



(10) **DE 10 2007 062 492 B4** 2016.03.03

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2007 062 492.3**
(22) Anmeldetag: **22.12.2007**
(43) Offenlegungstag: **10.06.2009**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.03.2016**

(51) Int Cl.: **B28B 3/00 (2006.01)**
E04C 1/00 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:
10 2007 051 646.2 26.10.2007

(73) Patentinhaber:
**Hochschule Bremen, 28199 Bremen, DE; Stiftung
Institut für Werkstofftechnik, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:
**Taruttis, Stefan, Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., 30159
Hannover, DE**

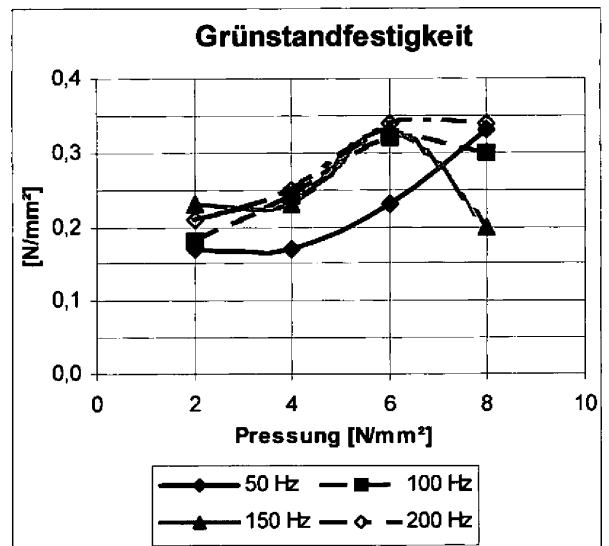
(72) Erfinder:
**Hlawatsch, Frank, 28790 Schwanewede, DE; Lau,
Jens-Jürgen, 27798 Hude, DE; Kropp, Jörg, Prof.
Dr., 28357 Bremen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	199 31 898	C1
DE	25 24 147	A1
DE	43 24 974	A1
DE	102 42 524	A1
DE	103 54 711	A1
DE	197 35 063	A1
DE	18 11 033	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines zementgebundenen Formsteins und hergestellter Formstein**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines zementgebundenen Formsteins mit einer Druckfestigkeit von 3 bis 20 N/mm² und einer Rohdichte von 1 bis 1,5 kg/dm³ mit den Schritten des Herstellens einer Mischung mit einem effektiven Wasser-Zement-Verhältnis von 0,35 bis 0,60, die aus Partikeln, die aus vorgehärtetem Porenbetonbruchgranulat mit einer Korngröße von bis zu 10 mm bestehen, 150 bis 400 kg/m³ hydraulisch aushärtendem Zement, bis zu 20 Gew.-% Steinkohleflugasche, max. 50 Gew.-% inerten Zuschlagstoffen, ausgewählt aus Sand, Quarzsand und Kies, und einem Volumen Wasser besteht, Pressen der Mischung bei einem Druck von 3 bis 25 N/mm² in eine Form, wobei die Mischung beim Pressen einer Vibration von 30 bis 200 Hz ausgesetzt wird, und Aushärtenlassen der gepressten Mischung.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen zementgebundenen Formstein und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Der erfindungsgemäße zementgebundene Formstein weist ein spezifisches Gewicht bzw. eine Rohdichte von 1,0 bis 1,5 kg/dm³ auf, und kann damit als Leichtstein bezeichnet werden; die Druckfestigkeit beträgt 3 bis 20 N/mm², was zur Verwendung als Baustein für tragende Wände im Hausbau ausreicht. Der erfindungsgemäße Formstein zeichnet sich dadurch aus, dass er aus rezykliertem Porenbeton in einer Zementmatrix besteht.

Stand der Technik

[0002] Als Porenbeton wird ein mineralischer Baustoff mit geringer Dichte bezeichnet, z.B. mit einer Rohdichte von 0,3 bis 1,0 kg/dm³. Porenbeton wird durch Autoklavbehandlung einer aufgeschäumten Mischung aus Branntkalk, Quarzsand und Wasser, optional zusätzlich mit Zement und/oder Gips hergestellt. Diese aufgeschäumte Mischung entsteht dadurch, dass ein Treibmittel, vorzugsweise Aluminiumpulver zugegeben wird, das die Gaserzeugung auslöst, welche zur Porenbildung in der Masse führt. Die aufgeschäumte Mischung weist eine ausreichende Standfestigkeit auf, um in gewünschte Formen zerteilt zu werden. Die Aushärtung erfolgt im Autoklaven in einer Satttdampfatmosfera bei 180 bis zu 200 °C für bis zu 12 h.

[0003] Im Unterschied zu normalem Beton, bei dem Quarzsand, Kies oder andere inerte Füllstoffe in die Zementmatrix eingebunden sind, die durch die hydraulische Aushärtung des Zements mit Wasser entsteht, nimmt der Quarzsand bzw. das Quarzmehl bei der Autoklavbehandlung der aufgeschäumten Mischung an der Reaktion zur Bildung der Matrix teil, sodass Quarzsand bzw. -mehl bei Porenbeton nicht als inerter Füllstoff vorliegt.

[0004] Bei der Zerkleinerung von Porenbeton, beispielsweise bei der Rezyklierung bereits verbauten Porenbetons, oder beim Bohren oder Fräsen von Porenbeton anfallendes Mehl lässt sich bislang nicht wieder verwerten. Dies liegt in der porösen Struktur des Porenbetons begründet, die als Hohlräume definierende oder Hohlräume umschließende Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix beschrieben werden kann. Aufgrund dieser Struktur des Porenbetons werden die Partikel des Porenbetonbruchgranulats vorliegend auch als poröse Partikel aus Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix bezeichnet.

[0005] So beschreibt die DE 199 31 898 C1 ein Verfahren zur Herstellung von Porenbeton aus Quarzmehl, hydraulischen Bindemitteln und Wasser, bei dem die Masse nach dem Aufschäumen in einer Gießform ausschließlich vertikal gerichteten Schwin-

gungen ausgesetzt wird, um den Gehalt an Anmachwasser zu reduzieren, wobei die Poren gleichmäßiger über den Querschnitt des Porenbetons verteilt bleiben.

[0006] Die Zerkleinerung von Porenbeton führt zu einem sehr großen Anteil, beispielsweise bis zu 50 Gew.-% oder darüber an Porenbetonbruchsand oder Porenbetonbruchgranulat mit einer geringen Festigkeit der Partikel, die beispielsweise für eine Verwendung im Straßenbau zu gering ist. Wegen der Instabilität verdichteten Porenbetonbruchsandes, oder hier gleichbedeutend verwendet -granulats, ist dieser nur in geringen Mengen als Inhaltsstoff bei verdichteten Untergründen zugelassen. Bei der Rezyklierung von Betonbruch ist Bruchmaterial aus Porenbeton ebenfalls nur begrenzt zugelassen, derzeit in einem Gewichtsanteil von maximal von max. 5 Gew.-%. Der Grund für die strikte Begrenzung des Anteils von Porenbetonbruchsand oder Porenbetonbruchgranulat als Zuschlagsstoff in zementgebundenen Materialien liegt darin, dass der Zusatz von Porenbetonbruchmaterial jedenfalls bei herkömmlicher Verarbeitung die Festigkeit und Struktur des Endprodukts beeinträchtigt.

[0007] Die DE 102 42 524 A1 beschreibt Leichtbetone, die einen Gehalt an expandiertem Polystyrol aufweisen und daher eine verringerte Wärmeleitfähigkeit bei verminderter Druckfestigkeit haben. Zur Rezyklierung von Leichtbetonen mit Polystyrol wird das Schmelzen des expandierten Polystyrols vorgeschlagen, um dieses aus Betonbruch zu entfernen. Bei der Vorbereitung der Erfindung zeigte sich, dass ein Grund für den Ausschluss bzw. die Begrenzung des Zusatzes an Porenbetonbruchgranulat zu zementgebundenen Formmassen darin begründet ist, dass beim Mischen einer Zusammensetzung mit einem anderen Gehalt an Porenbetonbruchgranulat die Konsistenz der mit Wasser versetzten Mischung schlechter wird, nämlich steifer und schlechter verformbar wird, und überdies die Homogenität der Mischung beeinträchtigt wird, beispielsweise durch das Verklumpen von Porenbetongranulat. Diese Beeinträchtigung der Homogenität einer Mischung zur Herstellung zementgebundener Steine mit einem Gehalt an Porenbetonbruchgranulat führte zu Fehlstellen im Rohling, die wiederum die Festigkeit des fertigen Steins verringerten. Auf Grund der geringen Festigkeit des Porenbetonbruchgranulats kann eine ausreichende Verdichtung, beispielsweise durch Vibration nicht erreicht werden, was ebenfalls die Bildung von Fehlstellen in Formling verursacht.

[0008] Die DE 19735063 A1 beschreibt die Umhüllung von Betonzuschlägen aus dichtem und porigem Gefüge, wodurch eine feuchtesperrende Wirkung erzielt wird.

[0009] Die DE 10354711 A1 beschreibt aus Baustoffabfällen hergestellte poröse Granulate mit einem Porenbetonanteil von 20 bis 70 Masseprozent sowie deren Verwendung. Das Granulat wird mit einer Mischung aus Ziegelmehl und Ton beschichtet und anschließend bei hohen Temperaturen gebrannt.

[0010] Die DE 1811033 A beschreibt einen Zuschlagsstoff für Leichtbeton aus porösen Körnern sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Zuschlagsstoffes. Der Zuschlagsstoff besteht aus dampfgehärteten, kugelförmigen Gasbetonteilchen und/oder Porenbetonteilchen mit versiegelter oder verdichteter Oberfläche.

[0011] Die DE 4324974 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Zuschlagsstoffes aus Porenbetonabfällen für ein hochwertiges Dämmmaterial, wobei der Porenbeton-Bruch gebrannt wird, sodass die Poren verschlossen werden.

[0012] Die DE 2524147 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Wandbauplatten aus dampfgehärtetem Gasbetonbruch- und/oder Gasbetonabfallmaterial.

[0013] Die DE 19931898 C1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Porenbeton aus Quarzmehl, hydraulischem Bindemittel und Wasser.

Aufgabe der Erfindung

[0014] Angesichts einer mangelnden Verwertungsmöglichkeit für Porenbetonbruchgranulat, beispielsweise mit einer Korngröße von < 1 mm bis < 8 mm stellt sich der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, einen Formstein mit hinreichender Festigkeit und hinreichend geringer Wärmeleitfähigkeit bereitzustellen, der zumindest zu einem Teil, vorzugsweise ausschließlich aus hinreichend verfestigtem Porenbetonbruchgranulat besteht, das dann als Baustoff verwendet werden kann.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0015] Die Erfindung löst diese Aufgabe durch Bereitstellen eines zementgebundenen Formsteins nach Anspruch 11 und eines Verfahrens zu dessen Herstellung nach Anspruch 1. Der erfindungsgemäße Formstein weist in eine Zementmatrix eingebundene Partikel aus Porenbeton auf, wobei die Zementmatrix hydraulisch ausgehärteter Zement ist, in den die Partikel aus Porenbeton eingebunden sind.

[0016] Wahlweise kann der erfindungsgemäße zementgebundene Formstein Zuschlagsstoffe enthalten, vorzugsweise Steinkohlenflugasche, oder inerte Zuschlagsstoffe, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe, die Sand, insbesondere Quarzsand, Sand mit einer Korngröße bis zu 4 oder 5 mm und Kies

umfasst. Vorzugsweise besteht der erfindungsgemäße zementgebundene Formstein allein aus Partikeln aus Porenbeton, die in eine hydraulische ausgehärtete Zementmatrix eingebunden sind. Die Partikel aus Porenbeton, die entsprechend der üblichen Herstellungsweise von Porenbeton als Hohlräume begrenzende Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix oder als Partikel aus poröser Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix bezeichnet werden können, stammen vorzugsweise aus Porenbetonbruch oder Porenbetongranulat, beispielsweise aus rezykliertem Porenbeton, aus der Bauschutttaufbereitung oder Porenbetonpartikeln, die beim Bohren oder Fräsen von Porenbeton anfallen.

[0017] Der erfindungsgemäße Formstein zeichnet sich durch eine Druckfestigkeit im Bereich von zumindest 3 N/mm^2 , bevorzugt 5 bis 20 N/mm^2 , vorzugsweise 10 bis 15 N/mm^2 und eine Rohdichte von ca. 1 bis $1,5 \text{ kg/dm}^3$ aus.

[0018] Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Formsteins können durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für diesen erreicht werden, bei dem Porenbetongranulat mit Zement und Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Steinkohlenflugasche und/oder inerten Zuschlagsstoffen und optional unter Zusatz verflüssigender Zusätze vermischt und in eine Form gepresst wird. Erfindungsgemäß wird die Mischung während des Pressens verdichtet, nämlich durch Vibration während des Anliegens des Pressdrucks. Vorzugsweise erfolgt die Vibration eindimensional oder zweidimensional in einer Ebene senkrecht zur Wirkung des Pressdrucks.

[0019] Die Ausgangsmischung aus Porenbetongranulat, Zement, der bevorzugt Portlandzement ist, und wahlweise Zuschlagsstoffen weist einen Gehalt an Wasser auf, der der Saugkapazität bzw. der Kernfeuchte des eingesetzten Porenbetongranulats bis zu dessen Wassersättigung zuzüglich des Volumens Hydratationswasser für den Zement, ggf. zuzüglich des Hydratationswassers für reaktive Zusatzstoffe entspricht. Bei der bevorzugten Ausführungsform weist der Formstein keine inerten Zuschlagsstoffe wie Sand oder Kies auf, sondern besteht nur aus Porenbetongranulat in einer Zementmatrix, sodass die Ausgangsmischung aus Porenbetongranulat, Wasser, Zement besteht, ohne inerte Zuschlagsstoffe wie Sand oder Kies, und einen Wassergehalt aufweist, der sich aus der Saugkapazität des Porenbetongranulats bis zu dessen Wassersättigung und dem Hydratationswasser zuzüglich Verarbeitungswasser für den Zement zusammensetzt. Auf diese Weise wird der erfindungsgemäße zementgebundene Formstein aus einer Mischung hergestellt, die einen Wassergehalt aufweist, der der Mischung eine so genannte Erdfeuchte verleiht, d.h. dass die Mischung rieselfähig ist, jedoch nicht fließfähig ist.

[0020] Bevorzugt ist vorgesehen, Porenbetongranulat im wassergesättigten Zustand einzusetzen, d.h. der Anteil des zugesetzten Wasservolumens der Ausgangsmischung, der der Saugkapazität des Porenbetongranulats entspricht, ist bereits im Porenbetongranulat enthalten. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wassergesättigtes Porenbetongranulat mit Zement und einem Wasservolumen gemischt, das gleich dem Volumen des Hydratationswassers zuzüglich des Verarbeitungswassers des Zements ist. Bei dieser Verfahrensführung ergibt sich eine besonders homogene Verteilung des Porenbetongranulats in der Zementmatrix des Formsteins, eine geringe Anzahl von Fehlstellen und damit eine höhere Festigkeit, als bei einer Verfahrensführung, bei der nicht wassergesättigtes, z.B. trockenes Porenbetongranulat, Wasser und Zement zur Ausgangsmischung vermischt werden.

[0021] Überraschenderweise zeigt die vorliegende Erfindung, dass zementgebundene Formsteine aus Porenbetongranulat hergestellt werden können, bei denen der Gewichtsanteil des Porenbetongranulats den Gewichtsanteil anderer inerter Zuschlagsstoffe, beispielsweise von Sand oder Kies deutlich übersteigt, und das Porenbetongranulat in eine Zementmatrix eingebunden ist, wobei der Formstein eine ausreichende Festigkeit aufweist.

[0022] Diese vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Formsteins werden durch das Verfahren zu seiner Herstellung erreicht, nämlich durch das Pressen einer erdfeuchten Ausgangsmischung bei gleichzeitiger Vibration der Ausgangsmischung bei Anlegen des Pressdrucks. Die Druckfestigkeit und niedrige Wärmeleitfähigkeit des Formsteins sind angesichts der bekanntermaßen geringen Stabilität von Porenbetongranulat bei der Verdichtung, bzw. dessen geringer Druckstabilität bei der mechanischen Durchmischung der Bestandteile für eine homogene Verteilung der Ausgangsmischung überraschend. Denn weder der bei der Herstellung eingesetzte Pressdruck, noch die Durchmischung der Ausgangsmischung verhindern eine hinreichende Druckfestigkeit des Grünlings oder des ausgehärteten Formsteins. Insbesondere die Druckfestigkeit des zementgebundenen Formsteins war angesichts des während der Herstellung des Formlings aus der Ausgangsmischung durch Pressen bei gleichzeitiger Vibration wegen der bekannten geringen Festigkeit bzw. mangelnden Verdichtungsfähigkeit von Porenbetonbruchgranulat überraschend.

[0023] Die Herstellung eines zementgebundenen Formsteins aus einer Mischung, die im wesentlichen aus Zement, Wasser und kompressiblen Porenbetonbruchgranulat besteht, das eine Bruchgrenze von ca. 4 N/mm² hat, durch Pressen mit einem über der Bruchgrenze liegenden Druck, z.B. von 4 bis 25 N/mm², vorzugsweise bei 6 bis 20 N/mm², ist des-

halb überraschend, weil der erhaltene Formstein unmittelbar nach dem Pressvorgang eine ausreichende Grünfestigkeit aufweist und nach Aushärtung eine Festigkeit aufweist, die deutlich über der Festigkeit des eingesetzten Porenbetonbruchgranulats und auch über der Festigkeit des intakten Porenbetons liegt.

[0024] Die erfindungsgemäße Vibration während der Pressung der Ausgangsmasse zum Grünling kann bei niedriger mechanischer Belastung einer Pressanlage durchgeführt werden, da eine Vibration bei Frequenzen von 30 bis 200 Hz, bevorzugt 40 bis 50 Hz während der Pressung ausreicht. Für den Pressdruck sind Werte von 5 bis 20 N/mm² bevorzugt, insbesondere von ca. 6 N/mm², die ähnliche Druckfestigkeiten der ausgehärteten Formsteine ergeben, wie Pressdrucke von 10 N/mm² oder höher.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren weist zudem den Vorteil auf, dass es ohne thermische Behandlung der Grünlinge auskommt, da allein durch die hydraulische Härtung des Zements eine Zementmatrix ausgebildet wird, in die die Partikel aus Porenbeton eingebunden sind, sodass das Verfahren einschließlich der Härtung bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

[0026] Alternativ zur Härtung bei Raum- oder Umgebungstemperatur kann die Härtung der Grünlinge bei bis zu 70 °C für 1 bis 10h unter Umgebungsdruck beschleunigt erfolgen, um die Aushärtung zu beschleunigen.

[0027] Der Zementgehalt der Ausgangsmischung liegt im Bereich von 150 bis 400 kg/m³, vorzugsweise zwischen 200 und 370 kg/m³, besonders bevorzugt zwischen 270 und 370 kg/m³. Das Verhältnis von Wasser zu Zement (W/Z-Wert) kann im Bereich von 0,40 bis 0,50, beispielsweise bei 0,48 sein, um die erfindungsgemäße erdfeuchte Konsistenz der Ausgangsmischung einzustellen.

[0028] Zusätzlich zu Zement können nichthydraulische Bindemittel in der Ausgangsmischung enthalten sein, vorzugsweise zwischen 80 und 350 kg/m³ gebrannter oder gelöschter Kalk.

[0029] Die Härtung der Grünlinge kann bei Umgebungsbedingungen erfolgen, vorzugsweise unter hydrothermalen Bedingungen, z.B. in einer Satteldampf-atmosphäre bei 180 °C bis zu 200 °C für bis zu 12 h.

Genauere Beschreibung der Erfindung

[0030] Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen mit Bezug auf die Figuren genauer beschrieben, in denen

[0031] Fig. 1 die Grünstandfestigkeit erfindungsgemäßer Ausgangsmasse unmittelbar nach der Pressung zeigt,

[0032] Fig. 2 die Druckfestigkeit der Formsteine von Fig. 1 nach einer Aushärtezeit von 28 Tagen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Vibration während des Pressens von 50, 100, 150 bzw. 200 Hz in einer Richtung senkrecht zur Wirkung des Pressdrucks und den Pressdruck (N/mm²) zeigt,

[0033] Fig. 3 einen Vergleich der Grünstandfestigkeit, Frischmörteldichte, Trockenrohddichte nach dem Aushärten über 28 Tage, sowie Druckfestigkeit nach 7 und 28 Tagen mit und ohne Vibration während der Pressung zeigt,

[0034] Fig. 4 den Einfluss eines Fließmittels auf die Dichte des Grünlings, hier als Frischmörtel bezeichnet, in Abhängigkeit von der Vibrationsfrequenz während der Pressung zeigt,

[0035] Fig. 5 die Grünstandfestigkeit der gepressten Ausgangsmassen von Fig. 4 zeigt,

[0036] Fig. 6 die Trockenrohddichten nach 28 Tagen Aushärtung der Formlinge von Fig. 4 zeigt,

[0037] Fig. 7 die Druckfestigkeit der Formlinge von Fig. 4 nach Aushärten über 28 Tage zeigt,

[0038] Fig. 8 einen Vergleich der Grünstandfestigkeit, des Verdichtungsgrades und der Druckfestigkeit der Formlinge nach 7 bzw. 28 Tagen Härtezeit für Ausgangsmischungen zeigt, in denen das Porenbetongranulat trocken oder wassergesättigt (vorge-nässt) eingesetzt wurde, mit unterschiedlichen Zementgehalten,

[0039] Fig. 9 zeigt eine Übersicht über den Einfluss der Anwesenheit eines Fließmittels in der Ausgangsmischung auf die Grünstandfestigkeit, Trockenrohddichte, Verdichtungsmaß, den Verdichtungsgrad, und die Druckfestigkeit der Formlinge nach Aushärtung über 28 Tage für die Herstellung der Ausgangsmischung mit trockenem Porenbetongranulat (PBtr) oder Ansätzen der Ausgangsmischung mit wassergesättigtem Porenbetongranulat (PBvorg) zeigt,

[0040] Fig. 10 eine Übersicht über die Druckfestigkeit erfindungsgemäßer Formsteine in Abhängigkeit vom Zementgehalt der Ausgangsmischung zeigt,

[0041] Fig. 11 eine Übersicht über den Einfluss des Zementgehalts für Zement CEM I 32,5 R und CEM I 42,5 R auf die Grünstandfestigkeit, den Verdichtungsgrad, die trockene Rohddichte und die Druckfestigkeit im Anschluss an eine Aushärtung der gepressten Formlinge über 7 bzw. 28 Tage zeigt,

[0042] Fig. 12 den Einfluss eines Zusatzes von Steinkohlenflugasche auf die Grünstandfestigkeit, die Grünstanddichte, die Trockenrohddichte und die Druckfestigkeit im Anschluss an die Aushärtung über 7 bzw. 28 Tage zeigt,

[0043] Fig. 13 die Druckfestigkeit erfindungsgemäßer Formsteine im Anschluss an die Pressung durch Nachhärtung bei Raumtemperatur zeigt,

[0044] Fig. 14 die Seitenansicht eines erfindungsgemäßen Presssteins zeigt,

[0045] Fig. 15 die im Anschluss an die Prüfung auf Druckfestigkeit aufgetretenen Schäden eines erfindungsgemäßen Formsteins zeigt,

[0046] Fig. 16A die Trockenrohddichte über den Querschnitt von Formlingen aus erfindungsgemäßer Ausgangsmischung entlang der Wirkung des Pressdrucks bei verschiedenen Vibrationsfrequenzen zeigt,

[0047] Fig. 16B die Verteilung der Trockenrohddichte über den Querschnitt eines Formlings aus erfindungsgemäßer Ausgangsmasse entlang der Wirkung des Pressdrucks ohne Fließmittel zeigt und

[0048] Fig. 16C die Verteilung der Trockenrohddichte mit Fließmittel in der Ausgangsmischung zeigt,

[0049] Fig. 17 die Trockenrohddichte über den Querschnitt eines Formlings aus erfindungsgemäßer Ausgangsmasse entlang der Wirkung des Pressdrucks für trocken bzw. wassergesättigtes Porenbetongranulat, aus dem die Ausgangsmischung hergestellt wurde, zeigt,

[0050] Fig. 18 den Einfluss der Erniedrigung des W/Z-Werts auf die Trockenrohddichteverteilung über den Querschnitt eines Formlings entlang der Wirkung des Pressdrucks zeigt und

[0051] Fig. 19 eine mikroskopische Aufnahme des Gefüges eines erfindungsgemäßen Formsteins zeigt.

Beispiel: Herstellung zementgebundener
Formsteine aus Wasser,
Zement und Porenbetongranulat

[0052] Zementgebundene Formsteine wurden aus Porenbetonbruchgranulat hergestellt, das als Körnung 0/2 mm aus Porenbeton 0/8 mm aus Bauschutt abgetrennt wurden. Dieses Porenbetonbruchgranulat enthielt ca. 17 Gew.-% abschlämmbare Bestandteile und hatte eine mittlere Kornrohddichte von 1,24 g/cm³ bei einer Kernfeuchte von ca. 40 Gew.-%. Als Zement wurde Portlandzement CEM I 32,5 R, erhältlich von der Fa. Teutonia, zu 370 kg/m³ Ausgangsmischung eingesetzt. Das Volumen Anmach-

wasser wurde als Summe des Wasservolumens, das zur Sättigung der Saugkapazität des Porenbetongranulats, d.h. zum Erreichen von dessen Kernfeuchte, und dem für die Hydratation des Zements erforderlichen Wasservolumen bestimmt. Das W/Z-Verhältnis wurde auf Werte zwischen 0,42 und 0,50 eingestellt, sofern nicht für einzelne Untersuchungen anders angegeben.

[0053] Inerte Zuschlagsstoffe, beispielsweise Sand oder Kies wurden zu Ausgangsmischungen in Anteilen zu 10 bis 50 Gew.-% eingesetzt, ohne die Festigkeitswerte wesentlich zu verschlechtern.

[0054] Die Ausgangsmischung, die auch als Frischmörtel bezeichnet werden kann, wies die gewünschte erdfeuchte Konsistenz auf, die den Frischmörtel rieselfähig bleiben ließ und kein Fließen erlaubte. Die Konsistenz der Ausgangsmischung blieb über zumindest eine Stunde nach dem Zusatz von Zement und Anmischen im Wesentlichen unverändert. Bereits bei der Herstellung der Ausgangsmischung zeigte sich, dass wassergesättigtes Porenbetongranulat zu einer deutlich steiferen Konsistenz der Ausgangsmischung führte, als trocken eingesetztes Porenbetongranulat, obwohl rechnerisch die Mischung insgesamt denselben Wassergehalt aufwies, nämlich das zur Wassersättigung des Porenbetongranulats erforderliche Wasservolumen zuzüglich des für die Hydratation des Zements erforderlichen Wasservolumens.

[0055] Die Ausgangsmischung wurde ca. 60 Minuten nach dem Anmischen mit einem Pressdruck von 15 N/mm² gepresst. Bei der Messung prismatischer Probenkörper (PK) mit den Abmessungen 40 mm × 40 mm × 160 mm wurden die Biegezugfestigkeit zu 3,0 bis 3,8 N/mm² bestimmt, die Druckfestigkeit zu 14 bis 19 N/mm² und trockene Rohdichten von 1,32 bis 1,36 g/cm³.

[0056] Bei Herstellung der Ausgangsmischung mit wassergesättigtem Porenbetonbruchgranulat wurden in der Regel höhere Festigkeiten der Formsteine erreicht. Es wird derzeit angenommen, dass die Verwendung vorgehärteten bzw. wassergesättigten Porenbetongranulats zur Herstellung der Ausgangsmischung dazu führt, dass das W/Z-Verhältnis niedriger ist, da der Wasseranteil, der auf die Sättigung der Saugkapazität des Porenbetongranulats entfällt, bereits von diesem aufgesaugt wurde, bevor der Zement zugemischt wird. Daher bildet sich der Zementleim bei einem W/Z-Verhältnis, das der optimalen Zielgröße nahekommt, nämlich bei einem verfügbaren Wassergehalt, das dem Wasservolumen entspricht, das zur Hydratation des Zements erforderlich ist. Die für Formsteine, die mit vorgehärtetem Porenbetonbruchgranulat hergestellt wurden, gemessenen höheren Biegezug- und Druckfestigkeiten gehen mit höheren Werten für die Trockenrohden gegenüber Formsteinen einher, die aus Ausgangsmischun-

gen hergestellt wurden, bei denen trockenes Porenbetonbruchgranulat, bzw. solches mit einem Wassergehalt unterhalb der Kernfeuchte verwendet wurde.

[0057] Zur Formung von Formsteinen wurde eine Pressform mit einem lichten inneren Volumen von 10 cm × 10 cm × 10 cm mit einem einseitig wirkenden Druckstempel eingesetzt, wobei die Form senkrecht zur Wirkung des Druckstempels vibrieren gelassen werden konnte.

[0058] Die Ausgangsmischung für die nachfolgenden Versuche wurde aus 370 kg/m³ Portlandzement CEM I 32,5 R, trockenem Porenbetonbruchgranulat 0/2 mm bei einem W/Z-Verhältnis von 0,48 hergestellt. Die Grünstandfestigkeit wurde unmittelbar nach dem Verdichten unter einem Pressdruck, der in **Fig. 1** und **Fig. 2** angegeben ist, unter Vibrationen bei 50, 100, 150 und 200 Hz gemessen. Die Druckfestigkeit von Formsteinen wurde nach 7 bzw. 28 Tagen Aushärtung bei 20 °C und 98% relativer Feuchtigkeit ermittelt.

[0059] **Fig. 1** zeigt, dass die Grünstandfestigkeit mit höherer Frequenz der Vibration und höherem Pressdruck steigt. Eine maximale Grünstandfestigkeit wurde hierbei bei Pressdrücken von ca. 6 N/mm² erreicht.

[0060] **Fig. 2** zeigt, dass im Wesentlichen unabhängig von der während des Pressens einwirkenden Vibrationsfrequenz bei einem Pressdruck von 6 N/mm² bis ca. 8 N/mm² nach einer Aushärtung über 28 Tage nahezu dieselbe Druckfestigkeit von ca. 10 N/mm² erreicht wird.

[0061] Aus den in **Fig. 3** gezeigten Ergebnissen wurde abgeleitet, dass aus der Ausgangsmischung mit einem Pressdruck von 6 N/mm² bei einer Vibration bei 200 Hz eine hinreichend hohe Grünstandfestigkeit und Druckfestigkeit des ausgehärteten Formsteins erzeugt wird.

[0062] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung liegt darin, der Ausgangsmischung einen verflüssigenden Zusatz, beispielsweise einen herkömmlichen Betonverflüssiger oder ein Fließmittel zuzusetzen, beispielsweise ein Detergenz, z.B. Melaminharzsulfonat. Die Ergebnisse zeigten, dass durch Zusatz von Fließmittel eine bessere Verarbeitbarkeit der Ausgangsmischung im wesentlichen dieselbe Druckfestigkeit nach Aushärtung des Grünlings über 28 Tage erreicht wurden.

[0063] Im Einzelnen zeigt **Fig. 4**, dass die Frischmörteldichte durch Zusatz des Fließmittels (FM) bei den verwendeten Vibrationsfrequenzen höher lag. **Fig. 5** zeigt, dass der Zusatz des Fließmittels die Grünstandfestigkeit insbesondere bei niedrigeren Vibrationsfrequenzen während der Pressung erniedrigt; **Fig. 6** zeigt, dass die Trockenrohden abhängig von

der Vibrationsfrequenz während der Pressung durch den Zusatz von Fließmittel erniedrigt wird, wobei diese Erniedrigung bei 200 Hz Vibration geringer ausfällt. **Fig. 7** zeigt, dass die Druckfestigkeit des Formsteins nach Aushärtung des Grünlings über 28 Tage bei Vibrationsfrequenzen während der Pressung von 50 Hz und 200 Hz kaum beeinträchtigt werden, während nach Pressung bei Vibrationen von 100 und 150 Hz höhere Druckfestigkeiten für Ausgangsmischungen erzielt werden, denen Fließmittel zugesetzt war.

[0064] Es ist bevorzugt, dass das in der Ausgangsmischung eingesetzte Porenbetonbruchgranulat wassergesättigt ist. Dies kann durch Mischung des Porenbetonbruchgranulats mit einem Wasservolumen für 5 bis 15 min erreicht werden, das zum Erreichen der Wassersättigung erforderlich ist und erst anschließendes Zumischen des Zements und des Anmachwassers mit einem Volumen, das dem erforderlichen Hydratationswasser des Zements entspricht.

[0065] In einem herkömmlichen Mörtelrührer lassen sich die Bestandteile der Mischung homogen vermischen und die Mischung kann innerhalb eines Zeitraumes von mindestens bis 1 h zum Grünling gepresst werden. Für das Pressen unter Vibration können herkömmliche Rüttelpressen verwendet werden, wie sie z.B. bei der Betonsteinherstellung eingesetzt werden.

[0066] In **Fig. 8** ist eine Übersicht über die Grünstandfestigkeit und den Verdichtungsgrad sowie die Druckfestigkeit der Formsteine nach Härtung über 7 bzw. 28 Tage gezeigt, wobei trockene oder wassergesättigte Porenbetongranulate (PB) eingesetzt wurden, und unterschiedliche Zementgehalte der Ausgangsmischung. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei geringerem Zementgehalt der Ausgangsmischung vorgehärtete Porenbetonbruchgranulate zu einer Verringerung der Grünstandfestigkeit und bei niedrigem Zementgehalt der Ausgangsmischung etwas erniedrigter Druckfestigkeit nach der Aushärtung führen. Bei höherem Zementgehalt reduziert sich zwar die Grünstandfestigkeit, die Druckfestigkeiten nach Aushärtung waren im wesentlichen unverändert oder werden leicht erhöht. Auch der Verdichtungsgrad steigt mit höherem Zementgehalt bei Ausgangsmischungen, in denen wassergesättigtes Porenbetonbruchgranulat eingesetzt wurde.

[0067] **Fig. 9** zeigt den Einfluss des Fließmittels bei einem Zementgehalt der Ausgangsmischung von 370 kg/m³, einer Pressung bei 4 N/mm² und einer Vibration von 200 Hz. Der Zusatz von Fließmittel führt zu einer Erhöhung der Verdichtung, aber auch zu einer Verringerung der Grünstandfestigkeit und der Druckfestigkeit nach 28 Tagen Aushärtung. Bei Zusatz eines Fließmittels zur Ausgangsmischung mit Verwendung wassergesättigten Porenbetonbruchgranulats in der Ausgangsmischung steigt

der rechnerische Verdichtungsgrad auf 100% und die Druckfestigkeit nach 28 Tagen Aushärtung erreicht mit > 13 N/mm² ein Maximum.

[0068] Die Reduzierung des zugesetzten Volumens von Anmachwasser um 10 Gew.-% führt zu einer Erhöhung der Grünstandfestigkeit, jedoch zu einem Verdichtungsgrad von nur 98%, während die Druckfestigkeit auf 8 bis 9 N/mm² absinkt, wie dies auch ohne Zusatz von Fließmittel und/oder mit nicht wassergesättigtem Porenbetongranulat in der Ausgangsmischung erreicht wurde.

[0069] Insgesamt ist es daher insbesondere in der beispielhaften Ausgangsmischung bevorzugt, die Ausgangsmischung aus wassergesättigtem Porenbetonbruchgranulat mit einem Zusatz von Fließmittel herzustellen, ohne das Volumen des Anmachwassers zu reduzieren.

[0070] **Fig. 10** zeigt, dass bei Zementgehalten von 270 bis 370 kg/m³ Ausgangsmischung ausreichende Druckfestigkeiten der ausgehärteten Formsteine erreicht wurden.

[0071] Ein Vergleich der Werte verschiedener Ausgangsmischungen mit Portlandzement CEM I 32,5 R gegenüber solchen mit CEM I 42,5 R ist in **Fig. 11** gezeigt, wobei Zementgehalte in der Ausgangsmischung von 270 oder 300 kg/m³ eingesetzt wurden. Die Messergebnisse zeigen, dass die Druckfestigkeit mit höherem Zementgehalt steigt, unabhängig von der Qualität des Zements und unabhängig vom Wassergehalt der verwendeten Porenbetonbruchgranulate. Mit steigendem Zementgehalt erhöht sich auch der Verdichtungsgrad der Presslinge, wobei mit Ausnahme der Ausgangsmischungen mit CEM I 42,5 R mit höherem Zementgehalt auch die Grünstandfestigkeit steigt. Weiterhin zeigt sich hier, dass bei den eingesetzten Zementen die nach 28 Tagen Härtung erreichte Druckfestigkeit einen ähnlichen Wert erreicht. Daher können erfindungsgemäße Formsteine auch mit Portlandzement mit der Qualität CEM I 32,5 R hergestellt werden, ohne die Endfestigkeit der Formsteine zu beeinträchtigen.

[0072] Der Zusatz von Steinkohlenflugasche (SFA), einem künstlichen Puzzolan, zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Zementmenge in der Ausgangsmischung führte nicht zu einer Konsistenzänderung, jedoch zu einer Erhöhung der Grünstandfestigkeit der Presslinge. Die in **Fig. 12** aufgeführten Messwerte zeigen jedoch, dass Verdichtungsgrad und Druckfestigkeit der Formsteine nach 7 und 28 Tagen Aushärtung vom Gehalt an Steinkohlenflugasche nicht erhöht wurden.

[0073] Bei einer Ausgangsmischung mit 350 kg/m³ Zement, Verwendung von wassergesättigtem Porenbetonbruchgranulat und Fließmittel wie voranstehend beschrieben, Pressung der Ausgangsmischung bei

6 N/mm² bei einer Vibration von 200 Hz konnte jedoch eine Zunahme der Härte über 90 Tage Aushärtung festgestellt werden. Im Verhältnis zur Druckfestigkeit nach 28 Tagen erhöhte sich die Druckfestigkeit auf ca. 12,2 N/mm², was gegenüber der Härte nach 28 Tagen eine Erhöhung um 23% darstellt, die im Wesentlichen auf den Gehalt an Steinkohlenflugasche zurückzuführen ist. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, in Verbindung mit vorgehästem Porenbetonbruchgranulaten und Fließmittel in der Ausgangsmischung auch 5 bis 20 Gew.-% Steinkohlenflugasche zuzusetzen.

[0074] Fig. 14 zeigt die Seitenansicht eines Presslings, bei dem der Pressstempel im Bild von oben wirkte. Die Seitenansicht zeigt einen Dichtegradienten entlang der Pressrichtung.

[0075] Fig. 15 zeigt einen Formstein nach Durchführung einer Druckfestigkeitsprobe, bei der die Belastung im Bild vertikal verlief. Der Verlauf der Bruchzone im Formstein zeigt, dass die höher verdichteten, in Bezug auf den Pressdruck oben liegenden Schichten eine geringere Rissbildung aufweisen, während im unteren, geringer verdichteten Bereich eine deutliche Rissbildung auftritt.

[0076] Die Untersuchung der Trockenrohddichte von Presslingen wurde über deren Querschnitt in Scheiben (S 1 aufsteigend bis S 7 von unten nach oben) untersucht, wobei der Pressstempel von oben wirkte. Überraschenderweise zeigte sich, dass Proben mit ausgeprägtem Dichtegradienten eher eine höhere Druckfestigkeit aufweisen.

[0077] Proben ohne Fließmittel weisen steilere Dichtegradienten auf, wobei die Dichte mit Vibrationen von 50 Hz über 100 Hz bis 150 Hz ansteigt; bei 200 Hz Vibration zeigen die untersten Schichten die geringsten und die oberen Schichten die höchsten Dichten, wenn kein Fließmittel zugesetzt war (Fig. 16A). Eine gleichmäßige Dichteverteilung wurde für Vibrationen von 50 Hz bei der Pressung gefunden, während höhere Vibrationsfrequenzen stärkere Dichtegradienten bewirken. Weiterhin sinkt mit steigender Frequenz die Trockenrohddichte (TRD).

[0078] Der Einfluß des Zusatzes von Fließmittel zur Ausgangsmischung auf die Trockenrohddichte ist in Fig. 16B und Fig. 16C dargestellt und zeigt, dass der Dichtegradient ohne Fließmittel steiler ist, wobei die Dichte bei Vibration von 50 bis 150 Hz insgesamt höher liegt. Der Zusatz von Fließmittel führt zu einem geringeren Dichtegradienten, wobei bereits eine Vibration von 50 Hz ausreicht, eine homogene Verteilung herzustellen, während höhere Frequenzen zunehmende Dichtegradienten erzeugen und die Trockenrohddichte verringern.

[0079] In Fig. 17 ist die Dichteverteilung für Prüfkörper gezeigt, die aus Ausgangsmischungen mit vorgehästem bzw. trockenem Porenbetonbruchgranulat hergestellt sind. Hier zeigt sich, dass als Folge der Wassersättigung des Porenbetonbruchgranulats vor Zusatz des Zements zur Ausgangsmischung eine steifere Konsistenz erreicht wird, als bei nominell gleicher Zusammensetzung, bei der das Wasservolumen zur Sättigung des trocken eingesetzten Porenbetonbruchgranulats mit dem Zement zugegeben wird.

[0080] Die Trockenrohddichte über die Höhe der Prüfkörper zeigen höhere Dichten für Proben, die aus wassergesättigtem Porenbetonbruchgranulat in der Ausgangsmischung hergestellt wurden, als solche aus mit trockenem Porenbetonbruchgranulat angesetzten Ausgangsmischungen.

[0081] Fig. 18 zeigt, dass in der Ausgangsmischung der Verdichtungsgrad insgesamt geringer war, obwohl das Verdichtungsmaß im Wesentlichen unverändert blieb, sowie zu geringeren Druckfestigkeitswerten nach Aushärtung über 7 oder 28 d Lagerung führte. Die Grünstandfestigkeit stieg bei Reduktion des Anmachwassergehalts. Die Trockenrohddichte ist bei verringertem Anmachwassergehalt höher. Überraschenderweise ist auch bei Reduktion der Menge an Anmachwasser in der Ausgangsmischung nicht der übliche Zusammenhang zwischen Dichte und Festigkeit zu beobachten, vielmehr wird bei dem erfindungsgemäßen Formstein trotz höherer Trockenrohddichte eine geringere Druckfestigkeit festgestellt.

[0082] Das Gefüge des erfindungsgemäßen Formsteins im Kern- und Randbereich zeigt in der mikroskopischen Analyse von Fig. 19 aneinander angrenzende Partikel der Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix, die aus Porenbetonbruchgranulat stammt, die von der zwischen diesen angeordneten Zementmatrix verbunden sind, wobei die Partikel der Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix von der sie umgebenden Zementmatrix unterscheidbar sind. Auf Grund des Herstellungsverfahrens werden die in die Zementmatrix eingebundenen unterscheidbaren Partikel als die Partikel aus poröser Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix des Porenbetonbruchgranulats aus der eingesetzten Ausgangsmischung identifiziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines zementgebundenen Formsteins mit einer Druckfestigkeit von 3 bis 20 N/mm² und einer Rohddichte von 1 bis 1,5 kg/dm³ mit den Schritten des Herstellens einer Mischung mit einem effektiven Wasser-Zement-Verhältnis von 0,35 bis 0,60, die aus Partikeln, die aus vorgehästem Porenbetonbruchgranulat mit einer Korngröße von bis zu 10 mm bestehen,

150 bis 400 kg/m³ hydraulisch aushärtendem Zement,
 bis zu 20 Gew.-% Steinkohleflugasche,
 max. 50 Gew.-% inerten Zuschlagstoffen, ausgewählt aus Sand, Quarzsand und Kies, und einem Volumen Wasser besteht,
 Pressen der Mischung bei einem Druck von 3 bis 25 N/mm² in eine Form, wobei die Mischung beim Pressen einer Vibration von 30 bis 200 Hz ausgesetzt wird, und Aushärtenlassen der gepressten Mischung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung aus Partikeln, die aus Porenbetonbruchgranulat mit einer Korngröße von bis zu 10 mm bestehen,
 150 bis 400 kg/m³ hydraulisch aushärtendem Zement,
 bis zu 20 Gew.-% Steinkohleflugasche
 und einem Volumen Wasser, das zur Sättigung der Saugkapazität der Partikel aus poröser Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix und zur Hydratation des Zements ausreicht, besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung aus Porenbetonbruchgranulat, Wasser und Zement besteht.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Volumen Wasser zur Sättigung der Saugkapazität der Partikel aus poröser Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix und zur Hydratation des Zements ausreicht.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel, die aus Porenbetonbruchgranulat bestehen, vor Herstellen der Mischung mit Wasser gesättigt sind.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich zum Zement ein nichthydraulisches Bindemittel eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nichthydraulische Bindemittel Kalk ist.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung ein Detergenz als Verflüssigungsmittel aufweist.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aushärtenlassen für 1 bis 12 h in einer Satttdampfatmosfera bei 180 °C bis zu 200 °C erfolgt.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aus-

härtenlassen für bis zu 10 h unter atmosphärischen Bedingungen bei bis zu 70 °C erfolgt.

11. Formstein mit einer Druckfestigkeit von 3 bis 20 N/mm² und einer Rohdichte von 1 bis 1,5 kg/dm³, erhältlich durch ein Verfahren mit den Schritten des Herstellens einer Mischung, die aus Partikeln, die aus vorgehärtetem Porenbetonbruchgranulat mit einer Korngröße von bis zu 10 mm bestehen,
 150 bis 400 kg/m³ hydraulisch aushärtendem Zement,
 bis zu 20 Gew.-% Steinkohleflugasche,
 max. 50 Gew.-% inerten Zuschlagstoffen, ausgewählt aus Sand, Quarzsand und Kies, und einem Volumen Wasser besteht, des Pressens der Mischung in eine Form und des Aushärtenlassens, wobei das Pressen bei einem Druck von 3 bis 25 N/mm² erfolgte und die Mischung beim Pressen einer Vibration von 30 bis 200 Hz ausgesetzt wurde.

12. Formstein nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine Grünstandfestigkeit von mindestens 0,2 N/mm² und eine Bruchgrenze von mindestens 5 N/mm² nach 28 Tagen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen.

13. Verwendung von Porenbetonbruchgranulat als poröse Partikel aus Calcium-Silikat-Hydrat-Matrix zur Herstellung von Formsteinen in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

Es folgen 11 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

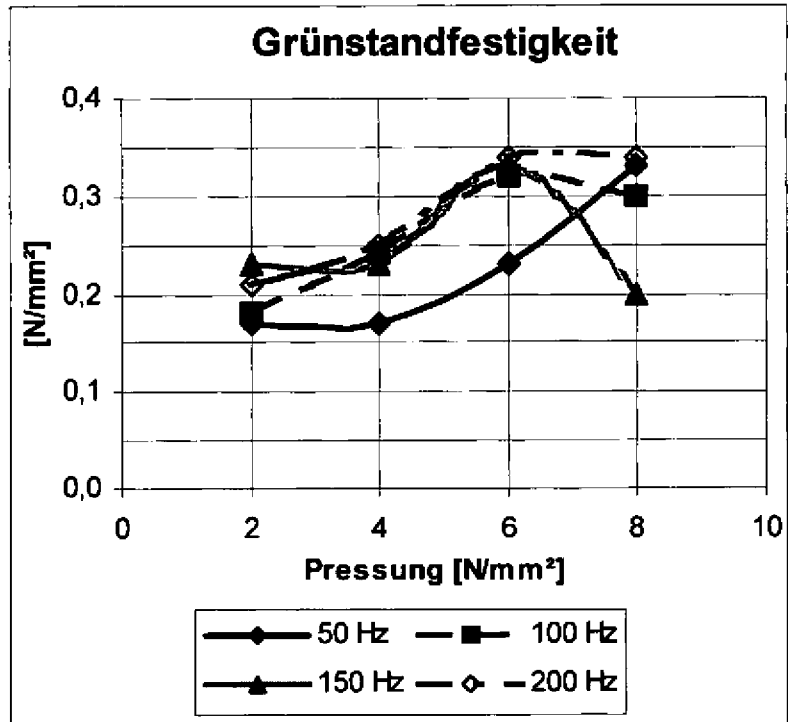


Fig. 2

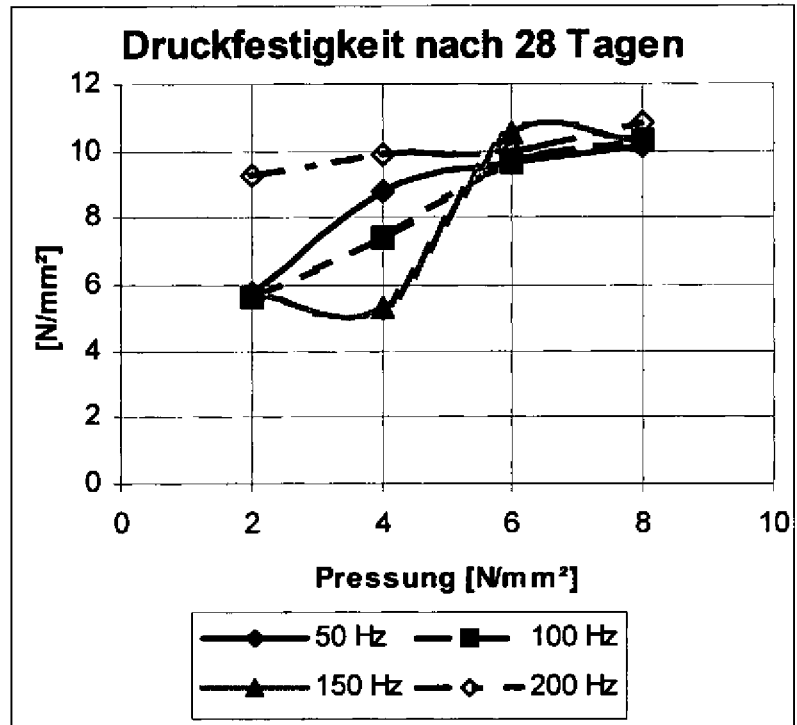


Fig. 3

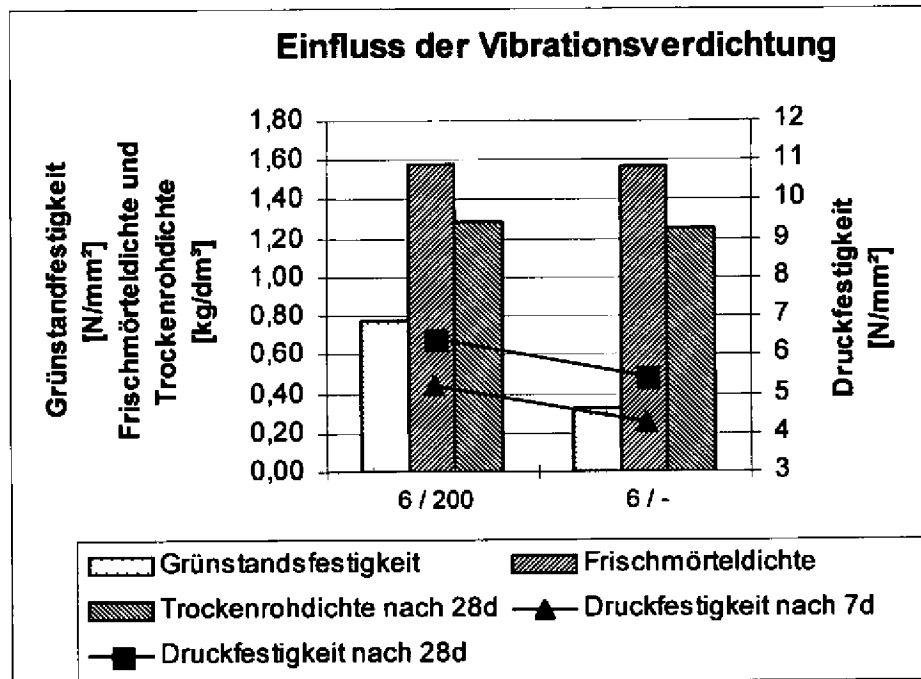


Fig. 4

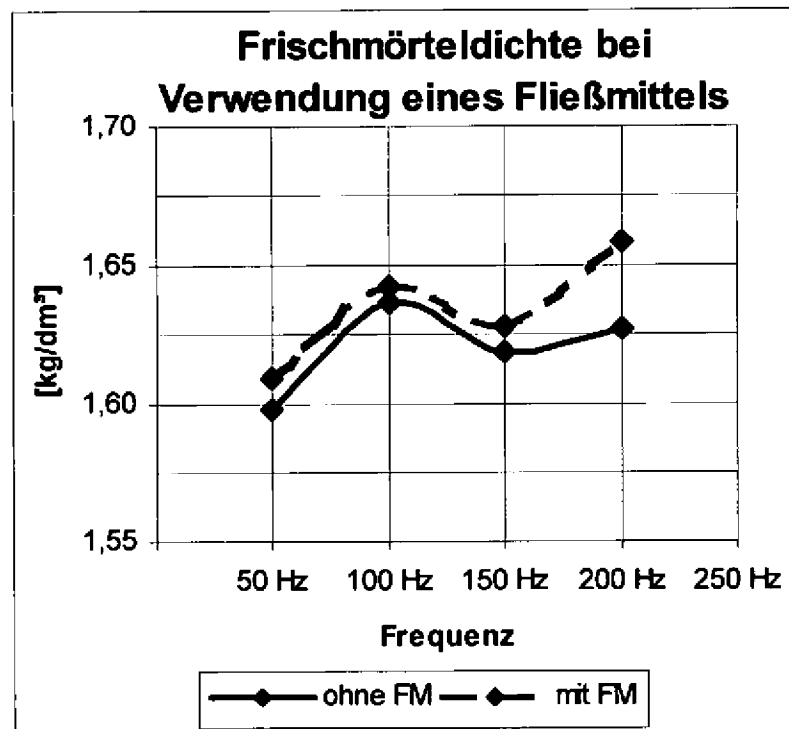


Fig. 5

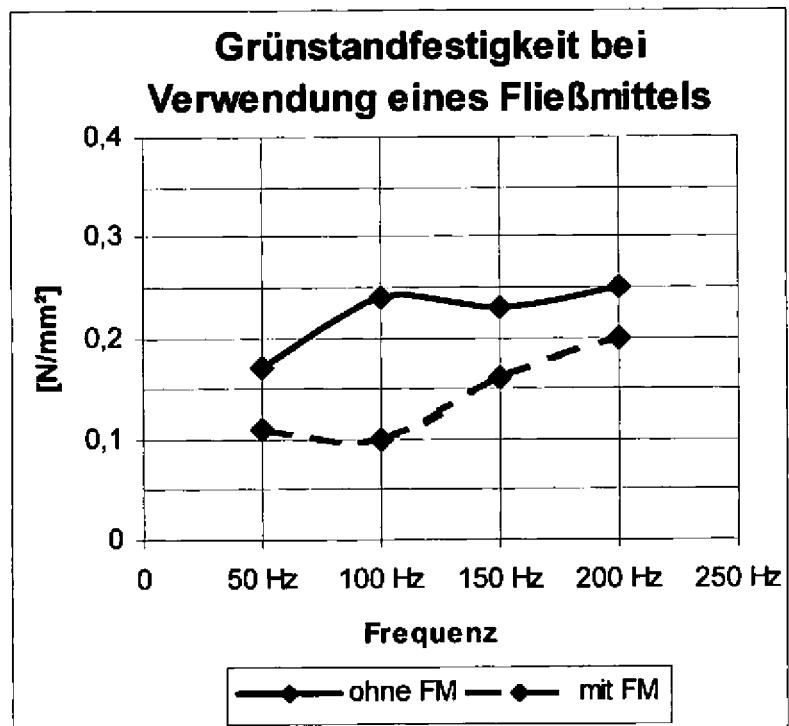


Fig. 6

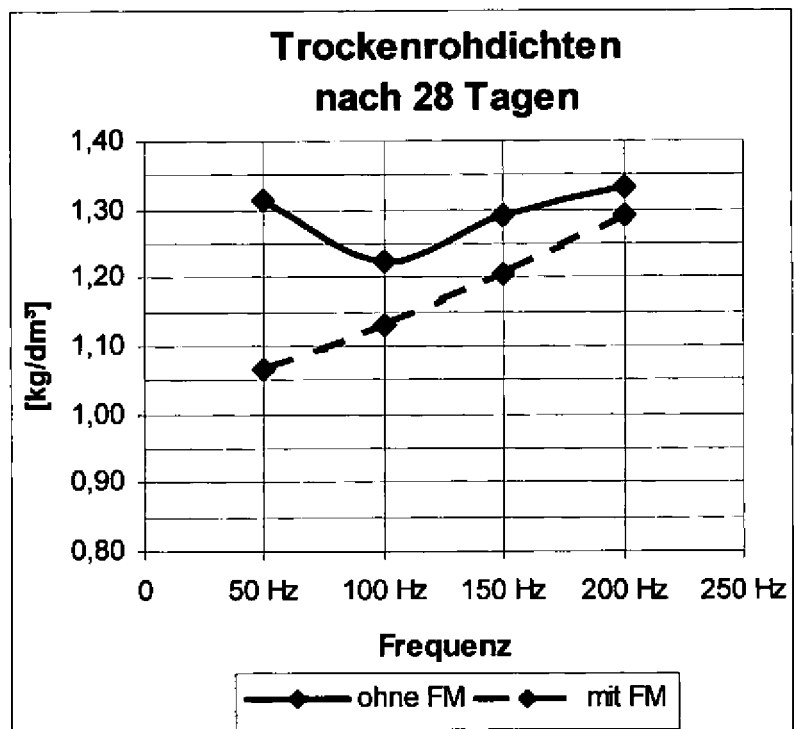


Fig. 7

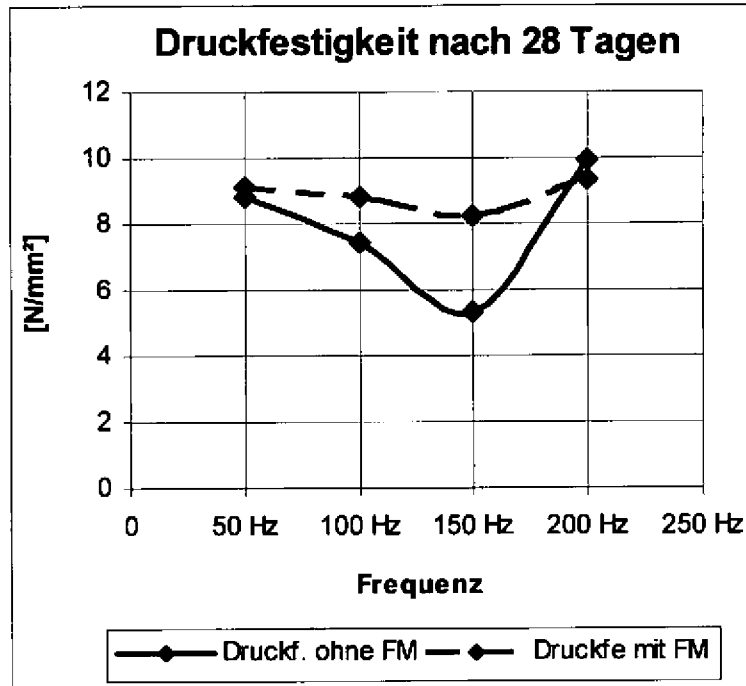


Fig. 8

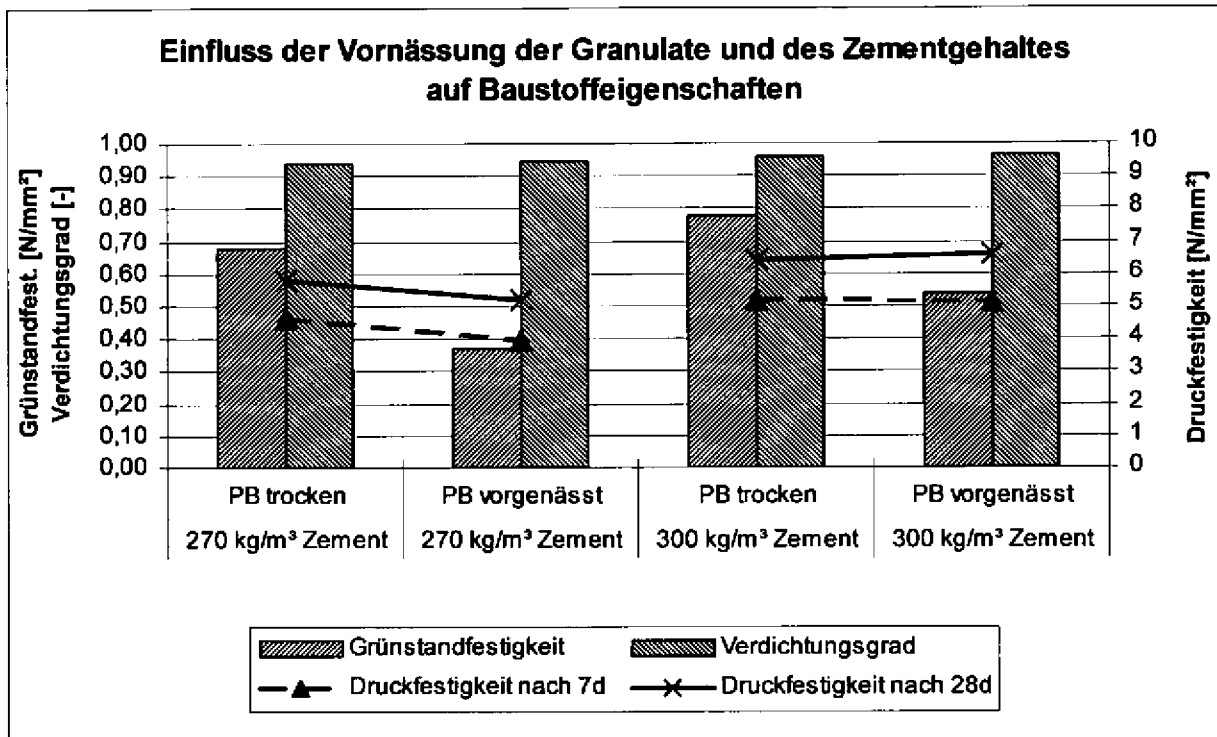


Fig. 9

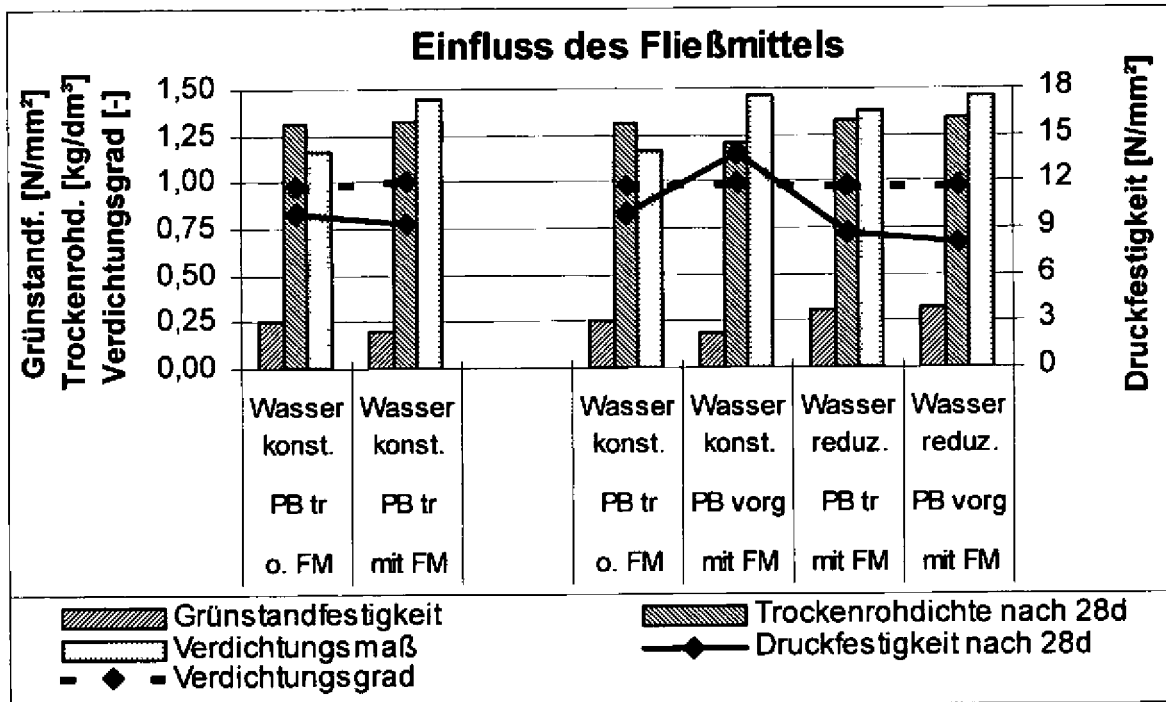


Fig. 10

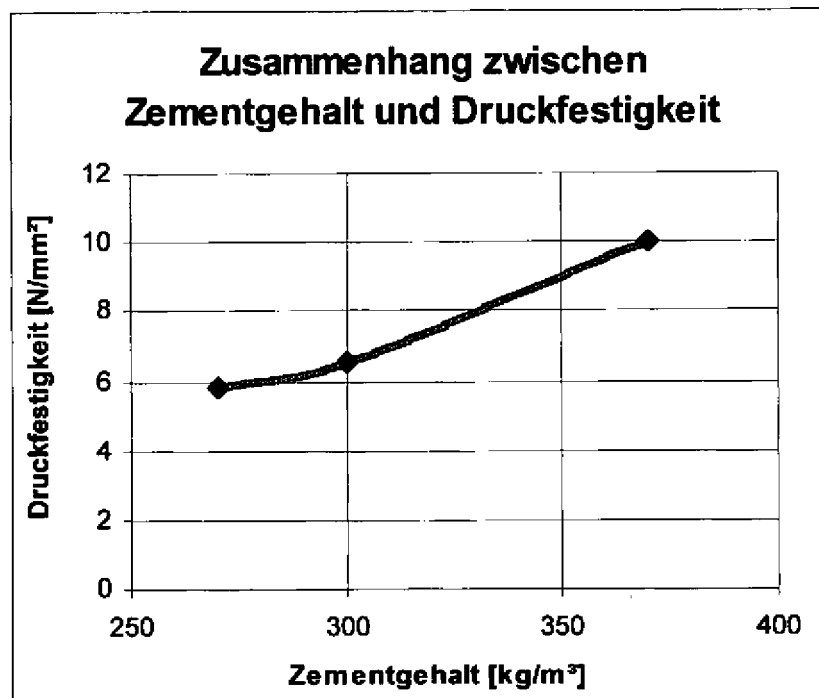


Fig. 11

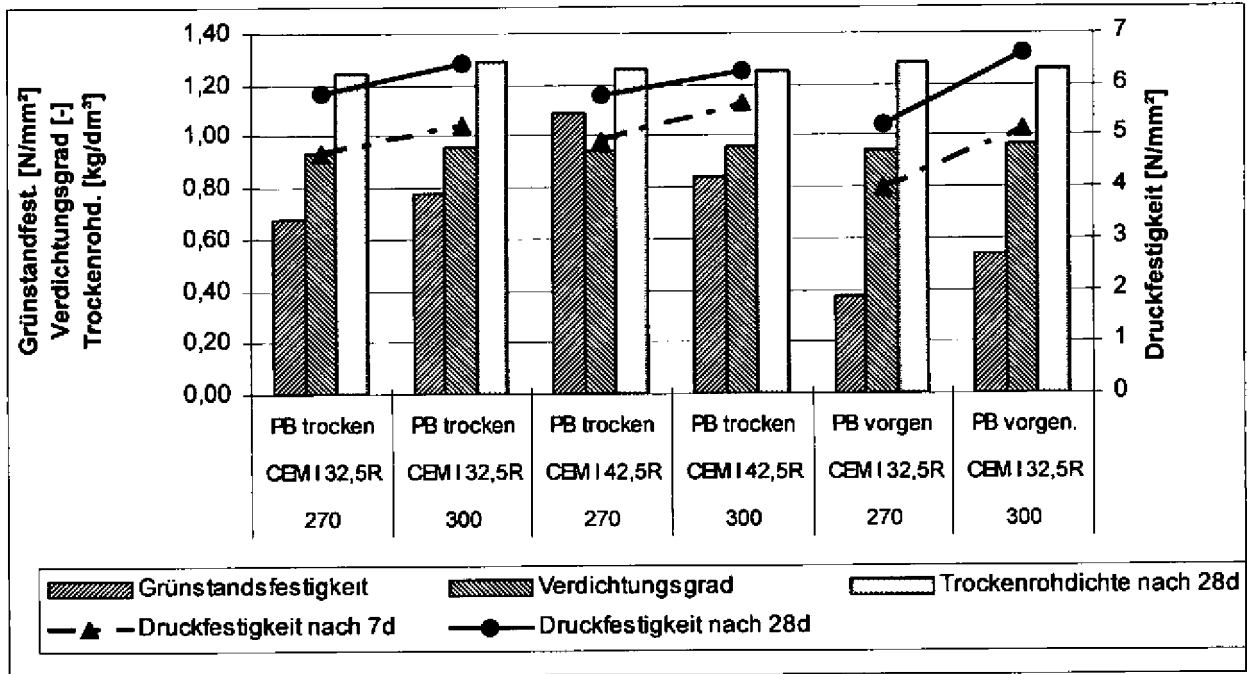


Fig. 12

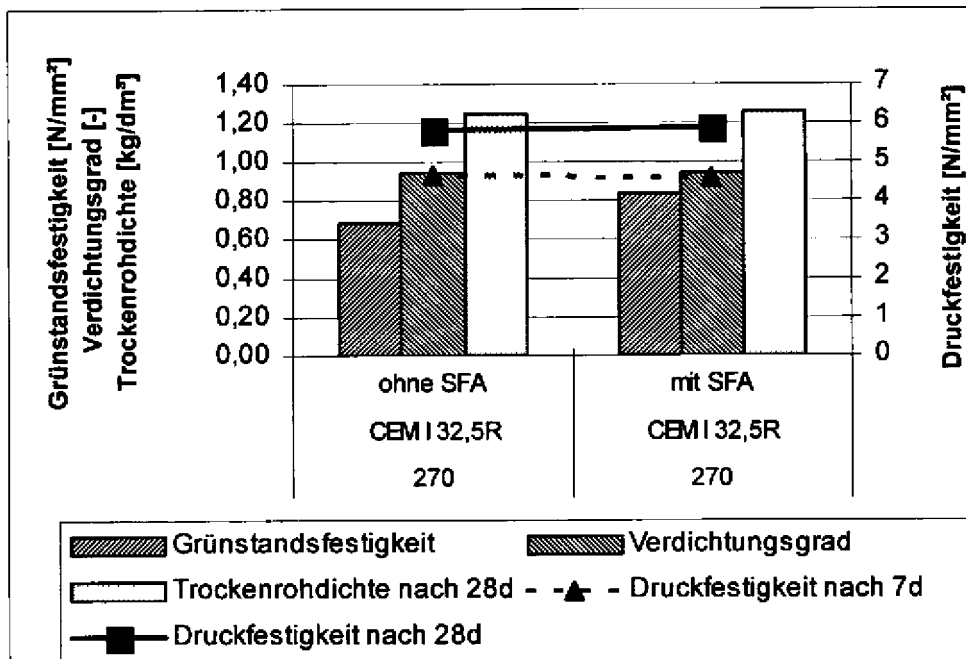


Fig. 13

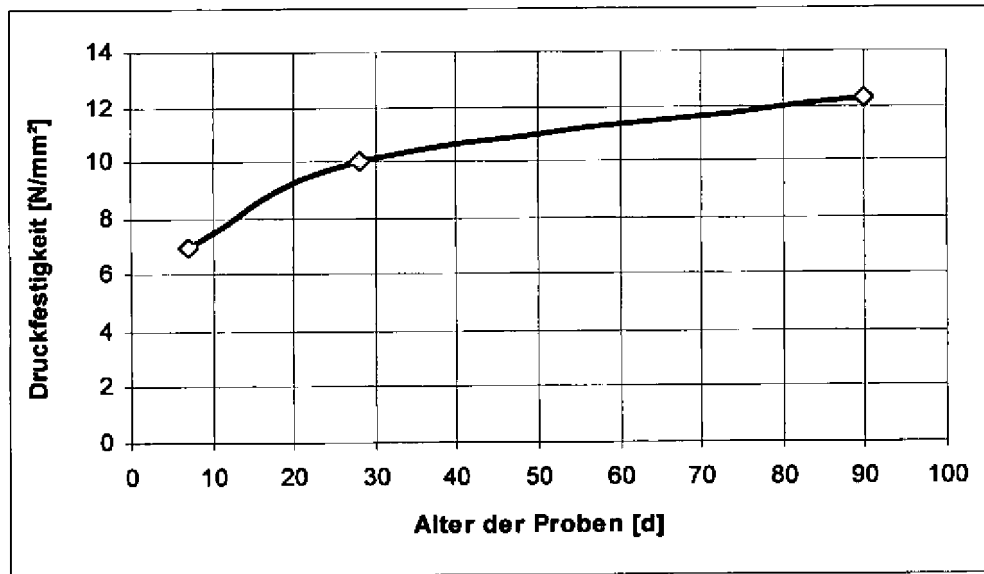


Fig. 14

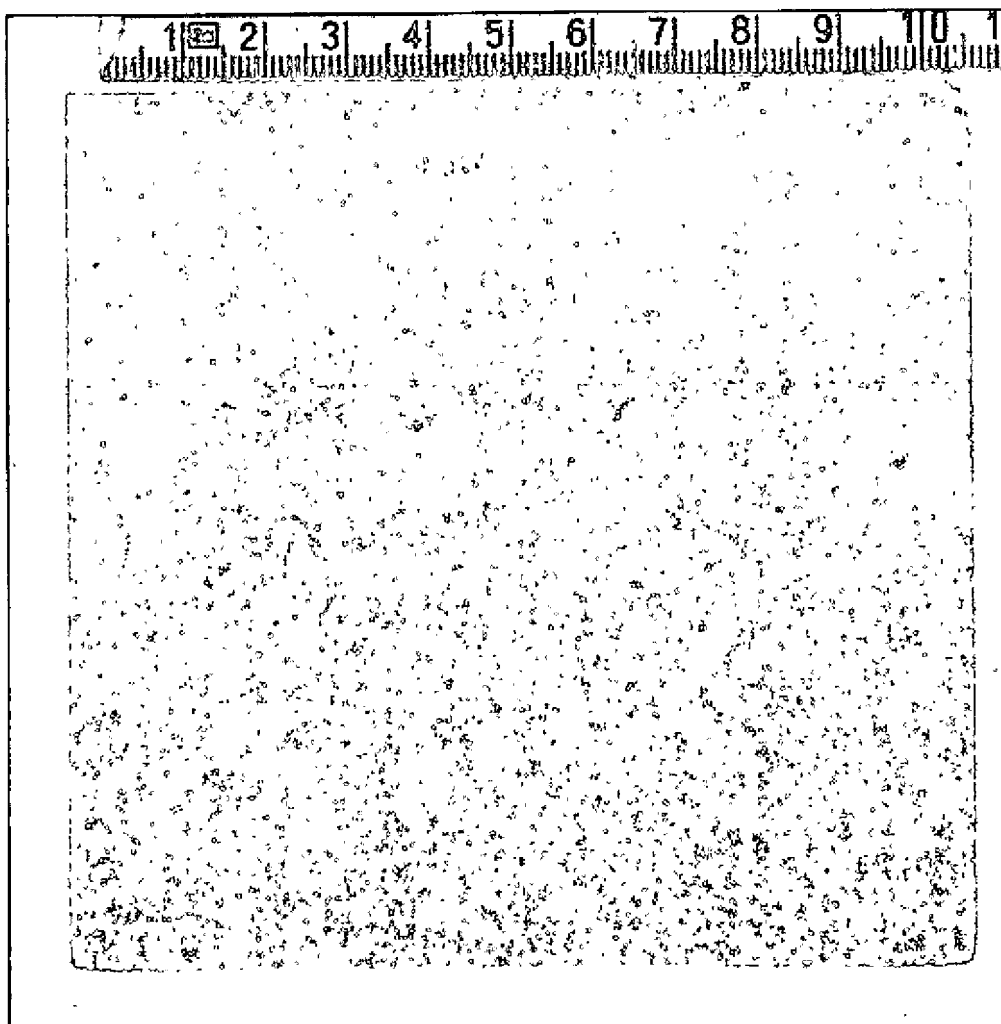


Fig. 15

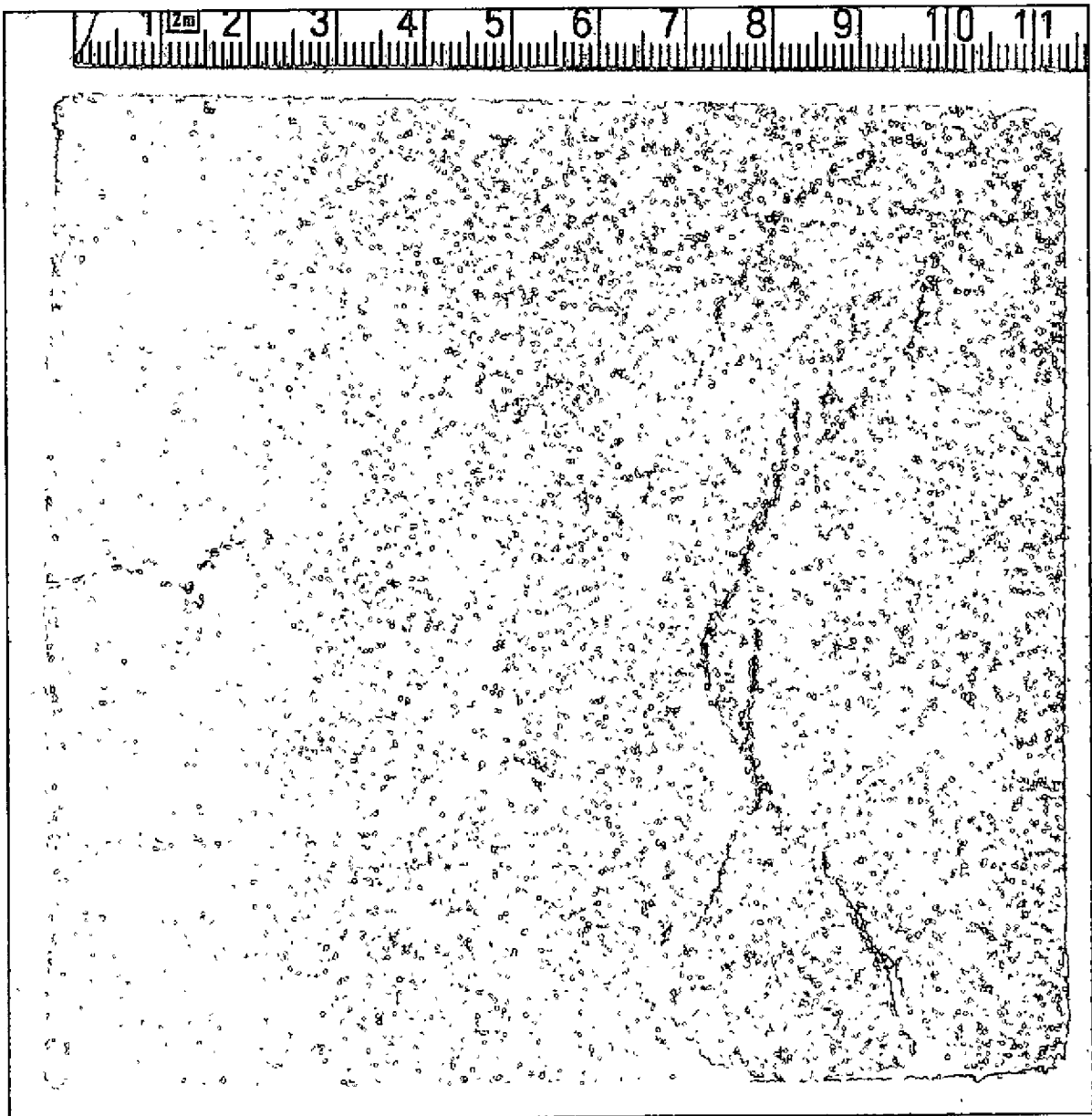


Fig. 16A

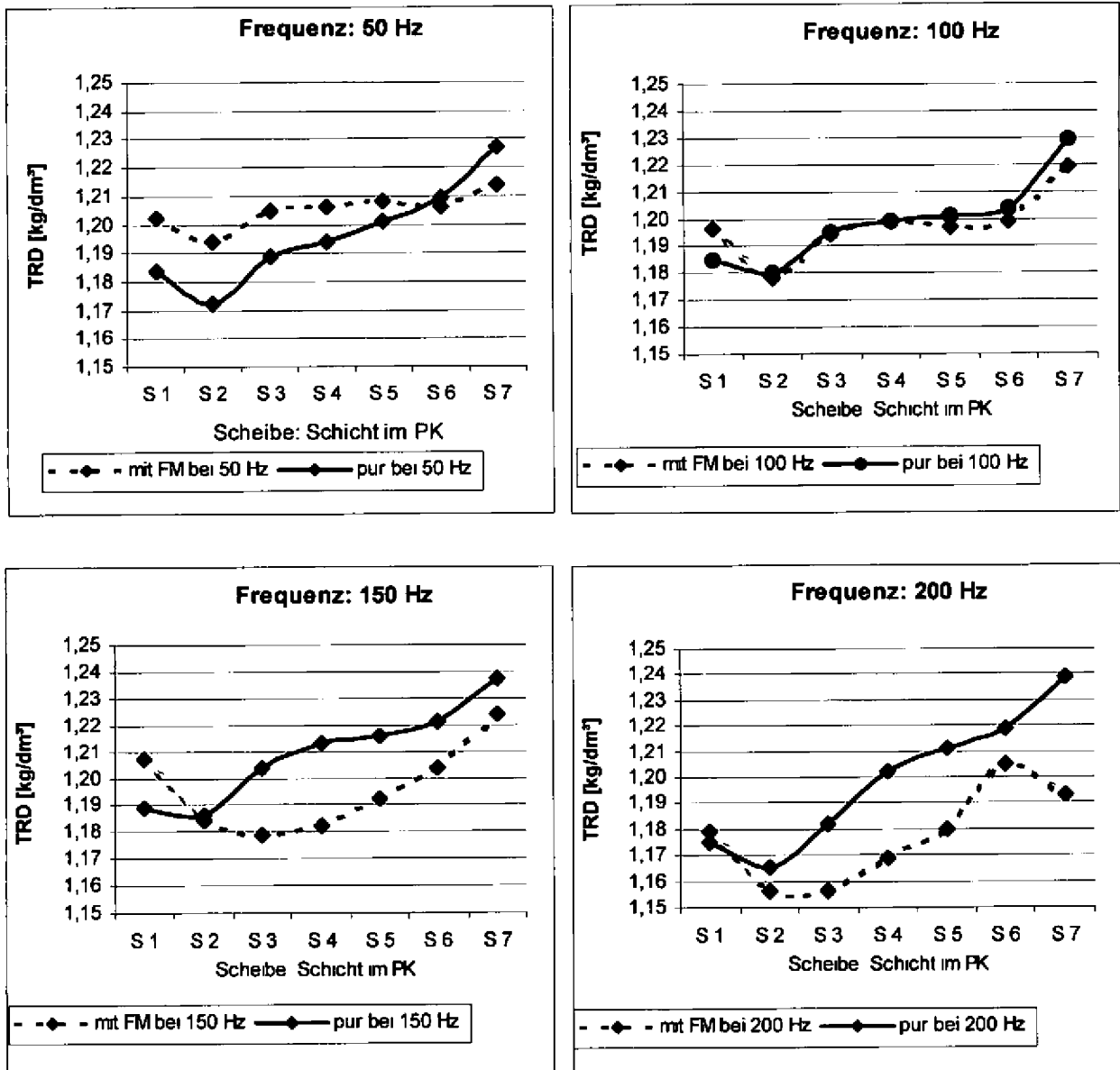


Fig. 16B

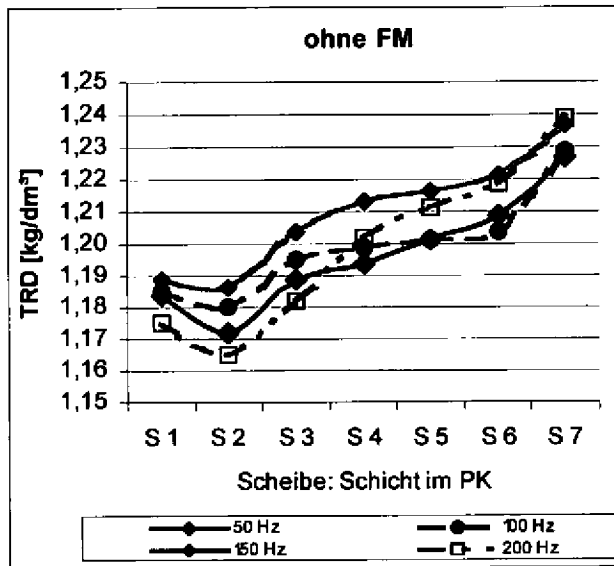


Fig. 16 C

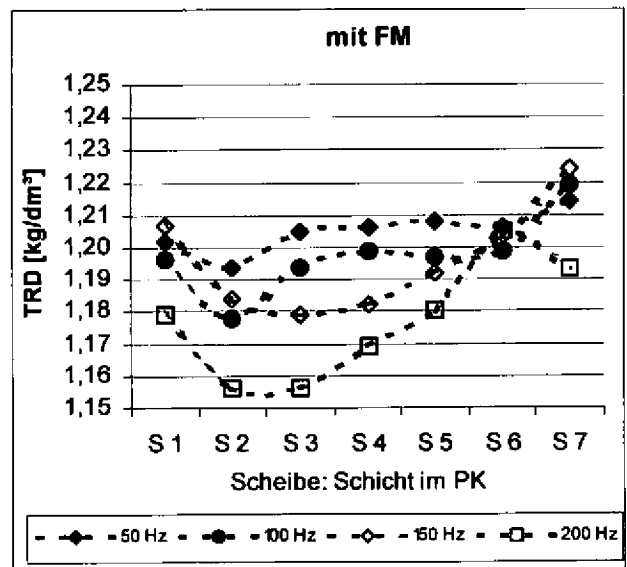


Fig. 17

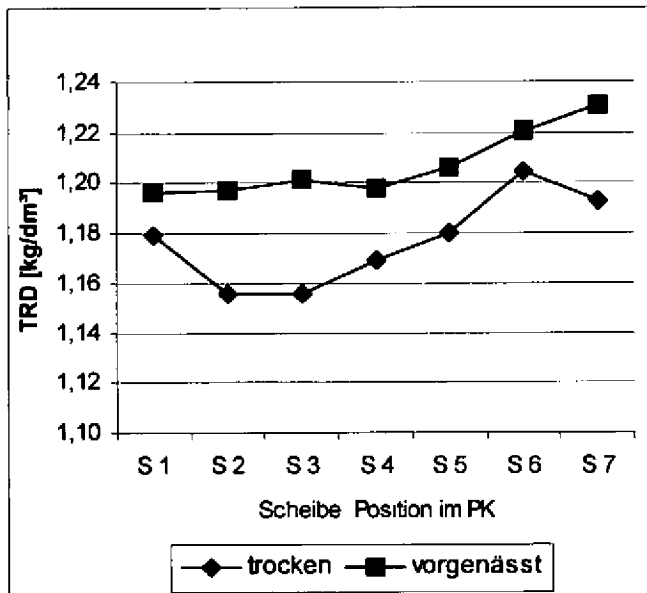


Fig. 18

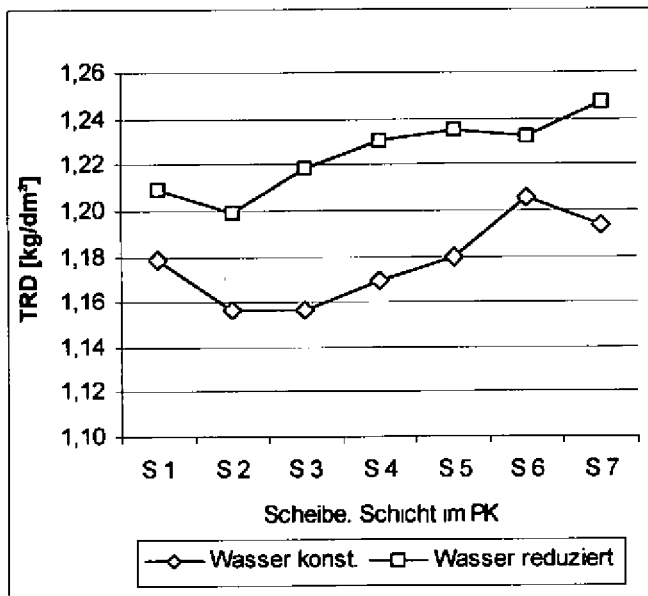


Fig. 19

