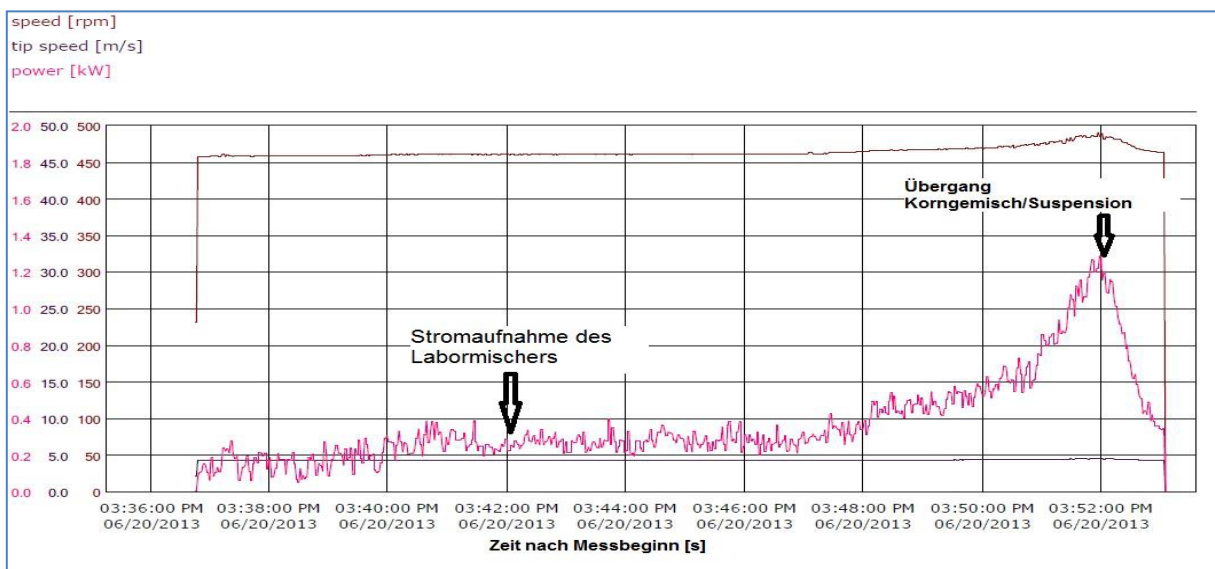


Abbildung 33: Benutzeroberfläche der Software für die Registrierung der Leistungsaufnahme

Der Wasserdruck im Schlauch, der an der Wasserleitung angeschlossen ist, liegt bei etwa 2 bar. Die Regelung der Wasserzugabe erfolgt durch die Verwendung von zwei Kugelhähnen und wird gemessen mit Hilfe eines kalibrierten Durchflussmessers (Impulsgeber mit Analogausgang). Der Durchflussmesser liegt zwischen Betonmischer und Wasserleitung und hat eine Messgenauigkeit von $\pm 2,5\%$ der Wasserzugabe-Menge.

4.2.2 Kalibrierung des Durchflussmessers

Für die Kalibrierung wurden die Durchflussmengen des Durchflussmessers mit Hilfe der zwei Kugelhähne so eingestellt, dass Impulse zwischen 7 und 9 mA erreicht werden. Sobald die Impulse des Durchflussmessers konstant bleiben, wird 5 Minuten lang, mit einer Stoppuhr gemessen, Wasser in einem Kübel aufgefangen.

Um Verluste von Wasser zu vermeiden, wird der einen Meter lange Schlauch, der vom Durchflussmesser bis zur Einmündung in den Mischer eingesetzt wird, nach der Beendigung des Mischvorganges geschüttelt. So werden die schon von dem Durchflussmesser und Datenlogger registrierten Impulse bzw. Wassermengen berücksichtigt. Die Daten (Impulse), die vom Durchflussmesser registriert werden, werden von einer Software (Softfox 2.74) durch

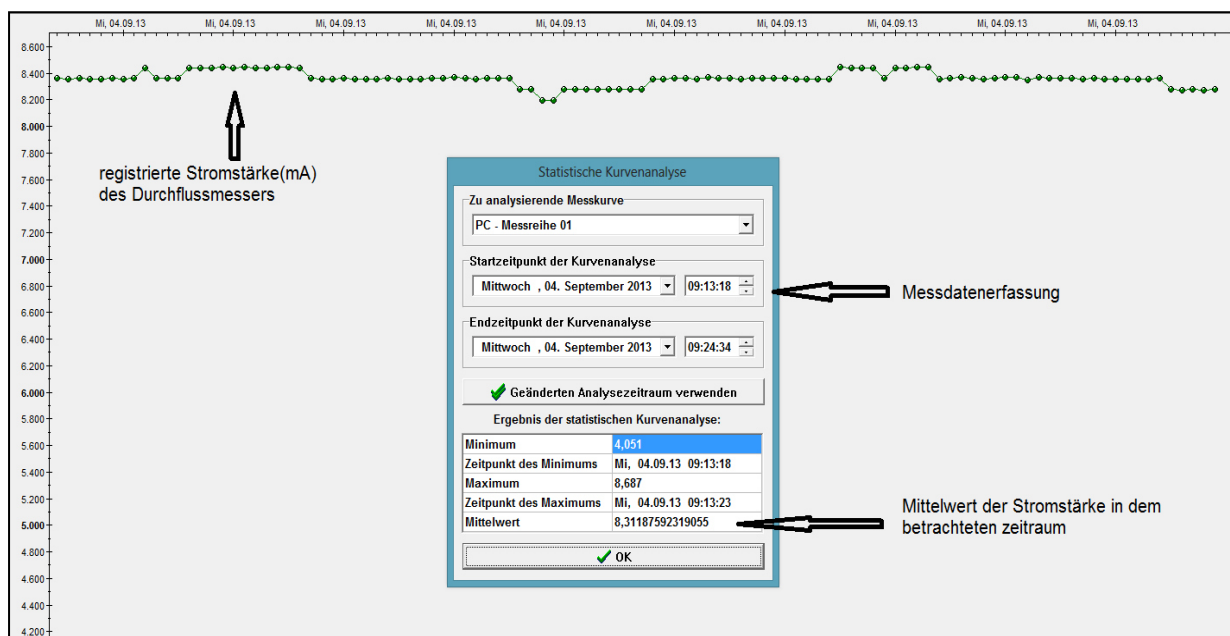


Abbildung 34: registrierte Impulse vom Durchflussmesser durch den Datenlogger während der Wasserzugabe

einen Datenlogger gelesen, der mit dem Durchflussmesser verbunden ist. Der Durchflussmesser hat einen Messbereich von 4 bis 20 mA und der Datenlogger dank dem erhältlichen Messbereich-Adapter hat ein Bereich der Messwerte von 0 bis 20 mA, sodass er nur die Impulse größer als 4 mA von dem Datenlogger lesen kann. In der Abbildung werden die registrierten Daten des Datenloggers dargestellt. Je Messung wird der Mittelwert für die Stromstärke (mA) auf der Ordinate aufgetragen und der ermittelte Wert Wasser (l/s) nach der Wägung auf der Abszisse eingetragen und dadurch ein Punkt bestimmt. In weiterer Folge werden 6 Messungen durchgeführt und danach wird aus diesen 7 Messungen eine Ausgleichsgerade ermittelt. Die Funktion und die Ergebnisse der 7 Messungen wurden in der unten dargestellten Abbildung 35 und Tabelle 5 zusammengefasst.

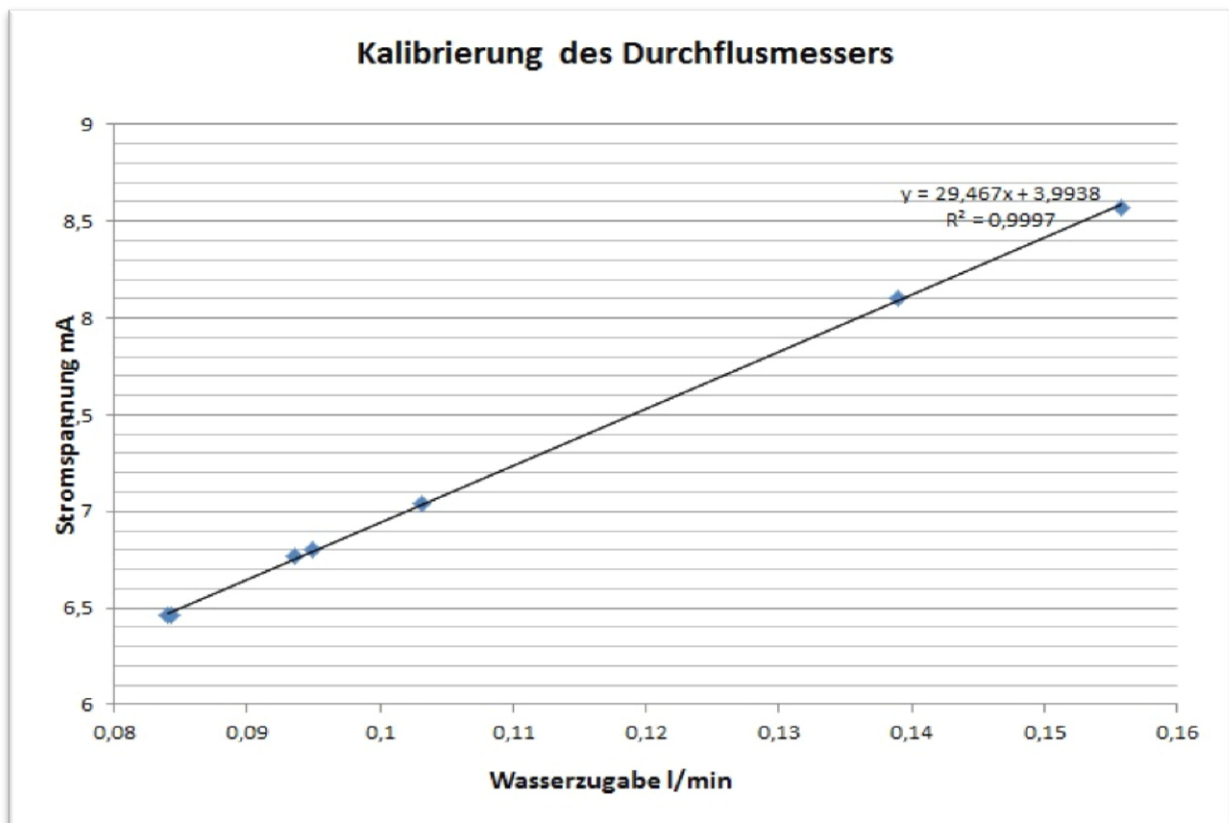


Abbildung 35: Kalibrierung des Durchflussmessers

Mit Hilfe der Funktion können alle Durchflussmengen in Abhängigkeit von Impulsen im diesem Bereich (7 – 9 mA) bestimmt werden. Die Beziehung zwischen der Stromstärke und der Wassermenge hat in gesamten Bereich von 4 bis 20 mA, keinen linearen Verlauf, sondern

einen polynomialen Verlauf. Im Abschnitt zwischen 7 und 9 mA, indem sich der Durchfluss bei den Versuchen einstellt, liegen die Ergebnisse auf einer geraden Linie.

4.2.3 Versuchsablauf

Für jede Messung wird der Mittelwert für die Stromspannung mit der Software Softfox 2.74 berechnet und nach dem Abwägen des durchgeflossenen Wassers ein Wert in l/min ermittelt.

Tabelle 5: Werte der Wassermengen nach der Abwäge und der ermittelten mittleren Stromspannungen während der 7 Messungen.

Nr. Messung	Stromspannung [mA]	Wassermenge [l]	Wasserzugabe [l/min]	Dauer [s]
Messung 1	6,77	0,47	0,09	300
Messung 2	8,57	0,78	0,16	300
Messung 3	7,04	0,52	0,10	300
Messung 4	6,46	0,84	0,08	600
Messung 5	6,46	0,51	0,08	360
Messung 6	6,80	0,47	0,09	300
Messung 7	8,10	0,97	0,14	420

Damit die Durchflussmengen (l/min) bzw. (ml/s) bestimmt werden können, müssen Messungen auf dieser geraden Linie liegen. Bei den Versuchen wird wiederholt der Impulsausgang zwischen 7 und 9 mA eingestellt, das Wasser in einem Kübel aufgefangen und die Zeit mit einer Stoppuhr gemessen, sodass überprüft wird, ob die aktuelle Wassermenge den zur Kalibrierung herangezogenen Werten entspricht.

Datum:	20.06.2013	Lufttemperatur: 22,6 ° C
Uhr:	15:36	Luftfeuchtigkeit: 45%
Materialbezeichnung:	Sika R 95	
Menge:	5000 g	
15:36:45	→ Zeitpunkt der Wasserzugabe (Eirichmischer)	
15:51:55	→ Übergang vom Haufwerk in eine Suspension → nach 15 min 10 s	
15:29:42	→ Zeitpunkt der Wasserzugabe (Softfox 2.74)	
15:44:52	→ Übergang vom Haufwerk in eine Suspension	
Mittelwert Stromspannung Softfox 2.74 = 7,65 mA → 2,067 ml/s (lt.Kalibrierung)		
Wasseranspruch beim Übergang von einem Haufwerk in eine Suspension		
$n_w = \frac{\text{Wassermenge bis zur Erreichung der Suspension (s)} \cdot (\text{ml/s})}{\text{Wassermenge bis zur Erreichung der Suspension (s)} \cdot (\text{ml/s}) + m_{\text{Material}} (\text{g}) / \text{Dichte} (\text{kg/ dm}^3)}$		
$n_w = \frac{1880,97}{1880,97 + 5000/3,1} = 0,538$		

Abbildung 36: Ablauf Mischvorgang und Registrierung der Daten

Zuerst wird der Zeitpunkt der Wasserzugabe (lt. der Software vom RV01-Mischer) und der Zeitpunkt der Registrierung der Impulse bzw. Wasserdurchfluss-Mengen notiert. Bei dem Übergang vom Haufwerk in eine Suspension wird die Differenz von diesem Zeitpunkt zum ersten Zeitpunkt (Anfang der Wasserzugabe) berechnet. In diesem Zeitintervall wird zur Bestimmung der Durchflussmenge mit der Software (Softfox 2.74) ein Mittelwert der Stromspannung ermittelt.

In der Tabelle 6 wurde zum Beispiel für den Ausgangsstoff Sika R 95 der mittlere Wert der Stromstärke im Zeitintervall von Wasserzugabe bis zur Erreichung des Überganges von einem Haufwerk in eine Suspension an der Software (Softfox 2.74) angegeben. Mit dem Mittelwert der Stromstärke wird laut Kalibrier- Funktion die Wassermenge pro Minute bzw.

Tabelle 6: Abhängigkeit zwischen dem Mittelwert der Stromspannung während des Versuchs und Funktion der gerechneten Wassermenge

Wasserzugabe	Wasserzugabe	Stromspannung
ml/s	l/min	mA
2,067	0,124	7,65
l/min wird in ml/s umgerechnet	$y = 29,467x + 3,9938$ $R^2 = 0,9997$	y-Stromspannung x-Wasserzugabe

in ml/s ermittelt. Es muss auch berücksichtigt werden, dass bei einer langsameren Wasserzugabe und der entsprechend längeren Mischdauer erfahrungsgemäß eine geringere verflüssigende Wirkung des Wassers realisiert wird als bei einmaliger Zugabe einer großen Wassermenge. Deswegen werden die Versuche mit den etwa gleichen Durchflussmengen (2,0 ml/s) realisiert und beim Mischen einen Mindestdauer von 7 Minuten eingehalten. Ein Beispiel für ein Gemisch in verschiedenen Zuständen nach dem Mischenergie-Verfahren wird in der Abbildung 37 dargestellt.



a)

b)

Abbildung 37: Stoffgemisch (Zement+Kalkmehl) in trockenem Zustand (a), vor dem Sättigungspunkt (b) nach dem Mischenergie-Verfahren

4.3 Wong, Kwan-Verfahren

4.3.1 Definition der Begriffe

In einem Schüttvolumen von Granulat sind die Hohlräume der Zwischenraum der Feststoffpartikel. Der Hohlraumgehalt wird mit ε bezeichnet und als Poren-/Schüttvolumen(Granulat) – Verhältnis definiert wird. Das Poren-Verhältnis (u) wird als Poren-/Feststoffvolumen(Granulat)-Verhältnis definiert. Die zwei Begriffe sind miteinander durch die folgende Gleichung korreliert:

$$\varepsilon = \frac{u}{1+u} \quad \text{Formel 35}$$

Die Hohlräume können entweder mit Wasser oder mit Luft gefüllt sein. Der Wassergehalt wird durch ε_w gekennzeichnet und wird als Wasservolumen/Schüttvolumen(Granulat) – Verhältnis definiert. Das Wasser-Verhältnis (u_w) wird als Wasser-/ Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis gekennzeichnet. Auf der anderen Seite wird der Luftgehalt (ε_a -bezeichnet) als Verhältnis des Luft-/Schüttvolumen(Granulat) definiert während das Luftverhältnis (u_a -bezeichnet) wird als Luft-/ Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis definiert. Sie stehen im Verhältnis zueinander durch [45]:

$$\varepsilon_w = \frac{u_w}{1+u_w+u_a} \quad \text{Formel 36}$$

$$\varepsilon_a = \frac{u_a}{1+u_w+u_a} \quad \text{Formel 37}$$

Die Feststoffkonzentration des Materials (Φ - bezeichnet) ist als Feststoff- (Granulat)/ Schüttvolumen(Granulat)-Verhältnis definiert. Es kann gemäß der folgenden Gleichung ausgewertet werden:

$$\Phi = 1 - \varepsilon = \frac{1}{1+u} \quad \text{Formel 38}$$

4.3.2 Versuchsablauf

Die Zemente werden mit Wasser gemischt. Es bilden sich mit Wasser gebundene Granulaten. Von denen den Porengehalt und die Packungsdichte gemessen werden. Die Packungsdichte ist nicht gleich mit der Feststoffkonzentration, welche mit dem Wasser-/Zement-Verhältnis variieren kann. Wenn das Wasser-/Zement-Verhältnis ziemlich hoch ist, sind die festen Partikel im Wasser dispergiert. Die Feststoffkonzentration sinkt, wenn das Wasser-/Zement-Verhältnis erhöht wird. Auf der anderen Seite, wenn das Wasser-/Zement-Verhältnis zu niedrig ist, ist der Wassergehalt nicht vollkommen fähig eine Paste mit den Feststoffpartikeln zu bilden. Was bedeutet, dass die Feststoffkonzentration sinkt, während das Wasser-/Zement-Verhältnis auch sinkt. Das optimale Wasser-/Feststoffkonzentration-Verhältnis ist erreicht, wenn die maximale Feststoffkonzentration erreicht wird. Die maximale Feststoffkonzentration, die erreicht wird, wenn die Partikeln dicht aneinander gepackt sind, wird als Packungsdichte bezeichnet. Die Schwierigkeit bei dem Verfahren ist ein optimales Wasser-/Zement-Verhältnis zu finden, damit die dichteste Lagerung der Partikel erreicht werden kann [45].

Die Methode wird unten beschrieben:

1. Zuerst muss ein Wasser-/Zement-Verhältnis eingestellt werden, bei dem die nasse Methode durchgeführt werden kann. Die Wasser-, Zement-, und Fließmittelmengen(optional) werden abgewogen und in verschiedenen Behältern gelagert.
2. Wenn verschiedene Zemente vorhanden sind, müssen sie zwei Minuten in trockenem Zustand gemischt werden.
3. Das Wasser wird in das Mischer-Gefäß gegossen.
4. Die Hälfte der Zementmenge wird in das Mischer-Gefäß mit dem Wasser hinzugegeben und drei Minuten bei einer niedrigen Geschwindigkeit gemischt.

5. Die noch verfügbare Zementmenge und Fließmittelmenge muss in vier Portionen geteilt werden. Jede Portion von Zement und Fließmittel wird gleichzeitig zu der im Mischer-Gefäß befindlichen Zement und Wassermenge zugegeben, und drei Minuten mit einer niedrigen Geschwindigkeit gemischt.
6. Das Gemisch wird in einer zylindrischen Form im Exzess gefüllt. Der Überschuss wird mit einem geraden Lineal entfernt. Danach erfolgt eine Abwäge der Paste mit der Form.
7. Die Konsistenz der Paste kann in diesem Zustand mit dem Vicat-Gerät gemessen werden. Die gemessene Konsistenz wird nicht bei der Bemessung der Packungsdichte verwendet.
8. Die Schritte von 1 bis 7 können solange wiederholt werden, bis die maximale Feststoffkonzentration, bzw. Packungsdichte erreicht wird.

Das Poren-Verhältnis und die Feststoffkonzentration können auf die folgende Weise bestimmt werden. Die Menge und das Volumen der Paste von der Form (62 mm Durchmesser und 60 mm Höhe) sind mit M und V bezeichnet. Wenn die Gemische mehrere Stoffe beinhalten, dann werden sie mit α, β, γ bezeichnet. Das Festvolumen und Wasservolumen von der Form werden mit V_c und V_w bezeichnet und können von der folgenden Formel ausgearbeitet werden.

$$V_c = \frac{M}{\rho_w u_w + \rho_\alpha R_\alpha + \rho_\beta R_\beta + \rho_\gamma R_\gamma} \quad \text{Formel 39}$$

$$V_w = u_w V_c \quad \text{Formel 40}$$

$\rho_\alpha, \rho_\beta, \rho_\gamma$ - Reindichte von Feststoffen

ρ_w - Wasserdichte

$R_\alpha, R_\beta, R_\gamma$ - volumetrische Verhältnisse von α, β, γ von dem gesamten Volumen von Feststoffen

Der Poren-Verhältnis u , Luftporen-Verhältnis u_a und Feststoffkonzentration Φ werden bestimmt als:

$$u = \frac{V - V_c}{V_c} \quad \text{Formel 41}$$

$$u_a = \frac{V - V_c - V_w}{V_c} \quad \text{Formel 42}$$

$$\Phi = \frac{V_C}{V}$$

Formel 43

Der Versuchsablauf wird in Abbildung 38 dargestellt.



Abbildung 38: Vorgehensweise für einen Versuch nach dem Kwan-Verfahren für einen CEM II/A 42,5 R

a) Versuchsaufbau b) Ausgangsstoff & Wasser-gesättigt c) Messung Poren-/Feststoffvolumen

4.3.3 Präsentation und Interpretation der Testergebnisse

Während der Tests, werden die Hohlraum/Bindemittel-Verhältnisse bestimmt und damit die Feststoffkonzentrationen berechnet, und es wird die Eindringtiefe (für die Konsistenz Auswertung) der Paste gemessen. In dem Diagramm Hohlräume-/ Bindemittel-Verhältnisse Abbildung 39 ist eine gerade Linie zu sehen " $\epsilon_a = 0$ " (siehe Abbildung 39).

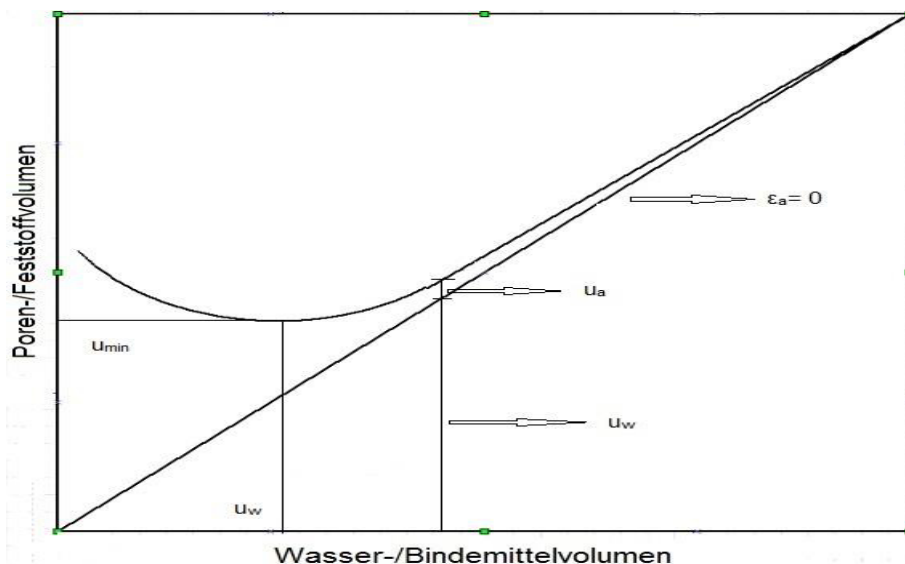


Abbildung 39 Zusammenhang zwischen Wasser-/Bindemittelvolumen-Verhältnis und Poren-/Feststoffvolumen-Verhältnis

Diese Linie ist eine Gleichheitslinie weil $\varepsilon_a=0$ wenn $u=u_w$. Das Luftporen-Verhältnis u_a ($u_a=u-u_w$) kann als der vertikalen Abstand zwischen der Luftporen-Verhältnis-Kurve und der " $\varepsilon_a=0$ "- Linie gemessen. [45]

5 Ergebnisse der Untersuchungen an Ausgangsstoffen

5.1 Ausgangsstoffe

Um die Packungsdichte für einige in den ökologischen Betonen einsetzbare Ausgangsstoffe zu bestimmen, wurden insgesamt 8 Zemente, 4 Mikrozemente, 3 Mikrosilika, 5 Steinmehle, 15 Kalksteinmehle, 6 Quarzmehle und 10 Sande untersucht. Tabelle 7 gibt eine Übersicht der verwendeten Ausgangsstoffe. Von den eingesetzten Ausgangsstoffen wurden wesentliche

Tabelle 7: Übersicht untersuchter Stoffe: Zemente und Mikrosilika

Kategorie	Bezeichnung	Dichte	d ₅₀	BET-Oberfläche	Wasseranspruch nw - Punkte	Anzahl der Versuche	Rigden-Hohlraum-gehalt	Anzahl der Versuche	Kwan-Verfahren (Volumen-porenanteil)	Anzahl der Versuche	Wasseranspruch nw - Mischenergieverfahren	Anzahl der Versuche	Matlab-Berechnung-Volumen-porenanteil
		[g/dm ³]	[µm]	[m ² /g]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]
CEM I	CEM I 52,5 R Fertigteilzem.	3,2	8,96		48,3	6	43,2	3			46,1	2	44,3
	CEM I 52,5 R ZW Hatschek	3,2			48,6	6					44,6	2	
	CEM I 52,5 R(Glockner)	3,2	8,96		46,4	6			43,4	6	46,1	2	44,3
	Cem I 42,5 R CGZ Lafarge	3,2									45,1	3	
	CEM I 52,5 R(Gmundner)	3,2	7,49	1,64	47,3	2			43,2	6	44,6	2	42,3
CEM II	CEM II/ A 42,5 N	3,2			45,9	2	41,2	3					
	CEM I 42,5 R WT 33 C3A-frei	3,2			46,1	2	36,5	3			43,2	3	
	CEM II/A 42,5 R "Tunnel"	3,1	11,9	1,36	45,7	2	39,9	3	39,6	10	41,5	2	39,5
Mikrozem.	Sika R 92	2,9	3,49	1,71	48,6	2					52,1	2	
	Mikrodur R-X	3,1			55,4	2							50,2
	Mikrodur P-U	3,1			55,9	2							
	Mikrodur P-F	3,1	4,00	1,87	51,3	6			49,1	6	50,0	2	47,7
Mikrosilika	Mikrosilika E 920	2,9			56,4	2					53,3	2	
	Mikrosilika E 971	2,9			66,5	2							
	Silika P Silicol	2,9			59,8	2							

Tabelle 8: Übersicht untersuchter Stoffe: Kalkmehle und Quarzmehle

Kategorie	Bezeichnung	Dichte	d ₅₀	BET-Oberfläche	Wasseranspruch nw - Punkte	Anzahl der Versuche	Rigden-Hohlraum-gehalt	Anzahl der Versuche	Kwan-Verfahren (Volumen-porenanteil)	Anzahl der Versuche	Wasseranspruch nw - Mischenergie-	Anzahl der Versuche	Matlab-Berechnung-Volumen-porenanteil
		[g/dm ³]	[μm]	[m ² /g]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]
Kalkmehl	Betocarb HP-OG	2,7	6,62	0,63	32,6	2	31,8				33,4	2	31,4
	Betoflow D	2,7	2,17	1,96	34,4	6	37,1	3	32,8	6	32,7	2	31,8
	Carolith 20 RNP	2,7			38,5	2					39,9	1	
	Carolith OMC 30 NP	2,7			40,9	2					44,9	1	
	Carolith OMC 5 NP	2,7	6,97	1,1	39,9	2	42,5	3			35,5	2	33,3
	H100 MP	2,7	8,26	1,5	41,6	2	33,2	3			36,2	2	34,0
	H200 MP	2,7	4,09	2,69	39,8	6	38,3	3			41,3	2	39,0
	Omnyacarb 2-GU	2,7	2,92	3,72	42,8	2	43,2	3			44,8	2	42,7
	Omnyacarb 5-GU	2,7	5,75	2,08	38,7	2	38,0				42,8	2	41,0
	Omyacarb 10 -GU	2,7			38,4	2	37,4	3			40,3	1	
	Omyacarb 15 -GU	2,7			34,7	2							
	Omyacarb 40-GU	2,7			34,1	2					35,2	1	
	SH_compact I	2,7			42,0	2					44,9		
	SH_easyflow I	2,7			35,4	2					39,9	2	
SH_Stoneash I	2,7			35,1	2					39,4	2		
Quarzmehl	Mikrodorsilit	2,62	3,41	4,05	46,2	6	46,6	3			46,6	2	44,3
	Milisil W 12	2,9			41,3	2							
	Milisil W3	2,9			29,5	2							
	QM 16900	2,65	13,8	1,24	39,6	6	39,5	3	40,6	6	39,7	3	38,0
	Sikron SF 300	2,9		5,92	41,9	2					45,4	1	43,3
	Sikron SF 800	2,9			46,0	2	53,1	3			47,0	1	45,1

Stoffkennwerte bestimmt (siehe Tabelle 7, Tabelle 8 und Tabelle 9).⁹ Entscheidend für diese Arbeit sind die technologischen Eigenschaften der Stoffe, die eine wesentliche Rolle bei der Optimierung der Betonrezepturen spielen.

⁹ Im Zuge der Arbeit wurde eine Auswahl von näher untersuchten Stoffen getroffen wie in den folgenden Kapiteln hervorgeht.

Tabelle 9: Übersicht untersuchter Stoffe: Dolomitsteinmehle und Diverse

Kategorie	Bezeichnung	Dichte	d ₅₀	BET-Oberfläche	Wasseranspruch nw - Punkte	Anzahl der Versuche	Rigden-Hohlraum-gehalt	Anzahl der Versuche	Kwan-Verfahren (Volumen-porenanteil)	Anzahl der Versuche	Wasseranspruch nw - Mischenergie-verfahren	Anzahl der Versuche	Matlab-Berechnung-Volumen-porenanteil
		[g/dm ³]	[µm]	[m ² /g]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]
Dolomit	Dolomit 20	2,86	3,28	3,05	40,0	6	42,5		43,1	6	45,2	2	43,4
	Dolomit 40	2,86	9,73	1,52	37,6	2					41,2	2	39,7
	Dolomit 60	2,86	16,5	1,13	36,2	2	36,7				40,3	2	38,4
	Dolomit 100	2,86	20,7	0,98	32,8	2	32,4	3			38,0	2	36,0
Füller	Füller Bunker	2,9			30,4	2					53,3	1	
	Füller Gradenberg	2,7			34,1	2					38,5	1	
Sand	Sand 0,3-1,0 mm Quarzweke	2,65									34,2	2	
	Sand 0,1-0,4 mm Quarzweke	2,65									47,1	2	
	Sand 0/4 Gröbming	2,65									25,2	2	
	Sand 0/1 Bad Fischau	2,65									38,0	2	
	Sand 0/4 Marktgrafneusiedl	2,65									33,6	2	
	Quarzsand 0,1-0,5	2,65			39,3	2	38,1	3			34,2	2	
	RK 0/4(Grafenwörth)	2,65		0,89		2					32,3	2	30,4
	RK 0,125 mm	2,65			31,7	2							
	RK 0,125-4 (Schwarzl)	2,65				2					35,1		
	RK 0/4(Schwarzl)	2,65		0,99	26,9	2					34,5		32,5
Sonstiges	Nano Comp.	2,9			47,6	2							
	Hüttensand	3,2	1,12	9,7			44,8	3			50,8	2	48,7
	Schlamm Absetzbecken	2,9			54,9	2							
	Filterkuchen	2,7			56,0	2					46,6		
	Steinmehl F W&P	2,7			32,2	2	30,5	3					
	Silo-Entstaubung	2,7			37,3	2							
	Metamax BASF	2,5			61,6	2							
	Metamax Metakaolin	2,5			63,7	2							
	Fluamix	2,7			37,2	2							

5.2 Puntke-Versuche für Ausgangsstoffe

Die Versuche wurden wie in Kapitel 3.1 beschrieben durchgeführt. Im Gegensatz zur Beschreibung von W. Puntke [13] wurde ein deutlicher Einfluss der Intensität der Verdichtung festgestellt. Deshalb wurde versucht, jeweils von Hand durch Klopfen des Gefäßes auf einen Tisch, eine maximale Verdichtung zu erzielen. Am Anfang wurde durch mehrere Versuche die Verdichtungsmethode eingeübt und auch verbessert. So wurde der Autor der Arbeit mit der Methode vertraut und konnte Prüfwerte mit geringer Streuung erzielen. Es wurden in der Regel zwei Versuche durchgeführt und als Ergebnis der niedrigere Wert des Wasseranspruches n_w gewertet¹⁰.

5.2.1 Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Puntke-Verfahren

Die eigenen Versuche haben gezeigt, dass der Wasseranspruch nach Puntke bei Wiederholversuchen mit gleichen Laboranten relativ wenig streut. Werden jedoch Wiederholversuche von unterschiedlichen Personen durchgeführt, ergeben sich größere Streuungen.

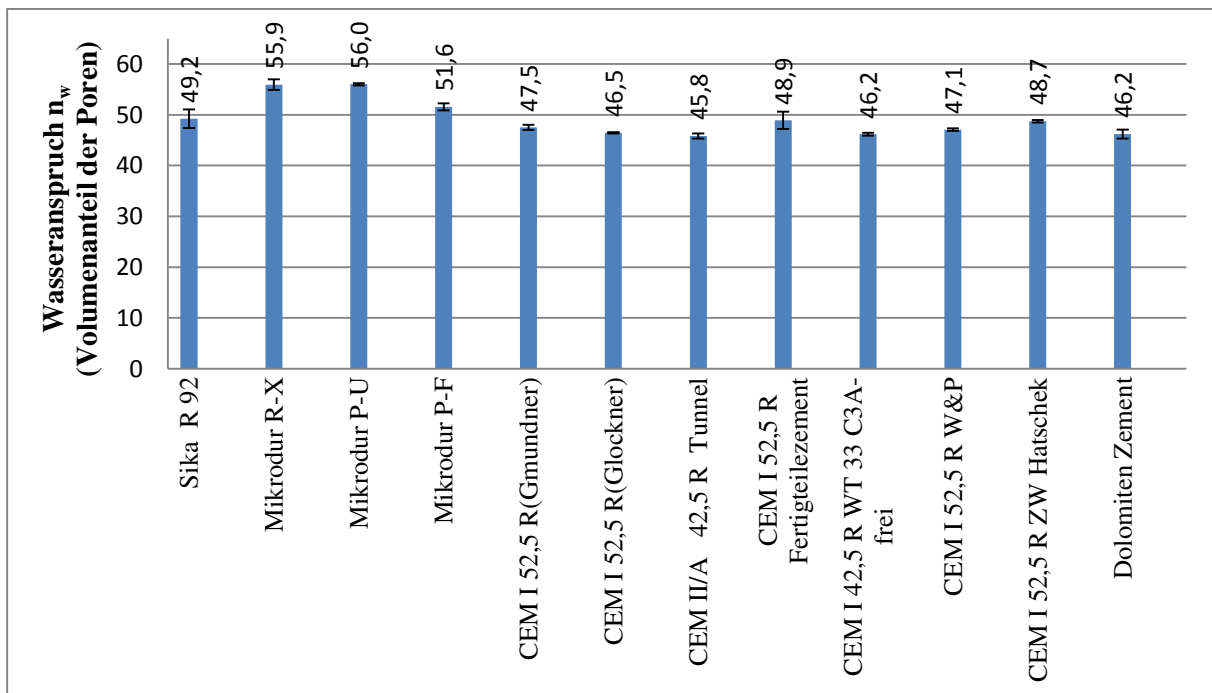


Abbildung 40: Vergleich des Wasseranspruches nach Puntke für Zemente und Mikrozyme

¹⁰ auf einen 3. Versuch – wie von Puntke [10] beschrieben wurde i.d.R. verzichtet

Die in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellten Wasseransprüche und relativen Streuungen für die einzelnen hydraulisch wirksamen Stoffe sind Mittelwerte aus zwei Bestimmungen (eine durchführende Person)(die Ergebnisse für die zwei Punkte-Versuche und für die relativen Streuungen befinden sich im Anhang 12.2.1 und 12.2.2).

Sowohl die glänzende als auch die ebene Oberfläche kann bei den Zementen deutlich erkannt werden. Je länger die Verdichtungszeiten (nach 20 Minuten) sind, desto weniger wurde beobachtet, dass der Wasseranspruch abnimmt. Mit dieser Verdichtungsdauer (20 Minuten aber nicht weniger als 10 Minuten) können die niedrigsten Wasseransprüche erzielt werden. Die Verdichtung spielt eine wesentliche Rolle und muss sorgfältig ausgeführt werden. Die Zemente weisen beim Verdichten einen deutlich größeren Widerstand auf als die anderen Ausgangsstoffe auf. Zuerst werden etwa 4-5 g Wasser zugegeben und das Gemisch wird homogenisiert. Nach der Wasserzugabe und der daraus folgenden Wasserbrückenbildung zwischen den Partikeln nimmt der Scherwiderstand zu. Zwischen allen Partikeln bilden sich kapillare Wasserbrücken. In einem weiteren Schritt erfolgt die Wasserzugabe langsamer und die Verdichtung muss heftiger werden. Das Material muss gut homogenisiert werden, speziell wenn sich die ersten Klumpen aufbauen. Nach einer weiteren Homogenisierung und Wasserzugabe schauen manche Klumpen gesättigt aus. Das ist ein Hinweis, dass auch die anderen Klumpen noch weniger Wasser benötigen, um der Sättigungspunkt zu erreichen. Ab diesem Zeitpunkt müssen nur kleine Mengen zugegeben werden. In manchen Situationen, obwohl nur wenige Klumpen vorhanden sind, ist das gespeicherte Überschusswasser ausreichend, um das restliche Material zu sättigen und es kommt auf die Homogenisierung und das Verdichten an.

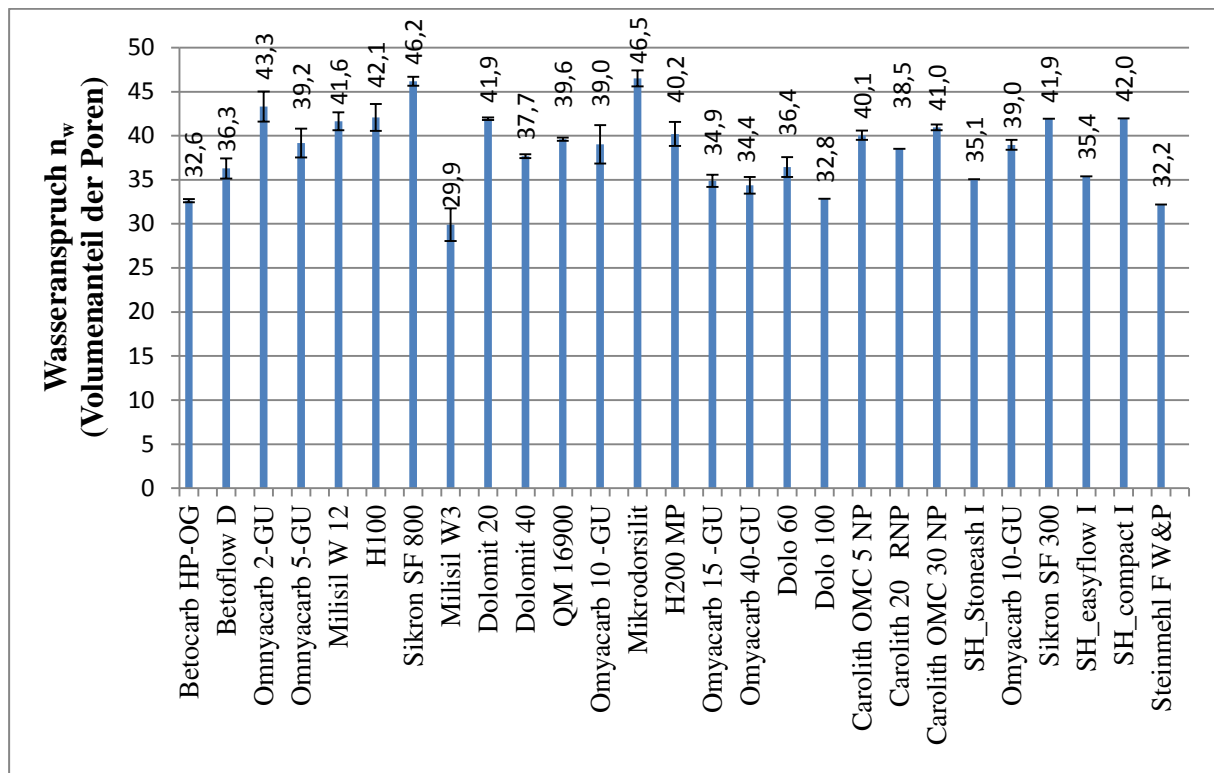


Abbildung 41: Vergleich des Wasseranspruchs nach Punkte für Kalkmehle, Quarzmehle und Dolomitsteinmehle (Minimalwert aus zwei Versuchen; die tabellarischen Angaben des relativen Standardabweichungen befinden sich in Anhang 12.2.1 und 12.2.2)

Für die nicht hydraulisch wirksamen Stoffe, ist die Verarbeitung einfacher. Das Material kann besser dispergiert und homogenisiert werden. Ein Überblick der Punkte-Versuche für die nicht hydraulisch wirksamen Stoffe ist in Abbildung 41 zu sehen.

5.2.2 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision des analytischen Verfahrens wurde mit einer Reihe von Doppelbestimmungen (58 verschiedene Stoffe) für hydraulisch wirksame und nicht hydraulisch wirksame Stoffe durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen, auch Variationskoeffizienten genannt, die einheitslos sind, sagen aus, dass für einen bestimmten Stoff der Porenvolumenanteil um so viel Prozent um den Mittelwert streut oder schwankt. Die relative Standardabweichung wird angewandt, wenn unterschiedliche Mittelwerte für ein Verfahren in Betracht kommen. Um die relativen Standardabweichungen in Bezug auf die Standardabweichung von Einzelwerten zu korrigieren muss die Standardabweichung der

relativen Standardabweichungen (=Wiederholpräzision) für die einzelnen Stoffe, die mit dem Verfahren untersucht wurden, berechnet werden. Dies ergibt einen Unsicherheitswert des Punkte-Verfahrens für die Bestimmung des Porenvolumenanteils, bezogen auf die Variation unter Wiederholbedingungen, von 0,0084 – wenn mit einer Person ermittelt - bzw. von 0,024 – wenn die Versuche von unterschiedliche Personen durchgeführt wurden. Dies bedeutet, dass für alle untersuchten Stoffe (Zemente, Mikrozemente, Kalkmehle, Mikrosilika, Quarzmehle, Steinmehle und Sande) die Wiederholpräzision mit dem Punkte-Verfahren 0,0084/0,024 (eine Person/mehrere Personen) beträgt¹¹.

Auf den ersten Blick scheint es, dass Doppelbestimmungen unzulängliche Freiheitsgrade liefern. Aber es ist nicht das Ziel, sehr genaue Zahlen für die Präzision des analytischen Verfahrens für ein spezifisches Material zu erzielen. Es ist in dieser Untersuchung wichtiger, eine breite Vielzahl unterschiedlicher Materialien und Porenvolumenanteile zu prüfen, um eine repräsentative Auswahl der Porenvolumenanteile für unterschiedliche Stoffe zu erhalten. Dieses wird in einer sehr effizienten Weise durch Doppelbestimmungen mit vielen Materialien erreicht und ergibt (für die Wiederholbarkeitsabschätzung) für jedes Material, das doppelt untersucht wurde, ungefähr einen Freiheitsgrad, vgl. [50].

5.2.3 Reproduzierbarkeitspräzision

Die Reproduzierbarkeit des analytischen Verfahrens wurde während der laborinternen Validierung für einen Dolomitsteinmehl (Dolo 20) untersucht. In Anhang 12.2.3 sind die Ergebnisse einer Studie mit Proben der unterschiedlichsten Art zu finden.¹²

Für ein Dolomitsteinmehl (Dolo 20) wurde mit 15 Proben eine Standardabweichung (s) von 0,0106 (nach Formel 23, Seite 38) berechnet. Daraus ergibt sich die Standardunsicherheit 0,00275 als Standardabweichung des Mittelwertes (nach Formel 24, Seite 39).

¹¹ Die relative Standardabweichung für Doppelbestimmungen errechnet sich nach Formel 21, Seite 39. Die Standardabweichung der relativen Standardabweichungen errechnet sich nach Formel 23, Seite 40

¹² Abweichend von der im Kapitel 2.4.1 gegebenen allgemeinen Definitionen als Reproduzierbarkeit wurden die Versuche laborintern durchgeführt, aber von unterschiedlichen Personen, um den Einfluss subjektiver Einschätzung zu erfassen

5.2.4 Kombinierte und erweiterte Standardunsicherheit

Während der laborinternen Validierung des Punkte-Verfahren werden die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit untersucht. Ihre Werte und Unsicherheiten sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Unsicherheiten in der Porenvolumenanteil-Bestimmung mit dem Punkte-Verfahren

Beschreibung	Standard-unsicherheit $u(x)$	Bemerkungen
Wiederholbarkeit	0,0085/0,024	basierend auf Zweifach-Bestimmungen an verschiedenen Probentypen
Reproduzierbarkeit	0,00275	basierend auf 15-Bestimmungen an gleichen Probentyp
Andere Quellen (z.Bsp.Homogenitätseffekte)	-	-
$u(n_w\%)/n_w$	0,00893/0,0241	kombinierte Standardunsicherheit
$U(nw\%)/nw$	0,01786/0,0483	Erweiterte Standardunsicherheit

Die relativen Werte werden kombiniert, da das Modell multiplikativ ist, und ergibt eine kombinierte Standardunsicherheit im Wert von 0,00893/0,0241, die nach Formel 26, Seite 40 berechnet wird. Der Anteil der Wiederholbarkeit ist der größte Beitrag zur Messunsicherheit. Die erweiterte Unsicherheit $U(n_w)$ wird durch die Multiplikation der kombinierten Unsicherheit ohne Berücksichtigung der Homogenitätseffekte mit einem Bedeckungsfaktor¹³ von 2 (für ein 95%-Vertrauensniveau unter der Annahme, dass die Ergebnisse für die Porenvolumenanteile normal verteilt sind) berechnet.

$U_{nw-Punkte-Verfahren} = 0,00893/0,0241 * 2 = 0,01786/0,0483$. Dies bedeutet, dass es für weitere Messwerte des Porenvolumenanteils, die von einer Person durchgeführt wurden, z. Bsp. für einen Zement mit dem mittleren Porenvolumenanteil $n_w=40\%$, mit einer Wahrscheinlichkeit von 68%, 95% bzw. 99% die Porenvolumenanteile für den betrachteten

¹³ Bedeckungsfaktor 1 (normale Verteilung) – 68% der Messwerte
 Bedeckungsfaktor 2 (normale Verteilung) – 95% der Messwerte
 Bedeckungsfaktor 3 (normale Verteilung) – 99% der Messwerte

Zement mit dem Punkte-Verfahren im Bereich $(40 \pm 40 * 0,008496)$, $(40 \pm 40 * 2 * 0,008496)$ bzw. $(40 \pm 40 * 3 * 0,008496)$ lägen.

Anders gesagt:

68% der Messwerte $\rightarrow (39,66/40,34)$

95% der Messwerte $\rightarrow (39,32/40,68)$

99% der Messwerte $\rightarrow (38,98/41,02)$

5.3 Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren

Für alle untersuchten Stoffe wurden mindestens zwei Versuche durchgeführt. In den darunterliegenden Diagrammen befinden sich die Mittelwerte der mindestens zwei Prüfergebnisse für die untersuchten Materialien mit dem Mischenergie-Verfahren.

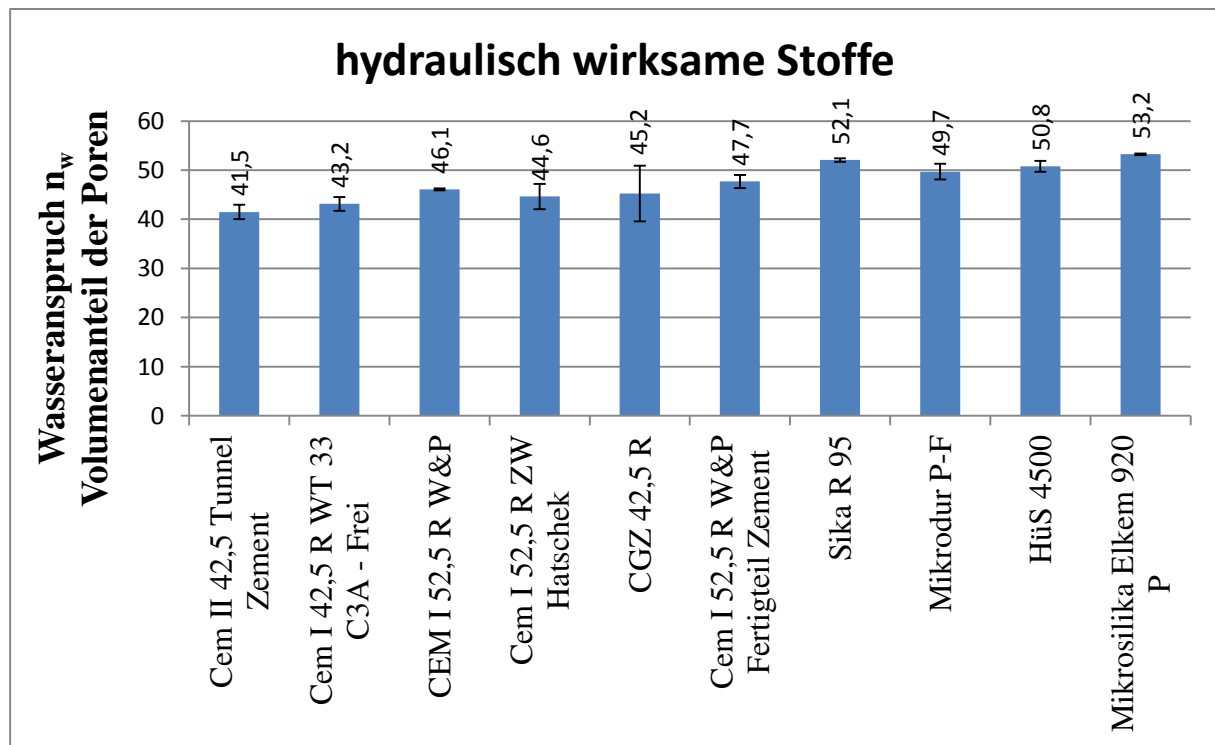


Abbildung 42: Vergleich des Wasseranspruchs nach dem Mischenergieverfahren für Zemente und Mikrozemente (Angaben der Variationskoeffizient befinden sich im Anhang 12.3.2).

Die hydraulisch wirksamen Stoffe haben im Vergleich zu den übrigen Ausgangsstoffen den größten Wasseranspruch. Es zeigt sich somit deutlich, dass stoffartspezifische Eigenschaften die Ergebnisse des Wasseranspruchs beeinflussen. Mögliche Einflussfaktoren können die Kornform, oder chemische Reaktionen mit Wasser sein. In dieser Arbeit sind für CEM II/A

42,5 R, CEM I 52,5 R (Gmunden) und der CEM I 52,5 R (Glockner) die Bereiche der Leistungsaufnahme nach Leunberger (40) nicht deutlich zu erkennen. In Phase IV liegt ein pastöser Zustand des Gemisches vor, vgl. Abbildung 31 wobei der ‘‘Scherwiderstand‘‘ mit zunehmender Füllung der Hohlräume nicht eindeutig ansteigt, sondern die Leistungsaufnahme bleibt konstant und fällt erst deutlich ab, wenn eine Suspension vorliegt. Bei Cem I 52,5 R (Gmunden) wurde das Maximum der Leistungsaufnahme schon früher erreicht, bevor der Übergang des Korngemisches in eine Suspension sichtbar wurde. Erst nach einer weiteren halben Minute konnte man eine deutliche Abnahme der Leistungsaufnahme des Mixers feststellen und auch optisch eine Suspension erkennen. Es wurde dieser Punkt aus dem Diagramm zur Berechnung des Wasseranspruchs herangezogen.

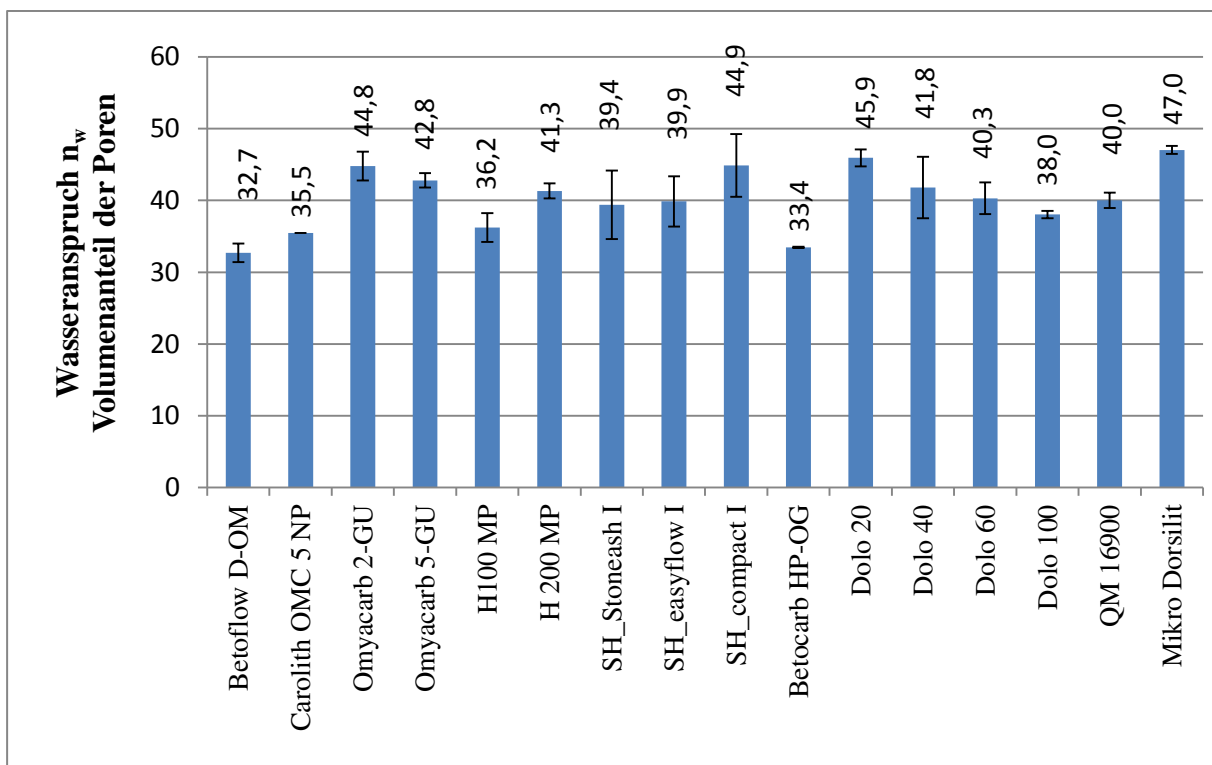


Abbildung 43: Prüfergebnisse für Kalkmehle, Quarzmehle und Dolomitsteinmehle (tabellarischen Angaben befinden sich in Anhang 12.3.3)

Die nicht hydraulisch wirksamen Stoffe haben im Vergleich zu den hydraulisch wirksamen Stoffen tendenziell den niedrigsten Wasseranspruch.

5.3.1 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision des Mischenergie-Verfahrens wurde mit einer Reihe von Doppelbestimmungen und Mehrfachbestimmungen für hydraulisch wirksame und nicht hydraulisch wirksame Stoffe bestimmt. Der Unsicherheitswert des Mischenergie-Verfahrens für die Bestimmung des Porenvolumenanteils, bezogen auf die Variation unter Wiederholbedingungen beträgt 0,02378. Dies bedeutet, dass für die untersuchten Stoffe (Zemente, Mikrozemente, Kalkmehle, Mikrosilika, Quarzmehle, Steinmehle und Sande) die Standardabweichung der relativen Standardabweichungen mit dem Mischenergie-Verfahren 0,0154 beträgt. Die relative Standardabweichung für Doppelbestimmungen und Mehrfachbestimmungen errechnet sich nach Formel 21, Seite 38 bzw. Formel 22, Seite 38. Die Standardabweichung der relativen Standardabweichungen errechnet sich nach Formel 23, Seite 38. Wenn man auch die Sande betrachtet, beträgt die Standardabweichung der Variationskoeffizienten 0,0166. Die Berechnung der relativen Streuungen und der Standardabweichung der relativen Standardabweichungen befindet sich im Anhang 12.3.1, 12.3.2 und 12.3.3.

5.3.2 Reproduzierbarkeitspräzision

Die Reproduzierbarkeitspräzision des Mischenergie-Verfahrens wurde während der laborinternen Validierung für einen Dolomitsteinmehl (Dolo 20) untersucht. In Anhang 12.3.5 sind die Ergebnisse einer Studie mit Proben der unterschiedlichsten Art.

Für ein wird Dolomitsteinmehl (Dolo 20) wird für 13 Proben eine Standardabweichung (s) von 0,0071 nach Formel 23, Seite 38 berechnet. Die Standardunsicherheit wurde als Standardabweichung des Mittelwertes 0,00196 nach Formel 24, Seite 39 berechnet.

5.3.3 Kombinierte und erweiterte Standardunsicherheit

Während der laborinternen Validierung des Mischenergie-Verfahren sind die Wiederholbarkeit, die systematische Abweichung und die Unsicherheitsquelle, die vom Durchflussmesser gegeben wird, untersucht worden. Ihre Werte und Unsicherheiten sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Die Genauigkeit des Durchflussmessers beträgt nach Angaben der Hersteller 2,5 %. Da es keine zusätzlichen Informationen über den Unsicherheitswert des Durchflussmessers gibt, wird eine rechteckige Verteilung

angenommen. Um die Standardunsicherheit u (Durchflussmesser) zu erhalten, muss der Wert von 0,0025 deshalb durch $\sqrt{3}^{14}$ geteilt werden.

Tabelle 11: Unsicherheiten in der Porenvolumenanteil-Bestimmung mit dem Mischenergie-Verfahren

Beschreibung	Standard-unsicherheit $u(x)$	Bemerkungen
Wiederholbarkeit	0,0154	basierend auf Zweifach-oder Mehrfach-Bestimmungen an verschiedenen Probentypen
Reproduzierbarkeit	0,00196	basierend auf 13-Bestimmungen an gleichen Probentyp
Andere Quellen (Wasserzugabe-Sensor-Durchflussmesser)	0,01443	Schätzung aufgrund von Herstellerangaben
Andere Quellen (Mischenergieeintrag-RV01-Mischer)	0,00833	Schätzung aufgrund von eigener Beobachtung
$u(nw\%)/nw$	0,0228	kombinierte Standardunsicherheit
$U(nw\%)/nw$	0,0455	erweiterte Standardunsicherheit

Die relativen Werte werden kombiniert, da das Modell multiplikativ ist und ergibt eine kombinierte Standardunsicherheit im Wert von 0,0228, die nach Formel 26, Seite 40 berechnet wird. Die erweiterte Unsicherheit $U(n_w)$ wird durch die Multiplikation der kombinierten Unsicherheit ohne Berücksichtigung der Homogenitätseffekte mit einem Bedeckungsfaktor von 2 (für 95%-Vertrauensniveau unter der Annahme, dass die Ergebnisse für die Porenvolumenanteile normal verteilt sind) berechnet.

$$U_{nw-Mischenergie-Verfahren} = 0,0228 * 2 = 0,0455$$

¹⁴ Grenzen, die von einem Zertifikat oder anderen Spezifikationen ohne Angabe eines Konfidenzniveau gegeben sind (z.B. 25m1±0,05m1)

Die Homogenität ist eine andere Komponente der Standardunsicherheit dieses Verfahrens. Die besteht aus Mischwirkung des Mischgerätes, Luftporen im verdichteten Zustand und die Neigung zur Agglomerationen (je nach Material). Die Mischwirkung wird hauptsächlich von der Form des Mischwerkzeuges, Mischzeiten und von der Geschwindigkeit des Rührwerkzeuges beeinflusst. Eine hohe Mischgeschwindigkeit verursacht eine Zunahme des Luftporenvolumens im gemischten Zustand, die nicht in der Berechnung berücksichtigt werden kann. Als sonstige Quellen der Standardunsicherheit können die Temperatur innerhalb des Mischbehälters während des Mischens und auch die Feuchtigkeit der Ausgangsstoffe vor dem Mischen angegeben werden. Die Komponente der Standardunsicherheit, die von dieser erwähnten Quelle gegeben wird, wird in die Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit nicht betrachtet (sie wird vernachlässigt). Eine weitere Komponente der Messunsicherheit ist die Unsicherheit, die von der Auflösung des Messwertes des Mischenergieeintrages des RV01-Mischers gegeben wird. Nach internen Beobachtungen wurde festgestellt, dass die Auflösung etwa 0,1 kW groß ist. Jede Messung wird durch eine Ausgleichkurve angenähert. Für die Berechnung des Porenvolumenanteils wird der Zeitpunkt betrachtet, an dem die Mischenergie ein Maximum wird. Dieser Zeitpunkt kann durch den Einfluss der Auflösung nur mit einer Genauigkeit von ± 5 sec ($s=10$ sec) abgelesen werden. Das wird auf das gesamte Zeitintervall (Anfang Wasserzugabe bis zum Erreichen des Sättigungspunktes, das sind mindestens 600 Sekunden bezogen).¹⁵. Die Unsicherheitskomponente des Mischenergieeintrages wird durch damit $5/600$ erhalten, was bzw. 0,00833.

¹⁵ nach Beobachtungen des Autors dieser Arbeit

5.4 Rigden-Hohlraumgehalt

Für alle untersuchten Stoffe wurden mindestens drei Versuche durchgeführt. In befinden sich die Mittelwerte der mindestens drei Prüfergebnisse für die untersuchten Materialien mit dem Rigden-Verfahren und die Angabe der relativen Streuung.

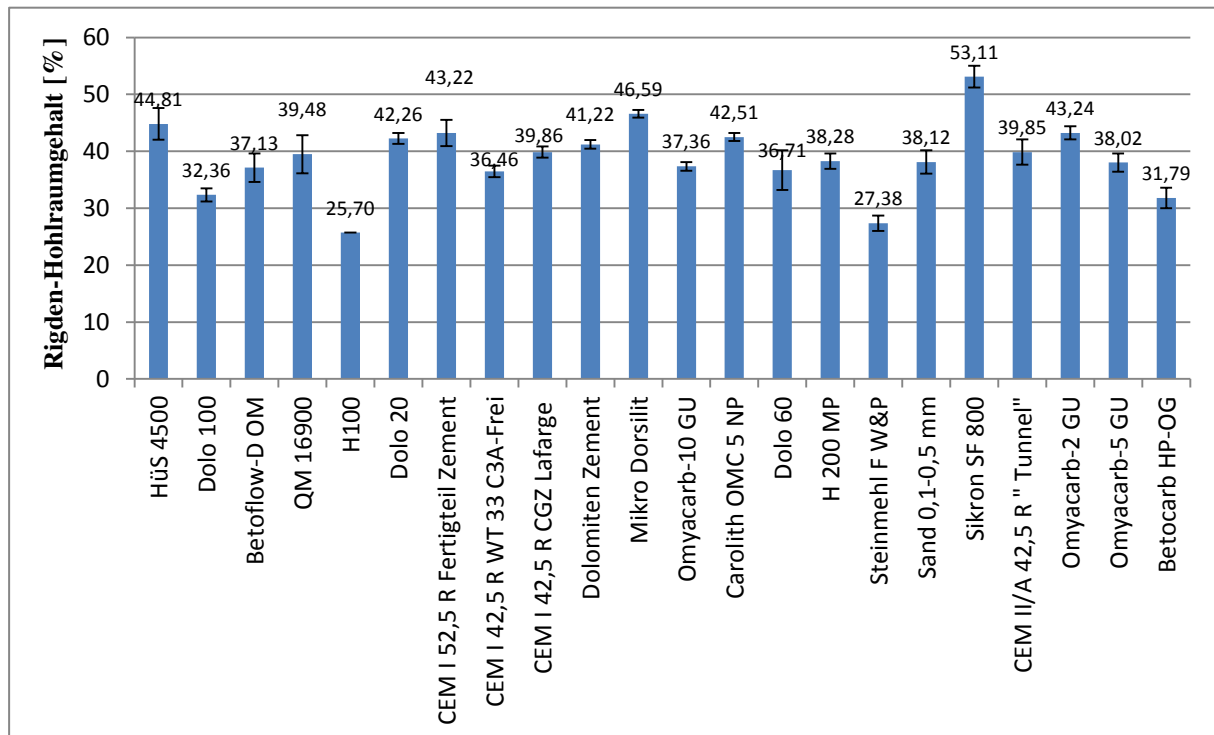


Abbildung 44: Prüfergebnisse nach der Rigden-Hohlraumgehalt (tabellarische Angaben der Variationskoeffizient befinden sich in Anhang 12.5.1)

5.4.1 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision des Rigden-Hohlraumgehaltes wurde mit einer Reihe von Dreifachbestimmungen und für hydraulisch wirksame und nicht hydraulisch wirksame Stoffe bestimmt. Der Unsicherheitswert des Rigden-Hohlraumgehaltes für die Bestimmung des Porenvolumenanteils, bezogen auf die Variation unter Wiederholbedingungen beträgt 0,00906 (siehe Anhang 12.5.1).

5.4.2 Reproduzierbarkeitspräzision

Die Reproduzierbarkeitspräzision des Mischenergie-Verfahrens wurde während der laborinternen Validierung für einen Dolomitsteinmehl (Dolo 20) 16 mal untersucht.

Die Standardabweichung (s) der Messwerte im Wert von 0,00341 wird für einen

Dolomitsteinmehl (Dolo 20) von 0,00341 nach Formel 23, Seite 38 berechnet. Die Standardunsicherheit 0,0011 wurde als Standardabweichung des Mittelwertes nach Formel 24, Seite 39 berechnet. Die Berechnung der Reproduzierbarkeitspräzision befindet sich in Anhang 12.5.2.

5.4.3 Kombinierte und erweiterte Standardunsicherheit

Tabelle 12: Unsicherheiten in der Porenvolumenanteil-Bestimmung nach dem Rigden-Verfahren

Beschreibung	Standard-unsicherheit $u(x)$	Bemerkungen
Wiederholbarkeit	0,00906	basierend auf Dreifach-Bestimmungen an verschiedenen Probentypen
Reproduzierbarkeit	0,0011	basierend auf 16-Bestimmungen an gleichen Probentyp
Andere Quellen	-	-
$u(n_H\%)/n_H$	0,0092	kombinierte Standardunsicherheit
$U(n_H\%)/n_H$	0,0182	erweiterte Standardunsicherheit

Die relativen Werte werden kombiniert, da das Modell multiplikativ ist und ergibt eine kombinierte Standardunsicherheit im Wert von 0,0092, die nach Formel 26, Seite 40 berechnet wird. Die erweiterte Unsicherheit $U(n_w)$ wird durch die Multiplikation der kombinierten Unsicherheit ohne Berücksichtigung der Homogenitätseffekte mit einem Bedeckungsfaktor von 2 (für 95%-Vertrauensniveau unter der Annahme, dass die Ergebnisse für die Porenvolumenanteile normal verteilt sind) berechnet.

$$U_{n_H-Rigden-Verfahren} = 0,0091 * 2 = 0,0182$$

5.5 Porenvolumenanteil nach dem Kwan, Wong-Verfahren

Das Verfahren nach Kwan und Wong beschrieben, im Kapitel 4.3, kombiniert Mischen und Verdichten. Die dichteste Lagerung der Partikel führt zu der höchsten Feststoffkonzentration, die Packungsdichte genannt wird. Die Zugabe des Granulats zu dem in einem Gefäß befindlichen Wasser wird schrittweise realisiert. Die erste Hälfte wird in einer Minute zugegeben und danach wird die Paste 3 Minute gemischt bei einer niedrigen Geschwindigkeit. Dieser Schritt wird noch viermal wiederholt mit der in vier Portionen geteilten restlichen Hälfte. In diesem Verfahren wird die Feststoffkonzentration in Abhängigkeit von verschiedenen Wasser-/Feststoffvolumenverhältnissen bestimmt. In

Abbildung 45 kann man sehen, wie der Verlauf der Kurve -Poren/Feststoffvolumen von dem Wasser-/Pulvolumen¹⁶-Verhältnis beeinflusst ist. Die ersten zwei Messungen (Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnisse $> 0,8$) müssen mit gesättigten Gemischen durchgeführt werden. Von ihnen wird angenommen, dass die Poren des verdichteten Materials nur mehr mit Wasser ohne Luft gefüllt sind.¹⁷ Es muss sichergestellt werden, dass sich keine Agglomerate bilden. Das wird durch die schrittweise Zugabe von Pulver, und durch die gute Mischwirkung des verwendeten Hobart-Mischers, realisiert.

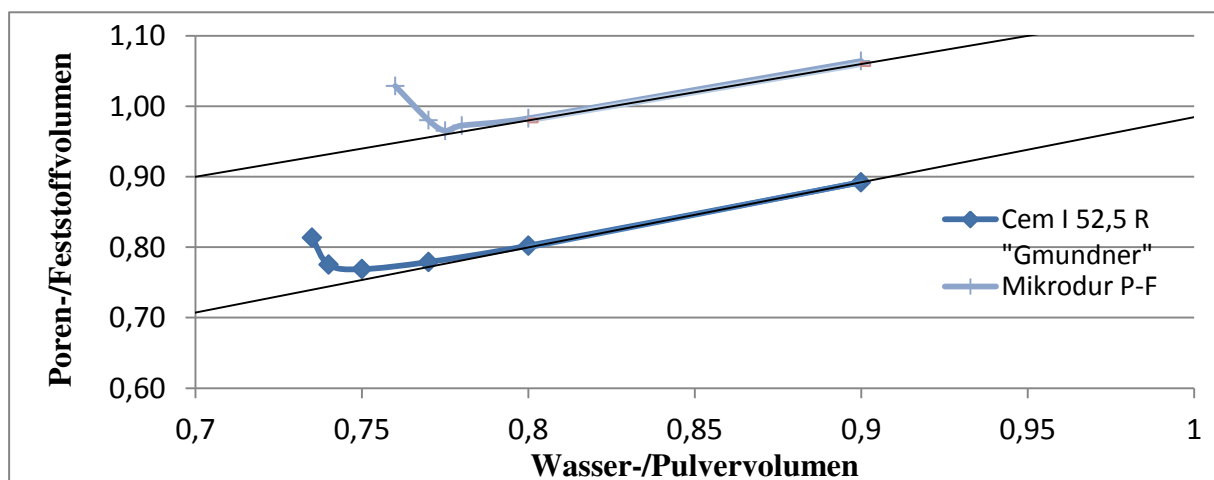


Abbildung 45: Bestimmung der Poren-/Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnis für zwei hydraulisch wirksame Stoffe

¹⁶ Der Begriff „Pulver“ wird hier in der Regel für Feinstoffe mit einem Größtkorn $< 0,125$ mm verwendet für alle granularen Anteile im Stoffgemisch

¹⁷ Durch Verdichten wird also entlüftet

Das Dispergieren des Granulats spielt eine wesentliche Rolle und ist Voraussetzung für die nur mit Wasser gefüllten Poren. Aus diesen zwei Punkten wird eine gerade Linie gebildet. Weitere Punkte, die sich auf diese Linie befinden, bedeuten, dass mit ihren Wasser-/Pulvervolumen-Verhältnissen die Poren nur mit Wasser gefüllt wären und keine Luftporen eingeschlossen sind. (vgl. [45]) Der vertikale Abstand zwischen der Linie und dem Messpunkt gibt den Porenvolumenanteil der Luftporen in verdichteten Zustand an (siehe Abbildung 46).

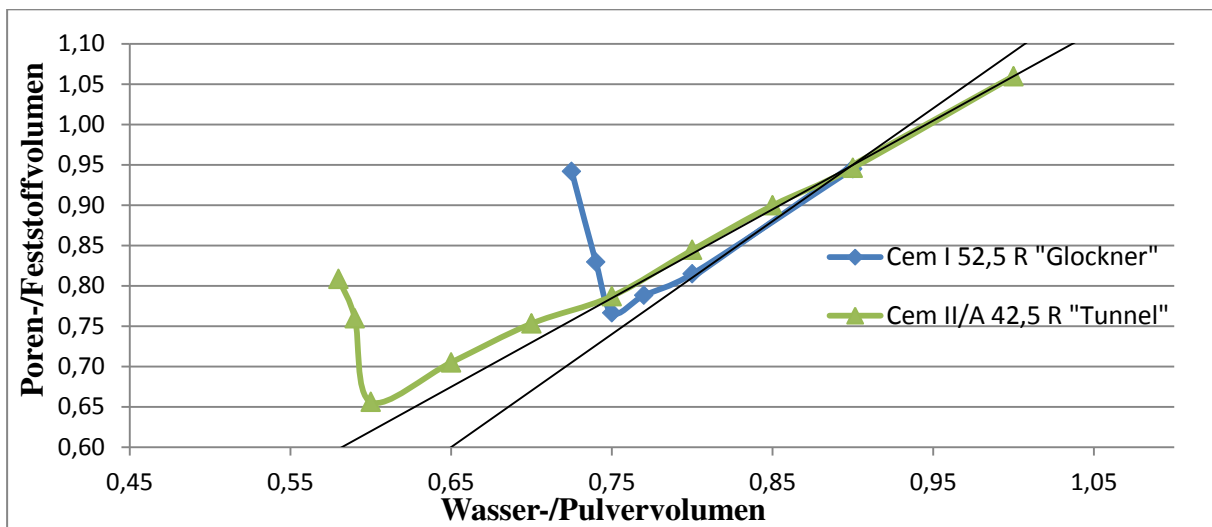


Abbildung 46: Bestimmung der Poren-/Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnis für zwei Zemente

Die Verdichtung des Granulats wurde mithilfe manuellem Klopfen realisiert. Es wurden noch andere Variationen der Verdichtung ausprobiert und zwar mit zwei verschiedenen Rütteltischen und einem Schocktisch. Die Verdichtung durch Klopfen hat die besten Ergebnisse gebracht. Wenn die durchführende Person sieht, dass der Sättigungspunkt für die maximale Feststoffkonzentration fast erreicht ist, müssen die Wasser-/Granulat-Verhältnissen nur sehr eng variiert werden (maximal 0,02). Wenn die Verdichtung nicht richtig realisiert wird, dann wird ein Wasser-/Pulvervolumen-Verhältnis maßgebend, das in Wahrheit nicht der maximalen Feststoffkonzentration entspricht. Obwohl das Material gesättigt ist, entsteht durch die fehlerhafte Verdichtung bzw. die eingeschlossenen Luftporen ein verfälschtes Ergebnis.

In Abbildung 47 werden die Feststoffkonzentrationen in Abhängigkeit vom dem Wasser-

/Pulvervolumen-Verhältnis von einem Kalkmehl, einem Quarzmehl und einem Dolomitsteinmehl dargestellt. Bei diesen Materialien muss besonders gut verdichtet und eingefüllt werden. Die Einfüllung erfolgt in dünnen Schichten, die verdichtet werden müssen, bis eine glatte und ebene Oberfläche erreicht wird.

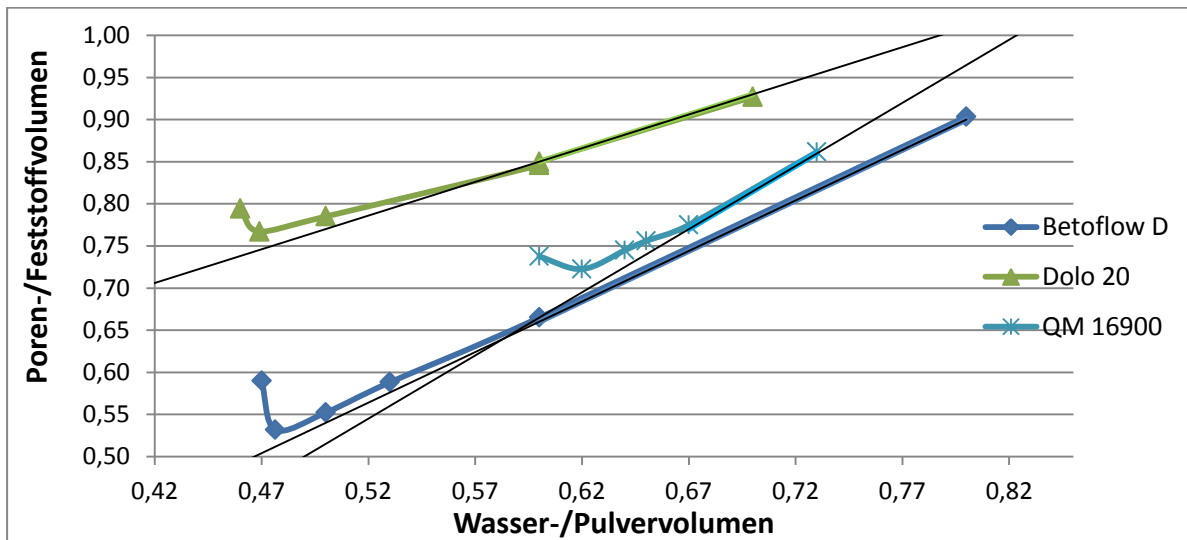


Abbildung 47: Bestimmung des Poren-/Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnis für nicht hydraulisch wirksame Stoffe

Für alle untersuchten Stoffe ist es am Rand schwierig eine ebene Oberfläche zu erreichen und dadurch kann die abgewogene Menge nur ungenau eingeschätzt werden (siehe Abbildung 38).

5.6 Porenvolumenanteil nach der Berechnung nach dem Schwanda-Modell

5.6.1 Berechnung der Faktoren k und w für die Berechnung nach dem Schwanda-Modell

Nach der im Kapitel 2.3.3.2.1 beschriebenen Methode werden die Packungsdichten bzw. die Porenvolumenanteile in verdichtetem Zustand berechnet. Der Faktor k_0 , der den Hohlraumanteil der Einkornschüttung beschreibt, bzw. der Faktor w , der die Reichweite der Teilchenbehinderung beschreibt, werden in einer ersten Phase für alle Ausgangsstoffe ab 0,82 bzw. 2,0 angenommen. Wie sich herausstellen wird, sind die beiden Faktoren von mehreren Parametern abhängig und können nicht für alle Materialien die gleichen Werte annehmen.

Für das Erreichen der höchstmöglichen Packungsdichte muss nicht nur die geometrische

Anordnung der Partikel sondern auch die Kornform, Oberflächenrauigkeit sowie die Haftkräfte zwischen den sehr feinen Partikeln berücksichtigt werden . Für die Abschätzung des Hohlraumanteils der Einkornschüttung wurde der k_0 -Basiswert=0,6 in Abhängigkeit von der Kornform und den bei hoher Feinheit wirkenden zwischenpartikulären Kräften korrigiert. Der $k_0=0,6$ gilt, wenn die Partikel die kugelige Form besitzen, und keine Einflüsse von der Oberflächenrauigkeit und zwischenpartikulären Kräfte eintreten. [25]

Für die Berücksichtigung der Kornform und Oberflächenrauigkeit der Partikel wurde davon ausgegangen, dass sich der Hohlraumanteil der einzelnen Kornklassen direkt proportional mit steigendem Kornformfaktor φ erhöht. [25]

$$k_\varphi = k_0 * \varphi = 0,6 * \varphi \quad \text{Formel 44}$$

k_φ - korrigierter Hohlraumanteil

k_0 - Hohlraumanteil Einkornschüttung Kugelmodell

φ - Kornformfaktor

Für alle Kornklassen eines Stoffes wird der gleiche k_φ -Wert angenommen. Der um den Einfluss von Kornform und Oberflächenrauigkeit korrigierte Hohlraum der Einkornschüttung, (siehe Formel 14 Seite 23) wird in Abhängigkeit von dem Hohlraumanteil einer Einkornschüttung wie folgt berechnet.

$$\varepsilon_\varphi = \frac{k_\varphi}{1+k_\varphi} \quad \text{Formel 45}$$

ε_φ - korrigierter Hohlraumgehalt einer Einkornschüttung [Vol.-%]

Der Einfluss der zwischenpartikulären Kräfte wird in Formel 46 mittels des Faktors x_i , der den mittleren Durchmesser der Grundkornklasse i beschreibt, erfasst. Experimente haben gezeigt, dass sich die zwischenpartikulären Kräfte insbesondere bei Partikelschüttungen mit mittlerem Partikeldurchmesser kleiner als 10 μm signifikant auf die Packungsdichte auswirken[25]. Der Einfluss der zwischenpartikulären Kräfte wird nach [25] durch die folgende Formel dargestellt.

$$\Delta\varepsilon_F(x_i) = (100 - \varepsilon_\varphi) * \exp(-x_i^{0,35}) \quad \text{Formel 46}$$

$\Delta\varepsilon_F$ - Hohlraumzuwachs infolge zwischenpartikulärer Haftkräfte [Vol.-%]

x_i - mittlere Partikelgröße der Kornklasse i [μm]

Unter Berücksichtigung der Kornform und der zwischenpartikulären Kräfte kann der

korrigierte Gesamthohlraumgehalt der Einkornschüttung ε_i berechnet werden.

$$\varepsilon_i = \varepsilon_\varphi + \Delta\varepsilon_F(x_i) \quad \text{Formel 47}$$

ε_i - Hohlraumgehalt der Einkornschüttung der Kornklasse i [Vol.-%]

Der Parameter k kann aus dem Gesamthohlraumgehalt als Verhältnis von Hohlraum zum Festraum für jede Kornklasse i berechnet werden.

$$k_i = \frac{\varepsilon_i}{100 - \varepsilon_i} \quad \text{Formel 48}$$

k_i – korrigierter Hohlraumanteil der Einkornschüttung

Für die Packungsdichte- bzw. Hohlraumberechnung der Feinstoffschüttungen geht man davon aus, dass sich nahezu alle Körner gegenseitig beeinflussen, so dass der Parameter w anhand der bekannten Kornverteilungsparameter der Feinstoffe ermittelt werden kann. Die Bereichsgrenzen x_{\min} und x_{\max} lassen sich für die RRSB-Verteilung als Funktion der entsprechenden Durchgangswerte $Q_3(x_{\max})$ und $Q_3(x_{\min})$ darstellen. Somit kann die Reichweite der Teilchenbehinderung w für RRSB-verteilte Feinstoffe anhand des Steigungsmaßes n näherungsweise berechnet werden [25] (siehe Tabelle 13). Die w-Werte (Reichweite der Teilchenbehinderung) befinden sich im Anhang 11.5.

$$w = \log \frac{x' * \sqrt[n]{\ln \frac{100}{100 - Q_3(x_{\max})}}}{x' * \sqrt[n]{\ln \frac{100}{100 - Q_3(x_{\min})}}} \quad \text{Formel 49}$$

w - Reichweite der Teilchenbehinderung

n - Steigungsmaß der RRSB-Verteilung

x' - Lageparameter [μm]

$Q_3(x)$ - Massenverteilungssumme [%]

x_5 - Korngröße bei $Q_3(x_{\min})$ [μm]¹⁸

x_{95} - Korngröße bei $Q_3(x_{\max})$ [μm]

¹⁸ Anmerkung: x_5 ist die Korngröße bei Q_3 (5%)

x_{95} ist die Korngröße bei Q_3 (95%) → eigene Annahme für die Berechnung, dass $x_{\min} = x_5$ und $x_{\max} = x_{95}$ den besten w-Wert ergibt

5.6.2 Ergebnisse Porenvolumenanteil nach der Berechnung nach dem Schwanda-Modell

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der eigenen Berechnung gezeigt. In Tabelle 13 sind die Parameter dargestellt, die notwendig zur Bestimmung der Packungsdichte nach dem Schwanda Modell sind. In einer ersten Phase wurde die Packungsdichte unter der Annahme

Tabelle 13: Übersicht untersuchten Stoffe mit dem EDV-Programm aus [16]

Bezeichnung	x_{10}	x_{90}	mittlere Korngröße (x_{50})	Lageparameter x'	Steigungsmaß n	Reichweite der Teilchenbehinderung w	Volumenporenanteil lt. Berechnung mit $k=0,82$ $w=2,0$	Zielwert für die Iteration nach k^*	Volumenporenanteil lt. eigener Berechnung	k-Wert iterativ ermittelt	Wasseranspruch n_w - Mischenergieverfahren
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[-]	[-]	[%]	[%]	[%]	[-]	[%]
CEM II/ A 42,5 R	1,6	40,2	11,9	17,1	0,9	1,9	37,1	39,7	39,5	0,9	41,5
Sika R 95	0,9	8,3	3,5	4,5	1,4	1,3	39,9	49,8	50,2	1,4	52,1
Dolomit Dolo 20	0,8	8,8	3,3	4,4	1,3	1,4	39,7	43,3	43,4	1,1	45,2
Dolomit Dolo 40	1,9	25,0	9,7	13,0	1,2	1,5	38,5	40,0	39,7	0,9	41,8
Dolomit Dolo 60	2,9	56,8	16,5	24,1	1,0	1,7	38,3	38,6	38,4	0,9	40,3
Dolomit Dolo 100	2,8	102,9	20,7	33,8	0,8	2,1	35,8	36,4	36,0	0,8	38,0
Betocarb HP-OG	2,1	24,1	6,6	10,1	1,1	1,5	36,5	32,0	31,4	0,8	33,4
Omyacarb 2 - GU	0,7	8,4	2,9	4,1	1,2	1,5	39,8	42,9	42,7	1,0	44,8
Omyacarb 5 - GU	1,0	14,0	5,8	7,6	1,2	1,5	39,6	41,0	41,0	1,0	42,8
H100 MP	1,2	67,7	8,3	16,1	0,7	2,6	33,5	34,7	34,0	0,8	36,2
H200 MP	0,8	13,8	4,1	6,0	1,0	1,7	37,8	39,6	39,0	0,9	41,3
Betoflow D-OM	0,8	6,4	2,2	3,1	1,3	1,3	40,1	31,3	31,8	0,7	32,7
Carolith OMC 5 NP	1,4	17,0	7,0	9,1	1,2	1,5	39,5	33,9	33,3	0,7	35,5
Quarzmehl 16900	2,0	39,3	13,8	18,8	1,1	1,7	37,4	38,0	38,0	0,9	39,7
Mikro Dorsilit	0,8	9,9	3,4	7,8	1,1	1,5	38,3	44,6	44,3	1,1	46,6
Sikron SF 800	0,5	5,2	2,0	1,7	1,3	1,3	36,5	44,9	45,1	1,1	47,0
Sand 0/4 (Schwarzl)	22,0	258,1	145,2	179,6	1,2	1,5	40,1	33,0	32,5	0,6	34,5
Sand 0/4 (RK Graf.)	56,0	266,2	161,2	190,3	1,8	1,0	41,5	30,9	30,4	0,6	32,3

($k_0=0,82$; $w=2,0$) berechnet. Wenn die Faktoren k und w als einheitlich angenommen werden ($k=0,82$; $w= 2,0$), dann entstehen große Unterschiede der Berechnung im Vergleich zu den Porenvolumenanteilen nach dem Mischenergie-Verfahren (Abbildung 48). In einer weiteren Folge wurde erstens der Faktor w für jeden der untersuchten Stoffe nach Formel 49 einzeln berechnet, um die Ergebnisse „zu verbessern“. Zweitens wurde aus den Messungen mit dem Kwan, Wong-Verfahren und nach den Versuchen mit dem Mischenergie-Verfahren für jeden Stoff ein spezifischer k -Wert iterativ mittels EDV-unterstützter Berechnung nach dem Schwanda Modell ermittelt. Zwischen dem ermittelten Porenvolumenanteil für einen Stoff nach dem Mischenergie-Verfahren und nach dem Kwan-Verfahren wird eine relative Standardabweichung nach Formel 21, Seite 38 gerechnet. Der Zielwert für die Iteration wird nach Formel 50 berechnet:

$$n_z = n_{wm} - 2 * MW_{Diff} * n_{wm}$$

Formel 50

n_z – Zielwert des Porenvolumenanteils für die Iteration von k

n_{wm} – Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren [%]

MW_{Diff} – Standardabweichung (siehe Formel 23, Seite 38) der relativen Standardabweichungen zwischen den untersuchten Stoffe, die mit den beiden Verfahren untersucht wurden (Bedeckungsfaktor 2 für 95% Vertrauensniveau)

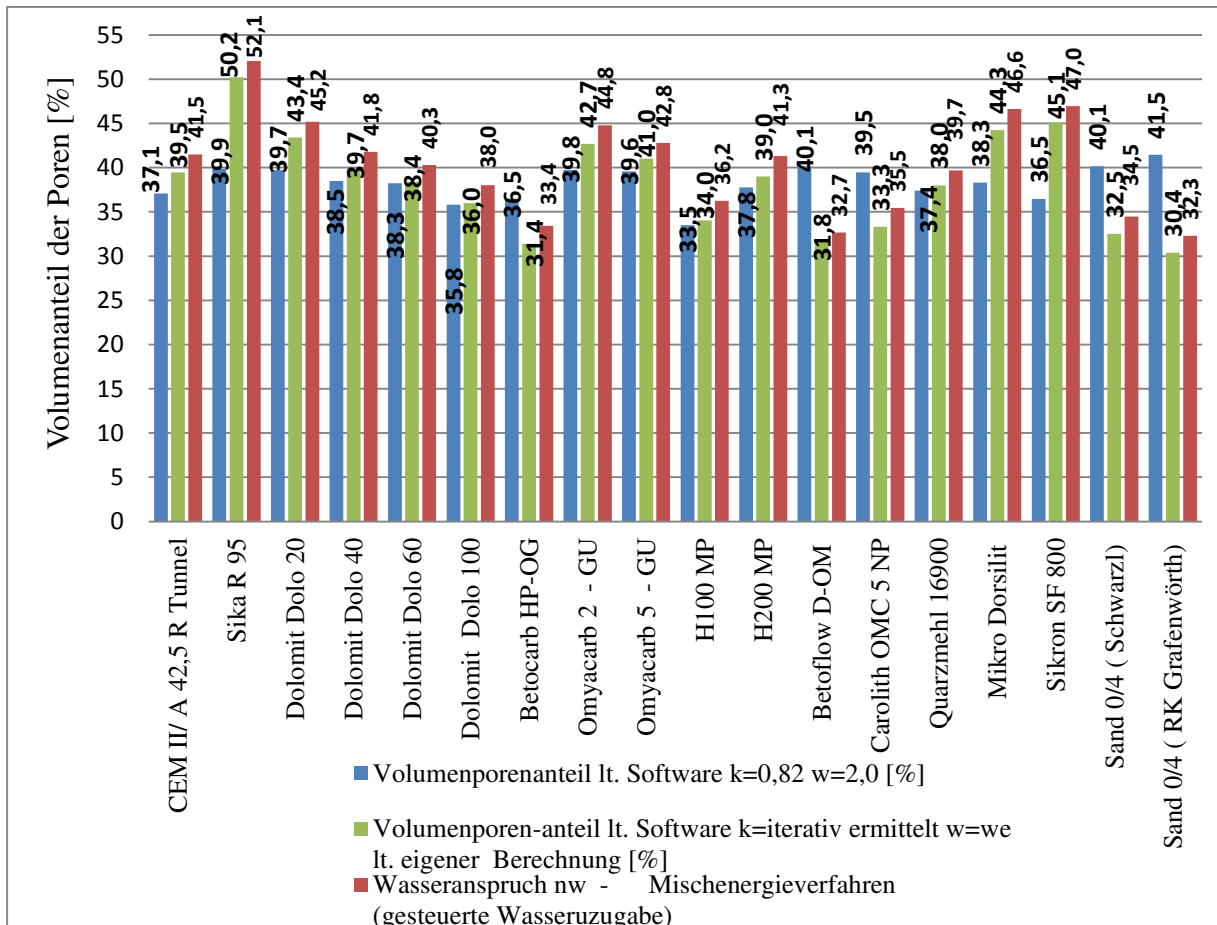


Abbildung 48: Vergleich des Porenvolumenanteils mit der Software und mit dem Mischenergie-Verfahren

Nach der iterativen Ermittlung des Faktors k und Berechnung von w laut Formel 49 stimmen die Porenvolumenanteile der Berechnung mittels software nach dem Schwanda Model und die Porenvolumenanteile nach dem Mischenergie-Verfahren, wie in Abbildung 48 zu sehen ist, gut überein. Die w -Werte variieren von 0,99 für einen Sand mit einem Steigungsmaß im Wert von 1,79 von bis zu 2,7 für einen Kalkmehl mit einem Steigungsmaß im Werte von 0,68. Die Reichweite ist nicht nur vom dem Steigungsmaß beeinflusst, sondern auch vom

Lageparameter x' , der die Feinheit des Partikelkollektivs charakterisiert. Der k-Wert variiert für die Stoffe von der gleichen Kategorie und von dem gleichen Hersteller, die verschiedene Feinheiten durch den Mahlprozess besitzen. (Z.B. für die Dolomitsteinmehle beträgt der k-Wert für den grobsten Stoff 0,81 und für den feinsten Stoff 1,05). Daraus wird geschlossen unter der Annahme, dass die Form ähnlich ist, dass die zwischenpartikulären Kräfte eine entscheidende Rolle spielen. Für die anderen Stoffe, bei welchem keine gute Korrelation zwischen Feinheit und k-Wert besteht, z.B. Kalkmehle, hat neben den zwischenpartikulären Kräften aus Sicht des Autors auch die Kornform bzw. Oberflächenrauigkeit einen deutlichen Einfluss.

5.7 Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Verfahren und Diskussion

Mit dem Punkte-Verfahren und auch mit dem Mischenergie-Verfahren haben die Zemente und die anderen hydraulisch wirksamen Stoffe (Mikrozemente und Mikrosilika) im Vergleich zu den übrigen Ausgangsstoffen den größten Wasseranspruch (mit wenigen Ausnahmen). Dies kann auf die Wasserbindung durch die chemische Reaktion zurückgeführt werden. Lemmer [47] erklärt diesen Sachverhalt mit dem hohen pH-Wert im Zementleim. Durch die hohe Ionenkonzentration überwiegen die anziehenden Kräfte und es kommt zur Bildung von Agglomeraten, wodurch der Wasseranspruch steigt.

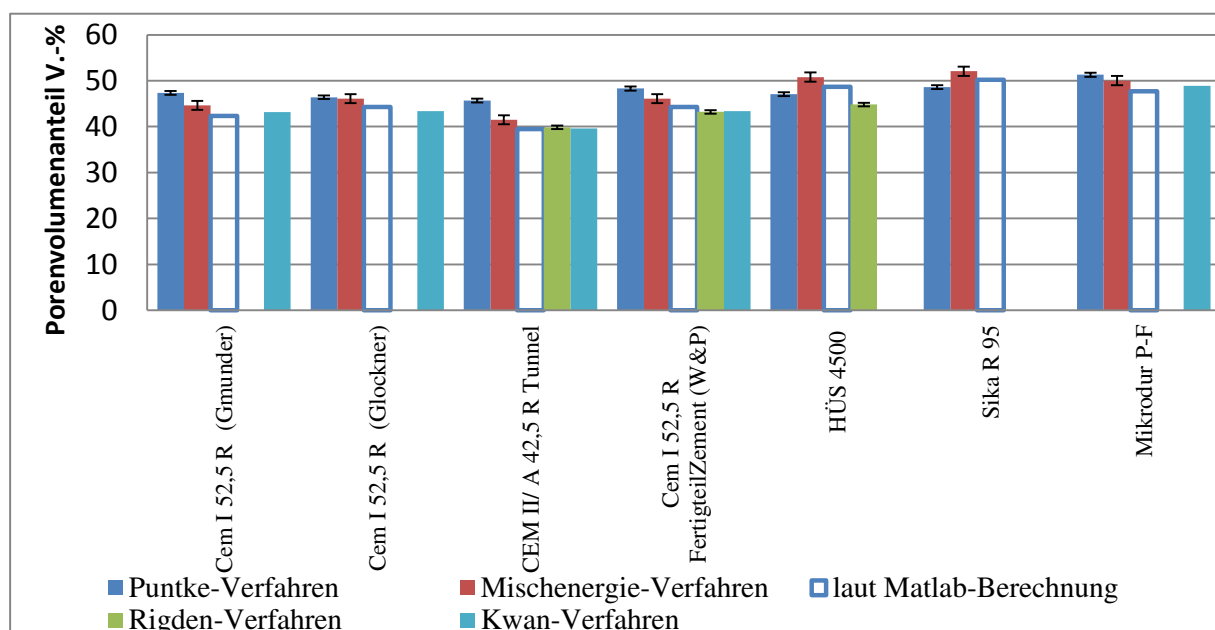


Abbildung 49: Vergleich Porenvolumenanteile nach Verfahren für Zemente

In Abbildung 49, Abbildung 50 und Abbildung 51 werden auch die Standardabweichungen für jedes untersuchte Material dargestellt, die die Streubreite des Porenvolumenanteils mit einem bestimmten Verfahren rund um dessen Mittelwert (arithmetisches Mittel) angibt. Bei Versuchen mit der gleichen durchführenden Person ergeben zum Beispiel sich bei unterschiedlichen Versuchsreihen nach Punkte geringe abweichende Wasseranspruchszahlen für den gleichen Ausgangsstoff. Bei den Punkte- und Mischenergieversuchen müssen die Poren nur mit Wasser ausgefüllt werden (ohne Luftporen), was bedeutet, dass die Verdichtungsmethode für die Bestimmung des Wasseranspruchs eine wesentliche Rolle spielt. Die Beweglichkeit einer Feinstoffsuspension hängt direkt von der um jedes Partikel vorhandenen Wasserschichtdicke ab, aber kann auch von einem hochwirksamen Fließmittel beeinflusst werden. Für eine weitere Entwicklung des Verfahrens können auch spezielle Fließmittel angewandt werden, um die Packungsdichte zu erhöhen. Laut [40] gilt: je feiner das Partikelgemisch ist, umso dünner ist der Wasserfilm, und umso enger liegen die Partikel beieinander. Bei sehr feinen Partikeln kleiner 10 μm können wiederum Agglomerationen auftreten, die zu einer Erhöhung der Wasserfilmdicke führen können. Dies wirkt sich bei sehr breiter Kornverteilung stärker aus als bei enger Kornverteilung.

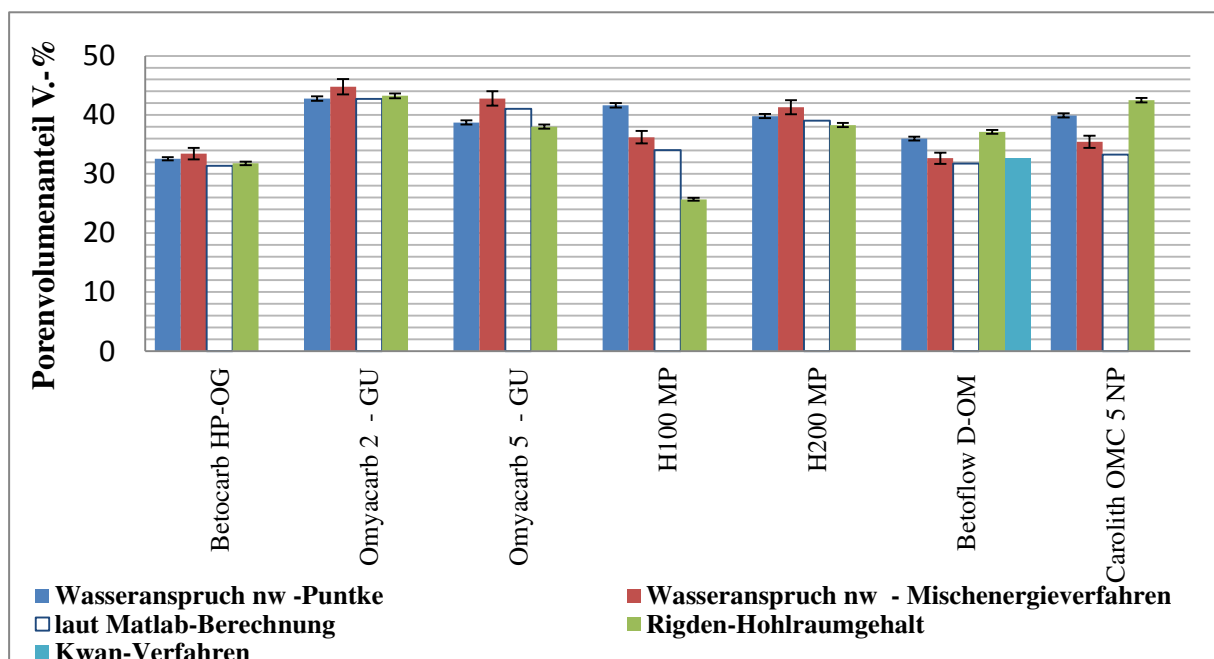


Abbildung 50: Vergleich Porenvolumenanteile nach unterschiedlichen Verfahren für Kalkmehle

Weiterhin ist Abbildung 49, Abbildung 50 und Abbildung 51 zu entnehmen, dass innerhalb der Zusatzstoffarten von Typ II und Typ I bzw. der Gesteismehlarten eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem Wasseranspruch nach Punkte und dem Mischenergieverfahren vorliegt. Dabei gilt für Zemente, dass der Wasseranspruch nach Punkte etwas höher als der Wasseranspruch nach dem Mischenergieverfahren ist. Für Dolomitmehle und Quarzmehle ist es umgekehrt. Bei Kalkmehlen ist es unterschiedlich. Die Wirkung der zwischenpartikulären Kräfte kann mit dem Mischenergie-Verfahren und mit dem Verfahren nach Punkte nur teilweise überwunden werden. Je feiner die Dolomitsteinmehle, Kalkmehle und Quarzmehle sind, desto höher ist der Wasseranspruch mit dem Mischenergie- und mit dem Punkte-Verfahren (siehe Abbildung 53).

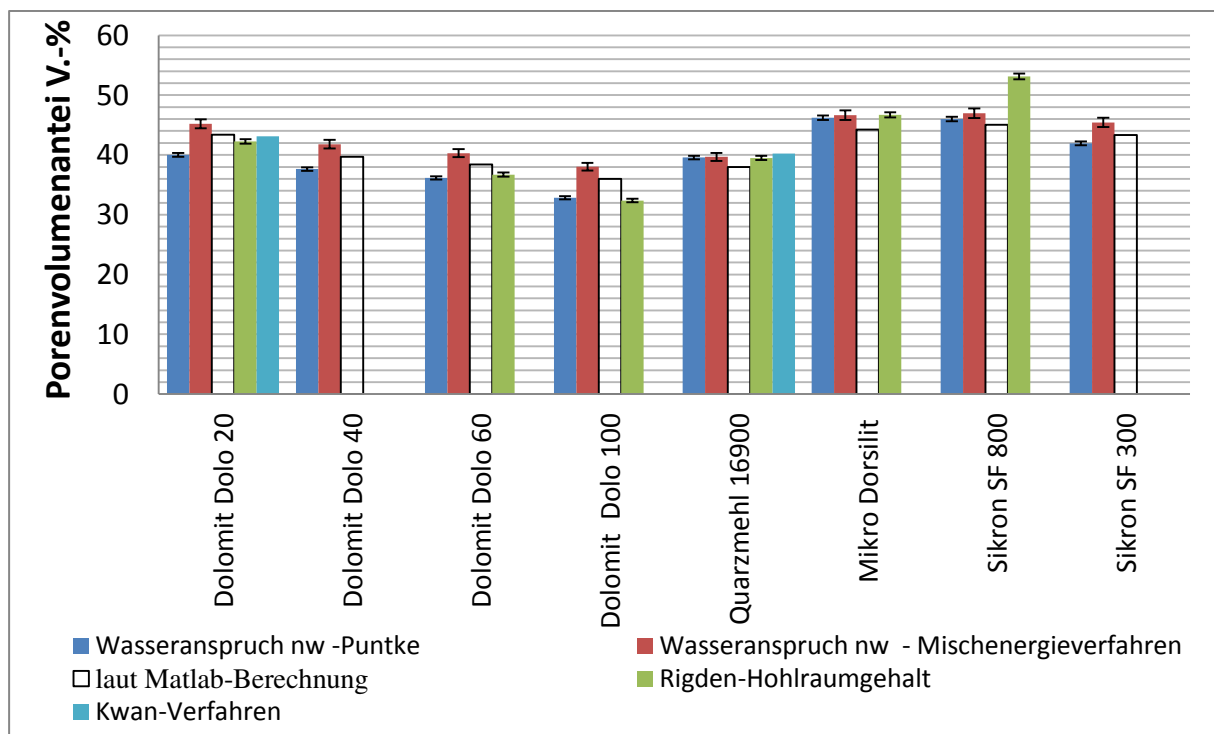


Abbildung 51: Vergleich Porenvolumenanteile nach unterschiedlichen Verfahren für Dolomitsteinmehle und Quarzmehle

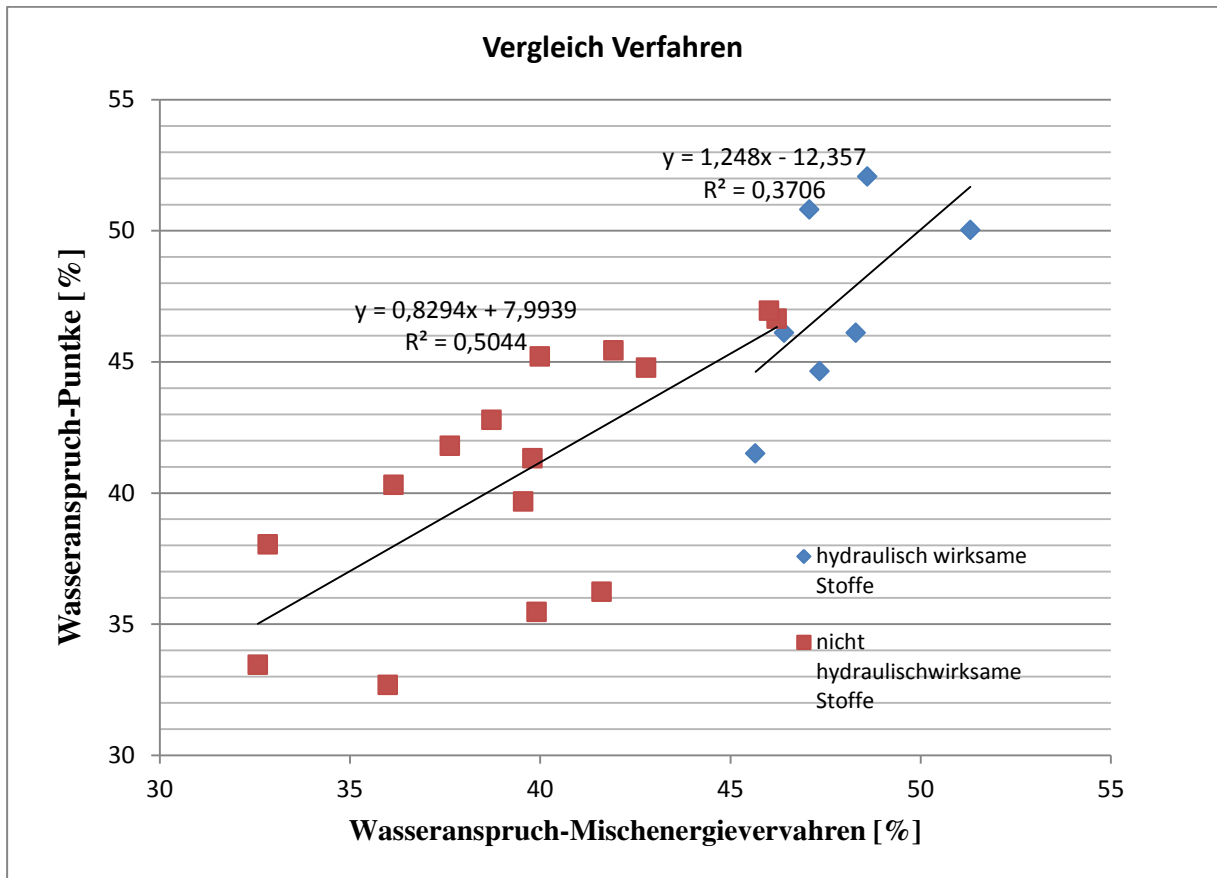


Abbildung 52: Korrelation des Wasseranspruchs nach dem Punkte- und dem Mischenergie-Verfahren.

Die Abbildung 52 zeigt die Korrelation zwischen dem Wasseranspruch nach Punkte und nach dem Mischenergie-Verfahren für geprüfte Stoffe der Tabelle 7, Tabelle 8 und Tabelle 9. Für die hydraulisch wirksamen Stoffe (blau) ist der Porenvolumenanteil nach dem Punkte-Verfahren tendenziell höher. Für die nicht hydraulisch wirksamen Stoffe (rot) ist der Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren tendenziell größer. Die Mischwirkung mit dem Punkte-Verfahren ist besser und durch eine gute Homogenisierung des Materials mit dem Löffel die gesättigten Klumpen und in manchen Situationen, obwohl nur wenige Klumpen vorhanden sind, ist das gespeicherte Überschusswasser ausreichend, um das restliche Material zu sättigen. Mit dem Mischenergie-Verfahren durch die hohe Mischgeschwindigkeit und durch die Mischwirkung des Wirblers können die Klumpen nicht völlig homogenisiert werden und dadurch kann das Überschusswasser nicht verwendet werden, um das restliche Material zu sättigen.

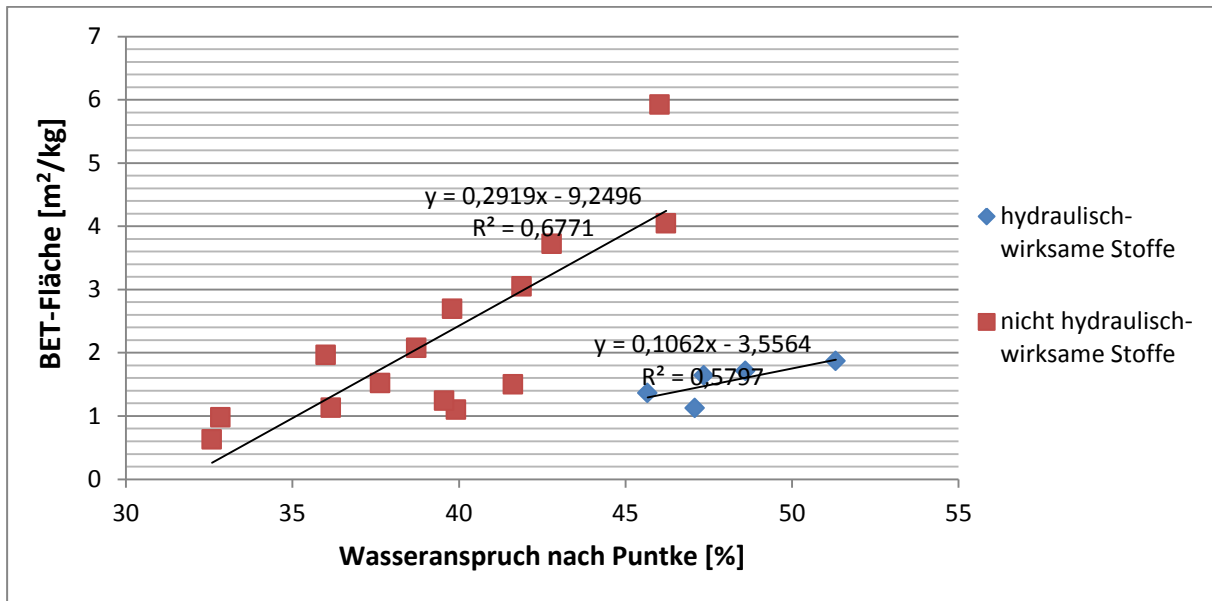


Abbildung 53: Korrelation Wasseranspruch nach Punkte und BET-Oberfläche

Abbildung 53 zeigt, dass obwohl manche nicht hydraulisch wirksame Stoffe fast die gleiche Feinheit im Vergleich zu den hydraulisch wirksamen Stoffen besitzen, der Porenvolumenanteil um einige Prozente niedriger ist. Der Unterschied wird durch die Kornform bzw. Oberflächenrauigkeit und durch die zwischenpartikulären Kräfte verursacht, die die Mischwirkung z.B. für Zemente verschlechtern. Die Werte der BET-Oberfläche und des Wasseranspruchs nach dem Punkte-Verfahren befinden sich in die Tabelle 7, Tabelle 8 und Tabelle 9.

5.7.1 Darstellung der Streuungen mittels Boxplot-Diagrammen

Mittels Boxplot-Diagrammen können die Streuungen der Porenvolumenanteile für die angewandten Verfahren charakterisiert (siehe Anhang 12.8.1). In Abbildung 54 werden die Streuungen der Porenvolumenanteile für einen QM 16900, die mit dem Mischenergie-, Punkte- und Rigden-Verfahren ermittelt wurden, charakterisiert. Für dieses Quarzmehl streuen die Porenvolumenanteile nach dem Mischenergie-Verfahren mehr im Vergleich zu den anderen zwei Verfahren. Die Differenz zwischen den Medianen, die mit den drei Verfahren berechnet wurden, ist gering und zwar nur 1,5 %-Porenvolumenanteil.

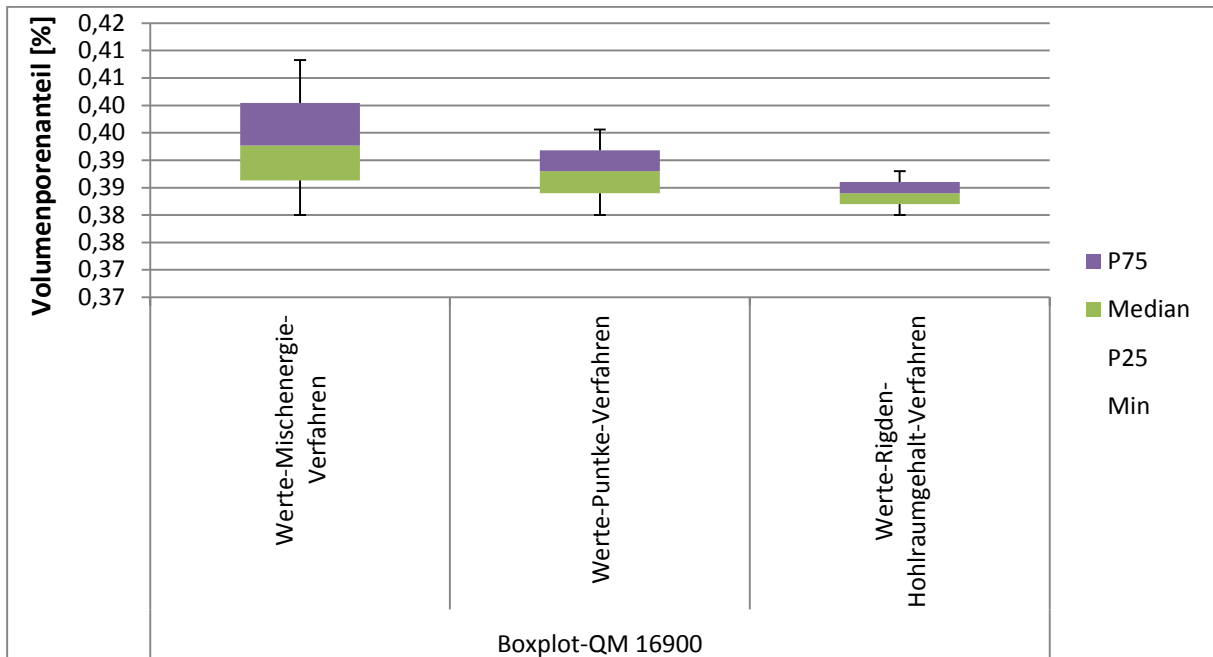


Abbildung 54: Boxplot-Diagramm QM 16900

Für den CEM II/A 42,5 R haben die Ergebnisse nach dem Punkte-Verfahren tendenziell den größten Wasseranspruch (siehe Abbildung 55), aber auch eine niedrigere Streuung der Messwerte im Vergleich mit den anderen zwei Verfahren.

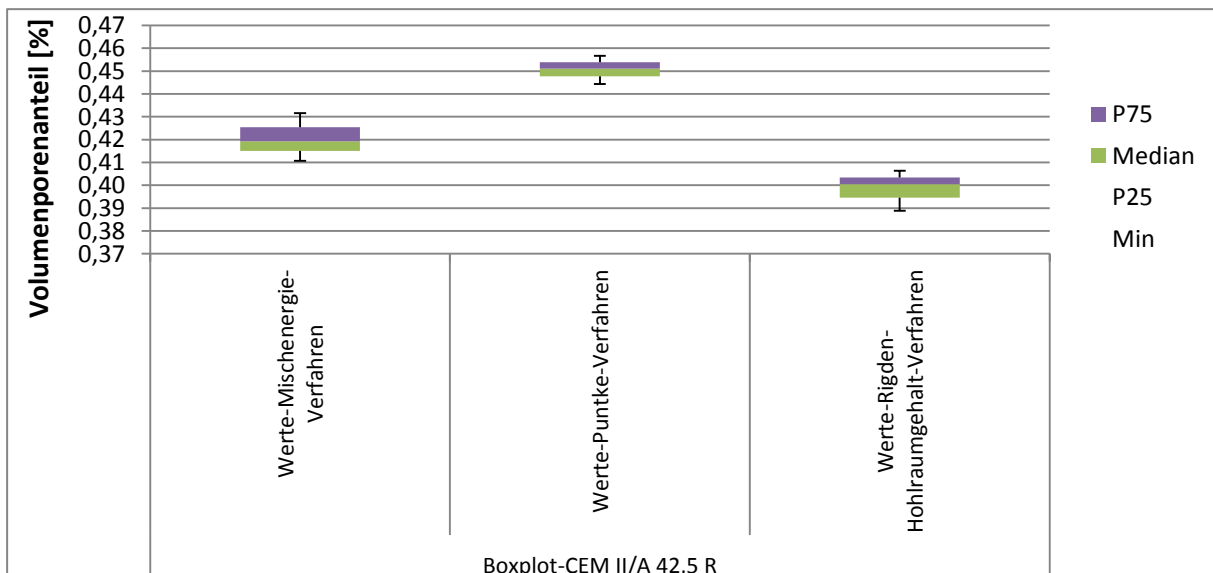


Abbildung 55: Boxplot-Diagramm CEM II/A 42,5 R

Das Dolomitsteinmehl (Dolo 20) weist den niedrigsten Wasseranspruch mit dem Punkte-Verfahren auf. Die geringste Streuung der Messwerte wird mit dem Rigden-Verfahren erreicht, während die höchste Streuung mit dem Mischenergie-Verfahren und mit dem Punkte-Verfahren erreicht wird.

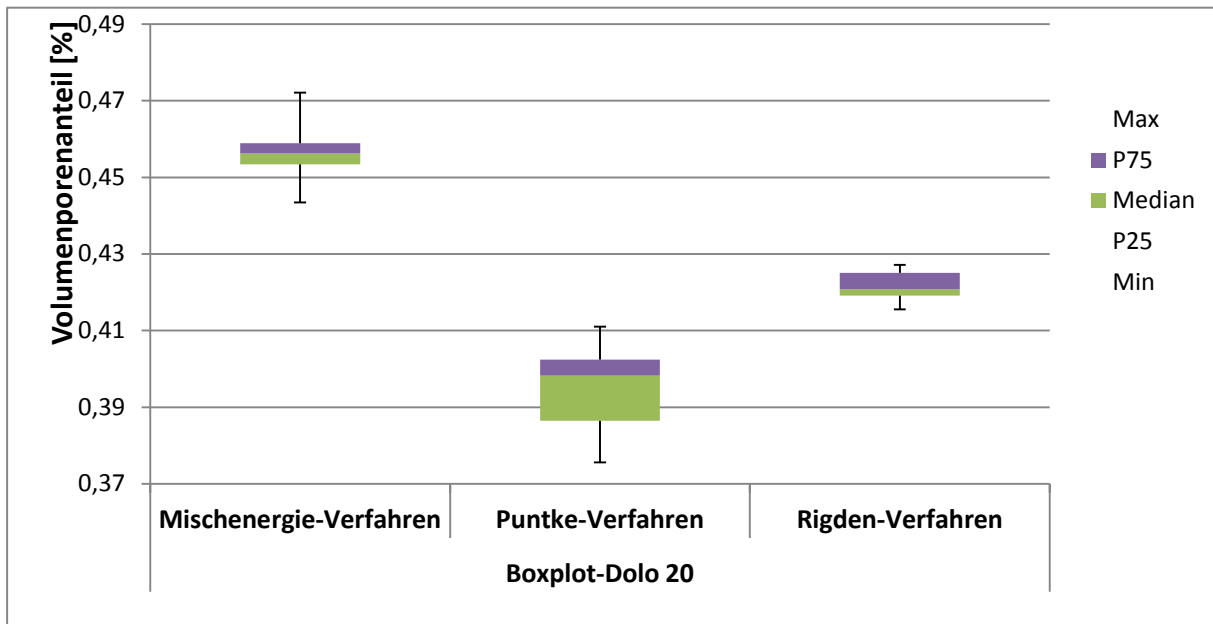


Abbildung 56: Boxplot-Diagramm Dolo 20

5.8 Zusammenfassender Verfahrensvergleich

Die erweiterten Standardunsicherheiten (entspricht der erweiterten Messunsicherheit) für die untersuchten Verfahren (68%-Vertrauensniveau) werden in Tabelle 14 zusammengestellt. In Tabelle 15 werden die Verfahren quantitativ und qualitativ beschrieben und werden Verbesserungsvorschläge für die Weiterentwicklung dieser Verfahren bzw. für Verringerung der Messunsicherheit gemacht.

Tabelle 14: Vergleich Standardunsicherheit

Verfahren	erweiterte Standardunsicherheit*
Punkte-Verfahren	0,89%/2,41%(eine Person/mehrere Personen)**
Mischenergie-Verfahren	2,28% **
Rigden-Hohlraumgehalt	0,92%**
* Die Standardunsicherheit wurde nach EURACHEM / CITAC Leitfaden „Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen“ [50] ermittelt	
** für 68%-Vertrauensniveau unter der Annahme, dass die Ergebnisse für die Porenvolumenanteile normal verteilt sind	

Tabelle 15: Vergleich Verfahren

Bezeichnung	+	-	Verbesserungsvorschlag
Punkte-Verfahren	-hohe Messpräzision -nicht zeitaufwändig (ein Versuch dauert ca. 20 Minuten) -niedriger Materialverbrauch -niedrige Kosten für die eingesetzten Utensilien	-Subjektivität bei der Beurteilung des Sättigungszustandes (durch ausführende Person) -schlechte Mischwirkung bei den Stoffen, die während des Mischens einen großen „Scherwiderstand“ aufweisen -nicht für Betone geeignet - Einfluss der Verdichtungsenergie wurde festgestellt ¹⁹	- Fließmittel verwenden zur besseren Dispergierung und Erleichterung des Mischens - ein geeignetes Rührwerkzeug für die Erreichung einer guten Mischwirkung anwenden

¹⁹ im Gegensatz zur Aussage von W. Punkte [10]

Misch- energie- Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> - ausreichende Präzision - nicht zeitaufwendig (ein Versuch dauert ca. 25 Minuten) -Automatisierung der Daten - die durchführende Person hat einen niedrigen Einfluss auf die Ergebnisse 	<ul style="list-style-type: none"> - Mischwirkung * - Hysterese bei Ablesung des Sättigungspunktes (Verzögerung zwischen Wasserzugabe und Eintreten der Mischwirkung) -viele Komponenten der Unsicherheit, die betrachtet werden müssen - Luftporen werden (speziell bei einer höheren Misch-geschwindigkeit nimmt der Luftporenanteil zu) 	<ul style="list-style-type: none"> -Mischwirkung ändern (Rührwerkzeug ändern)** -Mischzeit verlängern -ein genauer Sensor für die Eintragung der Mischenergie einsetzen** - niedrigere Mischgeschwindigkeit - genauer Sensor der Leistungsaufnahme des Mixers mit besserer Auflösung**
Kwan- Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> -Berücksichtigung der Luftporen im verdichteten Zustand 	<ul style="list-style-type: none"> -abhängig von Verdichtung (Person und Energie) -subjektive Beurteilung (der Oberfläche) von der durchführenden Person - großer Zeitaufwand (mindestens 10 Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnisse sind zu untersuchen) 	<ul style="list-style-type: none"> - Fließmittel verwenden (bessere Dispergierung und Erleichterung des Mischens)
Rigden- Hohlraum- gehalt	<ul style="list-style-type: none"> -hohe Messpräzision - nicht zeitaufwendig (ein Versuch dauert ca. 10 Minuten) -niedriger Materialaufwand 	<ul style="list-style-type: none"> - Es gibt Ausreißer im Vergleich mit den anderen Verfahren (bei hohem Vol.-%-Anteil im Bereich vom kleinem Durchmesser < 2µm und großem Durchmesser > 100µm) -richtige Beurteilung der Verdichtungshöhe schwierig - nicht für Beton- und Mörtelmischungen geeignet, nur für feines Material(2-100 µm) ²⁰ 	
<p>* vor allem im pastösen Zustand wurde mangelhafte Vermischung festgestellt (Klumpen, die sich nicht auflösen)</p> <p>** Messgenauigkeit ließe sich erhöhen</p>			

²⁰ Die maximale Verdichtung ist bei einem Korngemisch wegen der Reibung und interpartikulären Kräfte im trockenen Zustand nicht erreichbar (vgl. „Proctordichte“)

6 Ergebnisse der Untersuchungen der Stoffgemische

In Tabelle 16 und Abbildung 57 werden Ergebnisse der Porenvolumenanteile (=Wassergehalt nw) von Stoffgemischen nach drei Verfahren und der Berechnung nach dem Schwanda Modell dargestellt. In den Gemischen wurde der CEM II/A 42,5 R "Tunnelzement" als

Tabelle 16: Vergleich der Werte-Volumenporenanteil durch die schrittweise Ersetzung der CEM II/A 42,5 R durch Betoflow D

Versuchsreihe Cem II/A 42,5 R Tunnel+ Betoflow D					
Masseanteil Beikorn	Ergebnis nw-Punkte-Verfahren	Ergebnis nw-Mischenergie-Verfahren	Ergebnis nw- Kwan-Verfahren	Ergebnis n- Matlab-Berechnung mit K-Zement+Betoflow	Matlab-Berechnung mit K-Zement
0	0,46	0,42	0,40	0,40	0,40
5	0,44	0,41	0,37	0,38	0,39
10	0,44	0,39	0,37	0,37	0,38
20	0,42	0,37	0,37	0,36	0,38
30	0,40	0,36	0,35	0,35	0,37
40	0,41	0,34	0,35	0,34	0,37
50	0,40	-	-	0,33	0,37
100	0,36	0,33	0,33	0,32	0,32

„Grundkorn“ mit einem Beikorn (Kalkmehl-Betoflow D) in schrittweise zunehmenden Mengenanteilen vermischt. Das Ziel dieser Darstellungen ist, zu zeigen, wie die Ergebnisse der experimentellen Verfahren mit der Berechnung mit dem EDV-Programm nach dem Schwanda-Modell in Relation stehen.

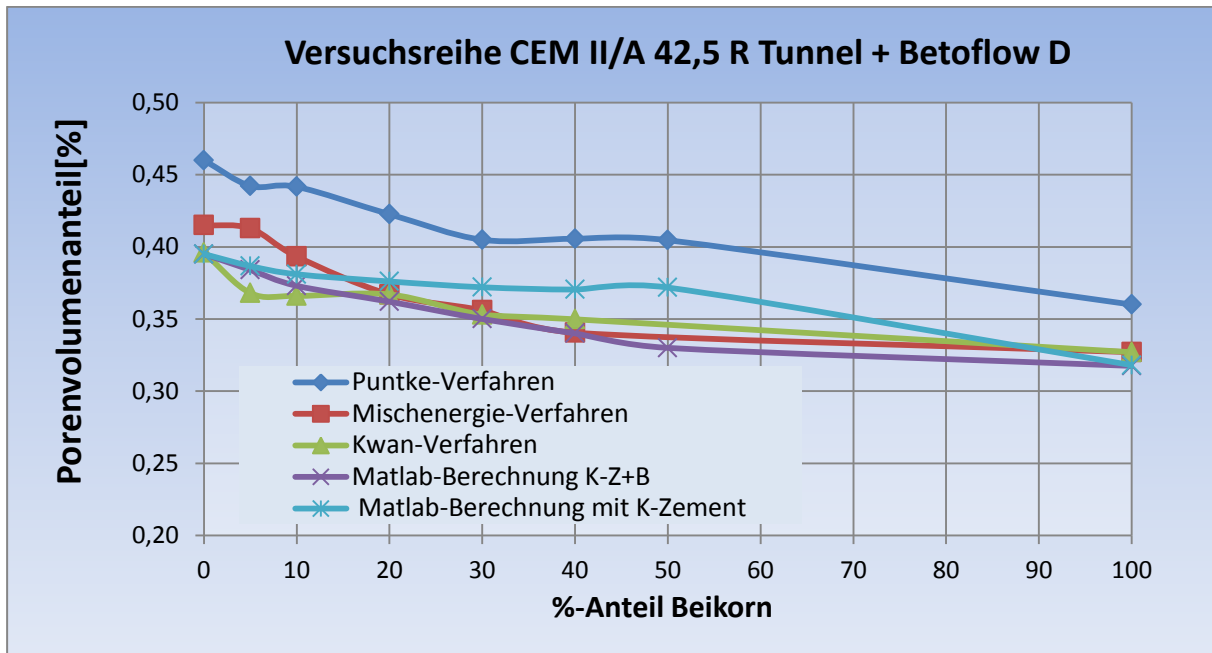


Abbildung 57: Versuchsreihe CEM II/A 42,5 R Tunnel + Betoflow D

Der Cem II/A 42,5 R („Tunnelzement“ und das Kalkmehl „Betoflow-D“) sind mehlkornfeine Ausgangsstoffe mit deutlich unterschiedlichen Korngrößenverteilungen (siehe Anhang). Durch das Ersetzen des Zementes mit dem feineren Kalkmehl, das zudem einen niedrigeren Wasseranspruch aufweist, ergibt sich ein sinkender Wert für den Wasseranspruch bei Erhöhung des Beikornanteils. Bei den experimentellen Verfahren nach Puntke und Kwan zeigt sich ein deutlicher Abfall des Wasseranspruches bis 30% bzw. sogar bis 40% Beikorn-Zugabe beim Mischenergie-Verfahren. Danach sinkt der Wasseranspruch langsamer bis zu seinem Minimum bei 100% Beikorn. Ein gewisser Füllereffekt bei dem Ersatz des Zementes durch das Kalkmehl Betoflow D ist an lokalen Minima der Kurven bzw. den Knicken erkennbar. Mit dem Mischenergie-Verfahren und dem Programm nach dem Schwanda Modell (k von Zement und Kalkmehl berechnet wie vorne beschrieben) nimmt die Erhöhung der Packungsdichte²¹ bis zu 40% Beikornanteil nahezu konstant zu. Mit relativ geringen Unterschieden ist der Verlauf der Linie des Porenvolumenanteils (nw) bei allen untersuchten Methoden ähnlich. Der k-Wert, der den Hohlraumanteil des Grundkorns beschreibt und in die Berechnung der Parameter eingeht, wurde für alle Ausgangsstoffe in Abhängigkeit von einem

²¹ Packungsdichte = 1 - Volumenporenanteil

Zielwert (=experimentell bestimmte Packungsdichte der einzelnen Ausgangsstoffen) iterativ ermittelt. Die „lila“ Linie von Abbildung 57 (EDV-Programm-Berechnung nach Schwanda Modell) beschreibt die Porenvolumenanteile (= Hohlraumgehalt) von Gemischen, die mit dem k-Wert (k-Gemisch) der beiden Ausgangsstoffe in Abhängigkeit ihrer Massenanteile im Gemisch berechnet wurden.

$$k_{\text{Gemisch}} = a * k_{\text{Grundkorn}} + b * k_{\text{Beikorn}} \quad \text{Formel 51}$$

k_{Gemisch} – Hohlraumanteil des Gemisches [%]

a, b – Massenanteile von Stoff 1 (Grundkorn) und Stoff 2 (Beikorn)

$k_{\text{Grundkorn}}$ – Hohlraumanteil des Grundkorns [%]

k_{Beikorn} – Hohlraumanteil des Beikorns [%]

Die „hellblaue“ Linie beschreibt die Porenvolumenanteile für verschiedene prozentuale Masseanteile von Zement und Kalkmehl, bei des in Berechnung nur der k-Wert vom Ausgangsstoff Zement berücksichtigt wurde. Dadurch, dass nur der k-Wert von Zement berücksichtigt wird, ist der Einfluss des Kalkmehls bis zu etwa 50 % Beikornanteil im Vergleich zur „lila“ Linie kaum feststellbar. Daraus wird geschlossen, dass die Form bzw. Oberflächenrauigkeit und die zwischenpartikulären Kräfte eine entscheidende Rolle spielen und abhängig vom Beikornanteil durch Berücksichtigung des k-Wertes einfließen müssen. Der Ausgangsstoff CEM II/A 42,5 R hat einen k -Wert von 0,92 und der k-Wert sinkt bei einem Gemisch mit zum Beispiel 50% Beikornanteil auf 0,79. Auch die Reichweite der Teilchenbehinderung (w) verändert sich abhängig vom Beikornanteil des Gemisches dadurch, dass sich die Korngrößenverteilungen für verschiedene Beikornmassenanteile, die resultierenden Lageparameter (x') und die resultierenden Steigungsmaße(n) verändern. Die berechneten Steigungsmaße (n), die Lageparameter(x') (siehe Formel 13, Seite 21) sowie die Korngrößenverteilungen für alle untersuchten Gemische mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen befinden sich im Anhang 12.1.

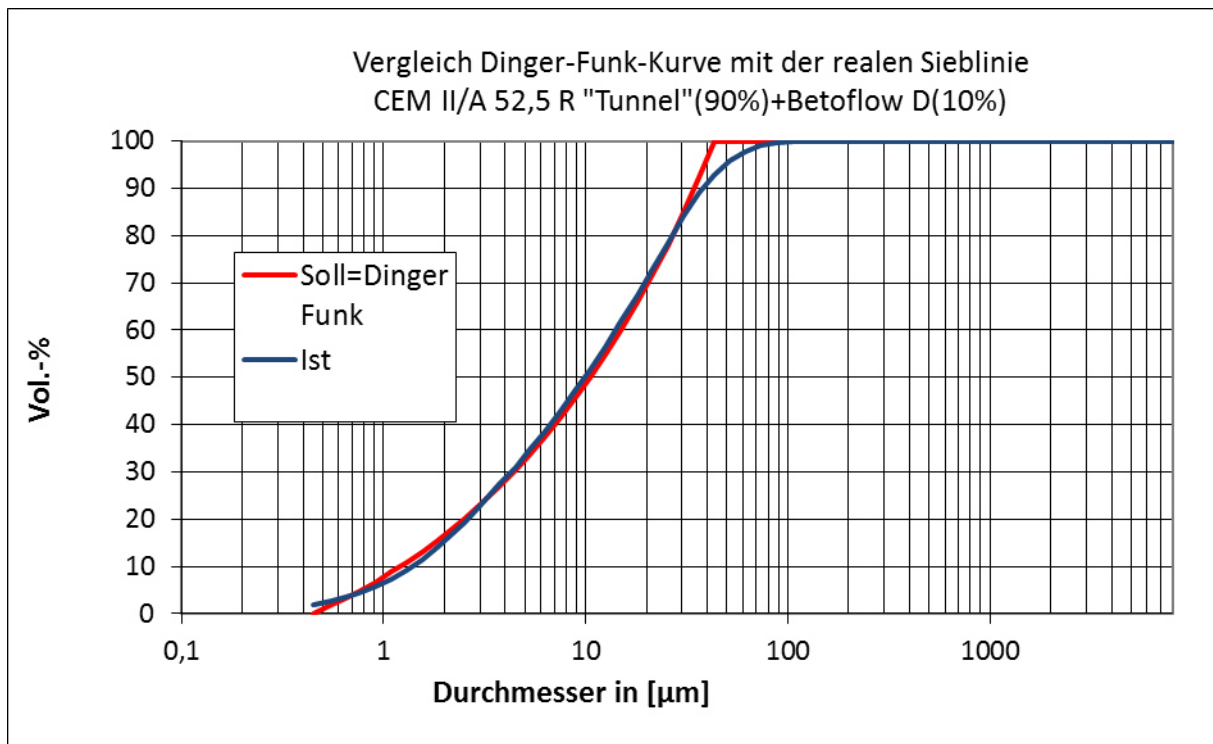


Abbildung 58: Dargestellt ist die Annäherung der Dinger-Funk-Kurve (rot) an die Sollsieblinie (blau) vom CEM II/A 42,5 R(90%) + Betoflow D(10%).

Nach dem Punkte-Verfahren liegt die optimierte Packungsdichte für das Gemisch aus CEM II/A 42,5 R und Kalkmehl bei etwa 30 % und beim Mischenergie-Verfahren bei 40%-50% Beikornanteil. Ob so ein hoher Prozentsatz von Kalkmehl die ausreichenden Festigkeitswerte erreicht, muss durch Festigkeitsprüfungen am Material evaluiert werden. Aus dem Methodenvergleich geht hervor, dass die optimierte Packungsdichte bei 10% Beikornanteil liegt. Dies zeigt sich in der Abbildung 58 durch die Annäherung der realen Sieblinie an die Dinger-Funk-Kurve²². Die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen der realen Korngrößenverteilungen und der Dinger-Funk-Kurve beträgt bei 10% Beikornanteil 123[-] und bei 50% Beikornanteil 5208[-]. Das bedeutet, dass bei 10% Beikornanteil die Annäherung an der Dinger-Funk-Kurve nahezu perfekt ist. Bei 50% Beikornanteil, wo die maximale Packungsdichte nach den Ergebnissen der experimentellen Verfahren und der

²² Mit $n=0,37$ – und GK 40 µm

mathematisch-physikalischen Methode erreicht wird, weicht die reale Korngrößenverteilung von der Dinger-Funk-Kurve (siehe Abbildung 59) ab.

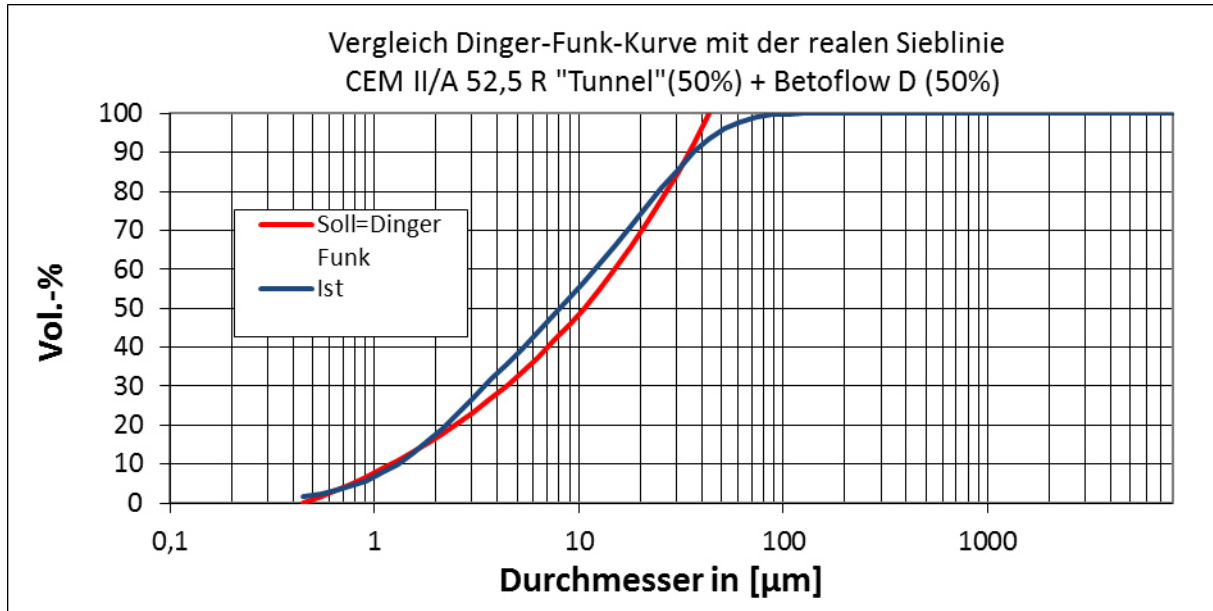


Abbildung 59: Vergleich optimierte (rot) und ideale Sieblinie (blau) für CEM II/A 42,5 R(50%)+Betoflow D (50%).

Festigkeitsprüfungen von verschiedenen Gemischen (70/30;50/50 und 90/10) müssen gemacht werden, um festzustellen bei welchem Substitutions-Prozentsatz die ausreichenden Festigkeitswerte erzielt werden können. Außerdem sind die Untersuchungen auch an 3 - Stoff Gemischen (CEM + Mikrofüller + Füller) fortzusetzen.

Dabei zeigte sich ,dass durch das Ersetzen des Zementes mit dem feineren Omyacarb 2-GU (siehe Abbildung 60), das zudem einen höheren Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren aufweist, der optimale Wert für den Porenvolumenanteil nach dem Mischenergie- und nach dem Punkte-Verfahren bei 10% Beikornanteil liegt. Nach der Matlab-Berechnung liegt das Optimum zwischen 5 und 10 % Beikornanteil. An diesem Kalkmehl (Omyacarb 2-GU) lässt sich der Füllereffekt deutlich erkennen (z. Bsp. nach dem Mischenergie-Verfahren bzw. nach dem Punkte-Verfahren sinkt der der Porenvolumenanteil bei 10 % Beikornanteil um etwa 1,5 bzw. 5%).

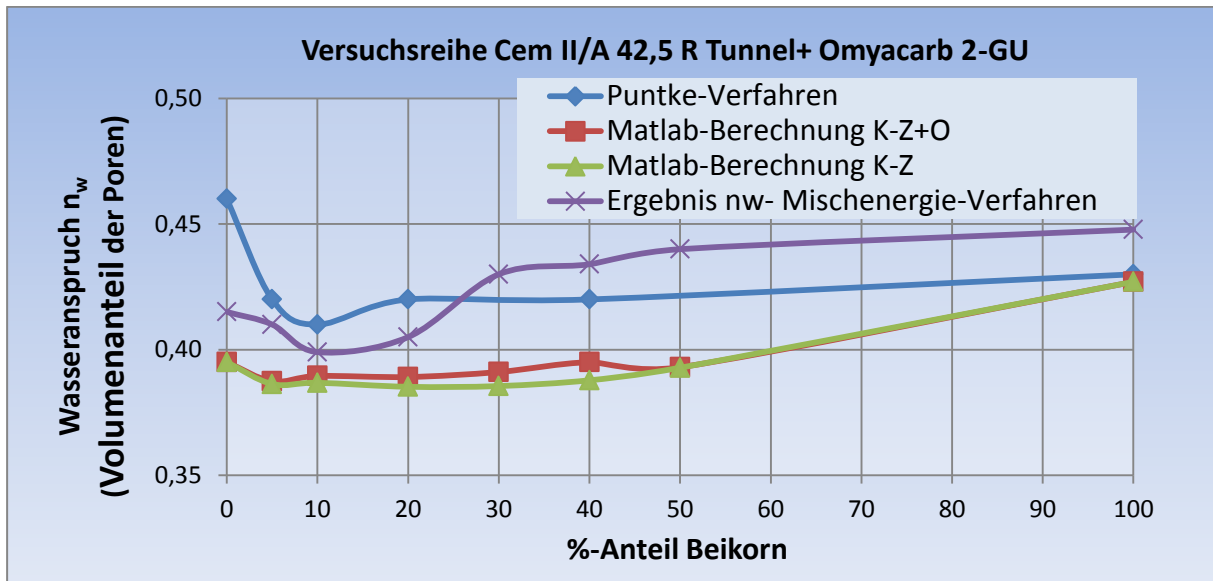


Abbildung 60: Ergebnisse der einzelnen Methoden von der Versuchsreihe CEM II/A 42,5 R Tunnel + Omyacarb 2-GU.

Für das Stoffgemisch (CEM II/A 42,5 R + Dolo 20) (siehe Abbildung 61) ergibt sich ein Optimum bei 20% Beikornanteil nach dem Mischenergie und nach der Matlab-Berechnung. Der Füllereffekt wird nach dem Punkte-Verfahren bei 30% Beikornanteil erkannt. Obwohl der Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren für den Zement einen niedrigeren im Vergleich zu Dolo 20 aufweist, wird bei der Mischung dieser beider Stoffe ein Füllereffekt erkannt.

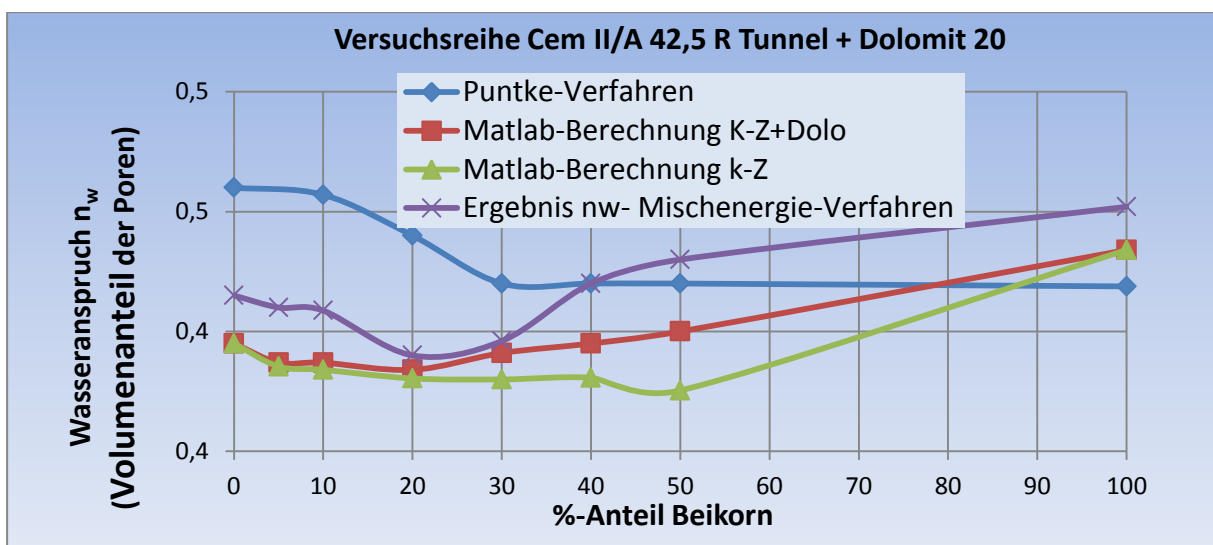


Abbildung 61: Versuchsreihe CEM II/A 42,5 R Tunnel + Dolo 20

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel der Masterarbeit war es, ein geeignetes experimentelles Verfahren zur Messung und Optimierung der Packungsdichte von feinen Korngemischen zu finden, damit eine optimale Zusammensetzung für Ressourcen-effizienten Betone entwickelt werden kann. Die in der Literatur vorgestellten Verfahren wurden nach einer Recherche beschrieben und vier davon wurden für eine weitere Betrachtung ausgewählt.

Verfahrensauswahl

Nach der Analyse der zu Verfügung stehenden Verfahren, wurde entschieden, das Mischenergie-Verfahren, Punkte-Verfahren, Kwan-Verfahren und Rigden-Verfahren im Labor anzuwenden.

Die Evaluierung der vier Verfahren hat ergeben, dass das Mischenergie-Verfahren ein geeignetes Verfahren zur Optimierung der Packungsdichte ist und gut im Labor umgesetzt werden kann. Die Kriterien für diese Auswahl sind: ausreichende Präzision der Ergebnisse für Ausgangsstoffe und Stoffgemische, relativ geringer Zeitaufwand für einen Versuch, weitgehend unabhängig von durchführenden Person, automatisierter Vorgang bei der Verarbeitung der Daten und Möglichkeiten zu einer Weiterentwicklung (siehe auch Tabelle 15, Kapitel 5.8).

Implementierung des Mischenergie-Verfahrens

Für das sogenannte Mischenergie-Verfahren wurde ein Versuchsaufbau entwickelt und validiert. Der mögliche Korngrößenbereich des gewählten Mischers (RV01) im set-up beträgt 0,45 μm bis 4 mm. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, die Packungsdichte zu messen und die erforderlichen Mengenanteile der einzelnen Stoffe in Gemischen mit maximaler Packungsdichte durch Variation von Mengenanteilen zu ermitteln.

Beim Mischenergie-Verfahren ist zu bemerken, dass die Wasserzugabe erst zeitversetzt eine messbare Änderung der Stromaufnahme bewirkt und das wird in der Auswertung berücksichtigt. Durch das Mischen an sich und die Mischwirkung des verwendeten Mischer entspricht der Wasseranspruch zu dem nicht völlig dem Porenvolumenanteil, weil Luftporen eingemischt werden und in der Berechnung nicht berücksichtigt sind. Für eine Weiterentwicklung des Verfahrens kann die Mischwirkung durch die Verwendung eines anderen Werkzeuges (Wirblers) optimiert werden, und dadurch auch der Luftporengehalt in

gesättigten Zustand verringert werden.

Einfluss der Parameter k und w bei der Berechnung der Packungsdichte

Wenn die Faktoren k und w nicht stoffspezifisch richtig ermittelt werden, dann entstehen große Unterschiede im Vergleich der mittels software berechneten Porenvolumenanteile und den mittels Mischenergie-Verfahren bestimmten Werte. Nach einer iterativen Ermittlung des Faktors k – wie vorne beschrieben - stehen die Porenvolumenanteile aus der Software-Berechnung nach dem Schwanda Modell und die Porenvolumenanteile nach dem Mischenergie-Verfahren in einer guten Korrelation zueinander (wie in Abbildung 48, Seite 85 zu sehen). Für das Erreichen der höchstmöglichen Packungsdichte muss nämlich nicht nur die geometrische Anordnung der Partikel sondern auch die Kornform, Oberflächenrauigkeit sowie die Haftkräfte zwischen den sehr feinen Partikeln durch einen korrigierten k-Faktor berücksichtigt werden. Außerdem variieren die w-Werte (Reichweite der Teilchenbehinderung im Schwanda-Modell, berechnet nach Formel 49) je nach betrachtetem Stoff. Zum Beispiel beträgt der w-Wert 0,99 für einen Sand (mit einem Steigungsmaß n von 1,79) und 2,7 für ein Kalkmehl (mit einem Steigungsmaß n von 0,68). Die Reichweite der Teilchenbehinderung w wird nicht nur vom Steigungsmaß beeinflusst, sondern auch vom Lageparameter x' , der die Feinheit des Partikelkollektivs charakterisiert und von der Kornform.

Stoffgemische

Es wurden Stoffgemische mit Zement (CEM II/A 42,5 R) als Grundkorn und verschiedenen Zusatzstoffen als Beikorn untersucht, wobei drei experimentelle Verfahren (Punkte, Mischenergie-Verfahren und das Verfahren nach Kwan) sowie die theoretische Berechnung mit dem EDV-Programm nach dem Schwanda-Modell angewandt wurden. Bei den Ausgangsstoffen mit ähnlichen Korngrößenverteilungen wurde keine Füllerwirkung bei den Stoffgemischen festgestellt (siehe Anhang 12.8.3). Bei deutlich unterschiedlicher Feinheit der Zusatzstoffe wird der Füllereffekt erkannt, weil die kleinen Partikel in die Zwischenräume der größeren Partikel hineinpassen (siehe Anhang 12.8.3; Cem II/A 42,5 R + Dolo 20 und Omyacarb 2-GU). Der Wasseranspruch der mehlkornfeinen Stoffe ist nicht nur von Korngröße und –Verteilung abhängig, sondern auch von der Oberflächenstruktur und zwischenpartikulären Kräften. Laut [26] geht bei den hydraulisch wirksamen Stoffen ein Teil

(ca. 10%) des zugegebenen Wasser durch chemische Reaktionen verloren.

Vergleich der Verfahren

Die mit den vier ausgewählten experimentellen Verfahren an verschiedenen Stoffen (feine Gesteinsmehle, hydraulisch wirksame Stoffe etc.) und Stoffgemischen ermittelten Packungsdichten werden miteinander verglichen und der aus der theoretischen Berechnung (software tool nach dem Schwanda-Modell) gewonnenen Packungsdichte gegenübergestellt. Es erfolgt eine Validierung der Methoden durch statistische Verfahren und die Bestimmung der Messunsicherheiten und es wird ein Verfahren vorgeschlagen, das für die Optimierung der Packungsdichte Ressourcen effizienter Betone geeignet ist und gut im Labor umgesetzt werden kann.

8 Ausblick

In folgenden wird eine Idee zu einer neuen experimentellen Methode zur Bestimmung der Packungsdichte vorgestellt. Es ist eine Kombination des Verfahrens nach Kwan und des Mischenergie-Verfahrens. Bei diesem Verfahren ist ein optimales Wasser-/Feinstoff-Verhältnis zu finden, so dass die dichteste Lagerung der Partikel erreicht werden kann. Die maximale Feststoffkonzentration, die erreicht wird, wenn die Partikel dicht aneinander gepackt sind, wird als Packungsdichte bezeichnet. Der Wasseranspruch der Mischung wird registriert als Wasser-/ Feststoffgehalt, bei dem die maximale Leistung des (RV01) Mixers gemessen wird, sodass für verschiedene Wasser-/Feinstoffvolumen-Verhältnisse ein Mittelwert für die Mischenergie ermittelt wird.

Bei diesem Verfahren wird das Wasser in das Mischer-Gefäß gegossen. Die erste Feinstoff-Menge wird in das Mischer-Gefäß zu dem Wasser hinzugegeben und drei Minuten bei einer niedrigen Geschwindigkeit gemischt, so können die Partikel besser dispergiert werden [45]. Danach werden schrittweise weitere Feinstoff-Mengen zugegebenen und je drei Minuten gemischt. Dadurch verringert sich das Wasser-/Feststoff-Verhältnis sukzessive. Die Wasser-/ Feststoffvolumen-Verhältnisse (u) können (wie im Kapitel 3.3) nach dem Kwan-Verfahren ermittelt werden. Gleichzeitig wird auch der Mischenergiebedarf aufgezeichnet und für jedes Poren-/ Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis(u) ein Wert der eingebrachten Leistung ermittelt. Ein Experiment für ein Kalkmehl(Betoflow D) hat gezeigt, dass auch bei dieser Misch- bzw. Dosierungsfolge der ermittelte Wert für die eingebrachte Leistung des Mixers

dort, wo die maximale Feststoffkonzentration ($u=0,49$) bzw. der minimale Porenvolumenanteil ($\epsilon=n_w=0,327$) erreicht wird, ein Maximum ist (siehe Abbildung 62)²³.

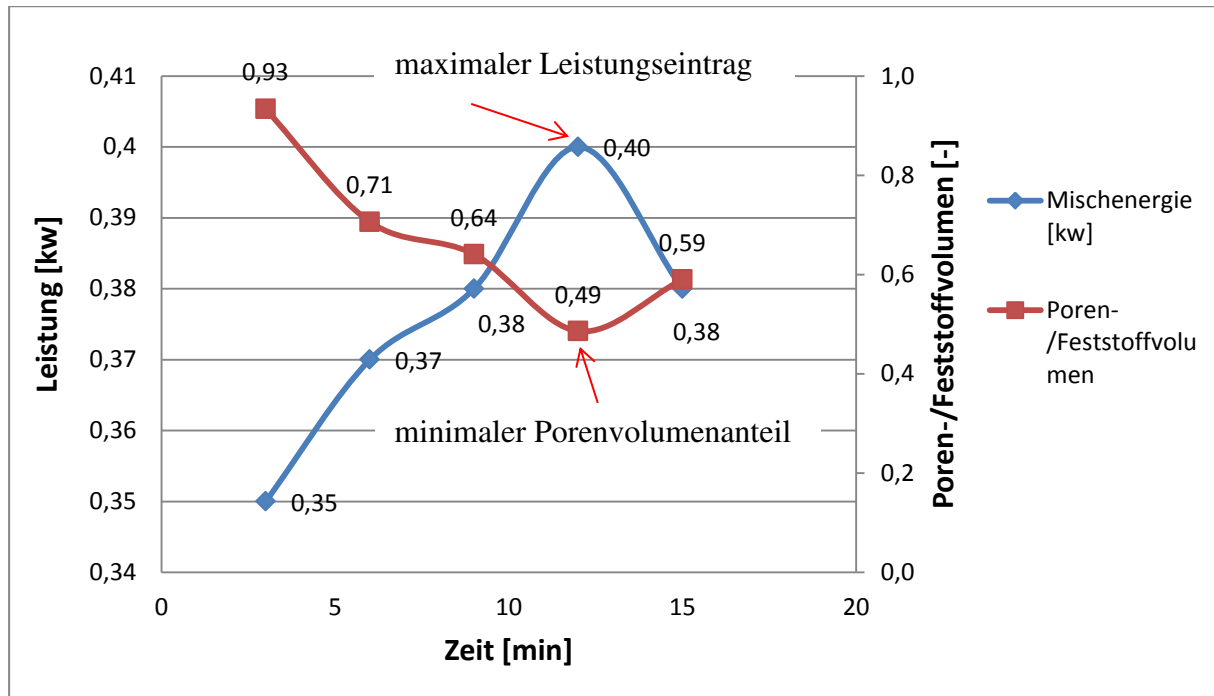


Abbildung 62: Zusammenhang zwischen Leistung des Mixers und Poren-/Feststoffvolumen-Verhältnis nach dem Kwan-Verfahren für Kalkmehl

Die Wasser-/Feinstoffvolumen-Verhältnisse müssen in einem Bereich, wo die maximale Feststoffkonzentration fast erreicht wird, eng gewählt werden. In diesem Fall wird für die letzten drei Versuche das Wasser-/Feinstoffvolumen-Verhältnis zwischen 0,47 und 0,5 variiert. Das Verfahren hat den Vorteil, dass nicht nur den Feinstoffbereich optimiert werden kann sondern auch Betonrezepturen, mit Größtkorn 4 mm. (bei diesem Mischer RV01)

Ein weiterer Vorteil wäre es, dass in einer weiteren Folge ein in der Praxis üblicher Wasser/Bindemittelwert eingestellt werden kann, und der so hergestellte Beton für Prüfungen wie das Ausbreitsmaß, die Dichte oder der Luftporengehalt, Festigkeits-Prüfungen, Porosität, Wassereindringtiefe, Frosttauwechsel und Karbonatisierungstiefe oder für die Herstellung von Prüfkörpern verwendet werden könnte.

²³ Der Mischer bewegt sich mit konstanter Werkzeuggeschwindigkeit bzw. Drehzahl während des gesamten Vorgangs

Steinkohleflugasche, KSM = Kalksteinmehl) [40]	33
Abbildung 21: Einfluss von Ausgangsstoffgemischen auf den Wasseranspruch nach Puntke [40]	34
Abbildung 22: Zur Definition der Messgenauigkeit, Messrichtigkeit und Messpräzision [69]	35
Abbildung 23: Vergleich von Messrichtigkeit und Messpräzision (6)	36
Abbildung 24: Darstellung einer Verteilung mit Box-Plot-Diagramm aus [55].....	46
Abbildung 25: Scherwiderstand eines Kornhaufwerks in Abhängigkeit vom Wassergehalt beim Übergang in eine Suspension [56]	48
Abbildung 26: CEM I 52,5 R trocken	50
Abbildung 27: Hüttensand trocken	50
Abbildung 28: QM 16900 trocken	50
Abbildung 29: Mikrodorsilit trocken	50
Abbildung 30: Ausgangsstoffe in verdichtetem Zustand	51
Abbildung 31: Zusammenhang zwischen der Leistungsaufnahme eines Planetenmischers und dem Wasser-Feststoff-Verhältnis des Partikelgemisches [57].....	53
Abbildung 32: Versuchsaufbau zur Messung der Leistungsaufnahme des Labormischers bei gesteuerter Wasserzugabe	55
Abbildung 33: Benutzeroberfläche der Software für die Registrierung der Leistungsaufnahme	55
Abbildung 34: registrierte Impulse vom Durchflussmesser durch den Datenlogger während der Wasserzugabe.....	56
Abbildung 35: Kalibrierung des Durchflussmessers.....	57
Abbildung 36: Ablauf Mischvorgang und Registrierung der Daten	58
Abbildung 37: Stoffgemisch (Zement+Kalkmehl) in trockenem Zustand (a), vor dem Sättigungspunkt (b) nach dem Mischenergie-Verfahren	60
Abbildung 38: Vorgehensweise für einen Versuch nach dem Kwan-Verfahren für einen CEM II/A 42,5 R.....	63
Abbildung 39 Zusammenhang zwischen Wasser-/Bindemittelvolumen-Verhältnis und Poren-/Feststoffvolumen-Verhältnis.....	63

Abbildung 40: Vergleich des Wasseranspruchs nach Punkte für Zemente und Mikrozemente	67
Abbildung 41: Vergleich des Wasseranspruchs nach Punkte für Kalkmehle, Quarzmehle und Dolomitsteinmehle (Minimalwert aus zwei Versuchen; die tabellarischen Angaben des relativen Standardabweichungen befinden sich in Anhang 12.2.1)	69
Abbildung 42: Vergleich des Wasseranspruchs nach dem Mischenergieverfahren für Zemente und Mikrozemente (Angaben der Variationskoeffizient befinden sich im Anhang 12.3.2). ...	72
Abbildung 43: Prüfergebnisse für Kalkmehle, Quarzmehle und Dolomitsteinmehle (tabellarischen Angaben befinden sich in Anhang 12.3.3)	73
Abbildung 44: Prüfergebnisse nach der Rigden-Hohlraumgehalt (tabellarische Angaben der Variationskoeffizient befinden sich in Anhang 12.5.1)	77
Abbildung 45: Bestimmung der Poren-/Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnis für zwei hydraulisch wirksame Stoffe	79
Abbildung 46: Bestimmung der Poren-/Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnis für zwei Zemente.....	80
Abbildung 47: Bestimmung des Poren-/Feststoffvolumen (Granulat)-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasser-/Granulatvolumen-Verhältnis für nicht hydraulisch wirksame Stoffe	81
Abbildung 48: Vergleich des Porenvolumenanteils mit der Software und mit dem Mischenergie-Verfahren.....	85
Abbildung 49: Vergleich Porenvolumenanteile nach Verfahren für Zemente	86
Abbildung 50: Vergleich Porenvolumenanteile nach unterschiedlichen Verfahren für Kalkmehle	87
Abbildung 51: Vergleich Porenvolumenanteile nach unterschiedlichen Verfahren für Dolomitsteinmehle und Quarzmehle.....	88
Abbildung 52: Korrelation des Wasseranspruchs nach dem Punkte- und dem Mischenergie-Verfahren.....	89
Abbildung 53: Korrelation Wasseranspruch nach Punkte und BET-Oberfläche.....	90
Abbildung 54: Boxplot-Diagramm QM 16900	91
Abbildung 55: Boxplot-Diagramm CEM II/A 42,5 R	91
Abbildung 56: Boxplot-Diagramm Dolo 20	92
Abbildung 57: Versuchsreihe CEM II/A 42,5 R Tunnel + Betoflow D	96

Abbildung 58: Dargestellt ist die Annäherung der Dinger-Funk-Kurve (rot) an die Sollsieblinie (blau) vom CEM II/A 42,5 R(90%) + Betoflow D(10%).	98
Abbildung 59: Vergleich optimierte (rot) und ideale Sieblinie (blau) für CEM II/A 42,5 R(50%)+Betoflow D (50%).	99
Abbildung 60: Ergebnisse der einzelnen Methoden von der Versuchsreihe CEM II/A 42,5 R Tunnel + Omyacarb 2-GU.	100
Abbildung 61: Versuchsreihe CEM II/A 42,5 R Tunnel + Dolo 20	100
Abbildung 62: Zusammenhang zwischen Leistung des Mixers und Poren-/Feststoffvolumen-Verhältnis nach dem Kwan-Verfahren für Kalkmehl.	104

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Packungsdichte und die Messgenauigkeit aus [41].	30
Tabelle 2: Student's t für ein 95% Vertrauensniveau (2-seitig).	41
Tabelle 3: Einstichproben-t-Test Kompaktdarstellung [51].	42
Tabelle 4: Zusammenfassung der Kennwerte eines Box-Plot-Diagramms	46
Tabelle 5: Werte der Wassermengen nach der Abwäge und der ermittelten mittleren Stromspannungen während der 7 Messungen.	58
Tabelle 6: Abhängigkeit zwischen dem Mittelwert der Stromspannung während des Versuchs und Funktion der gerechneten Wassermenge.	59
Tabelle 7: Übersicht untersuchter Stoffe: Zemente und Mikrosilika.	64
Tabelle 8: Übersicht untersuchter Stoffe: Kalkmehle und Quarzmehle	65
Tabelle 9: Übersicht untersuchter Stoffe: Dolomitsteinmehle und Diverse	66
Tabelle 10: Unsicherheiten in der Porenvolumenanteil-Bestimmung mit dem Punkte-Verfahren.	71
Tabelle 11: Unsicherheiten in der Porenvolumenanteil-Bestimmung mit dem Mischenergie-Verfahren.	75
Tabelle 12: Unsicherheiten in der Porenvolumenanteil-Bestimmung nach dem Rigden-Verfahren.	78
Tabelle 13: Übersicht untersuchten Stoffe mit dem EDV-Programm aus [16]	84
Tabelle 14: Vergleich Standardunsicherheit	93

Tabelle 15: Vergleich Verfahren.....	93
Tabelle 16: Vergleich der Werte-Volumenporenanteil durch die schrittweise Ersetzung der CEM II/A 42,5 R durch Betoflow D.....	95

11 Literaturverzeichnis

- [1] Bundes Amt-Für Mensch und Umwelt, Glossar zum Ressourcenschutz, Dessau-Roßlau, 2012.
- [2] Umweltdatenbank, „<http://www.umweltdatenbank.de/cms/lexikon/lexikon-s/1437-sekundaerrohstoff.html>.“ 21 3 2013. [Online]. Available: <http://www.umweltdatenbank.de/cms/lexikon/lexikon-s/1437-sekundaerrohstoff.html>.. [Zugriff am 21 3 2013].
- [3] K. Thienel, Bauchemie und Werkstoffe des Bauwesens-Gesteinskörnung.Institut für Werkstoffe des Bauwesens. TU München, München, 2008.
- [4] J. Funk, Coal grinding and particle size distribution studies for Coal-water-slurries at high solids content, New York, USA: Empire State Electric Energy Research Corporation, 1994.
- [5] enzyklo, „www.enzyklo.de.“ 1 November 2013. [Online]. Available: <http://www.enzyklo.de/lokal/42297>. [Zugriff am 1 November 2013].
- [6] P. Maydl, Baustofflehre GL. Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, Technische Universität Graz, Graz, 2007.

-
- [7] Wikipedia, „<http://de.wikipedia.org>“, Wikipedia, 1 November 2013. [Online]. Available: [http://de.wikipedia.org/wiki/Agglomerat_\(Technik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Agglomerat_(Technik)). [Zugriff am 1 November 2013].
- [8] Q. Liu, Wahrscheinlichkeit und Statistik, Skriptum, Technische Universität Graz, Graz, 2012.
- [9] Statista, „de.statista.com“, 2 Nov. 2013. [Online]. Available: <http://de.statista.com/statistik/lexikon/definition/126/standardabweichung/>. [Zugriff am 2 Nov. 2013].
- [10] W. Puntke, Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken, 2002, pp. 2-6.
- [11] M. Jianxin, Faserfreier Ultrahochfester Beton, 2010, p. 3.
- [12] S. Palm, Optimierung der Raumauffüllung und der Komponentenverteilung von Multikomponenten, Clausthal: Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal, 2009.
- [13] W. Puntke, „Forschen, Messen, Optimieren - Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken“, *Beton*, pp. 242-248, 2002.
- [14] T. Proske, Ökobetone zur Herstellung von Betonfertigteilen, 2012, pp. 514-519.
- [15] J. Juhart, Ressourcen effizienter, umweltfreundlicher Beton, institutsinterne Präsentation, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, Graz, 2013, TU Graz.

-
- [16] D. Trninic, Berechnungsmodell und Software zur Optimierung der Packungsdichte von Korngemischen für ressourceneffizienten Beton, Master-Arbeit, Institut für Materialprüfung TU Graz, Graz, 2013.
- [17] P. Maydl, Nachhaltiges Bauen-Skriptum Teil1, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, Technische Universität Graz, Graz, 2013, p. 8.
- [18] F. Ulm, „Innovationspotential Beton: von Atomen zur grünen Infrastruktur,“ *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 8, pp. 514-519, August 2012.
- [19] Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie, Nachhaltigkeitsbericht, 2010.
- [20] Juhart J., Betontechnologische Methoden zur Klinkerreduktion im Beton, Graz: Grazer Betonkolloquium, 2012, pp. 182-189.
- [21] EN-197-1, Cement-Part 1: Composition, specifications and conformity of common cements.
- [22] H. M. Ludwig, Zukünftige Zemente und ihre Eigenschaften, 2012, p. 158–165.
- [23] S. Krispel, Ein neuer Zement als Win-win-Situation sowohl für Zement- und Betonhersteller als auch für Konsumenten und Umwelt, *Zement und Beton*, 2011, pp. 34-36.
- [24] P. Stemmermann, Celitement® - A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement., Madrid, 2011.

-
- [25] T. Teichmann, Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein, Dissertation, Uni Kassel, Kassel, 2008, p. 9.
- [26] T. Reschke, Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton, Düsseldorf: Bau+Technik, 2002, p. 11.
- [27] C. Geisenhanslüke, Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen, Kassel: Kassel University Press, 2009.
- [28] A. B. Yu, On the modelling of the packing of fine particles, Powder Technology 92, 1997, pp. 185-194.
- [29] J. P. Ollivier, Interfacial Transition Zone in Concrete. Advanced Cement Based Materials, Bde. %1 von %2 Vol. 2, No. 1, 1995, pp. 30-38.
- [30] A. Huss, Mischungsentwurf und Fließeigenschaften von Selbstverdichtendem Beton (SVB) vom Mehlkorntyp unter Berücksichtigung der granulometrischen Eigenschaften der Gesteinskörnung, Diss., 2010, p. 26.
- [31] S. Müller, Symposium-Nachhaltiger Beton-Werkstoff, Konstruktion und Nutzung. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2012.
- [32] E. Fischbock, Kornzusammensetzung des Mehlkorns, 2009.
- [33] W. Walker, Persistence of Granular Structure during Compaction Processes, Kona 21, 2003, pp. 133-142.

-
- [34] DIN 1045-2 NORM, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton- Teil 2: Betonfestlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität- Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1 Berlin ;, 2008.](Größtkorn 16 mm), Berlin: Beuth Verlag, 2008.
- [35] 4.-1. ÖNORM B, *Beton - Teil 1: Festlegung, Herstellung, Verwendung und Konformitätsnachweis.*
- [36] C. C. Furnas, Grading Aggregates - I. - Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maximum Density, Ind. Eng. Chem, 1931, p. 1052–1058.
- [37] F. Schwanda, „Das rechnerische Verfahren zur Bestimmung des Hohlraumes und Zementleimanspruches von Zuschlägen und seine Bedeutung für Spannbetonbau,“ *Zement und Beton*, Bd. Vol.37, pp. 8-17, 1966.
- [38] S. Fennis-Huijben, Design of ecological concrete by particle packing optimization, Dissertation, Tu Delft, 2010.
- [39] F. Schwanda, „Der Hohlraumgehalt von Korngemischen,“ *Beton*, 1959.
- [40] M. Schulz, Packungsdichtemodelle, Diplomarbeit, München, 2006.
- [41] H. Höveling, Robustheit von Selbstverdichtendem Beton (SVB). Dissertation, Universität Hannover, Hannover, 2006.
- [42] S. Fennis, Measuring water demand or packing density of micro powders – comparison of methods, Tu Delft, 2009.

-
- [43] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), DAfStb-Richtlinie – Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Berlin: Beuth Verlag, 2003.
- [44] G. David, Experimentelle Optimierung der Feinstoff-Zusammensetzung für ressourceneffiziente Mörtel, Masterprojekt, TU Graz, Graz, 2013.
- [45] I. Marquardt, Ein Mischungskonzept für selbstverdichtenden Beton auf der Basis der Volumenkenngößen und Wasseransprüche der Ausgangsstoffe. Dissertation. In: Rostocker Berichte aus dem Fachbereich Bauingenieurwesen, Heft 7, Universität Rostock, 2002.
- [46] H. Wong, „Packing density of cementitious materials:part I-measurement using a wet packing method,“ *Materials and Structures*, 2008.
- [47] DIN EN 196 , Prüfverfahren für Zement.
- [48] C. Lemmer, Ein aus experimentellen Untersuchungen abgeleitetes Produktionskonzept für Selbstverdichtenden Beton (SVB). Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt: Shaker Verlag, 2003.
- [49] International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, Geneva, 1993.
- [50] M. Krystek, Berechnung der Messunsicherheit, Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2012.
- [51] EURACHEM / CITAC, Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, 2004.

-
- [52] wikipedia, „<http://de.wikipedia.org>,“ 14 11 2013. [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Signifikanztest>. [Zugriff am 14 11 2013].
- [53] J. Bortz, Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler, Berlin, 2005.
- [54] F. Künstler, Statistik, Der Weg zur Datenanalyse, Berlin, 2004.
- [55] „www.wikipedia.org,“ 19 11 2013. [Online]. Available: http://de.wikipedia.org/wiki/Boxplot#Antenne_.28Whisker.29. [Zugriff am 19 11 2013].
- [56] „www.commons.wikimedia.org,“ 2013 11 19. [Online]. Available: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elements_of_a_boxplot.svg. [Zugriff am 2013 11 19].
- [57] S. Kordts, Herstellung und Steuerung der Verarbeitbarkeitseigenschaften selbstverdichtender Betone. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 2005.
- [58] H. Leuenberger, „Theory of the granulating-liquid requirement in the conventional granulation process. In: ., 3 (1979), No. 6, pp. 61-68],“ *Pharm. Techno*, pp. 61-68, 1979.
- [59] H. Bier, „Determination of the uncritical quantity of granulating liquid by power measurements on planetary mixers,“ *Pharm. Ind.*, pp. 357-380, 1979.
- [60] BMVBS, „Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS),“ 2011. [Online]. Available: <http://www.bmvbs.de/cae/servlet/contentblob/46918/publicationFile/online>. [Zugriff am 9 September 2013].

-
- [61] EN 1097-4:2008(D), Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 4: Bestimmung des Hohlraumes an trocken verdichtetem Füller.
- [62] T. Proske, Frischbetondruck bei Verwendung von Selbstverdichtendem Beton, 2007, pp. 35-36.
- [63] W. Gabler, *Die ganze Welt der Wirtschaft: Betriebswirtschaft, Volkswirtschaft, Wirtschaftsrecht, Recht und Steuern*, 2010.
- [64] Juhart J., *Zur ökologischen Bewertung vom Werkstoff Beton*, Graz, 2012.
- [65] K. Schlüßler, *Der Baustoff Beton - Grundlagen der Strukturbildung und der Technologie*, Berlin: VEB Verlag für Bauwesen, 1990, pp. 141-164.
- [66] T. Proske, „Innovative Betontechnologie-Voraussetzung für die Entwicklung umweltfreundlicher und ressourcenschonender Zemente,“ 2010. [Online]. Available: <http://www.massivbau.to/online>.
- [67] „www.avl.com,“ 25 11 2013. [Online]. Available: <https://www.avl.com/de/consumption-measurement>. [Zugriff am 25 11 2013].
- [68] N. Peronius, On the Correlation of Minimum Porosity with Particle Size Distribution, *Powder Technology* 42, 1985, pp. 113-121.
- [69] D. Dinger, „Particle Packing and Pore Size Distributions,“ *Ceramic Processing E-zine*, Bd. 9, 1 9 2003.

12 Anhang auf CD-ROM

12.1 Übersicht-Granulometrie-Ausgangsstoffe

12.2 Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Punkte- Verfahren für Ausgangsstoffe

12.2.1 Wasseranspruch Ausgangsstoffe

12.2.2 Wiederholpräzision > 1 Person

12.2.3 Reproduzierbarkeitspräzision

12.3 Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Mischenergie-Verfahren für Ausgangsstoffe

12.3.1 Ergebnisse- Mischenergie-Verfahren

12.3.2 hydraulisch wirksame Stoffe

12.3.3 Kalkmehle+Quarzmehle

12.3.4 Sande

12.3.5 Reproduzierbarkeitspräzision

12.4 Ergebnisse für den Wasseranspruch nach dem Kwan-Wong- Verfahren für Ausgangsstoffe

12.4.1 Ausgangsstoffe

12.5 Ergebnisse für den Hohlraumgehalt nach dem Rigden-Verfahren für Ausgangsstoffe

12.5.1 Ergebnisse Rigden-Hohlraumgehalt

12.5.2 Reproduzierbarkeitspräzision

12.6 Ergebnisse Porenvolumenanteil nach der Berechnung nach dem Schwanda-Modell

12.6.1 Ergebnisse software tool-Ausgangsstoffe

12.6.2 CEM II A + Betoflow D

12.6.3 CEM II A + Omyacarb-2

12.6.4 CEM II A + Dolo 20

12.6.5 CEM II A + Omyacarb-2

12.7 Ergebnisse der Untersuchungen der Stoffgemische mit den untersuchten Verfahren und Methoden

12.7.1 Stoffgemische nach dem Punkte-Verfahren

12.7.2 Stoffgemische nach dem Verfahren nach Kwan und Wong

12.7.3 Stoffgemische nach dem Mischenergie-Verfahren

12.8 Vergleich Verfahren

12.8.1 Box-Plot-Diagrammen

12.8.2 Vergleich-Ausgangsstoffe

12.8.3 Vergleich Stoffgemische

Dies ist eine Veröffentlichung des

FACHBEREICHS INGENIEURBAUKUNST (IBK) AN DER TU GRAZ

Der Fachbereich Ingenieurbaukunst umfasst die dem konstruktiven Ingenieurbau nahe stehenden Institute für Baustatik, Betonbau, Stahlbau & Flächentragwerke, Holzbau & Holztechnologie, Materialprüfung & Baustofftechnologie, Baubetrieb & Bauwirtschaft, Hochbau & Industriebau, Bauinformatik und Allgemeine Mechanik der Fakultät für Bauingenieurwissenschaften an der Technischen Universität Graz.

Dem Fachbereich Ingenieurbaukunst ist das Bautechnikzentrum (BTZ) zugeordnet, welches als gemeinsame hochmoderne Laboreinrichtung zur Durchführung der experimentellen Forschung aller beteiligten Institute dient. Es umfasst die drei Laboreinheiten für konstruktiven Ingenieurbau, für Bauphysik und für Baustofftechnologie.

Der Fachbereich Ingenieurbaukunst kooperiert im gemeinsamen Forschungsschwerpunkt „Advanced Construction Technology“. Dieser Forschungsschwerpunkt umfasst sowohl Grundlagen- als auch praxisorientierte Forschungs- und Entwicklungsprogramme.

Weitere Forschungs- und Entwicklungskooperationen bestehen mit anderen Instituten der Fakultät, insbesondere mit der Gruppe Geotechnik, sowie nationalen und internationalen Partnern aus Wissenschaft und Wirtschaft.

Die Lehrinhalte des Fachbereichs Ingenieurbaukunst sind aufeinander abgestimmt. Aus gemeinsam betreuten Projektarbeiten und gemeinsamen Prüfungen innerhalb der Fachmodule können alle Beteiligten einen optimalen Nutzen ziehen.

Durch den gemeinsamen, einheitlichen Auftritt in der Öffentlichkeit präsentiert sich der Fachbereich Ingenieurbaukunst als moderne Lehr- und Forschungsgemeinschaft, welche die Ziele und Visionen der TU Graz umsetzt.

Nummerierungssystematik der Schriftenreihe:

D – Diplom(Master)arbeiten/Dissertationen | F – Forschungsberichte
B - Projekt Bachelor | M - Projekt Master | S – Skripten,
Vorlesungsunterlagen | V – Vorträge, Tagungen

Institutskenzahl:

1 – Allgemeine Mechanik | 2 – Baustatik | 3 – Betonbau
4 – Holzbau & Holztechnologie | 5 – Stahlbau & Flächentragwerke
6 – Materialprüfung & Baustofftechnologie | 7 – Baubetrieb & Bauwirtschaft
8 – Hochbau & Industriebau | 9 – Bauinformatik
10 – Labor für Konstruktiven Ingenieurbau

Fortlaufende Nummer pro Reihe und Institut / Jahreszahl