

## **Ringversuch (Round Robin Project)**

### **Messen der Fließeigenschaften von Kalksteinmehl CRM-116 mit den Ringschergeräten RST-XS und RST-01.pc**

#### **1 Einführung**

1977 begann die „Working Party on the Mechanics of Particulate Solids“ (WPMPS) der „European Federation of Chemical Engineering“ (EFCE) ein Projekt, um Messergebnisse des Jenike-Schergerätes, die in unterschiedlichen Laboren ermittelt wurden, zu vergleichen [1,2]. Das Resultat dieser Studie war eine detaillierte Beschreibung der Handhabung des Jenike-Schergerätes, die als „Standard Shear Testing Technique ...“ (SSTT) [3] publiziert wurde. Später folgte ein daran angelehnter ASTM Standard [4].

Für die Scherversuche wurde ein Kalksteinmehl benutzt, das heute unter der Bezeichnung „CRM-116“ beim „Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission“ erhältlich ist. Das Material wird zusammen mit Messergebnissen, die den Achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts mit Jenike-Schergeräten in fünf der involvierten Labore ermittelt wurden, geliefert. Diese im folgenden als „zertifiziert“ bezeichneten Messergebnisse enthalten die Schubspannungen, die sich beim Messen von Fließorten bei verschiedenen Spannungsniveaus beim An- und Abscheren ergaben, und zwar für jede Schubspannung ein Mittelwert und ein 95%-Vertrauensintervall, jeweils basierend auf den Ergebnissen von fünf Laboren [2]. Damit kann jeder eine Probe des Kalksteinmehls CRM-116 erwerben, Scherversuche durchführen und die eigenen Ergebnisse mit den zertifizierten Ergebnissen vergleichen.

Da die „zertifizierten“ Ergebnisse mit Jenike-Schergeräten ermittelt wurden, können sie sich etwas von Messwerten anderer Messgeräte unterscheiden. Außerdem ist zu beachten, dass an der Studie seinerzeit eine Reihe von Laboren beteiligt waren, aber die zertifizierten Werte nur auf den Ergebnissen der fünf „besten“ Labore beruhen. Wären die Ergebnisse aller teilnehmenden Labore berücksichtigt worden, wäre der Vertrauensbereich vermutlich größer.

In dem Dokument, das mit dem Kalksteinmehl CRM-116 geliefert wird [2], sind die Ergebnisse der einzelnen Labore, deren Ergebnisse für die Berechnung der zertifizierten Werte benutzt wurden, in Tabellen aufgeführt. Man kann daran sehen, dass die in einigen dieser Labore gemessenen Schubspannungen zum Teil dicht an der oberen Grenze des 95%-Vertrauensbereichs liegen, während in anderen Laboren über 20% kleinere Schubspannungen ermittelt wurden. Die Ursache dieses Problems liegt vermutlich in der nicht ganz einfachen Handhabung des Jenike-Schergerätes, insbesondere der erforderlichen manuellen Vorverfestigungsprozedur („Twisten“ [3,4]). Daher ist zu sagen, dass die zertifizierten Ergebnisse einen Bereich von Messergebnissen

des Jenike-Schergerätes repräsentieren. Dies sollte nicht negativ betrachtet werden, denn das Ziel der Veröffentlichung dieser Ergebnisse zusammen mit der SSTT [3] war, all denen Hilfestellung zu geben, die beginnen, mit dem Jenike-Schergerät zu arbeiten und so in der Lage waren, ihre Messprozedur und ihr Messgerät an die zu erwartenden Ergebnisse anzupassen.

In den letzten Jahren wird das von Schulze vorgestellte Ringschergerät zunehmend in Universitäten und in der Industrie genutzt. Untersucht man das zertifizierte Kalksteinmehl CRM-116 mit einem automatischen Ringschergerät (RST-XS, RST-01.pc), bei dem der Bedieneinfluss gering ist, zeigen die Schubspannungen im Vergleich zum (handbedienten) Jenike-Schergerät eine geringere Streuung, d.h., mit dem automatischen Ringschergerät werden engere 95%-Vertrauensbereiche erzielt (z.B. [5]). Außerdem findet man, dass die Ergebnisse des Ringschergerätes dicht an der oberen Grenze des für das Jenike-Schergerät angegebenen 95%-Vertrauensintervalls der zertifizierten Werte liegen. Daher sind die für das Jenike-Schergerät zertifizierten Ergebnisse nicht optimal, um ein Ringschergerät zu validieren, z.B. im Rahmen von „PQ Tests“, wie sie im Bereich der Pharmazeutischen Industrie gefordert werden. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen, die Fließeigenschaften des zertifizierten Kalksteinmehls CRM-116 mit Ringschergeräten zu messen, und zwar im Rahmen eines Ringversuchs (Round Robin) mit einer möglichst großen Zahl von Teilnehmern. Wegen der Erfordernisse der Pharmazeutischen Industrie wird sich die Studie vor allem auf das kleinere Ringschergerät RST-XS konzentrieren, aber auch Benutzer des größeren Ringschergerätes RST-01.pc sind eingeladen, am Ringversuch teilzunehmen.

## 2 Messprozedur

Alle Teilnehmer des Ringversuchs sollten den untenstehenden Regeln folgen:

1. Die Messungen werden mit Kalksteinmehl CRM-116 durchgeführt. Es ist beim „Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission“ erhältlich (IRMM; hinsichtlich Preis und Bestellinformation siehe [6]). In den USA ist auch ein Bezug über RT Corp. in Laramie, WY, möglich [7].
2. Im Bericht zu den Messungen mit dem Jenike-Schergerät an CRM-116 wird ausgesagt, dass die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Fließeigenschaften hat. Daher wurde das Kalksteinmehl vorbereitet, indem es vor den Messungen bei definierter Luftfeuchtigkeit und Temperatur gelagert wurde [2]. Von anderen Scherversuchen an Kalksteinmehl ist bekannt, dass der Einfluss der Luftfeuchtigkeit begrenzt ist, solange die relative Feuchte unter 60% bleibt.

Um die Probenvorbereitung für die geplanten Messungen nicht zu kompliziert werden zu lassen, wird für den Ringversuch folgende Prozedur vorgeschlagen: Die Pulverprobe (0,5 kg sollten beim RST-XS für alle Messungen ausreichen; das Material kann mehrfach benutzt werden, z.B. auch für spätere PQ-Tests) sollte im Kontakt mit der Laboratmosphäre gelagert werden, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat (wenigstens zwei Tage; die Temperatur sollte im Bereich 20°C bis 25°C sein, die relative Feuchte zwischen 30% und 50%). Die Laboratmosphäre sollte während dieser Zeit möglichst nicht schwanken. Temperatur und Feuchte sollten gemessen werden und mit den Messergebnissen weitergegeben werden (diese Daten können z.B. in das Feld „Auftrag“ in RST-CONTROL 95 vor jeder Messung eingegeben werden).

Falls eine Klimakammer zur Verfügung steht, sollte das Kalksteinmehl in dieser gelagert werden. Temperatur und relative Feuchte sollten 20°C bzw. 52% betragen (dies entspricht

der Empfehlung im Bericht zu den Messungen mit dem Jenike-Schergerät [2]). 52% relative Feuchte kann auch erreicht werden, indem man das Kalksteinmehl in einem abgeschlossenen Behälter über einer gesättigten Lösung von Natriumdichromat ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) bei 20°C lagert, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat (s. Abschnitt 7.2 in [2]). Es wäre sehr interessant und daher begrüßenswert, wenn die Teilnehmer, denen eine Klimakammer zur Verfügung steht, die Messungen zusätzlich mit Proben durchführen würden, die bei 30% und 40% relativer Feuchte (jeweils 20°C) gelagert wurden.

- Alle Teilnehmer sollten Fließorte bei den untenstehenden zwei Spannungsniveaus messen (die Spannungen entsprechen den Spannungen, die bei den Messungen mit dem Jenike-Schergerät angewendet wurden; lediglich die Zahl der Abschernormalspannungen wurde hier reduziert):

| Spannungsniveau | Normalspannung beim Anscheren [Pa] | Normalspannungen beim Abscheren [Pa] |          |          |          |
|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------|----------|----------|
|                 |                                    | 1. Punkt                             | 2. Punkt | 3. Punkt | 4. Punkt |
| 1               | 3000                               | 1000                                 | 1500     | 2000     | 1000     |
| 2               | 6000                               | 2000                                 | 3000     | 4000     | 2000     |

Es wäre begrüßenswert, wenn möglichst viele Teilnehmer zusätzlich Messungen bei den beiden untenstehenden höheren Spannungsniveaus durchführen würden (der Vorteil wäre eine breitere Datenbasis):

| Spannungsniveau | Normalspannung beim Anscheren [Pa] | Normalspannungen beim Abscheren [Pa] |          |          |          |
|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------|----------|----------|
|                 |                                    | 1. Punkt                             | 2. Punkt | 3. Punkt | 4. Punkt |
| 3               | 9000                               | 3000                                 | 5000     | 7000     | 3000     |
| 4               | 15000                              | 5000                                 | 7000     | 9000     | 5000     |

Control Files (\*.CTF) mit den Spannungen entsprechend der obenstehenden Tabellenwerte können im Internet unter der Adresse <http://www.dietmar-schulze.de/roundrobin.html> heruntergeladen werden. Wenn diese Dateien in das Unterverzeichnis „CTRL“ im RST-CONTROL Programmverzeichnis stehen, können die Normalspannungen für die Messungen unmittelbar aus diesen Dateien gelesen werden (bitte sehen Sie dazu in Abschnitt 6.2.1.1 im Handbuch zu RST-CONTROL 95 manual).

Im Programm RST-CONTROL 95 sollte die „N-RHOB-Korrektur“ aktiviert sein (Wählen Sie im Menü „Einstellungen“ in RST-CONTROL 95 den Punkt „Messung“. Nach dem Erscheinen des Fensters „Einstellungen zur Messung“ aktivieren Sie die „N-RHOB-Korrektur“ auf der Seite „Parameter“). Alle anderen Parameter (Schergeschwindigkeit, Toleranz, Geduld) sollten auf ihre Standardwerte gesetzt sein.

- Stellen Sie sicher, dass das Ringschergerät richtig eingestellt ist. Insbesondere die horizontale Position des Scherzellendeckels muss richtig justiert sein, d.h., der Deckel der Scherzelle muss bei gespannten Zugstangen zentrisch zur Scherzelle sein und darf keinesfalls die Wände des Bodenrings der Scherzelle berühren (s. Abschnitt 7 im Handbuch zum Ringschergerät).

Für alle Fließortmessungen soll eine Standardscherzelle benutzt werden (Scherzelle XS-Mr beim RST-XS, Scherzelle M beim RST-01.pc), die für jede Messung frisch befüllt wird. Entleeren Sie die Scherzelle nach jeder Messung!

- Nach Abschluss der Messungen sollten alle Messungen in Form von EIF Dateien zur statistischen Auswertung an Dietmar Schulze gesendet werden. Wenn der Bereich der Ergebnisse

akzeptabel ist, auch wenn die Umgebungsbedingungen innerhalb des vorgegebenen Bereichs unterschiedlich sind, werden Mittelwerte und Vertrauensbereiche (Konfidenzintervalle) ähnlich der Auswertung der Messungen mit dem Jenike-Schergerät berechnet und an alle Teilnehmer des Ringversuchs verteilt. Die Ergebnisse können später als Basis für PQ-Tests und ähnliche Anwendungen genutzt werden.

Aus wissenschaftlicher Sicht wäre eine Publikation der Messergebnisse für die Pulver- und Schüttgut-„Community“ von Interesse. Daher wird davon ausgegangen, dass jeder Teilnehmer mit der Zurverfügungstellung von Messwerten einer späteren Veröffentlichung dieser Messwerte zustimmt. Dazu sollte jeder Teilnehmer angeben, ob seine Firma als Teilnehmer an dem Ringversuch-Projekt öffentlich genannt werden darf.

6. Zeitlicher Ablauf: Es ist das Ziel, alle Messungen bis zum 31. Mai 2008 fertigzustellen. Damit ist genügend Zeit vorhanden, um Kalksteinmehl CRM-116 zu bestellen und alle Messungen durchzuführen. Trotzdem würde eine frühzeitige Zusendung von Messergebnissen begrüßt. Nachträglich gesendete Ergebnisse werden zu einem späteren Zeitpunkt in die Datenbasis eingearbeitet.

### 3 Literatur

- [1] Carson, J.W., Wilms, H.: Development of an international standard for shear testing, Powder Technol. 167 (2006), S.1-9
- [2] Akers, R.J.: EUR14022 – The certification of a limestone powder for Jenike shear testing. Publ. by the Commission of the European communities (1992), pdf-Datei ist verfügbar auf <http://www.irmm.jrc.be> (siehe [6])
- [3] The Institution of Chemical Engineers (Publ.): Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell. Rugby, England, UK (1989)
- [4] ASTM Standard D6128-00: Standard test method for shear testing of bulk solids using the Jenike shear cell. ASTM International, <http://www.astm.org> (2000)
- [5] Verlinden, A: Experimental assessment of shear testers for measuring flow properties of bulk solids. Ph.D. thesis, Univ. of Bradford, UK (2000)
- [6] IRMM: Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission, Weblink: <http://www.irmm.jrc.be/rmcatalogue/searchrmcatalogue.do> (geben Sie bitte als Material „limestone powder“ ein). Alternativ öffnen Sie <http://www.dietmar-schulze.de/roundrobin> und klicken auf den entsprechenden Link zur IRMM-Website.
- [7] RT Corp., Laramie, WY, USA.  
Direkter Link zum Kalksteinmehl: <http://www.rt-corp.com/products/n190.aspx>  
Alternativ öffnen Sie [www.dietmar-schulze.de/roundrobin](http://www.dietmar-schulze.de/roundrobin) und klicken auf den entsprechenden Link zur Website der RT Corp..