



Bauverlag GmbH, P.O. Box 1460
Wittelsbacherstraße 10,
D-62 Wiesbaden 1
Tel. (0 61 21) 7 49 51
Telex 04-186 792
Telegrams:
bauverlagwiesbaden

Publisher: Michael Schirmer, Wiesbaden

Editor: Friedrich K. Müller, Wiesbaden

Editorial Board:

Dr. W. Wittekindt, Wiesbaden
Prof. Dr. H. zur Strassen, Kronberg/Ts.
Prof. Dr.-Ing. U. Haese, Solingen
(Process engineering)

Advertisement Manager:

Otto M. Heintz, Wiesbaden

Printers: Buchdruckerei Guido Zeidler,
Wiesbaden-Biebrich, Rathausstraße 16

Published: monthly

Orders should be sent to Bauverlag.

Postal cheque account: Frankfurt/Main 20 78 38
Bank account: Dresdner Bank,

Wiesbaden 11 61 30. – In the event of non-delivery of the journal, inquiries should be made at the local post office. If these are unsuccessful, please get in touch with Bauverlag.

Subscription rates:

Edition A (German)

Fed. Rep. of Germany, DM 148.– for one year, post paid

Other countries, DM 166.– for one year, post paid

Single copy price DM 14.– postage extra

Edition B (German/English)

DM 332.– for one year post paid

Single copy price DM 30.– postage extra

The subscription rates apply to a minimum subscription period of 12 months. Cancellation of subscriptions only as from 31 December, subject to 4 weeks' advance notice.

In the event of force majeure, no claims for replacement of lost copies or refund of subscriptions can be entertained.

Advertising rate card: No. 21, dated 1. 1. 1978, is currently valid.

Advertising rates: DM 1.40 + Value Added Tax per 40 mm wide millimetre line.

Venue: Wiesbaden and Hamburg.

Manuscripts: In accepting the manuscript of an article for publication in this journal, Bauverlag automatically acquires exclusive publication rights to the article and to any translations which may be made of it. Articles appearing in this journal must not previously have been published elsewhere nor may they subsequently be published elsewhere, either inside or outside Germany. Exceptions to this rule will be made only by agreement in writing between the Author and the Editor. No responsibility is accepted for unsolicited manuscripts.

Photographic copies, microfilms, microphotos of complete issues, articles or parts thereof are not allowed to be made except with the express permission of Bauverlag. On receipt of written request beforehand, and for an appropriate fee, Bauverlag will grant permission for the taking of photocopies of individual articles for internal company use.

CONTENTS

O. Klüpfel and B. Beumer

Present position of high-capacity belt bucket elevator engineering 149
Etat actuel de la technique des transporteurs à godets de haut rendement

G. Grabler

Pneumatic pressure vessels for bulk materials conveying 156
Récipients pressurisés pour le transport de matières en vrac

H. Daniel

Homogenizing in the Multi-Strom silo 161
Homogénéisation en silo multi-courant

G. Stadlmann and K. Möller

Experiences gained using a regulating feeding chute for clinker transport 164
L'expérience acquise avec des goulottes doseuses de déchargement dans l'industrie cimentière

P. Tiggesbäumker and O. Knobloch

Finish grinding in the roller mill – developments and prospects . . 166
Broyage du clinker avec le broyeur à galets — Evolution et perspectives

E. G. Loesche and H. G. Klatt

Objectives of cement grinding on roller mills and first pilot results . 171
Détermination des objectifs dans le broyage du clinker par broyeur à galets et premiers résultats d'essais

K. C. Veeranna Setty

Preblending KCVS programme 173
Procédé amélioré de mélange primaire

V. Johansen

Application of equilibrium phase diagrams to industrial clinker formation 176
Diagramme d'équilibre appliqué au clinker réactif

H.-J. Kuzel

Alkaline-earth borates with hydraulic properties 182
Borates alcalinoterreux à propriétés hydrauliques

G. Duma

Mathematical considerations with regard to the hydration behaviour of calcium sulphate hemihydrate 186
Réflexions mathématiques sur le déroulement de l'hydratation des semi-hydrates de sulfate de calcium

E. Eipeltauer, K. Moldan and H. Podest

Quantitative determination of CaSO₄ (total) via syngenite in raw and calcined gypsum 192
Détermination quantitative de CaSO₄ total sur la syngénite du gypse et du plâtre

Conference reports 195

People 196

From the industry 197

News 199

Book reviews 200

Mathematische Überlegungen beim Hydratationsverlauf des Calciumsulfat-Halbhydrats

Mathematical considerations with regard to the hydration behaviour of calcium sulphate hemihydrate

Réflexions mathématiques sur le déroulement de l'hydratation des semi-hydrates de sulfate de calcium

Von G. Duma, Budapest/Ungarn

Zusammenfassung

Veränderungen bei der Hydratation des Calciumsulfat-Halbhydrats können durch direktes Messen nicht immer genau verfolgt werden. Mathematische Berechnungen liefern verlässlichere Angaben, insbesondere in bezug auf die Endprodukte (Höchstwerte) der Veränderungen. Die Berechnungen werden beim Messen der eintretenden Dilatation eingehend beschrieben. Eine in der Praxis brauchbare, vereinfachte Rechenmethode wird am praktischen Beispiel der Vicat-Prüfung des Versteifens bekannt gegeben.

Summary (Complete English translation in ZKG 6/1979)

Changes in the hydration of calcium sulphate hemihydrate cannot always be accurately ascertained by direct measurement. Mathematical calculations give reliable information, more particularly with regard to the end-points (maximum values) of the changes. The calculations are described in detail in connection with the measurement of the expansion that occurs. A simplified method of calculation, suitable for practical application, is explained with reference to the setting as measured by the Vicat test.

Résumé

Les variations dans l'hydratation du semi-hydrate de sulfate de calcium ne peuvent pas toujours être suivies précisément par mesure directe. Les calculs fournissent des données fiables, particulièrement quant aux points extrêmes (valeurs maximales) des variations. Les calculs sont décrits en détail lors de la mesure de la dilatation. On indique une méthode de calcul simplifiée, utilisable dans la pratique, appliquée à l'essai de prise Vicat.

Es gibt zahlreiche Laborverfahren zur Untersuchung der im Laufe des Hydratationsprozesses eintretenden physikalischen Veränderungen handelsüblicher Calciumsulfat-Halbhydrate, die unter verschiedenen Markennamen erhältlich sind¹⁻²³). In der Mehrzahl der Verfahren lassen sich die numerischen Werte der Veränderungen in Funktion der Zeit ausdrücken, und bei Darstellung im rechtwinkligen Koordinatensystem ergeben die erhaltenen Punkte eine recht typische S-förmige Kurve.

Zweck der Prüfung ist in den meisten Fällen die Kenntnis eines für charakteristisch erachteten Endzustandes, d. h. des Höchstwertes der einzelnen Kurven. Jedoch zeigt die Praxis, daß die genaue Bestimmung der Endwerte ohne Ausnahme behindert ist. Das ergibt sich an erster Stelle aus dem Charakter der Hydratation des Gipses, da in ihrem Endabschnitt die Annäherung an den oberen Grenzwert jedesmal nach den Gesetzmäßigkeiten von Sättigungsfunktionen abläuft. Die in Funktion der Zeit eintretenden Veränderungen lassen sich infolge der unbeheblichen Fehlergrenzen der Geräte instrumentell immer schwieriger feststellen; der Endpunkt verblaßt, die Bestimmung wird — wie beim Anfangspunkt der Veränderungen — unsicher.

Zugleich wurde aber beobachtet, daß — unter gleichen Umständen — die Meßergebnisse im mittleren Abschnitt des Abbindeprozesses von Gips suspensionen bei den verschiedenen Prüfverfahren mit hinreichender Genauigkeit reproduzierbar sind. Diese Beobachtung führte zu mathematischen Überlegungen und dem Gedanken, daß aufgrund dieser brauchbaren Werte genauere Angaben über den schwer zu erfassenden End- und vielleicht auch den Anfangszustand zu erhalten seien, d. h. daß es möglich sei, durch Berechnung theoretische Anhaltspunkte zu gewinnen. Auf diese Weise könnte das bisher unbestimmte Endresultat genauer gestaltet und der in der gegenwärtigen Praxis verschwommene Endpunkt theoretisch ge-

klärt werden. Die Grundlage zu dieser Annahme lieferte eine eigenartige Erscheinung beim Erhärten des Gipses, die bei allen Meßverfahren zu beobachten war: Die Geschwindigkeit der mengenmäßigen Zunahme physikalischer Veränderungen ist dem bereits erreichten Wert und dem jeweiligen Abstand vom zu erreichenden oberen Grenzwert (Maximum) proportional. Es folgt daraus, daß man diejenigen Werte, welche die Veränderungen in Abhängigkeit von der Zeit ausdrücken, mittels einer logistischen Funktion zu charakterisieren vermag, wodurch sich der Abbindeprozeß des Gipses aufgrund einer mathematischen Formel verfolgen läßt.

Die allgemeine Form der logistischen Funktion, welche zur Grundlage dieser Berechnungen dient, zeigt Gleichung (1),

$$Y' = M \left(\frac{1}{1 + e^z + c x} \right) \quad (1)$$

in der M das Maximum, den oberen Grenzwert des Prozesses, bedeutet. Ist $e^z = a$, und $e^c = b$, dann wird die vereinfachte Form der Funktion zu Gleichung (2);

$$Y' = M \left(\frac{1}{1 + ab^x} \right), \quad (2)$$

des weiteren kann durch Substitution nach Gleichung (3)

$$ab^x = m \quad (3)$$

die Funktion die vereinfachte Form nach Gleichung (4) erhalten:

$$Y' = M \left(\frac{1}{1 + m} \right). \quad (4)$$

Von den Parametern der Funktion kann c nur eine negative Zahl bedeuten ($c < 0$), während b nur ein positiver Bruch ($0 < b < 1$) sein kann.

Mit Hilfe dieser logistischen Funktion, welche der für die Verfestigung des Gipses typischen, empirischen Funktion entspricht, wird die Möglichkeit zum Berechnen des theoretischen Wertes der Veränderung in jedem beliebigen Zeitpunkt des Gesamtprozesses geboten. Durch Rückschluß können aus den logistischen Funktionen auch die Koordinaten der gesuchten Punkte — vor allem der den Höchstwerten entsprechenden Punkte — jener empirischen Funktion ermittelt werden. Der Vorteil solcher Berechnungen liegt u. a. darin, daß man zahlreiche, für den Verlauf der Gipshydratation bezeichnende Eigenheiten festzustellen vermag, die entlang den empirischen Kurven nur verschwommen oder überhaupt nicht zu beobachten sind, wie etwa der Anfangspunkt einer plötzlich eintretenden Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten des Prozesses. Unter gleichen Umständen kann eine Verschiebung der Lage dieses Punktes — oder auch sein Fehlen — auf eine Qualitätsänderung des Gipses hindeuten. Eine wesentliche Rolle hat die Berechnung auch beim Studium der Wirkung von Beschleunigern und Verzögerungsmitteln.

Im folgenden werden die Berechnungen für die Dilatation, Temperatursteigerung und Verfestigung des Gipses vorgenommen. Der Gang der Berechnung, die jedesmal auf analoge Art und Weise von statten ging, wird im Zusammenhang mit den dilatometrischen Prüfungen eingehend besprochen.

Bei den Versuchen wurde ein Stukkaturgips mittlerer Qualität verarbeitet, der in der keramischen Industrie für die Herstellung von Gipsformen für Gießschlicker verwendet wird. Der Gips-Wasserwert, $GW = 0,76$, entsprach der Betriebspraxis. Dilatation und Temperatursteigerung wurden gleichzeitig an derselben Probe mit Hilfe eines selbstkonstruierten, kombinierten Thermo-Vertikaldilatometers gemessen. Zur Bestimmung des Abbindens wurde mit Vorbedacht der traditionelle Vicat-Apparat gewählt.

1. Dilatation

Werden die am Meßgerät abgelesenen Längenänderungen (Δl) in Funktion der Zeit (x) im rechtwinkligen Koordinatensystem dargestellt, dann erhält man eine für die Dilatation des Gipses typische, empirische Kurve (Bild 1). Der Anfangspunkt (Origo) mag üblicherweise bei $x = 0$ liegen. Da es für die gleichfalls in einem rechtwinkligen Koordinatensystem darstellbare logistische Kurve vorteilhaft erscheint, wenn der Anfangspunkt des Systems auf den steil ansteigenden Abschnitt der Kurve fällt, wählen wir für diesen Punkt die Stelle $x = 16$ Minuten ($x - 16 = x' - 0$). Dadurch wurden in diesem neuen Koordinatensystem die Zeitwerte (x') in positiver und negativer Richtung gleichermaßen ansteigend. Zwecks Aufstellung der logistischen Funktion, welche die Dilatation des Gipses aufgrund unmittelbarer Meßdaten ausdrückenden Kurve entspricht, müssen ihre Koordinaten auf korrespondierende Werte im neuen System umgerechnet werden. Bedeutet y die Größe der in den einzelnen Zeitpunkten gemessenen Dilatation, M ihren oberen Grenzwert, welchem y sich nähert, während der Multi-

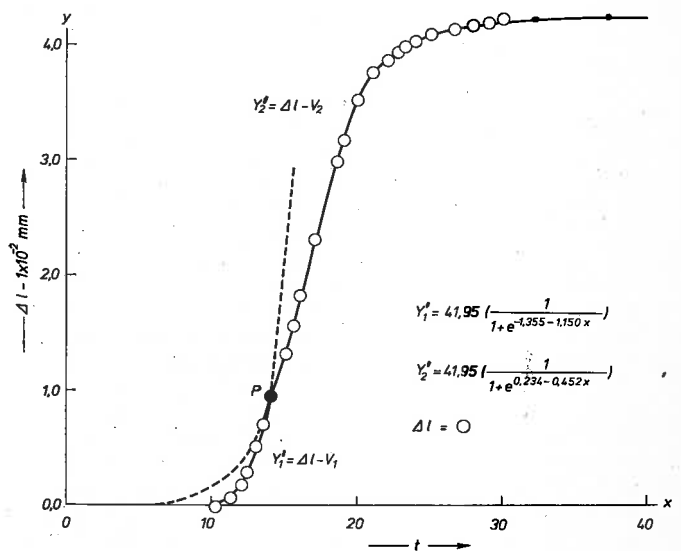


Bild 1: Durch unmittelbares Messen (Δl) bzw. Berechnung ($\Delta l - V_1$; $\Delta l - V_2$) bestimmte Dilatationskurven

Expansion curves determined by direct measurement (Δl) and by calculation ($\Delta l - v_1$; $\Delta l - v_2$)

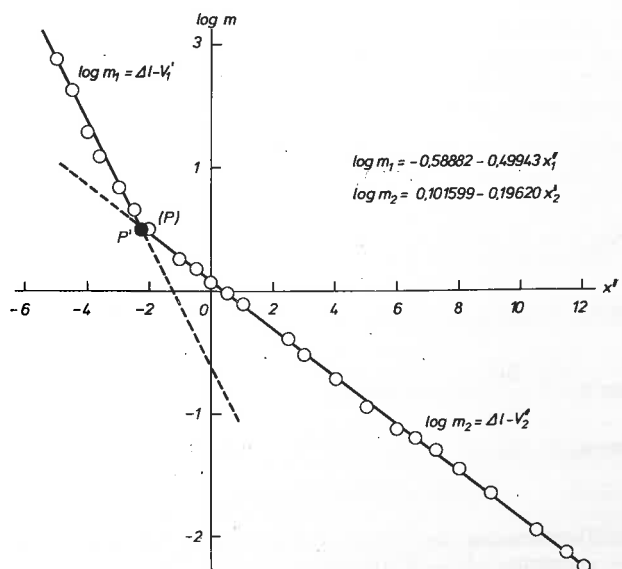


Bild 2: Dilatationswerte im Koordinatensystem $\log m$; x'

Expansion values in the $\log m$; x' co-ordinate system

plikator m den Abstand des bereits erreichten Wertes vom Maximum M angibt (dieser ist das m -fache des gegenwärtig erreichten Wertes), dann liefert Gleichung (5) den Zusammenhang der drei Werte:

$$m = \frac{M - y}{y} \quad (5)$$

Bild 2 stellt die logarithmische Form dieses Zusammenhangs dar. Auf der Abscissenachse des neuen Koordinatensystems wurden die umgerechneten Zeitwerte (x'), auf der Ordinatenachse die Logarithmen ($\log m$) der vorher unmittelbar gemessenen Änderungen (y) verzeichnet⁵⁾.

Bei logistischen Funktionen bestimmen die in Abhängigkeit von $\log m$ und x' dargestellten Punkte jedesmal eine bei ansteigenden x' -Werten abfallende Gerade. Die Punkte der Geraden nähern sich — wenn der berechnete Maximalwert sich höher stellt als in Wirklichkeit — der Horizontalen, im entgegengesetzten Fall der Vertikalen. Bei der Berechnung verursachen bereits sehr kleine Abweichungen wesentliche Richtungsänderungen, deshalb eignet sich die Prüfung des linearen Zusammenhangs der aufeinanderfolgenden Punkte zur Kontrolle der Meßdaten und zur überaus genauen Bestimmung ihrer Änderungen.

Gehorcht die aufgrund der Meßdaten unmittelbar aufgenommene Dilatationskurve (Bild 1) tatsächlich den Gesetzmäßigkeiten der logistischen Funktionen, dann bestimmen ihre in Abhängigkeit von $\log m$ und x' dargestellten Punkte eine Gerade. Bild 2 zeigt, daß im vorliegenden Fall die in Frage stehenden Punkte entlang zweier sich schneidender Geraden liegen. Das deutet darauf hin, daß sich der Dilatationsprozeß des Gipses durch zwei logistische Kurven dieser Art charakterisieren läßt. Die entlang den Punkten eingefügten Geraden schneiden sich etwa im Punkt P, den man mit den Koordinaten $\log m = 0,545$ und $x' = -2$ definieren kann. Gemäß dieser Lage des Punktes sollen die Zeitwerte (x') in zwei aneinander anschließende Abschnitte, Anfangsabschnitt x'_1 und Endabschnitt x'_2 , geteilt werden. Zur Geraden des ersteren gehören die x'_1 von $-5,3$ bis -2 , zur Geraden des zweiten die $x'_2 = -2$ bis $+14$ und die diesen entsprechenden $\log m$ -Werte. Dadurch ist der Schnittpunkt der beiden Geraden bzw. Funktionen im Umkreis des Punktes P gesichert.

Die Gleichungen der entlang den Punkten einzufügen Geraden ergeben sich aus den Gleichungen (3) und (6).

$$\log m = \log a + (\log b) x \quad (6)$$

Am vorteilhaftesten können die numerischen Werte von $\log a$ und $\log b$ mittels Regressionsanalyse mit zwei Veränderlichen, aufgrund der Methode der kleinsten Quadrate, bestimmt werden.

a) Berechnung der Gleichung der Geraden des Anfangsabschnittes ($\Delta l - V'_1$):

$$SQ_{x_1} = \sum x'_1{}^2 - \frac{(\sum x'_1)^2}{n_1} = 9,777$$

$$SP_{x_1} = (\sum_{1-n_1} x'_1 \log m_1) - \frac{(\sum x'_1) \cdot (\sum \log m_1)}{n_1} = -4,883$$

$$\log b_1 = \frac{SP_1}{SQ_{x_1}} = -0,49943$$

$$\log a_1 = \overline{\log m_1} - (\log b_1) \bar{x}_1 = -0,58882$$

$$\log m_1 = -0,58882 - 0,49943 x_1 \dots \Delta l - V'_1 \quad (7)$$

b) Berechnung der Gleichung der Geraden des Endabschnittes ($\Delta l - V'_2$):

$$SQ_{x_2} = \sum x'_2{}^2 - \frac{(\sum x'_2)^2}{n_2} = 406,482$$

$$SP_{x_2} = (\sum_{1-n_2} x'_2 \log m_2) - \frac{(\sum x'_2) \cdot (\sum \log m_2)}{n_2} = -79,753$$

$$\log b_2 = \frac{SP_2}{SQ_{x_2}} = -0,19620$$

$$\log a_2 = \overline{\log m_2} - (\log b_2) \bar{x}_2 = 0,101599$$

$$\log m_2 = 0,101599 - 0,19620 x_2 \dots \Delta l - V'_2 \quad (8)$$

Die zwischen den Punktreihen einzufügenden Regressionsgeraden lassen sich durch diese Gleichungen ($\log m_1$ und $\log m_2$) des Anfangs- und des Endabschnitts der Dilatation bereits genau bestimmen. Am einfachsten können die Koordinaten des wirklichen Schnittpunktes P' durch die Determinantenformel der Lineargleichung mit zwei Unbekannten bestimmt werden (Gleichungen 9 und 10):

$$x' = \frac{D_{\log m}}{D} \quad (9)$$

$$\log m = \frac{D_{x'}}{D} \quad (10)$$

Die Parameter der logistischen Funktionen $\Delta l - V'_1 = Y_1$ und $\Delta l - V'_2 = Y_2$, die den Geraden $\Delta l - V_1$ und $\Delta l - V_2$ im x, y -Koordinatensystem entsprechen — werden nach den Gleichungen (11) und (12) berechnet:

$$a) \quad z_1 = \frac{\log a_1}{\log e} = -1,35582 \quad (11)$$

$$c_1 = \frac{\log b_1}{\log e} = -1,15016 \quad (12)$$

und somit die komplette Funktion nach den Gleichungen (13) bis (16):

$$b) \quad Y_1 = 41,95 \left(\frac{1}{1 + e^{-1,355 - 1,150 x}} \right) \dots \Delta l - V_1 \quad (13)$$

$$z_2 = \frac{\log a_2}{\log e} = 0,2394 \quad (14)$$

$$c_2 = \frac{\log b_2}{\log e} = -0,45178 \quad (15)$$

$$Y_2 = 41,95 \left(\frac{1}{1 + e^{0,234 - 0,452 x}} \right) \dots \Delta l - V_2 \quad (16)$$

Um die logistische Funktion im x, y -Koordinatensystem der empirischen Dilatationskurve darstellen zu können, müssen die Koordinaten $\log m_1$ und $\log m_2$ in Koordinaten y_1 und y_2 umgewandelt werden, wie die Gleichungen (17) und (18) zeigen:

$$y_1 = M \left(\frac{1}{1 + m_1} \right) \quad (17)$$

$$y_2 = M \left(\frac{1}{1 + m_2} \right) \quad (18)$$

Die abgelesenen empirischen y - und die berechneten y_1 - und y_2 -Werte wurden in Tabelle 1 zusammengefaßt und sind auf Bild 1 im gemeinsamen Koordinatensystem dargestellt.

Die Angaben beweisen, daß die aufgrund der empirischen Werte in Funktion der Zeit gezeichnete Istkurve tatsächlich den Gesetzmäßigkeiten der logistischen Funktionen folgt. Die durch Messung bestimmten Punkte folgen erst der für den Anfangsabschnitt typischen logistischen Funktion $\Delta l - V_1 = Y_1$, dann aber — vom Punkt P an — liegen sie entlang der der Funktion $\Delta l - V_2 = Y_2$ entsprechenden Geraden und nähern sich dem Höchstwert $M = \max. \Delta$ des Prozesses.

Die mittels einer mechanischen Meßuhr (Ablesegenauigkeit: 1/100 mm) unmittelbar bestimmte lineare Deh-

TABELLE 1

Empirische y - und berechnete y_1 - und y_2 -WerteEmpirical values of y and calculated values of y_1 and y_2

min. $\Delta t \rightarrow P$				P \rightarrow max. Δt					
x	x'	y	y_1	y_2	x	x'	y	y_1	y_2
6,0 — 10,0	—	—	0,002	0,35	13,7	—2,3	—	9,26	9,26
7,0 — 9,0	—	—	0,005	0,56	14,0	—2,0	9,3	11,75	10,18
8,0 — 8,0	—	—	0,016	0,17	15,0	—1,0	13,4	23,17	14,07
9,0 — 7,0	—	—	0,05	1,35	15,5	—0,5	16,0	28,93	16,25
10,0 — 6,0	—	—	0,16	2,09	16,0	0,0	18,5	33,56	18,56
					16,5	0,5	21,0	36,79	20,16
10,7 — 5,3	0,2	0,2	0,36	2,82	17,0	1,0	23,2	38,84	23,30
11,0 — 5,0	0,6	0,6	0,51	3,20	18,5	2,5	30,0	41,37	29,79
11,5 — 4,5	1,0	1,0	0,90	3,93	19,0	3,0	32,0	41,61	31,78
12,0 — 4,0	2,0	2,0	1,57	3,94	20,0	4,0	35,2	41,86	34,75
12,3 — 3,7	3,0	3,0	2,07	5,33	21,0	5,0	37,7	41,91	37,12
13,0 — 3,0	5,0	5,0	4,59	7,11	22,0	6,0	39,0	41,94	38,84
13,5 — 2,5	7,0	7,0	7,53	8,54	22,5	6,5	39,5	41,945	39,57
13,7 — 2,3	—	—	9,26*	9,26*	23,3	7,3	40,0	41,947	40,06
					24,0	8,0	40,5		40,72
					25,0	9,0	41,0		41,12
					26,5	10,5	41,5		41,53
					27,5	11,5	41,6		41,65
					28,0	12,0	41,7		41,74
					29,0	13,0	41,8		41,82
					30,0	14,0	42,0		41,86
					32,0	16,0			41,91
					34,0	18,0			41,93
					36,0	20,0			41,94
					37,0	21,0			41,946
					38,3	22,3			41,947

* = P

nung eines 200 mm langen Probekörpers betrug 0,4200 mm. Aufgrund der Berechnungen sollte sich der Höchstwert der Dehnung auf 0,4195 mm stellen, 8 Minuten später — im Zeitpunkt 38,3 Minuten — konnte dieser Wert festgestellt werden. Für die Dilatation des Gipses ergaben sich durch unmittelbares Messen 2,1000, durch Berechnung 2,0975 ‰.

2. Temperaturanstieg

Bei der Prüfung des Temperaturanstiegs im Zusammenhang mit der Gipsverfestigung ergeben die Werte der Temperaturänderungen ($\Delta T = y$) in Funktion der Zeit x eine typische Hydratationsthermokerve ($\Delta T-W$), wenn man sie im rechtwinkligen Koordinatensystem darstellt (Bild 3). Zu der aufgrund der unmittelbaren Meßdaten aufgenommenen entsprechenden logistischen Funktion kann man durch Berechnungen gelangen, die oben eingehend besprochen wurden. Im Falle des Erwärmen wurde durch parallele Verschiebung der y -Achse zum Ausgangspunkt des Koordinatensystems $\log m$ und x' die zehnte Minute ($x-10 = x'-0$) gewählt. Die in Abhängigkeit von $\log m$ und x' dargestellten den Temperaturänderungen entsprechenden Punkte liegen — wie es auch die Erfahrung bei der Prüfung der Dilatation lehrte — an zwei sich schneidenden Geraden. Auch die für das Erwärmen des Gipses typischen Veränderungen lassen sich nur mit zwei miteinander verknüpften logistischen Funktionen charakterisieren (Bild 4).

Die Lineargleichungen der längs den Punktreihen einfügbarer Geraden für den Anfangsabschnitt a und den Endabschnitt b zeigen die Gleichungen (19) und (20)

$$a) \quad \log m_1 = -0,2643 - 0,03894 x'_1 \dots \Delta T - W'_1 \quad (19)$$

$$b) \quad \log m_2 = 1,0527 - 0,24533 x'_2 \dots \Delta T - W'_2 \quad (20)$$

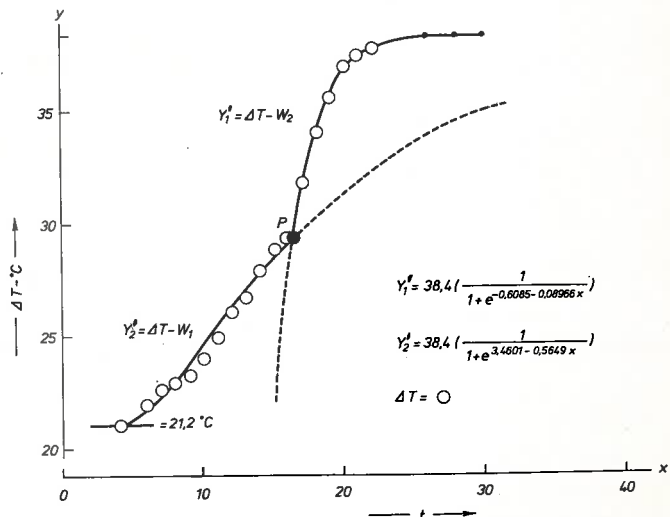


Bild 3: Durch unmittelbares Messen (ΔT) bzw. Berechnung ($\Delta T - W_1$; $\Delta T - W_2$) bestimmte Hydratationsthermokerven

Heat of hydration curves determined by direct measurement (ΔT) and by calculation ($\Delta T - W_1$; $\Delta T - W_2$)

ebenso auch die Koordinaten des Schnittpunktes der beiden Gleichungen (21) und (22):

$$\log m_1 = -0,513 \quad (21)$$

$$x' = 6,380 \quad (22)$$

Die Temperatur der Gips suspension betrug zu Beginn der Messung 21,2 °C. Der dieser Temperatur entsprechende Punkt (P—°C) liegt auf der Regressionsgeraden,

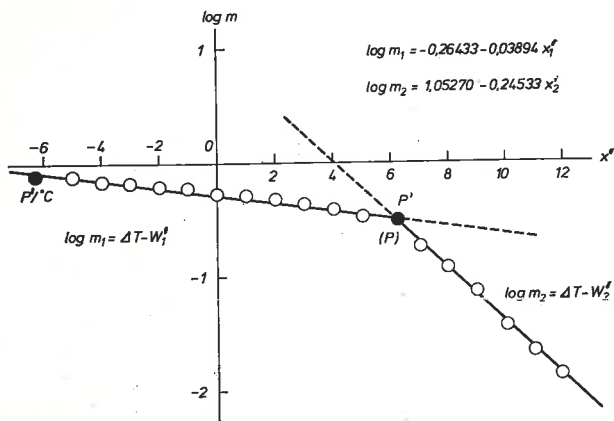


Bild 4: Temperaturanstieg, dargestellt im Koordinatensystem $\log m; x'$

Temperature rise plotted in the $\log m; x'$ co-ordinate system

welche den Anfangsabschnitt des Erwärms darstellt. Seine Koordinaten $\log m_1$ und x'_1 (Gleichungen 23 und 24)

$$\log m_1 = -0,0908 \quad (23)$$

$$x'_1 = -4,2000 \quad (24)$$

sowie die Parameter der logistischen Funktionen $\Delta T-W_1$ und $\Delta T-W_2$, die den Geraden $\Delta T-W'_1$ und $\Delta T-W'_2$ im Koordinatensystem x, y entsprechen, z_1, c_1, z_2, c_2 , finden sich ebenfalls in den Gleichungen (25) und (26):

$$z_1 = -0,60858 \quad z_2 = 3,46013 \quad (25)$$

$$c_1 = -0,08966 \quad c_2 = -0,56489 \quad (26)$$

Aufgrund der Parameter erhalten die vollständigen logistischen Funktionen die in den Gleichungen (27) und (28) angeführte Gestalt:

$$Y_1 = 38,4 \left(\frac{1}{1 + e^{-0,608 - 0,089 x}} \right) \dots \Delta T - W_1 \quad (27)$$

$$Y_2 = 38,4 \left(\frac{1}{1 + e^{3,460 - 0,565 x}} \right) \dots \Delta T - W_2 \quad (28)$$

Die auf dem Meßgerät unmittelbar abgelesenen Werte y und die berechneten Werte y_1 und y_2 faßt Tabelle 2 zusammen. Die Funktionen wurden im gleichen Koordinatensystem x, y in Bild 3 dargestellt. Die Angaben zeigen, daß — im Gegensatz zu den bei der Prüfung der Dilatation gewonnenen Erfahrungen — der Prozeß des Erwärms anfänglich der flacheren $\Delta T-W_1$ -Kurve folgt, daß dann aber nach 16,4 Minuten eine Beschleunigung eintritt und von da an der Prozeß in Richtung auf den Höchstwert, entlang der Kurve, die der Funktion $\Delta T-W_2$ entspricht, verläuft. Der Temperaturanstieg endet nach 27 Minuten, wie berechnet, bei einer Temperatur von $38,4^\circ\text{C}$. Das theoretische Maximum des Temperaturanstiegs ist um $0,4^\circ\text{C}$ höher als der durch unmittelbares Messen festgestellte praktische Höchstwert und folgt diesem mit einer Verspätung von 7 Minuten.

3. Versteifen

Die Bestimmung der Verfestigungszeit des Gipses mit dem Vicat-Gerät ist allgemein verbreitet. Laut DIN 1391 tritt das Verfestigungsende bei einer Eindringtiefe der Vicatnadel (1 mm Querschnitt, 300 g Belastung) von weniger als 2 mm ein.

Bei unmittelbarem Messen läßt sich der Endpunkt nur ungenau schätzen, dagegen ermöglicht die Berechnung eine verlässlichere Feststellung. Bei der Höhe des Probenkörpers von 50 mm zeigt diese Größe den Nullpunkt der Eindringtiefe der Nadel und zugleich den Höchstwert an. Werden die fortlaufend abnehmenden Tauchtiefen der Nadel ($\Delta\beta = y$) in Funktion der Zeit x dargestellt, dann erhält man eine empirische Kurve ($\Delta\beta = Z$), welche für die Verfestigung des Gipses typisch ist (Bild 5). Bei den Untersuchungen wurden nur sechs Punkte des Vorganges beobachtet, von denen drei im Endabschnitt lagen. Es schien vorteilhaft, die Meßdaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem $\log m; x'$ darzustellen, dessen Anfangspunkt sich bei 7 Minuten befindet ($x-7 = x'-0$). Bereits aufgrund der wenigen Punkte wurde klar ersichtlich, daß sich der Verfestigungsprozeß des Gipses — nicht anders als in den oben beschriebenen Fällen — auch bei Berücksichtigung der Eindringtiefe nur mit Hilfe von zwei anschließenden logistischen Funktionen charakterisieren läßt (Bild 6). Gleichungen (27) und (28) entsprechen den

TABELLE 2

Abgelesene und berechnete y_1 - und y_2 -Werte

Observed and calculated values of y_1 and y_2

min. $\Delta T \rightarrow P$					P \rightarrow max. ΔT				
x	x'	y	y_1	y_2	x	x'	y	y_1	y_2
4,0	-6,0	21,2	—	—	16,8	6,8	—	29,38	29,38*
5,7	-4,3	21,2	21,2	—	17,0	7,0	32,0	29,76	31,57
6,0	-4,0	22,2	21,59	—	18,0	8,0	34,0	30,35	34,19
7,0	-3,0	22,7	22,43	—	19,0	9,0	35,6	30,89	35,85
8,0	-2,0	23,0	23,25	—	20,0	10,0	37,0	31,42	36,95
9,0	-1,0	23,3	24,12	—	21,0	11,0	37,5	31,43	37,57
10,0	0,0	24,0	24,93	—	22,0	12,0	37,8	32,40	37,90
11,0	1,0	25,0	25,63	—	23,0	13,0	38,0	32,84	38,13
12,0	2,0	26,1	26,39	—					
13,0	3,0	26,8	27,14	—	24,0	14,0	—	33,24	38,24
14,0	4,0	27,8	27,82	—	25,0	15,0	—	33,62	38,52
15,0	5,0	29,0	28,77	23,00	26,0	16,0	—	34,01	38,36
16,0	6,0	29,3	29,15	27,82	27,0	17,0	—	34,34	38,37
16,8	6,8	—	29,38*	29,38	28,0	18,0	—	34,65	38,38
					29,0	19,0	—	34,94	38,39
					30,0	20,0	—	35,22	38,40

* = P

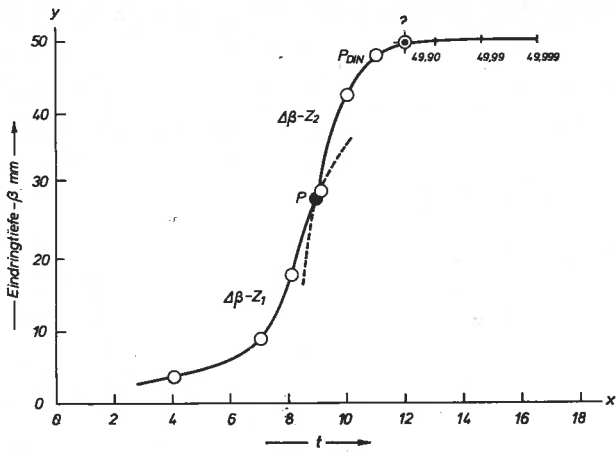


Bild 5: Endwerte der Gipsverfestigung in Funktion der Zeit: P_{DIN} -Endpunkt, berechnete und gemessene O-Werte. Als Ordinaten werden die Werte in der umgekehrten Bewegungsrichtung der Nadel verzeichnet.

Final values of the setting of gypsum as a function of time: P_{DIN} endpoint, calculated and measured O-values. The values in the reserve direction of movement of the needle are plotted as ordinates

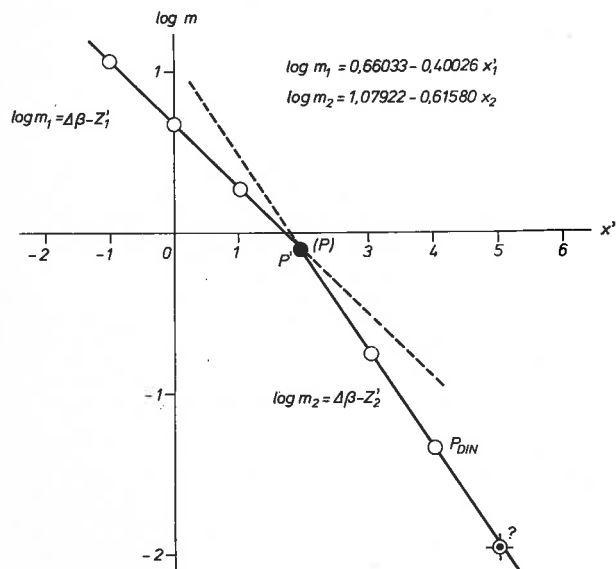


Bild 6: Charakterisierende Werte der Gipsverfestigung im Koordinatensystem $\log m$; x'

Characteristic values of the setting of gypsum in the $\log m$; x' co-ordinate system

zwischen den Punkten eingefügten Geraden — dem Anfang a und dem Endabschnitt b entsprechend:

$$a) \quad \log m_1 = 0,6603 - 0,40026 x'_1 \quad (27)$$

$$b) \quad \log m_2 = 1,0792 - 0,6158 x'_2 \quad (28)$$

Die Koordinaten des Schnittpunktes P' der beiden Regressionsgeraden ($\log m$, x') geben die Gleichungen (29) und (30) an:

$$\log m = -0,11522 \quad (29)$$

$$x' = 1,94385 \quad (30)$$

Da man im vorliegenden Falle bloß das Verfestigungsende zu bestimmen hat (die zu der 2-mm-Eindringtiefe der Nadel gehörende Zeit), ist zu den Berechnungen nur die den Endabschnitt betreffende Funktion ($\log m_2$) nötig. Man erhält dann die zum Erreichen des Maximums er-

forderliche Zeit aufgrund der Gleichungen (5) und (6), die Gleichungen (31) und (32):

$$x' = \frac{\log m - \log a}{\log b} \quad (31)$$

$$x = x' + 7 \quad (32)$$

Beim unmittelbaren Messen trat der für die Gipsverfestigung typische Endwert (um 1,5 mm Eindringtiefe) nach 11 Minuten ein. Der 0-Wert, der Zeitpunkt also, wo die Vicatnadel nur unsicher wahrnehmbare Spuren auf der Oberfläche des sich verfestigenden Gipses hinterließ, erschien zwischen 12 und 13 Minuten. Die berechneten Werte waren:

Für 2 mm Eindringtiefe	=	10,99 Minuten (DIN 1391)
0,100 mm	"	= 13,13 "
0,010 mm	"	= 14,76 "
0,001 mm	"	= 16,38 "

Schrifttum

- 1) Müller, R.: Untersuchungen über Gips. Berlin (1904), 9.
- 2) M o y e, A.: Der Gips. Leipzig (1906), 316.
- 3) Ostwald, W. und Wolski, P.: Kolloidzeitschrift 27 (1927), 78.
- 4) Budnikoff, P. P.: Kolloidzeitschrift 34 (1927), 42.
- 5) Newman, E. S. und Wells, L. S.: National Bureau of Standards Journal (1933), 825.
- 6) Voellmy, A.: Handbuch der Werkstoffprüfung. Bd. II. Berlin (1941), 592.
- 7) Lehmann, H., und Kreuter, W.: Tonindustrie-Zeitung 77 (1953), 298.
- 8) Albrecht, W.: Zement-Kalk-Gips 8 (1955), 19.
- 9) Kaempfe, F.: Zement-Kalk-Gips 8 (1955), 77.
- 10) Eipeltauer, E.: Zement-Kalk-Gips 9 (1956), 501.
- 11) Fiedler, H.: Silikattechnik 9 (1958), 546.
- 12) Becher, G., und Fiedler, H.: Naturwissenschaften 45 (1958), 192.
- 13) Fischer, K. W.: Silikattechnik 14 (1963), 26.
- 14) Ney, P.: Zement-Kalk-Gips 16 (1963), 419.
- 15) Otterbein, H.: Zement-Kalk-Gips 17 (1964), 202.
- 16) Aschan, N.: Magazin of Concrete Research 18 (1966), 153.
- 17) Lehmann, H., Kurpiers, P., und Mathiak, H.: Tonindustrie-Zeitung 91 (1967), 208.
- 18) Lehmann, H., Mathiak, H., und Kurpiers, P.: Tonindustrie-Zeitung 94 (1970), 7.
- 19) Bertholdi, G., und Kolmer, H.: Zement-Kalk-Gips 25 (1972), 379.
- 20) Lehmann, H., und Rieke, K.: Tonindustrie-Zeitung 97 (1973), 21.
- 21) Preisler, E.: Zement-Kalk-Gips 30 (1977), 219.
- 22) Reul, H.: Zement-Kalk-Gips 30 (1977), 331.
- 23) Duma, G.: Zement-Kalk-Gips 30 (1977), 231.