

Bestimmung der Dichte von bituminösem Mischgut mit Wasser

Détermination de la masse volumique des enrobés bitumineux avec de l'eau

**IMP Bautech AG, Institut für Materialprüfung, Oberbuchsitzen
Ch. Angst, Dr. sc. techn.
H. Deschwanden, dipl. Chemiker HTL**

**Forschungsauftrag 10/95 auf Antrag der
Verreinigung Schweizerischer Strassenfachleute (VSS)**

Dezember 1999

Bestimmung der Dichte von bituminösem Mischgut mit Wasser

Détermination de la masse volumique des enrobés bitumineux avec de l'eau

IMP Bautest AG, Institut für Materialprüfung, Oberbuchsitzen
Ch. Angst, Dr. sc. techn.
H. Deschwanden, dipl. Chemiker HTL

Forschungsauftrag 10/95 auf Auftrag der
Vereinigung Schweizerischer Strassenfachleute (VSS)

Dezember 1999

Bestimmung der Dichte von bituminösem Mischgut mit Wasser

Détermination de la masse volumique des enrobés bitumineux avec de l'eau

Eidgenössisches Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement
Bundesamt für Strassen
Forschungsauftrag 10/95

IMP Baute AG, Institut für Materialprüfung, Oberbuchsitzen
Ch. Angst, Dr. sc. techn.
H. Deschwanden, dipl. Chemiker HTL

INHALTSVERZEICHNIS

1. ZIELSETZUNG	2
2. ZUSAMMENFASSUNG	2
3. VORVERSUCHE	3
3.1 Vorgehen	3
3.2 Resultate	5
3.3 Folgerungen	6
4. ENTWICKLUNG EINER VERSUCHSANORDNUNG ZUR DICHTEBESTIMMUNG	7
4.1 Allgemeines	7
4.2 Einflussgrößen bei der Bestimmung von Mischgutdichten im Wasser	7
4.3 Verwendete Geräte	7
4.4 Einflussgrößen	8
4.5 Vorgängige Zerkrümelung der Probe	8
4.6 Variation Evakuierungsdauer	10
4.7 Variation der Mischguteigenschaften	13
4.7.1 Bestimmung der Dichte mit Wasser an einer fetten Mischung (SMA 11)	13
4.7.2 Variationen der Mineralporosität sowie des Bindemittels	14
4.7.3 Bestimmung der Dichte an einem extrem porösen Mischgut	17
4.8 Optimierung des bisherigen Verfahrens zur Bestimmung der Dichte mit Wasser	19
4.8.1 Dichte am Splitt 3/6	19
4.8.2 Einsatz von Ultraschall	20
4.8.3 Verkürzen der Analysenzeit	22
5. VALIDIERUNG	25
5.1 Wiederholbarkeit	25
5.2 Dichtebestimmung an fetten Mischungen	27
5.3 Reproduzierbarkeit	28

1. Zielsetzung

Für die Bestimmung der Dichte von Mischgutproben gilt zur Zeit die Norm SN 671 965. In dieser Norm wird das Verfahren zur Bestimmung der Dichte beschrieben. Als Lösungsmittel wird 1.1.1-Trichlorethan oder Toluol verwendet. Aufgrund Montrealer Verträge zum Schutze der Ozonschicht ist 1.1.1-Trichlorethan ab dem 1.1.1996 in technischer Qualität nicht mehr verfügbar. Dies wurde zum Anlass genommen, um auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln zur Bestimmung der Mischgutdichte zu verzichten. Anstelle der organischen Lösungsmittel soll Wasser verwendet werden. Ein weiteres gewichtiges Argument zur Verwendung von Wasser anstelle von organischen Lösungsmitteln ist die Einführung der VOC-Abgabe ab dem 1.1.1999. Diese Abgabe wird zu Beginn Fr. 1.-/kg Lösungsmittel betragen. Es ist vorgesehen, dass diese VOC-Abgabe successive auf Fr. 3.- bis 5.-/kg Lösungsmittel angehoben wird. Daraus folgt, dass es für Prüflaboratorien finanziell interessant ist, auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln soweit als möglich zu verzichten.

Die im Labor ermittelte Dichte des Mischgutes wird für die Berechnung des Hohlraumgehaltes verwendet. Dabei ist zu beachten, dass der Einfluss der ermittelten Dichte auf den errechneten Hohlraum sehr gross ist. Deshalb ist anzustreben, dass bei einer Dichtebestimmung an Mischgut mit Wasser möglichst dieselben Werte ermittelt werden wie mit einem organischen Lösungsmittel. Es soll angestrebt werden, dass die Differenz zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser höchstens $0,005 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Dies würde bei der Berechnung des Hohlraumgehaltes Unterschiede in der Grössenordnung von 0,2% bedeuten.

2. Zusammenfassung

Wie in dieser Arbeit gezeigt werden kann lässt sich die Dichte von Asphaltproben mit Hilfe von Wasser anstelle eines organischen Lösungsmittel bestimmen. Es zeigt sich jedoch, dass die Probenvorbereitung mit sehr grosser Sorgfalt durchzuführen ist. Bei der klassischen Bestimmung der Dichte und der Anwendung eines organischen Lösungsmittels wird das Bindemittel vollständig aufgelöst. Wird jedoch Wasser verwendet so findet dieser Auflösungsprozess nicht statt. Um einen innigen Kontakt zwischen Wasser und Asphalt zu ermöglichen sind folgende Punkte bei der Probenvorbereitung zu beachten:

Die Probe ist zu zerkrümeln. Das heisst der Asphalt ist in möglichst viele Einzelkörner welche von Bindemittel umhüllt sind aufzutrennen. Dies hat mechanisch zu geschehen. Die Probe mit dem Wasser muss während einer genügend langen Zeit auf einer Temperatur von ca. 90°C gehalten werden. Dadurch wird das Bindemittel weich und das Wasser hat die Möglichkeit zwischen die Bindemittel umhüllten Körner einzudringen. Darüber hinaus ist es notwendig, dass während der Bestimmung ein Vakuum von 20 - 50 mb angelegt wird. Dadurch kann eingeschlossene Luft aus dem Probenmaterial ausgetrieben werden.

Problematisch wird die Dichtebestimmung in Wasser bei fetten Mischungen sowie bei sehr porösen Mineralstoffen. Für derartiges Probenmaterial ist die Bestimmung der Dichte mit Hilfe von Wasser nicht sehr geeignet.

Die Dichtebestimmung mit Hilfe von Wasser ist für die meisten Asphaltmischungen jedoch anwendbar. Es ist jedoch ein Augenmerk auf sehr sorgfältiges Arbeiten zu legen. Darüber hinaus empfiehlt es sich mehrfach Bestimmungen durchzuführen. Das heisst es sollten mindestens drei parallele Versuche gefahren werden. Wird auf diese Weise vorgegangen so können Resultate erhalten werden die mit der Dichtebestimmung in Toluol durchaus vergleichbar sind.

3. Vorversuche

Um die für die Entwicklung des eigentlichen neuen Verfahrens möglichst effizient fortzuschreiten, wurde eine Serie von Vorversuchen durchgeführt. Diese Vorversuche sollen ermöglichen, dass frühzeitig ungeeignete Lösungsansätze verworfen werden können.

3.1 Vorgehen

Für die Vorversuche wurden die im folgenden aufgeführten Versuchsbedingungen durchgespielt:

1. Bestimmung der Mischgutdichte mit 1.1.1-Trichlorethan bei 25°C gemäss Norm SN 671 965a.
2. Berechnung der Mischgutdichte aus der Dichte des Bindemittels, der Mineralstoffe sowie des löslichen Bindemittelgehaltes.
3. Bestimmung der Mischgutdichte im Pyknometer mit Wasser bei 20°C.
4. Bestimmung der Mischgutdichte im Pyknometer; Wasser (kalt) begeben, Pyknometer 60 Minuten im Ölbad bei 100°C kochen;

abkühlen lassen; Bestimmung der Dichte bei 20°C.

5. Bestimmung der Mischgutdichte im Pyknometer; Wasser kalt begeben; Pyknometer 60 Minuten im Ölbad bei 100°C und 200 mbar Vakuum kochen lassen; abkühlen; Bestimmung der Dichte bei 20°C.
6. Pyknometer 60 Minuten im Ölbad bei 100°C, 200 mbar Vakuum und zusätzlich umrühren des Mischgutes kochen; abkühlen; Bestimmung der Dichte bei 20°C.
7. Bestimmung der Mischgutdichte im Pyknometer; Wasser (kalt) begeben und 60 Min. im Ultraschallbad stehen lassen; Bestimmung bei 20°C.
8. Bestimmung der Mischgutdichte im Pyknometer mit Wasser bei 20°C nach Lagerung im Vakuum von 20 mbar (60 Minuten).

3.2 Resultate

Die Resultate der Vorversuche sind in der Tabelle auf der folgenden Seite zusammengestellt.

A0010

Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Mischgutedichte

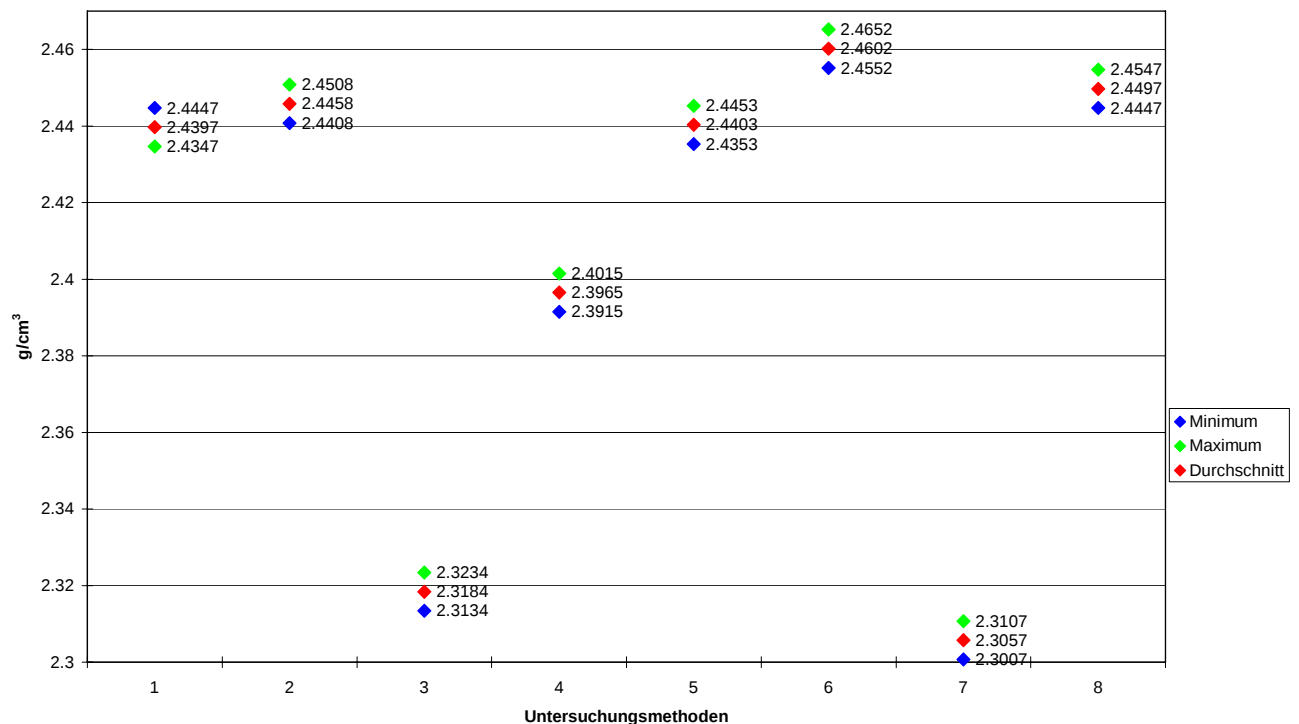
AB 11 N

Nr.- Verfahren	Verfahren Kurzbeschreibung	IMP-Nr.	Dichte EW g/cm ³	Dichte MW g/cm ³	Diff. EW g/cm ³	Diff. v. Norm absolut g/cm ³	Diff. v. Norm relativ %	Bemerkungen
1	Trichlor 25°C SN 671 965a	A95-0024 A95-0025 A95-0038	2.4326 2.4432 2.4481 2.4347	2.4457	0.0049	0.0000	0.00	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.
2	Berechnet mit Dichte Mineral + LB Dichte Mineral = 2.675 kg/m ³	A94-1485 A95-0024 A95-0038	2.4530 2.4393 2.4450	2.4458		0.0001	0.00	
3	Wasser 20°C Mischgut kalt	A95-0026	2.3128 2.3240	2.3184	0.0112	-0.1273	-5.20	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.
4	Wasser 20°C Oelbad 100°C	A95-0027	2.3978 2.3952	2.3965	0.0026	-0.0492	-2.01	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.
5	Wasser 20°C Oelbad 100°C + Vakuum 200 mbar	A95-0028	2.4352 2.4453	2.4403	0.0101	-0.0054	-0.22	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.
6	Wasser 20°C Oelbad 100°C + Drehen + Vakuum 200 mbar	A95-0029	2.4627 2.4577	2.4602	0.0050	0.0145	0.59	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.
7	Wasser 20°C Ultraschallbad	A95-0035	2.3017 2.3097	2.3057	0.0080	-0.1400	-5.72	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.
8	Wasser 20°C Vakuum 20 mbar	A95-0034	2.4520 2.4473	2.4497	0.0047	0.0040	0.16	Diff. der EW mit gleicher IMP-Nr.

a0010_02

IMP Bauteil AG

Methodenvergleiche Mischgutedichten



Wie der vorherigen Grafik entnommen werden kann, können 4 Methoden aus den Vorversuchen als interessant bezeichnet werden. Dies wären die Versuchsanlage Nr. 2 (berechnete Dichte), Versuchsanlage Nr. 5 (Öelbad 100°C, 200 mbar), Versuchsanlage Nr. 6 (Öelbad 100°C, 200 mbar, rühren) und Versuchsanlage Nr. 8 (20°C, 20 mbar).

3.3 Folgerungen

Aufgrund der Vorversuche kann der Schluss gezogen werden, dass für die Bestimmung der Dichte im Wasser folgende Hilfsmittel eingesetzt werden:

- verminderter Druck
- Kombination verminderter Druck, erhöhte Temperatur
- Kombination verminderter Druck, erhöhte Temperatur und zuführen mechanisch Energie (Rühren bzw. Ultraschall)

Eventuell sollen die Proben vorgängig zerkrümelt werden, damit die einzelnen, mit Bindemitteln umhüllten Körner, dem umgebenden Medium ausgesetzt sind.

4. Entwicklung einer Versuchsanordnung zur Dichtebestimmung

4.1 Allgemeines

Für die Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der Mischgutedichte mit Hilfe von Wasser anstelle eines organischen Lösungsmittels ist es notwendig grössere Mengen an Probematerial bereitzustellen.

Das verwendete Probematerial soll das ganze Spektrum der in der Praxis anfallenden Mischgute umfassen. Folgende Materialsorten wurden für die Laborversuche bereitgestellt:

AB 6; AB 16; HMT 32; DF 1; GA 11; SMA 11

4.2 Einflussgrössen bei der Bestimmung von Mischgutedichten im Wasser

Wie die Vorversuche gezeigt haben, üben verschiedene Parameter einen Einfluss auf die gemessenen Dichten aus. Dabei handelte es sich jeweils um den verminderten Druck (Vakuum), die Temperatur (Erwärmung) sowie auf das zuführen mechanischer Energie (Rühren). Im weiteren ist im Rahmen der Vorversuche aufgefallen, dass wenn die Proben vorgängig zerkrümelt werden, d.h. die einzelnen Körner aus dem Mischgut möglichst einzeln vorliegen, die Untersuchungen besser durchgeführt werden können. Die zerkrümelten Proben lassen sich besser in einen Pyknometer abfüllen, und als zusätzlicher positiver Effekt tritt ein innigerer Kontakt zwischen dem Mischgut sowie dem umgebenden Wasser auf.

4.3 Verwendete Geräte

Für die Entwicklung des neuen Verfahrens wurden folgende Geräte verwendet:

- Pyknometer (Pyrexglas 1 Liter)
- Exsikkator
- zweistufige Membranpumpe
- Wasserbad
- Waage
- Norm-Siebsatz

4.4 Einflussgrössen

Um den Einfluss der verschiedenen Versuchsparameter auf die Resultate festzustellen wurde mit einem Mischgut AB 11 gearbeitet. Vor in Angriffnahme der eigentlichen Versuchsreihe ist eine Referenzdichte des verwendeten AB 11 bestimmt worden. Diese Dichte wurde gemäss der gültigen Norm SN 671 965A mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Resultate:

- 1. Bestimmung: 2,4486 g/cm³
- 2. Bestimmung: 2,4478 g/cm³
- Durchschnitt : 2,4482 g/cm³

4.5 Vorgängige Zerkrümelung der Probe

Wird die Dichte eines Mischgutes mit Hilfe vom einem organischen Lösungsmittel bestimmt, so wird das Bindemittel aufgelöst. Das heisst während der eigentlichen Bestimmung der Dichte liegen zwei Phasen vor:

A (flüssig)	Lösungsmittel mit gelöstem Bindemittel
B (fest)	Mineralstoff

Wird nun die Dichte mit Hilfe von Wassers anstelle eines organischen Lösungsmittel bestimmt so sind die Komponenten eines Mischgutes anders auf die vorliegenden Phasen verteilt:

A (flüssig)	Mineralstoff mit umhüllendem Bindemittel
B (fest)	Wasser

Wird nun mit einem organischen Lösungsmittel gearbeitet, so wird das Bindemittel nahezu vollständig von den Mineralstoffen abgelöst. Die Mineralstoffe sind dann für die flüssige Phase vollständig zugänglich.

Bei der Verwendung von Wasser als flüssige Phase findet kein direkter Kontakt zwischen Mineralstoff und Wasser statt. Die mit Bindemittel umhüllten Mineralstoffkörner können zu grösseren Konglomeraten zusammenkleben. Sich dazwischenbildende Hohlräume sind für die flüssige Phase (Wasser) nicht zugänglich. Aus diesem Grund soll das zu untersuchende Mischgut vorgängig zerkrümelt werden.

Versuchsablauf:

Ca. 1,8 kg AB 11 werden in einem Ofen erwärmt (ca. 60°C). Die Probe wird derartig zerkrümelt dass Sie durch ein Normsieb 45,0mm durchgeht. Die zerkrümelte Probe wird in einen 1 lt. Pyknometer eingefüllt.

Der Pyknometer wird bis zum Halsansatz mit kaltem Leitungswasser gefüllt. Nun wird der Pyknometer mit der vorbereiteten Probe während 1 Std. bei einem Druck von 20 mbar stengelassen. Im Anschluss an diese Wartezeit wird der Pyknometer mit Wasser vollständig gefüllt und die Bestimmung der Dichte vorgenommen.

In einem 2. Versuchsdurchgang wird die im Ofen vorgewärmte Mischgutprobe AB 11 derart zerkrümelt dass sie durch ein Normsieb 16,0mm hindurchgeht. Die nachfolgende Bestimmung der Dichte erfolgt wie oben beschrieben.

Resultate:

Dichte AB 11

Zerkrümelung <45,0mm

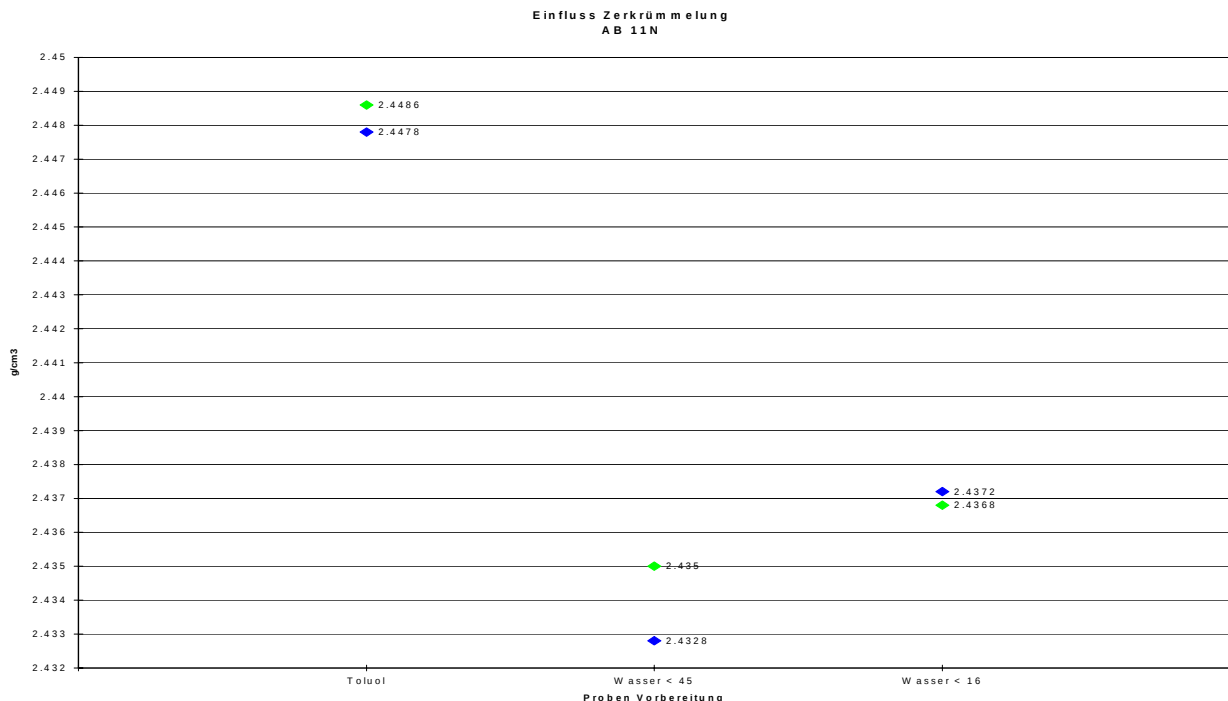
1. Messung 2,4350 g/cm³

2. Messung 2,4328 g/cm³

Zerkrümelung <16,0mm

1. Messung 2,4372 g/cm³

2. Messung 2,4368 g/cm³



Wie die obigen Resultate zeigen, kann bei einer Zerkrümelung die um eine Normsiebgrösse über dem Grösstkorn liegt, eine höhere Dichte gemessen werden. Im weiteren liegen bei einer feineren Zerkrümelung die Werte der Doppelbestimmung deutlich näher beieinander.

Folgerung:

Durch das Zerkrümeln der Probe werden möglicherweise vorliegende Kongglomerate von Bindemittel aufgebrochen d.h. die einzelnen mit Bindemittel umhüllten Mineralstoffkörner sind für das Wasser zugänglich es dürften also wesentlich geringere Voluminas an eingeschlossener Luft (Hohlraum) vorliegen.

Gegenüber der gemessenen Dichte sind Toluol liegt die gemessene Dichtung im Wasser jedoch immer noch tiefer ($0,009 \text{ g/cm}^3$ bei feiner Zerkrümelung) d.h. nur mit Zerkrümelung und anlegen eines Vakuums wird nicht alle Luft aus der Probe ausgetrieben.

4.6 Variation Evakuierungsdauer

Es soll festgestellt werden in wie weit eine Variation der Evakuierungsdauer einen Einfluss auf die gemessene Dichte des Mischgutes hat. Dadurch soll festgestellt werden, ob eine Verlängerung der Evakuierungsdauer zu besseren, d.h. der Dichte welche mit Toluol bestimmt wurde, ähnlicheren Resultaten führt.

Versuchsanleitung:

8 Portionen AB 11 à ca. 1,3 kg werden in einem Ofen auf ca. 60°C vorgewärmt.

Die Proben werden derart zerkrümelt dass sie durch ein Normsieb mit 16,0mm gehen. Die Proben werden in einen Pyknometer abgefüllt. In die Pyknometer wird jeweils Wasser bis zum Halsansatz eingefüllt. Nun werden die vorbereiteten Pyknometer in einen Exsikkator gestellt und der Druck auf 20 mbar eingestellt.

Die Evakuierungsdauer beträgt für die verschiedenen Proben:

- A 1/2 Std. $\pm$ 3 Min.
- B 1 Std. $\pm$ 6 Min.
- C 1 1/2 Std. $\pm$ 9 Min.
- D 2 Std. $\pm$ 12 Min.

Für jede Evakuierungsdauer wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zusätzlich wird eine weitere Doppelbestimmung angesetzt. Bei derselben wird nebst dem Entgasen unter Vakuum mit einer erhöhten Temperatur gearbeitet.

Arbeitsanleitung:

2 Portionen AB 11 à ca. 1,3 kg werden derart zerkrümelt dass sie ein Normsieb mit 16,0mm Lochweite passieren können.

Die Proben werden je in einen Pyknometer abgefüllt.

Die Pyknometer werden mit Wasser bis zum Halsansatz gefüllt.

Während 2 Std. werden die Pyknometer mit den Proben und dem zugegebenen Wasser bei 90°C in ein Wasserbad gestellt.

Nach Ablauf dieser Zeit werden die Proben aus dem Wasserbad genommen und in einen geschlossenen Exsikkator untergebracht. Mit einer zweistufigen Membranpumpe wird der Druck auf 650 mbar abgesenkt.

Der Druck im Exsikkator wird kontinuierlich gesenkt:

Nach 30 Min.: 400 mbar

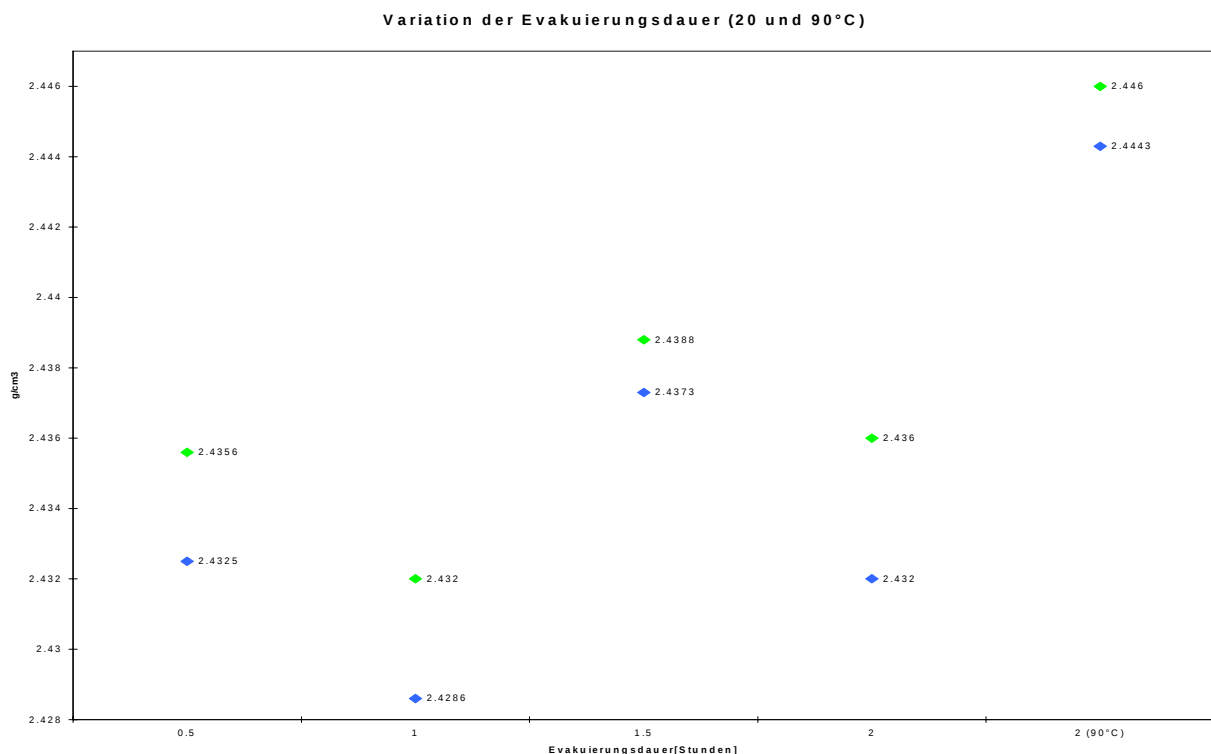
Nach 60 Min.: 200 mbar

Nach 90 Min.: 100 mbar

Nach 120 Min.: 50 mbar

Ein sofortiges Absenken auf 120 mbar ist nicht möglich. Dies deshalb weil bei einem Absenken des Umgebungsdruckes das warme Wasser zu Sieden beginnt. Die vorgegebenen Luftdrucke zu einem bestimmten Zeitpunkt sind so gewählt dass das Wasser in den Pyknometern nicht zu Sieden beginnt. Dies deshalb weil durch zu grosse Mengen verdampfenden Wasser die Pumpe zu stark belastet wird und kein zusätzlicher Nutzen für die Bestimmung der Dichte aus dem Verdampfen von Wasser gezogen werden kann.

Nach Ablauf der kontinuierlicher Druckabsenkung werden die Pyknometer auf 25°C temperiert und die Dichte bestimmt.



Wie die obigen Resultate zeigen, bringt eine Variation der Evakuierungsdauer bei 20 mbar zwischen 1/2 und 2 Std. keinen Fortschritt bei der Bestimmung der Mischgutdichte im Wasser. Die gemessenen Werte streuen recht stark und gehören zur selben Grundgesamtheit (nach Dixon).

Das Evakuieren bei erhöhter Temperatur führt jedoch zu wesentlich höheren Dichten welche auch nahe an dem mit Toluol ermittelten Wert zu liegen kommen.

Zusammenfassung der Untersuchung der Einflussgrössen (Pkt. 4.2):

Bei der bisherigen Versuchsreihe mit welcher die Einflüsse der verschiedenen Parameter gemessen worden sind kann folgender Schluss gezogen werden:

Die Mischgutprobe soll derart zerkrümelt werden dass sie durch ein Normsieb passieren kann welches um eine Stufe grösser ist als das Grösstkorn der Probe.

Durch Anlegen eines Vakuums in der Grössenordnung von 20-50 mbar kann dies in der Probe enthaltene Luft entfernt werden. Dies jedoch nur wenn bei einer erhöhten Temperatur gearbeitet wird. D.h. die Probe ist vor dem Evakuieren auf ca. 90°C zu erwärmen.

4.7 Variation der Mischguteigenschaften

Die bisherigen Versuche zur Bestimmung der Einflüsse der Versuchsparameter wurden ausschliesslich mit einem AB 11 durchgeführt. Bei diesem Mischgut handelt es sich um eine Probe die als einfach bezeichnet werden kann. Durch das kleine Grösstkorn (11mm) und einer Probemenge von ca. 1,3 kg wird das Probematerial sehr repräsentativ. Im weiteren enthält das Bindemittel keine Polymere und das Mineral kann als nicht porös bezeichnet werden.

In den folgenden Versuchen soll festgestellt werden in wie weit dass verschiedene Eigenschaften von Mineralstoff und Bindemittel einen Einfluss auf die Bestimmung der Dichte mit Wasser haben.

4.7.1 Bestimmung der Dichte mit Wasser an einer fetten Mischung (SMA 11)

Es soll festgestellt werden in wie weit sich das bisher entwickelte Verfahren für die Bestimmung des Dichte auch für fette Mischungen eignet. Als ein Vertreter einer typisch fetten Mischgutes wird eine SMA 11 Probe untersucht.

Versuchsablauf:

2 Portionen SMA 11S à ca. 1,3 kg werden auf ca. 60°C vorgewärmt. Diese Proben werden derart zerkrümelt dass sie durch ein Normsieb mit 16,0mm Lochweite hindurchgehen.

Die Proben werden in je einen Pyknometer eingewogen.

Die Pyknometer werden mit Wasser bis zum Halsansatz gefüllt.

Während 2 Std. werden die Pyknometer mit Mischgutprobe und Wasser in einem Wasserbad auf 90°C gehalten.

Die Pyknometer werden aus dem Wasserbad genommen und in einen Exsikkator gestellt.

Mit einer zweistufigen Membranpumpe wird eine Vakuum 650 mbar eingestellt.

Der Druck im Exsikkator wird langsam abgesenkt:

Nach 30 Min.: 400 mbar

Nach 60 Min.: 200 mbar

Nach 90 Min.: 100 mbar

Nach 120 Min.: 50 mbar

Nach Ablauf des Programmes werden die Pyknometer auf 25°C temperiert und die Dichte bestimmt.

Resultate: Dichte im Wasser
 1. Messung 2,4388 g/cm³
 2. Messung 2,4450 g/cm³
 Durchschnitt 2,4419 g/cm³

Der ermittelte Referenzwert mit Toluol als Lösungsmittel ergibt eine Dichte von 2,4446 g/cm³.
 Die Differenz zwischen dem Verfahren mit Wasser und der Dichtebestimmung mit Toluol beträgt 0,0027 g/cm³.

Beurteilung:
 Das Verfahren zur Bestimmung der Dichte in Wasser eignet sich auch die Dichtebestimmung an einem SMA11.

3.7.2 Variationen der Mineralporosität sowie des Bindemittels

Es soll festgestellt in wie weit sich das bisher das entwickelte Verfahren für die Untersuchung von Mischgut mit porösen Mineralstoffen eignet. Ebenfalls soll untersucht werden wie sich ein Polymer modifizierter Bitumen auf die Dichtebestimmung mit Wasser auswirkt. Um die Auswirkungen von Materialvariationen aufzeigen zu können wurden ein poröses und ein nicht poröses Mineral sowie Bitumen und ein Polymer modifizierter Bitumen (PmB) eingesetzt und daraus verschiedene Mischgutkombinationen hergestellt.

In der folgenden Tabelle sind die hergestellten Materialkombinationen sowie die Mischtemperaturen zusammengestellt.

Tabelle:

Mineral	Bindemittel	Bitumen B 55/70	PmB EL70
Mineral 1 Marmor		X	X
Mineral 2 Sandstein		X	X

A96-1894 Sandstein 4 kg 92,7%
 B 55/70 315 g 7,3%
 Mischtemperatur 170°C
 Mischzeit 3 Min.

A96-1895 Sandstein 4 kg 92,6%
 EL 70 320g 7,4%
 Mischtemperatur 170°C
 Mischzeit 10 Min.

A96-1896 Marmor 4 kg 92,8%
 B55/70 310 g 7.2%
 Mischtemperatur 170°C
 Mischzeit 10 Min.

A96-1897 Marmor 4 kg 92.7%
 EL 70 315 g 7.3%
 Mischtemperatur 170°C
 Mischzeit 10 Min.

Wie aus den obigen beiden Tabellen zu entnehmen ist, wurde als poröses Material Sandstein eingesetzt, als nicht poröses Mineral diente Kalkstein.

Als Bindemittel kamen Bitumen B55/70 und als polymermodifiziertes Bitumen ein EL 70 zum Einsatz.

Versuchsdurchführung:

Die Dichten der oben aufgeführten Mischungen wurden je zweimal mit Wasser und zweimal mit Toluol bestimmt.

Der genaue Versuchsablauf ist unter Pkt. 4.3.2 beschrieben.

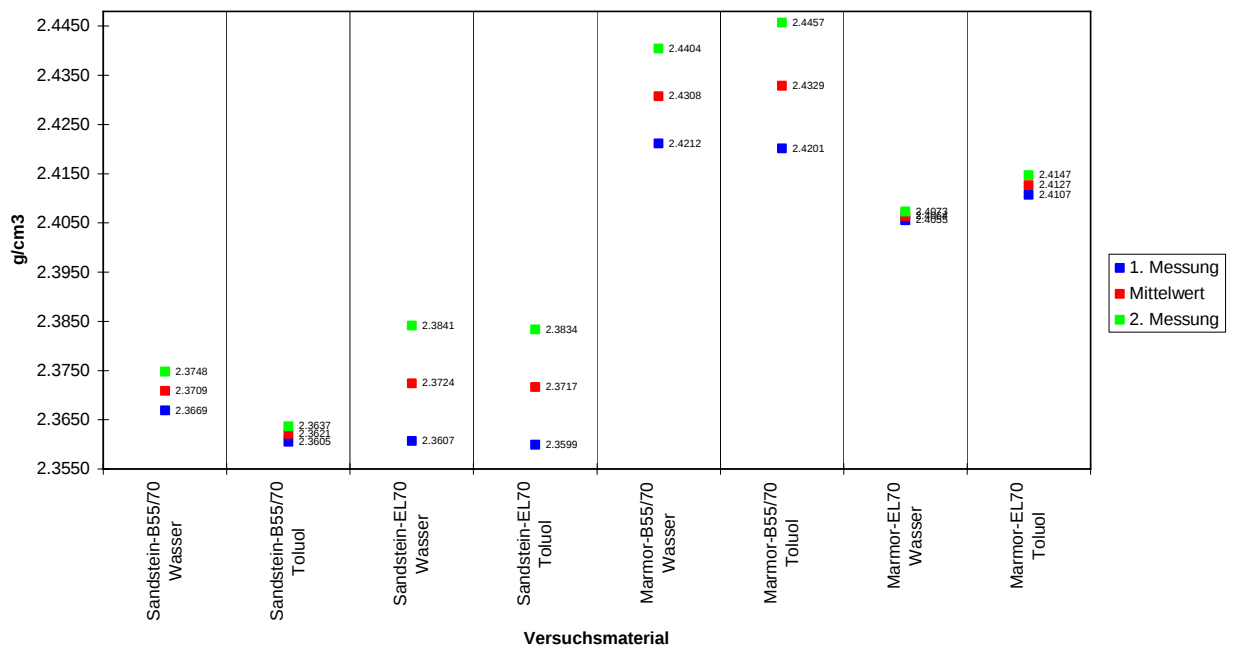
Resultate:

In der folgenden Tabelle bzw. Grafik sind die Resultate aus den Messungen zusammengestellt.

Tabelle

Mischgut	Dichte	g/cm ³		
		1. Messung	2. Messung	Mittelwert
Sandstein-B55/70 Wasser		2.3669	2.3748	2.3709
Sandstein-B55/70 Toluol		2.3605	2.3637	2.3621
Sandstein-EL70 Wasser		2.3607	2.3841	2.3724
Sandstein-EL70 Toluol		2.3599	2.3834	2.3717
Marmor-B55/70 Wasser		2.4212	2.4404	2.4308
Marmor-B55/70 Toluol		2.4201	2.4457	2.4329
Marmor-EL70 Wasser		2.4055	2.4073	2.4064
Marmor-EL70 Toluol		2.4107	2.4147	2.4127

Variation Materialien (Mineral / Bindemittel)

**Beurteilung:**

Falls die Mittelwerte aus den Bestimmungen betrachtet werden, so ist in zwei von vier Fällen die Anforderung erfüllt, dass die Abweichung der Dichte bei Bestimmungen mit Wasser und Toluol $<0.005 \text{ g/cm}^2$ ist. Nicht erfüllt wird diese Anforderungen bei den Mischungen Marmor EL70 sowie Sandstein B55/70.

Bei den Mischungen Sandstein EL 70 und Marmor B55/70 streuen die Einzelwerte sehr stark. Werden jedoch die Mittelwerte zwischen der Dichtebestimmung mit Wasser und Toluol verglichen, liegen diese sehr nahe beieinander. Die Schwankung der Einzelwerte ist grösser als die Schwankung zwischen den Mittelwerten.

Es ist sehr auffällig dass sich die Streuung der Einzelwerte bei Wasser und Toluol gleich verhalten. Das heisst mit einer Doppelbestimmung können durchaus brauchbare Ergebnisse erhalten werden.

4.7.3 Bestimmung der Dichte an einem extrem porösen Mischgut

Es soll festgestellt werden, wie sich die Methode zur Dichtebestimmung mit Wasser für die Untersuchung von Lecca-Asphalt eignet. Lecca-Asphalt wurde deshalb gewählt, weil dieses Mischgut aus einem Mineralanteil mit extrem vielen Poren besteht.

Versuchsablauf:

Der Versuchsablauf ist wie unter 4.3.2 beschrieben.

Resultate:

Dichte mit Toluol

1. Messung 1,6359 g/cm³

2. Messung 1,5879 g/cm³

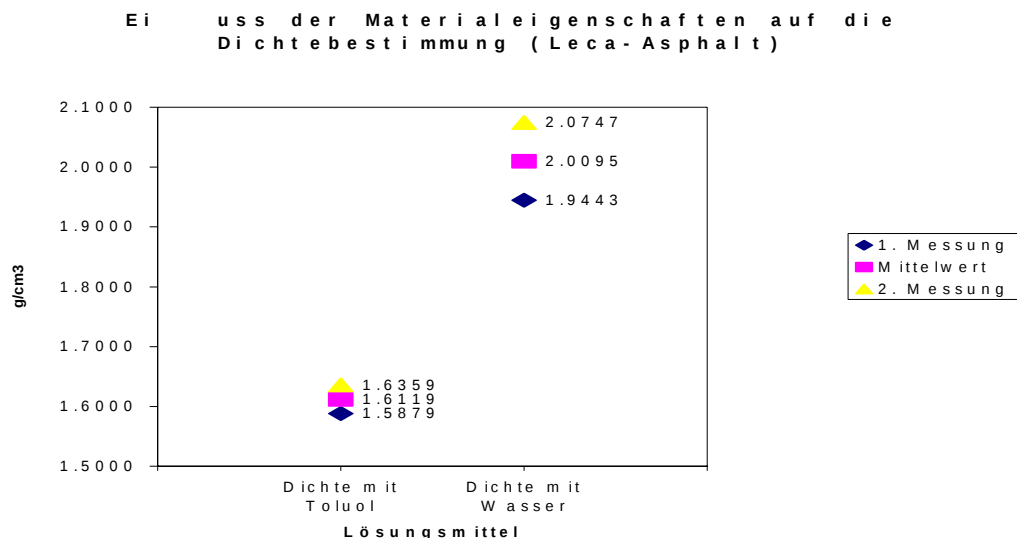
Durchschnitt 1,6119 g/cm³

Dichte mit Wasser

1. Messung 2,0747 g/cm³

2. Messung 1,9443 g/cm³

Durchschnitt 2.0095 g/cm³



Wie aus der obigen Resultatezusammenstellung zu entnehmen ist, wird bei der Versuchsdurchführung mit Wasser eine höhere Dichte gemessen, als bei Verwendung von Toluol. Offenbar dringt das Wasser wesentlich besser in die Poren des Lecca's ein, als das organische Lösungsmittel Toluol.

Andererseits kann festgestellt werden, dass die Streuung der Einzelwerte bei Verwendung von Wasser deutlich höher ist, als bei Verwendung von Toluol.

Schlussfolgerung:

Für extreme Materialproben wie ein Lecca-Asphalt es darstellt, eignet sich die Bestimmung der Dichte mit Wasser nicht, da deutlich andere Resultate gemessen werden als bei einer Bestimmung der Dichte mit organischen Lösungsmitteln.

4.8 Optimierung des bisherigen Verfahrens zur Bestimmung der Dichte mit Wasser

Wie die bisherigen Versuche gezeigt haben, führt die Bestimmung der Mischgutedichte mit Wasser zu brauchbaren Ergebnissen. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass zwischen den zerkrümelten Mischgutteilchen noch Luftblasen sind. Diese lassen sich fast nicht entfernen. Um das Verhalten dieser Luftblasen genauer studieren zu können, wurde eine Dichtebestimmung an einem Splitt (3/6) vorgenommen.

4.8.1 Dichte am Splitt 3/6

Ca. 1kg Splitt 3/6 wurde in ein 1-Liter Pyknometer eingewogen und derselbe mit Wasser bis zum Halsansatz gefüllt. Der Pyknometer mit der Probe und dem Wasser wurde während zwei Stunden auf 90°C temperiert. Anschliessend wurde der Pyknometer heiss in einen Exsikkator gestellt. Mit einer zweistufigen Membranpumpe wurde der Druck im Exsikkator auf 650 ml gefahren.

Im verlaufe des Versuches wurde der Druck im Exsikkator kontinuierlich abgesenkt nämlich:

nach 30 Min.	400 mbar
nach 60 Min.	200 mbar
nach 90 Min.	100 mbar
nach 120 Min.	50 mbar

Anschliessend wurde der Pyknometer mit der Probe auf 25°C temperiert und die Dichte bestimmt. Es konnte folgende Beobachtungen bezüglich der Blasen gemacht werden:

Vor der Druckabsenkung halten sich zwischen den Splitt-Teilchen Luftblasen auf.

Bei 650 mbar sind immer noch ein wesentlicher Teil der anfänglich vorhanden Blasen zwischen den Gesteinsteilen vorhanden.

Bei 400 mbar konnten bezüglich der Luftblasen keine Veränderung festgestellt werden.

Bei 200 mbar sind immer noch Blasen zwischen den Splitt-Teilchen sichtbar.

Bei 100 mbar sind die Blasen zwischen den Gesteinsteilchen nach wie vor vorhanden.

Bei 50 mbar sind zwischen den Gesteinen keine sichtbaren Blasen mehr auszumachen.

Resultate

Die ermittelte Dichte des Splitt 3/6 beträgt:

1. Messung 2.6592 g/cm^3
2. Messung 2.6611 g/cm^3

Durchschnitt 2.6602 g/cm^3

Beurteilung:

Wie die Beobachtungen während der Dichtebestimmung gezeigt hat, lassen sich die Blasen zwischen den Mineralteilen mit dem Vakuum nur schwer entfernen. Es drängt sich somit auf, durch zusätzliches einbringen von Energie die Blasen aus der Probe auszutreiben.

4.8.2 Einsatz von Ultraschall

Um die bei der Bestimmung auftretenden Blasen auszutreiben, wird der Exsikkator mit dem Pyknometer während dem Evakuieren zusätzlich in ein Ultraschallbad gestellt. Durch den nachfolgenden beschriebenen Versuchsablauf soll festgestellt werden, ob bessere Ergebnisse erzielt werden können.

Versuchsbeschreibung

2 Portionen à 1.3 kg AB 11 werden auf ca. 60°C erwärmt. Die Proben werden so zerkrümelt, dass sie durch ein Normsieb mit 16.0 mm Lochweite hindurchgehen. Die Probe wird in einen Pyknometer gefüllt, und derselbe mit Wasser bis zum Hals aufgefüllt. Die Pyknometer werden während 2 Stunden in einem Wasserbad auf 90°C temperiert.

Anschliessend werden die Pyknometer in einen Exsikkator gestellt. Derselbe wird verschlossen und in ein Ultraschallbad gestellt. Mit einer zweistufigen Membranpumpe wird der Druck auf 650 mbar gefahren. Der Druck wird kontinuierlich abgesenkt nämlich:

nach	30 Min.	400 mbar
nach	60 Min.	200 mbar
nach	90 Min.	100 mbar
nach	120 Min.	50 mbar

Es soll genau beobachten werden, ob sich im Mischgut noch Blasen befinden und wie sich dieselben verhalten.

Ergebnisse:

Die Dichte des Mischgutes bestimmt mit Wasser und Hilfe des Ultraschallbades führt zu den folgenden Ergebnissen:

1. Messung 2.4263 g/cm³

2. Messung 2.4255 g/cm³

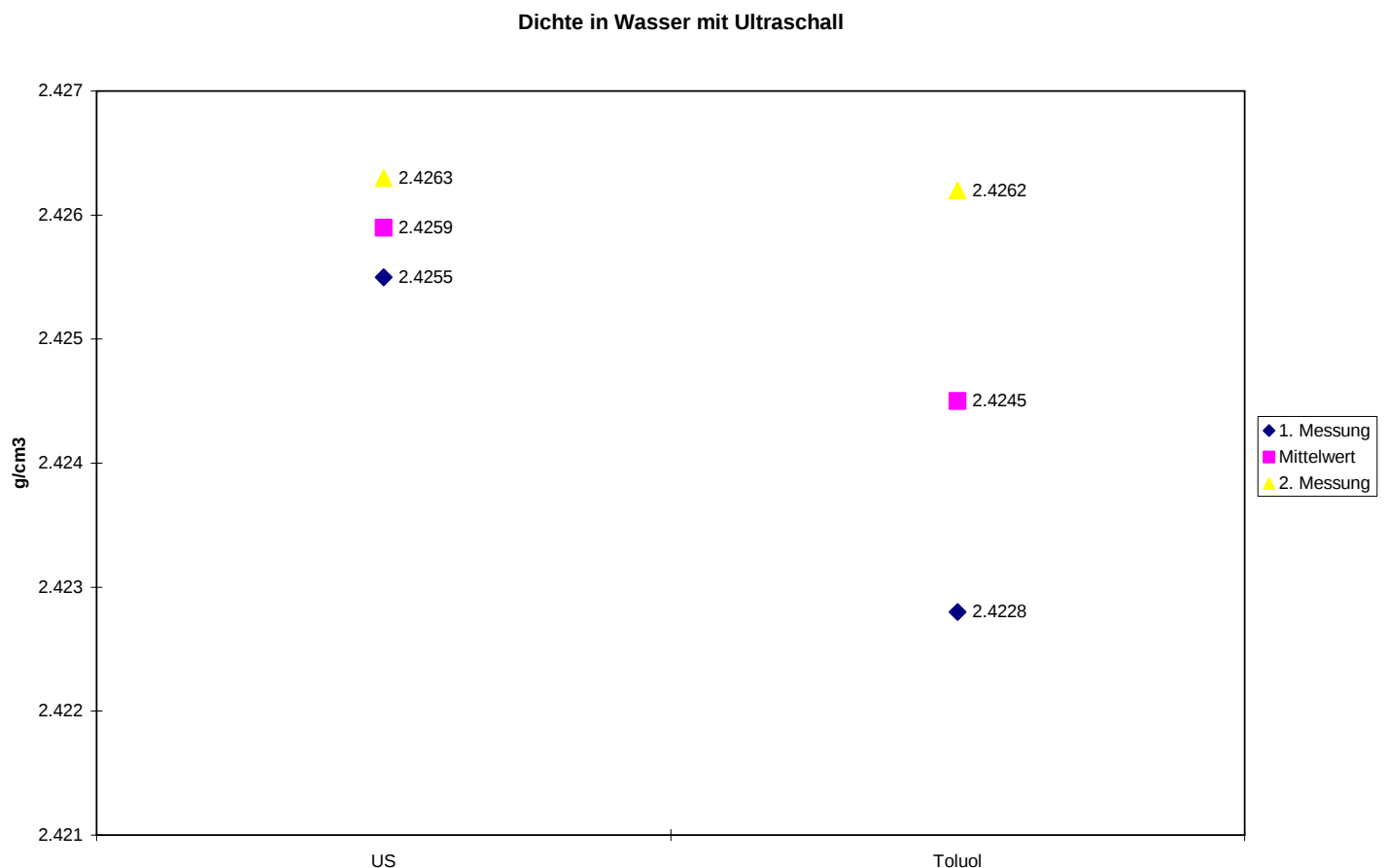
Durchschnitt 2.4259 g/cm³

Dichtebestimmung mit Toluol

1. Messung 2.4262 g/cm³

2. Messung 2.4228 g/cm³

Durchschnitt 2.4245 g/cm³



Der obigen Zusammenstellung kann entnommen werden, dass die Bestimmung der Dichte mit Wasser unter zu Hilfenahme von Ultraschall zu sehr guten Ergebnissen führt.

Der Mittelwert aus der Bestimmung mit Ultraschallunterstützung ist um 0,0004 g/cm² höher als bei einer Bestimmung mit Toluol. Ebenfalls ist die Streuung kleiner als bei einer Bestimmung mit dem organischen Lösungsmittel Toluol.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass das zusätzliche Einbringen von Energie durch eine Ultraschallquelle für die Bestimmung der Dichte sehr zweckmässig ist.

4.8.3 Verkürzen der Analysenzeit

Die Ergebnisse der bisherigen Messungen waren sehr ermutigend. Jedoch die Analysenzeit für eine Analyse ist sehr gross. So wird für das temperieren der Probe auf 90°C 2 Stunden Zeit veranschlagt. Ebenfalls wird für die Evakuierungsphase im Pyknometer weitere 2 Stunden eingesetzt. Das heisst die ganze Analyse dauert länger als 4 Stunden.

Vorgehen bei der Optimierung:

Während der Aufheizphase des Mischgutes im Pyknometer soll der Temperaturverlauf im Zentrum des Mischgutes aufgezeichnet werden. Dadurch kann abgeklärt werden, wie lange der effektive Zeitbedarf für das aufwärmen der Probe ist.

Gleichzeitig soll festgehalten werden, wie schnell der Druck im Exsikkator abgesetzt werden kann, ohne dass das Wasser zu kochen beginnt.

Versuchsdurchführung:

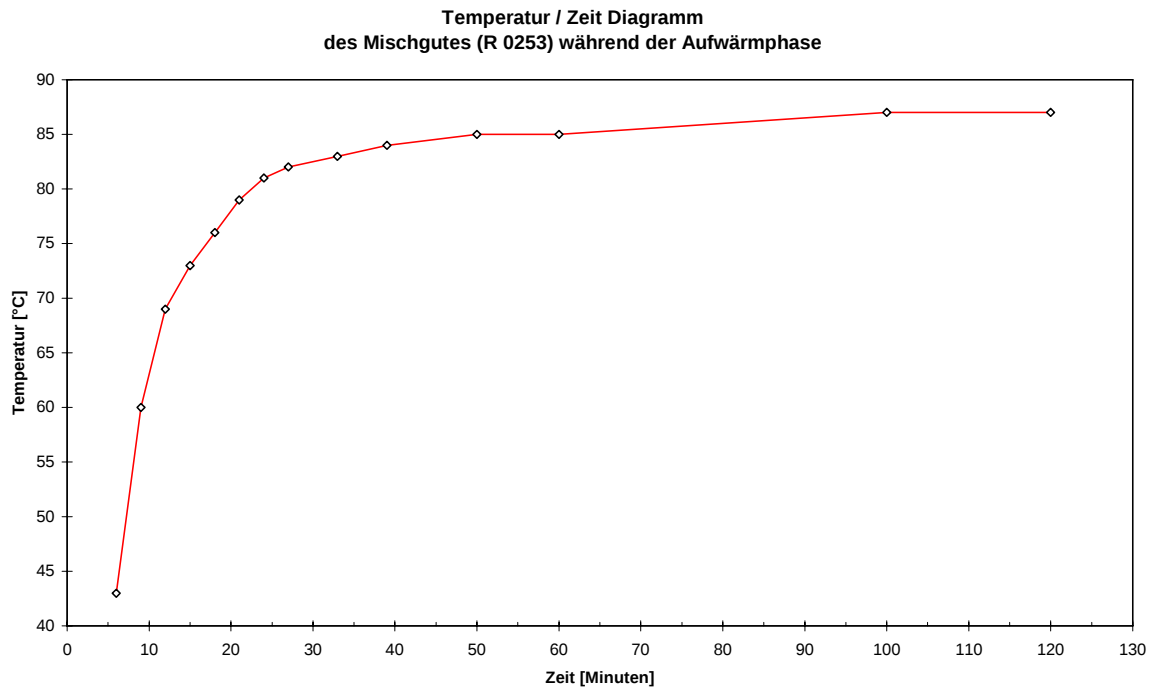
Eine Portion AB11 (ca. 1,3 kg) wird im Ofen auf ca. 60°C erwärmt. Die Probe wird derart zerkrümelt, dass sie durch ein 16,0 mm Normsieb hindurchgeht.

Die Probe wird in den Pyknometer abgefüllt. Der Pyknometer wird mit Wasser gefüllt.

Während zwei Stunden wird der Pyknometer in einem Wasserbad (90°C) temperiert. Während dieser Zeit wird die Kerntemperatur des Mischgutes gemessen. Nach dem temperieren wird der Pyknometer in einen Exsikkator gestellt, und der Exsikkator in ein Ultraschallbad.

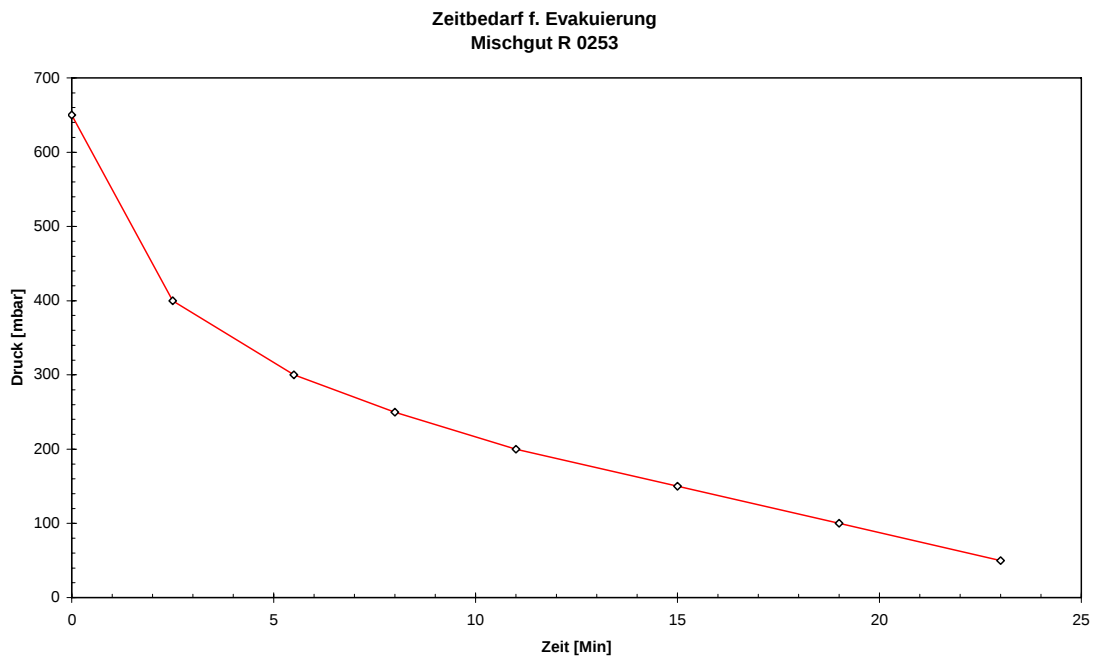
Mit einer Membranpumpe wird der Druck im Exsikkator derart abgesenkt, dass das Wasser im Pyknometer gerade nicht siedet. Es wird jeweils Zeit und Druck protokolliert. Der Versuch muss so gefahren werden, dass das Wasser nie siedet, jedoch der Druck möglichst schnell abgesenkt werden kann. Sobald 50 mbar erreicht sind, wird der Exsikkator im Ultraschallbad bewegt, bis keine Luftblasen mehr austreten.

Grafik



Dem Temperatur/Zeit-Diagramm kann entnommen werden, dass nach bereits 45 Minuten die Kerntemperatur im Mischgut 84°C beträgt.

Grafik



Wie das obige Zeit/Druckdiagramm zeigt, kann bereits nach 23 Minuten ein Druck von 50 mbar erreicht werden kann, ohne dass das Wasser zu sieden beginnt.

Ergebnisse aus der Dichtebestimmung mit beschleunigten Verfahren
Dicht im Toluol:

1. Messung 2,4262 g/cm³
2. Messung 2,4228 g/cm³

Durchschnitt 2,4245 g/cm³

Dichtebestimmung mit Ultraschallbad nach Pkt. 4.4.2
Resultate

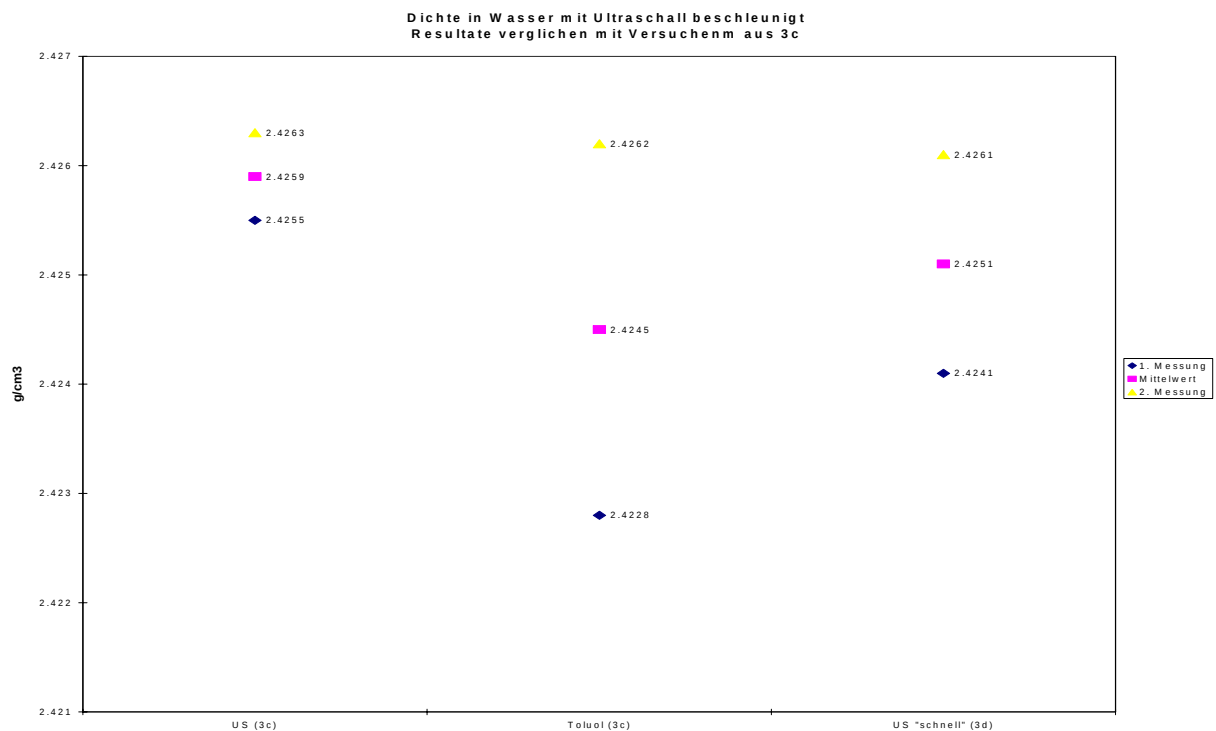
1. Messung 2,4263 g/cm³
2. Messung 2,4255 g/cm³

Durchschnitt 2,4259 g/cm³

Dichtebestimmung mit Ultraschallbad verkürzter Analysengang

1. Messung 2,4261 g/cm³
2. Messung 2,4241 g/cm³

Durchschnitt 2,4251 g/cm³



Wie die obigen Zusammenstellungen der Dichtebestimmung zeigen, sind die Einzelwerte bei der beschleunigten Bestimmung unter zu Hilfenahme von Ultraschall etwas mehr gestreut, als bei der langsamen Bestimmung. Die Resultate weisen jedoch immer noch eine kleinere Streuung als bei der Dichtebestimmung mit Toluol auf.

Schlussfolgerung:

Es ist sinnvoll die Zeit für die Temperierung des Mischgutes auf 25 Minuten zu verkürzen. Ebenfalls ist es von Vorteil, die Absenkung des Druckes im Exsikkator beschleunigt durchzuführen. Dies führt zu einer grossen Zeitersparnis bei einer nur minimalen Einbusse an Analysenqualität.

5. Validierung

Das in den Pkt. 1 bis 4 weiter entwickelte Verfahren zur Bestimmung der Mischgutdichte im Wasser soll im folgenden Abschnitt validiert werden. Das heisst, es sind die Kenndaten für die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit zu ermitteln.

5.1 Wiederholbarkeit

An drei Proben wird jeweils eine 6-fach Wiederholmessung durchgeführt. Die Wiederholmessung an einer Probe ist von demselben Laboranten an einem Tag durchzuführen. Folgende Proben wurden für die Wiederholmessung verwendet:

AB6L
SMA 11S
HMT 32N

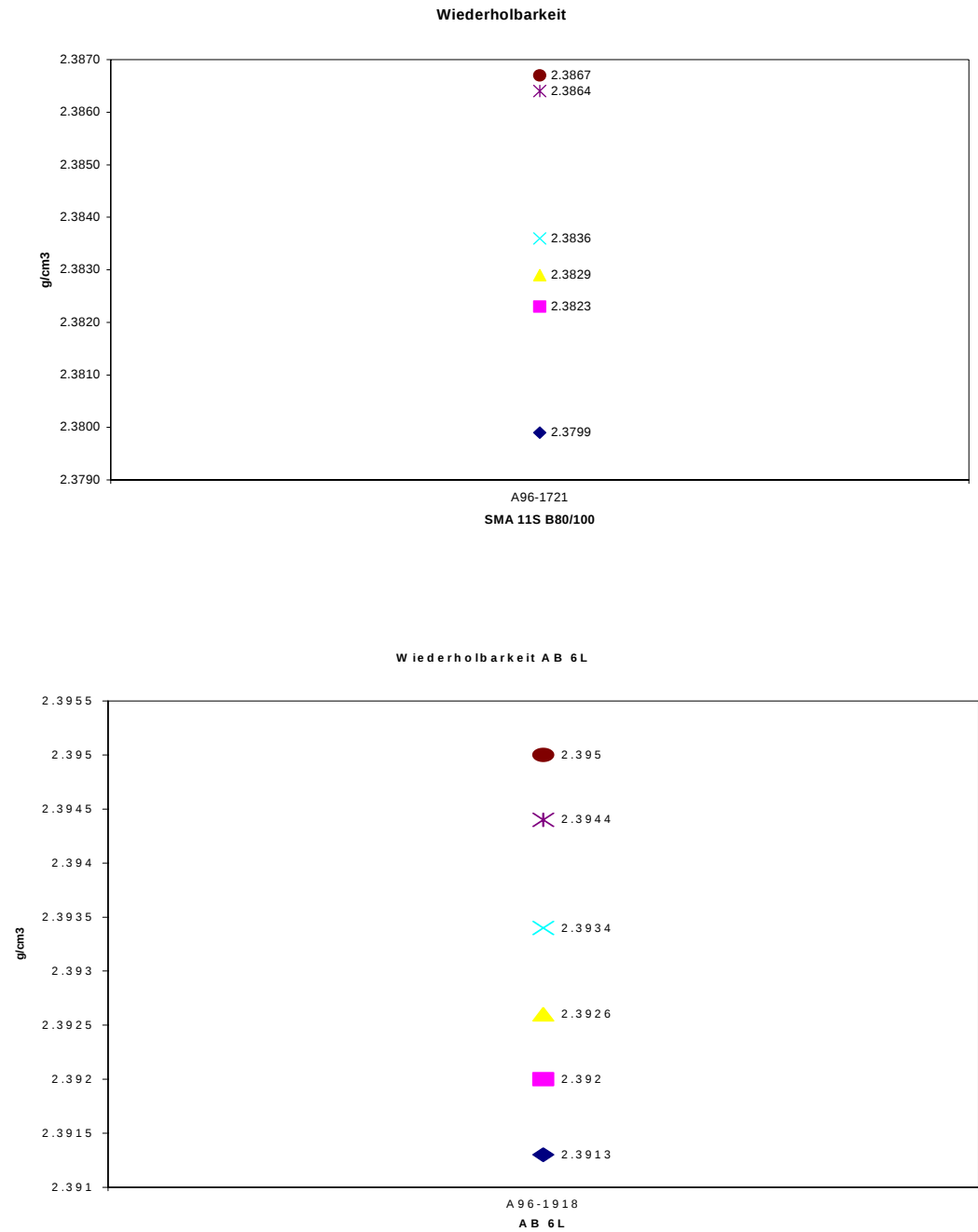
Versuchsanleitung:

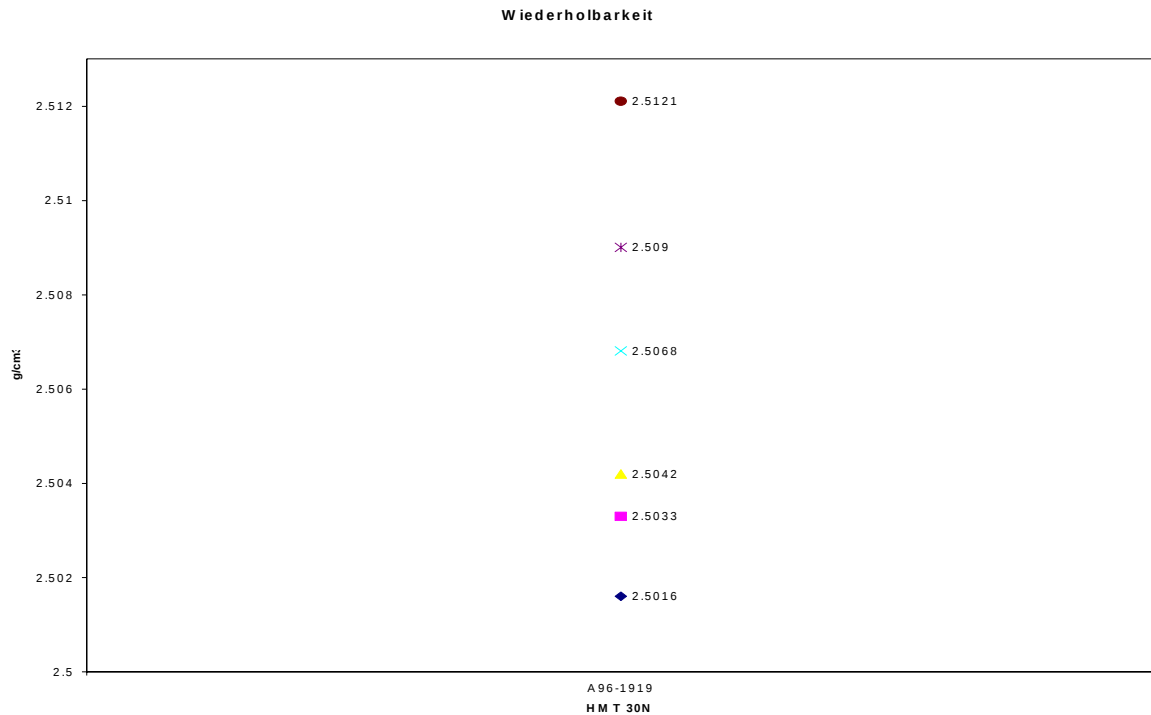
Die Proben wurden auf ca. 60°C erwärmt und so zerkrümelt, dass sie durch jenes Prüfsieb hindurch treten können, welches eine Stufe grösser ist als das Grösstkorn des zu untersuchenden Mischgutes. Die zerkrümelte Probe wird in einen Pyknometer eingewogen. Der Pyknometer wird mit Wasser bis zum Hals gefüllt. Während 45 Minuten wird der Pyknometer mit der Probe in einem Wasserbad auf 90°C temperiert. Der Pyknometer wird in einen Exsikkator gestellt. Mit einer zweistufigen Membranpumpe wird der Druck während 25 Minuten kontinuierlich auf 50mbar abgesenkt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Wasser nicht siedet. Der Exsikkator wird während 30 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, und ca. alle 3 Minuten sorgfältig etwas bewegt. Nach 30 Minuten sollten keine Luftblasen mehr sichtbar sein. Die Pyknometer werden auf 25°C temperiert und die Dichte bestimmt.

Resultate

Dichtebestimmung[kg/l]			
	A96-1918	A96-1721	A96-1919
	AB 6 L	SMA 11S	HMT 32N
	B80/100		
	2.3913	2.3799	2.5016
	2.3920	2.3823	2.5033
	2.3926	2.3829	2.5042
	2.3934	2.3836	2.5068
	2.3944	2.3864	2.5090
	2.3950	2.3867	2.5121
Mittelwert	2.3931	2.3836	2.5062
Standartabweichung	0.00130	0.00236	0.00357
r	0.05	0.10	0.14

Grafik





Die obige Zusammenstellung der Resultate zeigt, dass die Streuungen sehr gering sind. Ebenfalls wird das Ziel das die Differenz der Dichte bei der Bestimmung mit Wasser und Toluol weniger als 0,005 g/cm³ beträgt erreicht. Lediglich beim SMA 11S wird diese Differenz um 14% überschritten.

5.2 Dichtebestimmung an fetten Mischungen

Im Rahmen dieser Validierung soll gezeigt werden, wie fehlerhaft die Dichtebestimmung bei fetten Mischungen ist. Zu diesem Zweck wurden zwei Mischgute untersucht nämlich DF1 und GAT 8-S

Versuchsdurchführung siehe Pkt. 5.1

DF1; A96-1921		
	Durchschnitt	
Dichte bestimmt in Toluol:	2.3754	g/cm ³
Dicht bestimmt in Wasser:	2.3589	g/cm ³
Dif:	0.0165	

GAT-8-S; A97-1784		
	Durchschnitt	
Dichte bestimmt in Toluol:	2.4105	g/cm ³
Dicht bestimmt in Wasser:	2.3797	g/cm ³
Dif:	0.0308	

Bei den untersuchten fetten Mischungen, beträgt die Abweichung zwischen der Dichtebestimmung im Wasser und Toluol mehr als die $0,005 \text{ g/cm}^3$ welche angestrebt sind.

Es kann somit eindeutig gesagt werden, dass die entwickelte Methode für die Dichtebestimmung von Mischgut mit Wasser für fette Mischungen nicht geeignet ist.

5.3 Reproduzierbarkeit innerhalb eines Labors

Wenn 2 Personen dieselbe Probe untersuchen werden unterschiedliche Resultate ermittelt. Die Reproduzierbarkeit innerhalb eines Labors gibt Auskunft darüber wie gross die zu erwartende Differenz dieser Resultate ausfällt.

Um die Reproduzierbarkeit zu quantifizieren wurden verschiedene Proben je 3x im Wasser und 3x im Toluol von 2 Laboranten untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Proben sowie das Prüfprogramm zusammengestellt.

IMP-Nr.	Probenmaterial	Laborant			Lösungsmittel [N Versuche]	
		1	2	3	Wasser	Toluol
A96-1721	SMA 11s	x			III	III
A96-1721	SMA 11s		x		III	III
A96-1723	AB 16 s	x			III	III
A96-1723	AB 16 s			x	III	III
A96-1918	AB 6 L	x			III	III
A96-1918	AB 6 L			x	III	III
A96-1920	GA 11 TSP		x		III	III
A96-1920	GA 11 TSP	x			III	III
A96-1921	DF 1	x			III	III
A96-1921	DF 1		x		III	III

Resultate:

Die Resultate welche im Rahmen des oben aufgeführten Untersuchungsprogrammes von 2 Laboranten (A und B) ermittelt wurden zeigen, dass die Abweichungen zwischen zwei ausführenden Personen bei der Verwendung von Wasser und Toluol in derselben Grössenordnung liegen.

Darüber hinaus wurde auf Grund der Resultate der obigen Messserie die Wiederholbarkeit $r_{5\%}$ bestimmt. Die Wiederholbarkeit sagt aus

welche Abweichung bei 95% aller Messungen vom Mittelwert eingehalten wird.

Bei den Untersuchungen wurde mit jeweils einer dreier Serie gearbeitet. Die errechneten Standardabweichungen der Wiederholbarkeit wurden mit einem Faktor 2.92 *Wurzel 2* multipliziert.

Daraus ergibt sich die Wiederholbarkeit $t_{0.95}$ mit 2 Freiheitsgraden.

Durch diese Anwendung der t-Verteilung lässt sich die knappe Datenlage statistisch ausgleichen.

In defolgenden Tabelle sind die Differenzen zwischen Laborant A und B aufgeführt. Es kommt klar zum Ausdruck, dass die Differenzen ausser bei der fetten Mischung DF 1 die geforderde Limite von 0.005 kg/l einhalten.

Mischgut	Δ Laborant A - B			
	Wasser		Toluol	
	kg/l	%	kg/l	%
AB 16 S	0.0058	0.2	0.0167	0.7
AB 6 L	0.0018	0.1	0.0046	0.2
SMA 11 S	0.0046	0.2	0.0009	0.04
DF 1	0.0075	0.3	0.0032	0.1
GA 11 TSP	0.0040	0.2	0.0111	0.5

Resultate Wiederholbarkeiten

Mischgut	Wiederholbarkeit $r_{5\%}$	
	Wasser	Toluol
AB 16 S	0.0292	0.0175
AB 6 L	0.0059	0.0066
SMA 11 S	0.0175	0.0119
DF 1	0.0180	0.0135
GA 11 TSP	0.0118	0.0146

Der obigen Tabelle kann entnommen werden, dass die Wiederholbarkeit bei der Dichtebestimmung in Wasser und in Toluol jeweils ca. um einen Faktor 4 über der angestrebten Vergleichbarkeit zwischen Wasser und Toluol liegt. Das heisst die Abweichung innerhalb einer Messmethode ist grösser als die durch diese Arbeit angestrebte Zieldifferenz von 0,005 kg/l zwischen der Dichtebestimmung mit Wasser und Toluol.

Daraus lässt sich der Schluss ableiten, dass die Dichtebestimmung von Mischgut an sich eine relativ problematische Angelegenheit ist und deren Resultate nur mit grösster Vorsicht interpretiert werden dürfen.

Oberbuchseiten, 15. Juni HD/tb

IMP Bauteil AG

H. Deschwanden
dipl. Chemiker HTL/NDS-Umwelt

Dr. Ch. Angst

Anhang A1

Zusammensetzung des für die Vorversuche
verwendeten AB 11 N

Anhang A2

Zusammensetzung der für die Hauptversuche
verwendeten Mischgutproben:

• AB 11 N		A95-1953
• AB 16 S		A96-1723
• SMA 11 S		A96-0017
• SMA 11 S		A96-1721
• DF 1	Gussasphalt GA 6 Industrieboden	A96-1921
• GA 8		A97-1784
• GA 11		A96-1920

Anhang A3

Siebsummenkurven der verwendeten porösen Mineralstoffe
Marmor (A96-1824) und Sandstein (A96-1825)