

Reflexkörper und Griffigkeitsmittel in Nachstreumittel- gemischen für Markierungssysteme

Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen

Verkehrstechnik Heft V 232

bast

Reflexkörper und Griffigkeitsmittel in Nachstreumittel- gemischen für Markierungssysteme

**Entwicklung von Prüfmethoden
zur Separation sowie Analyse
und Identifikation der
Beschichtung (Coating/Treatment)
von Reflexkörpern**

von

Christoph Recknagel
Antje Eichler
Matthias Koch
Matthias Proske
Christian Huth

Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung
Berlin

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Verkehrstechnik Heft V 232

bast

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

- A - Allgemeines
- B - Brücken- und Ingenieurbau
- F - Fahrzeugtechnik
- M - Mensch und Sicherheit
- S - Straßenbau
- V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt bei der Carl Schünemann Verlag GmbH, Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen, Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in der Regel in Kurzform im Informationsdienst **Forschung kompakt** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos angeboten; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Ab dem Jahrgang 2003 stehen die Berichte der BAST zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BAST-Archiv ELBA zur Verfügung.
<http://bast.opus.hbz-nrw.de>

Impressum

Bericht zum Forschungsprojekt: FE 03.441/2008/ EGB
Entwicklung von Prüfmethoden zur Separation von Reflexkörpern und Griffigkeitsmitteln in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme sowie Analyse und Identifikation der Beschichtung (Coating/Treatment) von Reflexkörpern

Fachbetreuung

Annette Gail
Stephan Killing

Herausgeber

Bundesanstalt für Straßenwesen
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach
Telefon: (0 22 04) 43 - 0
Telefax: (0 22 04) 43 - 674

Redaktion

Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Druck und Verlag

Fachverlag NW in der
Carl Schünemann Verlag GmbH
Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen
Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53
Telefax: (04 21) 3 69 03 - 48
www.schuenemann-verlag.de

ISSN 0943-9331
ISBN 978-3-95606-061-8

Bergisch Gladbach, Dezember 2013

Kurzfassung – Abstract

Reflexkörper und Griffigkeitsmittel in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme

Nachstreumittelgemische von Fahrbahnmarkierungen sind sicherheitsrelevante Bestandteile der Straßenausstattung. Für ausreichende Funktionalität und Dauerhaftigkeit bestehen Anforderungen an deren Partikelgrößenverteilung sowie Form-, Transparenz- und Oberflächeneigenschaften. Ein Ziel dieser Forschungsarbeit war es, eine optimierte granulometrische Kennzeichnung durch Adaption eines digital-optischen Messverfahrens zu ermöglichen. Ein weiteres Ziel bestand darin, chemisch-analytische Verfahren zur Analyse von Beschichtungen auf derartigen Partikeln zu entwickeln. Das Ergebnis der Forschungsarbeit soll einen Beitrag zur Weiterentwicklung des Untersuchungs- und Qualitätssicherungsinstrumentariums innerhalb des technischen Regelwerkes liefern. Grundlage der Verfahrenserarbeitung und -validierung stellten repräsentative handelsübliche Nachstreumittelgemische und deren Ausgangsmaterialien für Fahrbahnmarkierungen des Typs 1 und 2 dar.

Es konnte gezeigt werden, dass digital-optische Messverfahren differenzierendes Potenzial mit höherer Präzision zur verbesserten granulometrischen Kennzeichnung derartiger Materialien aufweisen. Die Rückführbarkeit auf das konventionelle Siebverfahren ist herstellbar. Mittels quantifizierbarer Form- und Transparenzparameter bietet die Methodik auch weiterführende Optionen zur Gütekennzeichnung in Anlehnung an die DIN EN 1423. Eine identifizierende Kennzeichnung von Partikelgemischen mit direkter Rückführbarkeit auf mechanische und lichttechnische Gebrauchseigenschaften ist mit der neuen Methodik möglich. Darüber hinaus wurde eine Mess- und Auswertemethodik auf Basis der Form- und Transparenzkennwerte erarbeitet, mit deren Hilfe eine nachträgliche Differenzierung bzw. Separation der Einzelphasen in der Mischungszusammensetzung eines Nachstreumittelgemisches ermöglicht wird. Die Ergebnisse wurden jeweils aus Relativvergleichen der Einzeluntersuchung aller beteiligten Materialien und dem fertigen Nachstreumittelgemenge abgeleitet. Es wird empfohlen, sowohl die Reflex- als auch Griffigkeitsmittelgemenge sowie das entsprechende Nach-

streumittelprodukt einzeln unter Erfassung aller Form- und Transparenzparameter zu kennzeichnen. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Methodik weiteres Gütesicherungspotenzial aufweist.

Auch die erarbeiteten Analyseverfahren zur Kennzeichnung von Oberflächenbeschichtungen (TOF-SIMS; Headspace-GC/MS; HTD-GC/MS) sind jeweils Relativverfahren, das heißt, es werden für eine Zuordnung vorab Referenzproben von beschichtetem und nicht beschichtetem Nachstreumittel respektive eine Referenz des Coatings benötigt. Eine sehr vorteilhafte weitere Analyseoption kann von einem oberflächenanalytischen Untersuchungsansatz (Zeta-Potenzial) erwartet werden.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen Optionen für verbesserte Gütesicherheit auf. Sie liefern wissenschaftlich-technische Grundlagen für die entsprechende Weiterentwicklung des technischen Regelwerkes.

Glass beads and antiskid aggregates in drop-on mixtures for road markings

Drop-on mixtures for road marking systems are safety-relevant parts of highway equipment (street furniture). For a performance-guaranteed functionality and durability there are requirements in the technical regulations according to particle size distribution as well as particle shape, particle transparency and surface characteristics. It was aim of this research project to validate an optimized granulometric test approach by adaption of a modern digital-optic measurement method for higher quality assurance. Another target was the development of test methods for an analytic identification of coatings or treatments of glass bead particles. Material basis for the development and validation of test methods were a choice of representative commercially available drop-on materials of Type I and II – approved in german road system – and their basic materials. The project was supported by a mentor group under BAST chairmanship.

Resulting from several granulometric investigations a very high-definition as well as differentiation potential of the digital-optic measurement method could be validated for the investigated basic materials. The traceability to sieve testing as conventional screening method could be validated. On the basis of DIN EN 1423 criteria with the help

of several shape- and reflection parameters determined by the new optical method also continuative options for an improved quality determination seems to be possible. A subsequent differentiation of drop-on material mixes could be reached in passable precision. The conclusions made were found from comparison between test results of the basic materials and the results of the investigation of the relevant readily mixed drop-on materials. For an improved quality system it is recommended to investigate the basic materials glass beads and antiskid aggregates as well as the relevant final drop-on product with the help of all shape- and reflection parameters delivered by the new digital-optic measurement method. In addition to these research results indication for further and continuative test potential to improve quality control and assurance could be detected.

Besides the granulometric and transparency investigations from a second broad analytical approach special adapted methods based on the TOF-SIMS-methodology, Headspace-GC/MS and HTD-GC/MS method could be developed and validated for the analysis of coated or treated glass bead surfaces. Also these surface analyzing tools could be validated by relative comparison between the results for coated/treated and non-treated reference drop-on materials as well as analysis of pure coating materials. First investigation results using the advantages of surface Zeta-Potential gave indications for a high performance-describing potential of this methodology.

In summary the research results open up options for an improved performance-related quality assessment and quality control of drop-on materials and their basic materials.

Inhalt

Danksagung	7	4.3.4 Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse für Typ-1-Materialien	78
1 Vorbemerkung	7	4.3.5 Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse für Typ-2-Materialien	102
2 Stand der Technik	9	4.4 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 3: Methodenentwicklung zur Identifikation der Beschichtung von Reflexionskörpern in Nachstreumittelgemischen	128
3 Forschungsaufgabe	13	4.4.1 Ergebnisse des visuellen Analyseansatzes (I)	128
3.1 Erläuterung aktueller methodischer Entwicklungen	13	4.4.2 Ergebnisse des thermoanalytischen Analyseansatzes (II)	128
3.2 Darstellung der Projektorganisation ...	16	4.4.3 Ergebnisse des spektroskopischen Analyseansatzes (III)	129
3.3 Erläuterung der abgestimmten methodischen Vorgehensweise	18	4.4.4 Ergebnisse des spektrometrischen Analyseansatzes (IV)	132
4 Untersuchungsergebnisse	20	4.4.5 Ergebnisse des chromatografischen Analyseansatzes (V)	140
4.1 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 1: Abstimmung und notwendige Vorbereitung der Methodenentwicklung ...	20	4.5 Abschließender Vergleich der erarbeiteten chemisch-analytischen Analyseansätze	149
4.2 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2: Methodenentwicklung zur phasentrennenden und granulometrischen bzw. lichtreflektierenden Kennzeichnung von Reflexkörpern, Griffigkeitspartikeln und Nachstreumittelgemischen	21	4.6 Ergebnisse eines oberflächenanalytischen Untersuchungsansatzes (VI) – elektrokinetische Untersuchungen (OF-Potenzial)	150
4.2.1 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2.1: Methodenentwicklung zur granulometrischen Kennzeichnung der Partikelgrößenverteilung	21	5 Zusammenfassung	157
4.3 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2.2: Methodenentwicklung zur granulometrischen Kennzeichnung der Partikelform und reflektorischer Eigenschaften ...	61	6 Literatur	162
4.3.1 Darstellung des weiterführenden Kennzeichnungspotenzials der Camsizer®-Methodik	61		
4.3.2 Konventionelle Untersuchungen gemäß EN 1423	64		
4.3.3 Untersuchungen mit der Camsizer®-Methodik und Anwendung neuartiger Auswertalgorithmen mit dem Ziel einer Qualitätskennzeichnung von Reflexpartikelgemengen, Griffigkeitsgemengen und Nachstreumittelgemischen	72		

Die Anlagen sind dem Bericht als CD beigelegt.

Danksagung

Für die Bereitstellung des anspruchsvollen und interessanten Forschungsauftrages sowie die finanzielle Förderung der Arbeit möchten sich die Bearbeiter bei der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) bedanken. Eine wichtige Beförderung stellte die fachliche Unterstützung und Zusammenarbeit mit dem Referat V4 „Straßenausstattung“ unter Leitung von Herrn Dipl.-Phys. Ellmers und der Fachbetreuerin Frau Dr. Gail dar. Für den vertrauensvollen Informationsaustausch und insbesondere chemisch-analytische Unterstützung der Arbeit ist besonders Herrn Dipl.-Ing. Killing vom Referat S6 „Chemische Grundlagen, Umweltschutz; Labordienst“ zu danken. Der offene Informationsaustausch und die motivierenden fachlichen Diskussionen der Arbeitsergebnisse mit den Fachkolleginnen und -kollegen im Betreuungsgremium waren sehr wichtig für den ständigen Abgleich der Arbeit an den praktischen Erfordernissen und deren Fortschritt, wofür herzlich Dank zu sagen ist.

Den kooperierenden Herstellerfirmen von Nachstreumittelgemischen ist Dank zu sagen für die Bereitstellung des Versuchsmateriales, die Durchführung ausgewählter Laboruntersuchungen, die Erläuterungen zum Verständnis des Produktionsprozesses sowie die Informationen zu praktischen labor-technischen Erfahrungen. Der Firma Retsch Technology ist für begleitende Untersuchungen im Applikationslabor und die engagierte und zielführende Unterstützung des Projektes durch zahlreiche Diskussionen zu danken.

Die Komplexität der Aufgabenstellung wäre nicht lösbar gewesen ohne die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Fachkollegen der BAM aus verschiedensten Fachdisziplinen. Hier ist besonders Dank zu sagen an die Herren Dipl.-Phys. Wirth und Dr. Unger, „Schicht- und Oberflächenanalytik“, Frau Dr. Braun, „Thermische Beständigkeit von Polymeren“, Herrn Dr. Noskov, „Witterungsbeständigkeit von Polymeren“, Frau Dr. Paul, „Prozess-Spektroskopie“, sowie Herrn Neubert, „Beständigkeit von Polymeren“. Herauszuheben sind insbesondere die engagierten Beiträge von Herrn Proske, dessen analytischem Geschick und großer Kompetenz auf dem Gebiet der chromatografischen Analytik die gefundenen Lösungen bei der Identifizierung von Beschichtungen im besonderen Maße zu verdanken sind.

Besonderer Dank der Bearbeiter gilt dem Kollegen Herrn Huth, der nicht zuletzt mit geduldiger Analyse zahlloser Partikel zum Gelingen des Forschungsvorhabens beigetragen hat.

1 Vorbemerkungen

Mit dem Beginn des Automobilzeitalters und der gleichzeitigen Industrialisierung des Verkehrswegebbaus wurde Mobilität individualisiert und damit zu einem Massenphänomen. Neben den erforderlichen Entwicklungen im Automobil- und Straßenbau war es darüber hinaus erforderlich, Regelungen für eine sichere Interaktion aller am Straßenverkehr teilnehmenden Partner zu entwickeln und diese Regelungen „sichtbar“ zur Information der Verkehrsteilnehmer in das Straßenverkehrsgeschehen zu integrieren. Zudem war es notwendig, den Verkehr in „sicheren Bahnen“ zu leiten. Diese Aufgabe einer sicheren und reibungslosen Nutzung der Verkehrswege übernehmen die nachfolgend aufgeführten Elemente der Straßenausstattung:

- Fahrbahnmarkierung,
- Verkehrsbeschilderung,
- Leiteinrichtung,
- Signalisierung,
- Beleuchtung.

Der Fahrbahnmarkierung kommt dabei seit ihrer Einführung zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Aufgabe zu, sichere und störungsfreie Verkehrsführung sowie Warnung, Orientierung und Information der Verkehrsteilnehmer durch linienartige Kennzeichnung der Fahrbahnoberfläche zu übernehmen. Mit dem verstärkten Autobahnbau in Deutschland prägen seit Mitte der 20er Jahre diese horizontalen farblichen Markierungen – erst in Schwarz;



Bild 1: Fahrbahnmarkierung in schwarzer Ausführung auf der Reichsautobahn (Quelle: Library of Congress; in: Physical training, military and civilian, in Germany, 1932-1943, folder 3 unter http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:German_Autobahn_1936_1939.jpg)

heute in der Regel in Weiß bzw. bei temporären Markierungen (Baustellenmarkierungen) in Gelb – auch das Erscheinungsbild unserer Straßen [1].

Fahrbahnmarkierungen sind Bestandteile unserer Verkehrsinfrastruktur mit hoher sicherheitsrelevanter Bedeutung. Fahrbahnmarkierungen auf unseren Straßen und Verkehrsflächen dienen demnach zuallererst der optischen Hinweisgebung und Warnung vor Gefahren sowie der Verkehrsflächenaufteilung und Fahrtrichtungszuteilung und machen somit – insbesondere unter besonderen Bedingungen wie Nebel, Regen oder Dunkelheit – eine sichere Verkehrsführung erst möglich. Neben diesen grundsätzlichen Leistungsanforderungen unterliegen Fahrbahnmarkierungen zusätzlich auch hohen Anforderungen an Dauerhaftigkeit und Verkehrssicherheit aufgrund des direkt überrollenden Verkehrsstromes sowie der direkten Bewitterung.

Zur Sicherstellung der Gebrauchsfähigkeit und Dauerhaftigkeit ist das abgestimmte kombinierte Zusammenwirken mehrerer Materialien und technologischer Maßnahmen „im System“ erforderlich. Fahrbahnmarkierungen bestehen aus verschiedenartigen Markierungsstoffen und Beistoffen oder vorgefertigten Markierungssystemen bzw. -elementen. Zusätzlich können ggf. auch spezielle technologische Vorbereitungen der Unterlage (z. B. Demarkierung, Vorbereitung und Vorbehandlung der Unterlage etc.) das spezifische System definieren (Bild 2).

Dabei übernehmen die Markierungsstoffe in erster Linie die farbliche Kontrastierung gegenüber der Fahrbahnoberfläche. Daneben können durch besondere Maßnahmen weitere – z. B. haptische und akustische – Warnfunktionen wahrgenommen werden.

Beistoffe wie Voranstrichmittel oder Verdünnungsmittel dienen der besseren Verarbeitbarkeit und dauerhafter Verbundfestigkeit. Ein wesentlicher sicherheitsrelevanter Bestandteil dieses Teils der Straßenausstattung sind auch die so genannten Nachstreumittel, welche als weitere Beistoffe die Funktion der Markierungsstoffe (Farben, Plastikmassen, Folien) bezüglich der verkehrstechnischen Eigenschaften Griffbarkeit, Nass- und Nachtsichtbarkeit komplettieren. Die Beistoffe Reflexkörper und Griffbarkeitsmittel – im Allgemeinen als vorgefertigtes Nachstreumittelgemisch verwendet – bestimmen effektiv das Gebrauchsverhalten der Fahrbahnmarkierung in mehrerer Hinsicht. Zum einen optimieren transparente kugelförmige Glas- oder auch Keramikperlen mit und ohne Oberflächenbehandlung als so genannte Reflexkörper das Retroreflexionsvermögen der Fahrbahnmarkierung und ermöglichen damit eine deutlich verbesserte Nacht- und Nasssichtbarkeit [3, 4]. Griffbarkeitsmittel haben die Aufgabe, der Fahrbahnmarkierung verkehrssicheres Gebrauchsverhalten durch verbesserte Reibungsverhältnisse zum überrollenden Verkehr zu verleihen. Dazu kommen kantige, harte, körnige Mineralstoffe wie Cristobalit oder Korund, aber auch

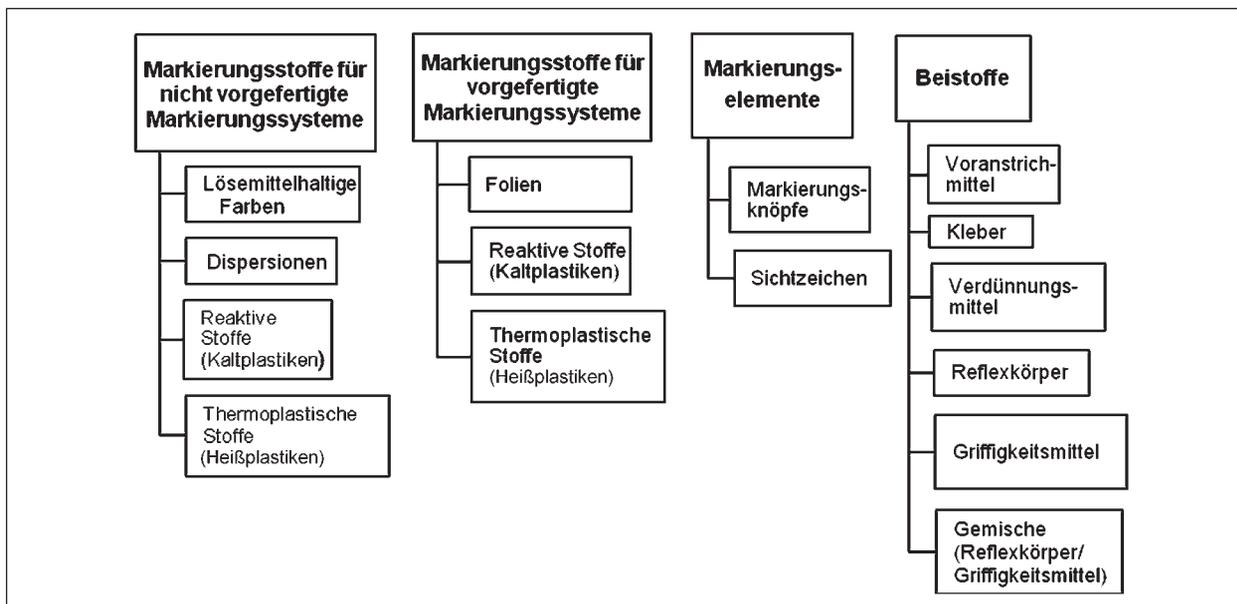


Bild 2: Einteilung der Markierungsmaterialien nach [2]

Glasbruchpartikel oder neuerdings Keramikpartikel zum Einsatz.

In ihrer Kombination als Fahrbahnmarkierung sind dann gemäß [5] für den Einsatz im Bundesfernstraßenbereich folgende grundsätzliche Anforderungskriterien an das Gebrauchsverhalten zu erfüllen:

- dauerhaft gleichmäßige gute Erkennbarkeit und Kontrastierung der Fahrbahn unter allen Beleuchtungs- und Witterungsverhältnissen:
 - Kriterien: Tages- und Nachtsichtbarkeit bei Nässe; Dauerhaftigkeit; Verbundfestigkeit; Witterungsbeständigkeit; Verträglichkeit zum Fahrbahnbelag,
- verkehrssichere und rutschfeste Fahrunterlage:
 - Kriterien: Griffigkeit; Schichtdicke; Verschleißwiderstand,
- qualitätssichere Verarbeitbarkeit:
 - Kriterien: frühe Überrollbarkeit durch geringe Trocknungszeit; robustes Verarbeitungsverhalten; geometrische Stabilität.

Daraus lassen sich folgende spezifische Anforderungskriterien an die Ausgangsbestandteile der Nachstreumittelgemische ableiten:

Reflexkörper

- Verbesserung der Retroreflexionseigenschaften und Sichtbarkeit:
 - Bewertungskriterien: Brechungsindex; Partikelgrößenverteilung; Partikelform; Partikeltransparenz; Begrenzung des Anteils an fehlerhaften Partikeln; Lagestabilität nach Verarbeitung,
- dauerhafte Funktionsfähigkeit:
 - Bewertungskriterien: fester Haftverbund zum Markierungsstoff als Bettungsmaterial (Beschichtungsqualität); Widerstandsfähigkeit (ggf. hydrophobes Verhalten),
- qualitätssichere Verarbeitbarkeit:
 - Bewertungskriterien: Lagerstabilität; gute Verarbeitbarkeit.

Griffigkeitsmittel

- Verbesserung der Reibungsverhältnisse zwischen Fahrzeug und Unterlage:
 - Bewertungskriterien: Griffigkeit; Partikelgrößenverteilung; Partikelform; Lagestabilität nach Verarbeitung,

- dauerhafte Funktionsfähigkeit:
 - Bewertungskriterien: fester Haftverbund zum Markierungsstoff als Bettungsmaterial (Beschichtungsqualität; Affinität); Widerstandsfähigkeit (Härte; chemisch), Partikelfarbe,
- qualitätssichere Verarbeitbarkeit:
 - Bewertungskriterien: Lagerstabilität; gute Verarbeitbarkeit.

2 Stand der Technik

Waren lange Zeit rein farbliche Markierungen mit einfachen Farbsystemen ausreichend, so machten die zunehmenden verkehrstechnischen Entwicklungen ab den 50er Jahren sowie die damit einhergehenden wachsenden Verkehrssicherheitsanforderungen auch Weiterentwicklungen bei den Fahrbahnmarkierungen erforderlich. Neben so genannten herkömmlichen Markierungen (Markierungssysteme Typ I), deren Oberfläche in aller Regel glatt ausgebildet ist und deren Retroreflexionsverhalten insbesondere bezüglich der Nachtsichtbarkeit nur eingeschränkt ausgebildet ist, bestimmen heutzutage Fahrbahnmarkierungen des Typs II den Stand der Technik. Dabei handelt es sich um Markierungssysteme, bei denen bestimmte Teile (nämlich die Nachstreumittelbestandteile) auch bei Nässe erhaben aus der Oberfläche des Markierungsstoffes bzw. des Regenfilms herausragen. Durch die spezielle stoffliche Kombination und geometrische Anordnung werden deutlich verbesserte Gebrauchseigenschaften – insbesondere nachts und bei Nässe – und damit erhöhte Verkehrssicherheit erreicht. Diese Form der Markierungsausführung bestimmt heutzutage die Ausführung auf Verkehrsflächen im Bundesfernstraßenbereich und anderen hoch beanspruchten Straßen.

Durch die hohe sicherheitsrelevante Bedeutung sind Fahrbahnmarkierungen technisch geregelt. Im Zeitalter zunehmend enger werdender Verflechtungen sind auch die Anforderungen an Straßenmarkierungsmaterialien, Prüfverfahren zu deren Identifikation und Nachweis sowie den Güteschutz seit den ausgehenden 90er Jahren als europäische Normen harmonisiert [6, 7, 8, 9]. Für die Nachstreumittel sind die Anforderungen und Nachweisverfahren explizit in der EN 1423 [10], DIN EN 1436 [6], DIN EN 13197 [39], DIN EN 1871 [40], DIN EN 1790 [41] bzw. für vor Auftrag bereits in den Markierungsstoff eingemischte Reflexpartikel in der

EN 1424 [11] spezifiziert. Mehrere dieser Regelwerke befinden sich in Überarbeitung bzw. stehen unmittelbar vor einer Neuauflage. Bereits lange vorher bestanden nationale technische Regelungen. Im Sinne verbindlicher bauvertraglicher Regelungen für den Bereich der Bundesfernstraßen sind diese – einschließlich Anforderungskriterien (TL; siehe [2]) und der dazugehörigen Prüfverfahren – im Rahmen von so genannten „Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Markierungen auf Straßen“ aufgeführt. Neben Ausführungen zu allgemeinen Anforderungen, zu Auswahl und Aufbau von Markierungssystemen enthalten die ZTV M auch Regelungen zu deren baupraktischer Ausführung, personellen Voraussetzungen, zu Abnahme- und Gewährleistungsmodalitäten, aber insbesondere auch zur Qualitätssicherung. Das in der ZTV M festgelegte Gütesicherungssystem umfasst mehrere Kontroll- und Evaluierungsebenen. Neben Prüfungen während der Ausführung oder als Grundlage einer Abnahme basiert es jedoch ganz wesentlich auf den Ergebnissen der so genannten Eignungsprüfungen, denn grundlegende Voraussetzung für die Anwendung eines Markierungssystems bzw. Markierungsproduktes ist dessen erfolgreicher Nachweis der grundsätzlichen Eignung entsprechend den quantifizierten Anforderungskriterien der TL M [2] bzw. EN 1423 [10]. Dies betrifft sowohl die einzelnen Ausgangsmaterialien (Markierungsstoff; Nachstreumittelgemisch bzw. ggf. weitere Beistoffe) im Rahmen von Stoffuntersuchungen (Urmusterprüfungen) als auch das komplette Markierungssystem bzw. Markierungsprodukt im Rahmen von Systemuntersuchungen. Dabei nehmen die Systemuntersuchungen im Rahmen der Belastungsprüfung auf der Rundlaufprüfanlage der BAST wiederum die zentrale Position ein (Bild 3).



Bild 3: Rundlaufprüfanlage der BAST zur Systemprüfung von Markierungssystemen (Quelle: BAST)

Art und Umfang der Stoff- und Systemuntersuchungen sind in der TL M [2] geregelt. Erfolgreich auf der Grundlage der maßgebenden Anforderungskriterien validierte Markierungssysteme bzw. Markierungsprodukte werden in eine so genannte „Freigabeliste“ der Bundesanstalt für Straßenwesen (BAST) [12] überführt, sodass für jeden Planer oder Auftraggeber in Abhängigkeit von den örtlichen Gegebenheiten oder präferierten Materialarten eine informative Übersicht geeigneter Fahrbahnmarkierungssysteme zur Verfügung gestellt werden kann.

Zur Absicherung einer einmal als geeignet validierten Produktqualität sieht die ZTV M das Verfahren der Mustergleichheitsprüfung vor. Diese Vorgehensweise weicht in der Form von der sonst gemäß Bauproduktenrichtlinie vorzugsweise bei der Anwendung werksseitig vorgefertigter Baustoffe praktizierten Kontrolle mittels regelmäßiger Fremdüberwachung und Qualitätszertifizierung ab, entspricht aber weitestgehend in der Art der Organisation und Durchführung einer Fremdüberwachung ähnlich dem Konformitätssystem „1+“ der Bauproduktenrichtlinie. Das Verfahren sieht vor, dass bei Markierungsarbeiten, jedoch verbindlich bei solchen mit einem Nettoauftragswert oberhalb von 50.000 €, chemisch-physikalische Prüfungen zur Feststellung der Übereinstimmung (Mustergleichheit) der gelieferten Markierungsstoffe und deren Beistoffe mit der Zusammensetzung der bei der Eignungsprüfung untersuchten Urmuster des verwendeten Markierungssystems zu erfolgen haben. Mithilfe „unveränderter“ Stoffkennwerte soll damit auf das vormals erfolgreich validierte Systemverhalten geschlossen werden.

Nach Einführung der europäisch harmonisierten Normen sind die ZTV gleichzeitig das Forum zur Spiegelung dieser harmonisierten Regelungen unter besonderer Berücksichtigung des nationalen Sicherheits- und Anforderungsniveaus. Damit stellen die ZTV M die maßgebende Rechtsgrundlage für die Ausführung und Qualitätssicherung von Fahrbahnmarkierungen im Bundesfernstraßenbereich dar.

Zur Ausbildung von permanenten Markierungen auf Straßen im Bundesfernstraßenbereich können für die Ausbildung nicht vorgefertigter Markierungssysteme – wie sie hier Gegenstand der Untersuchungen sind – in Abhängigkeit von der Klassifizierung der Verkehrsbeanspruchung die in Bild 4 dargestellten Markierungsstoffe zur Anwendung kommen.

Der Stand der Technik bezüglich der zu verwendenden Beistoffe – und hierbei natürlich insbesondere der Reflexkörper und Griffigkeitsmittel des Nachstreumittelgemisches – ist ebenfalls national verbindlich in den TL M [2] geregelt. Dort wird jedoch bezüglich der Anforderungskriterien sowie der entsprechenden Untersuchungsverfahren auf die EN 1423 [10] bzw. EN 1424 [11] verwiesen. Die derzeit verwendeten Nachstreumittel bestehen in der Regel aus einem Gemisch aus besonders beschichteten Reflexionskörpern (i. d. R. Glasperlen) und Griffigkeitsmitteln (Cristobalit, Korund, Glasbruch o. Ä. bzw. Gemischen davon). Wie bereits am Ende des ersten Kapitels ausgeführt, wird die retroreflektierende Qualität der Reflexkörper im Wesentlichen durch deren Transparenz- und Brechungsverhalten, aber auch durch deren Partikelgrößenverteilung und Partikelform bestimmt. Um dieser Aufgabe durch den Einsatz von Glasperlen möglichst optimal nachzukommen, sind – grob vereinfacht – besonders kugelförmig-runde, klar-transparente Partikel ohne Fehlstellen oder Einschlüsse mit hohem Brechungsindex in einer Größenabstufung erforderlich, die optimale Retroreflexion erzeugt. Zur Sicherstellung eines dauerhaft hohen und resistenten Haftverbundes unter mechanischer Beanspruchung, zur Vermeidung eines „Untertauchens“ im Markierungsstoff oder zur Hydrophobierung werden die Reflexkörper heutzutage zusätzlich oberflächlich beschichtet. Dazu kommen chemisch komplexe Materialien zur Anwendung. Als besonders geeignet für eine derartige Funktionalität stellen sich nanoskalige hybride (anorganisch-organische) Materialien dar, wobei insbesondere Silane/Siloxane eine breite Anwendung finden. Silane/Siloxane bestehen aus einem Silicium-Grundgerüst und Wasserstoff. Wird der Wasserstoff in den Silanen durch organische Reste ersetzt, so

bezeichnet man diese Derivate als Silicium-organische-Verbindungen (Organo Silane). Aufgrund ihrer besonderen Struktur verbessern derartige Organo-Silane signifikant die Haftung zwischen organischen und anorganischen Materialien durch eine stabile chemische Bindung zwischen organischer und anorganischer Matrix, weshalb Materialien auf dieser Stoffbasis in der derzeitigen Anwendung als Beschichtungsstoff favorisiert sind.

Um also die Qualität von Nachstreumittelstoffen kennzeichnen zu können, sind insbesondere die Granulometrie der Reflexkörper- bzw. Griffigkeitsmittel-Haufwerke sowie die Beschichtungsqualität der Reflexkörper aufzuklären und den zugehörigen Retroreflexions-, Griffigkeits- und Verbundeigenschaften zuzuordnen. Zu diesem Zweck hält die maßgebende EN 1423 [10] die in Tabelle 1 aufgeführten verschiedenen Verfahren vor.

Dieses Untersuchungsinstrumentarium kommt seit nunmehr 8 Jahren zur Anwendung und prägt das Niveau der Gütekennzeichnung.

Untersuchungsverfahren	Reflexkörper	Griffigkeitsmittel
Korngrößenverteilung durch Siebung	X	X
Brechungsindex	X	
Widerstand gegen aggressive wässrige Lösungen	X	
Qualitätseigenschaften (fehlerhafte Partikel)	X	
Oberflächenbeschichtung	X	
pH-Wert		X
Zerreibbarkeitsindex		X
Farb- und Leuchtdichtefaktor		X

Tab. 1: Untersuchungsverfahren gemäß EN 1423

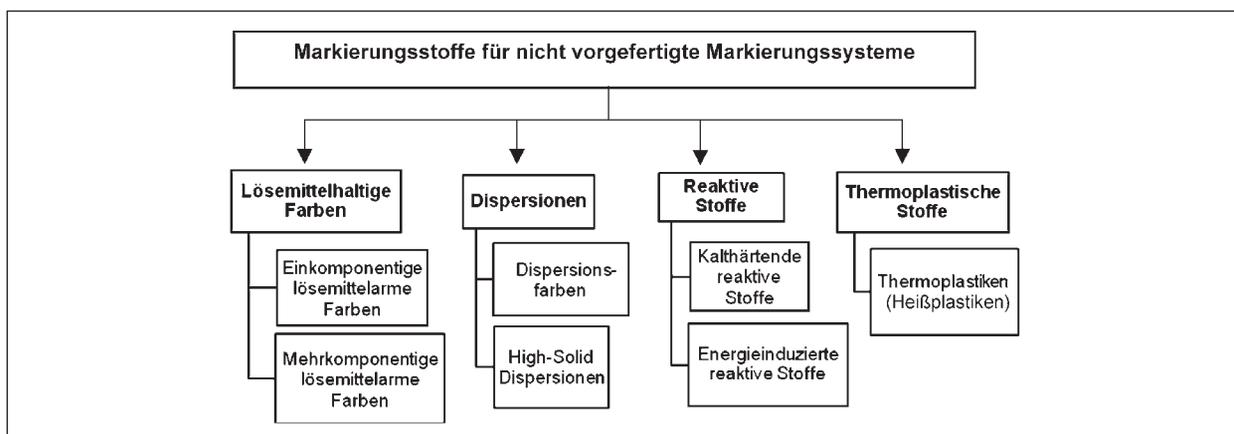


Bild 4: Einteilung der Markierungsstoffe für nicht vorgefertigte Markierungssysteme nach [2]

Unabhängig von der Motivation, die Verkehrssicherheit ständig weiter zu erhöhen, zeigen Rückmeldungen aus der Straßenbaupraxis jedoch derzeit schwankende Gebrauchseigenschaften und teilweise unzureichende Dauerhaftigkeit ursprünglich leistungsfähig geprüfter Markierungssysteme an. Darüber hinaus wird auch in zunehmendem Maße vom Einsatz nicht anforderungsgerechter ausländischer Beistoffprodukte zur Substitution anforderungsgerecht validierter Beistoffprodukte berichtet. Aus der Analyse der Rückmeldungen von Straßenbaubehörden sowie vor dem Hintergrund der realen Erfahrungen in der Straßenbaupraxis läßt sich eindeutig der Bedarf an moderneren, leistungsfähigeren Untersuchungsverfahren zur Ansprache insbesondere der granulometrischen Eigenschaften der Beistoffe Reflexkörper und Griffigkeitsmittel bzw. des kompletten Nachstreumittelgemisches sowie zur Identifizierung von Beschichtungsstoffen auf Reflexkörpern extrahieren. Unter Berücksichtigung prüftechnischer Erfahrungen im Rahmen von Eignungsprüfungen (Urmusterprüfungen) bzw. im Rahmen von Kontroll- und Abnahmeprüfungen, bei Schiedsuntersuchungen oder Prüfungen im Rahmen der Sachmängelhaftung wird eine Weiterentwicklung der derzeit praktizierten Gütesicherungsmethodik unbedingt für erforderlich gehalten.

Art und Anzahl der ermittelten Kennwerte sowie der derzeit erforderliche Messaufwand und die erreichbare Aussagegenauigkeit des aktuellen Untersuchungsstandards lassen offensichtlich keine befriedigende reproduzierbare Zuordnung der Beistoffe (hier: Reflexkörper, Griffigkeitsmittel bzw. Nachstreumittelgemisch) zum jeweiligen Markierungsstoff zu. Da von einer optimierten Abstimmung des Nachstreumittels auf den jeweiligen Markierungsstoff zur Ausbildung spezifischen Systemverhaltens auszugehen ist, die sich dann auch ursächlich in den Ergebnissen der Eignungsprüfung widerspiegelt, wird dieses Problem besonders beim Nachweis im Rahmen der Gütesicherung oder bei Kontroll- und Abnahmeprüfungen sowie bei Schieds- und Gutachteruntersuchungen evident. Dieses grundlegende Problem mangelnder Identifizierung und Zuordnung sowie Rückführbarkeit auf die Urmusterergebnisse wird flankiert durch erhebliche Ergebnisschwankungen (Ungenauigkeiten) der konventionellen Verfahren, was teilweise auch auf die relativ geringe Grundgesamtheit des jeweiligen Messvolumens und darin subsummierter Einflüsse der Probenahme und -vorbereitung zurückzuführen ist.

In generalisierter Form lassen sich aus den Rückmeldungen die aktuelle Lage und damit verbundener praktischer Probleme durch folgende Thesen zusammenfassend extrahieren:

- Es erfolgt keine umfassende granulometrische Kennzeichnung:
 - lediglich Größenverteilung; keine Formkennzeichnung.
- Aufklärung der Partikelgrößenverteilung mittels Siebanalyse ist unbefriedigend:
 - beschränkte granulometrische Kennzeichnung des Haufwerks,
 - geringes Probenvolumen (mangelnde Repräsentativität),
 - hohe Spannbreiten der Ergebnisse,
 - hoher Untersuchungsaufwand (Vor- und Nachbereitung; Messung),
 - hohes Fehlerpotenzial bezüglich subjektiver Fehler,
 - kein Potenzial zur Phasenseparierung eines Nachstreumittelgemisches,
 - kein Potenzial für Messungen vor Ort.
- Aufwändiges und ungenaues Verfahren zur Transparenzkennzeichnung.
- Aufwändiges Verfahren zur Kennzeichnung des Brechungsverhaltens.
- Es sind keine geeigneten Baustellenverfahren bzw. Schnellverfahren vorhanden:
 - zum Ausschluss von Verwechslungen, Fehllieferungen etc.,
 - fehlende Kontrollverfahren für AG.
- Aufwändige Ermittlung der Qualität der Reflexpartikel mit hoher Ungenauigkeit.
- Es ist keine Aufklärung des Nachstreumittelgemisches (Zusammensetzung) möglich:
 - Qualitätskennzeichnung im Rahmen der Urmusterprüfung nur an Ausgangsphasen (d. h. Reflex und Griffig getrennt).
- Kein ausreichend analytischer Nachweis der Oberflächenqualität (Beschichtung) möglich.

Auf der Grundlage dieser Analyse sind dementsprechend Anstrengungen erforderlich, um die wesentlichen qualitäts- und dauerhaftigkeitsbestimmenden Güteeigenschaften der Nachstreumittelprodukte besser und reproduzierbarer zu erfassen und fehlerhafte Anwendungen zu vermeiden. Konzentriert man sich auf die wesentlichen Erkenntnis-

se der Situationsanalyse, so erscheint es erforderlich, insbesondere verbesserte Untersuchungsverfahren zur identifizierenden Analyse von Beschichtungen sowie zur granulometrischen Kennzeichnung und zur Ansprache von Reflexionseigenschaften der Beistoffe Reflexkörper und Griffigkeitsmittel sowohl im Ausgangszustand als auch in kombinierter handelsüblicher Form als Nachstreumittelgemisch zu entwickeln und deren Leistungsfähigkeit zu validieren.

3 Forschungsaufgabe

Der zur Überwindung der Wissenslücken notwendige Forschungsbedarf wurde von der BAST erkannt und umgesetzt in die Formulierung einer wissenschaftlich-technischen Aufgabenstellung mit dem Titel: „Entwicklung von Prüfmethoden zur Separation von Reflexkörpern und Griffigkeitsmitteln in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme sowie Analyse und Identifikation der Beschichtung (Coating/Treatment) von Reflexkörpern“.

Dabei stehen 2 generelle Hauptziele im Fokus dieser ausgeschriebenen Aufgabenstellung. Es ist zum einen das Ziel der Forschungsarbeit, auf der Grundlage neuartiger haufwerkskennzeichnender Messmethoden und Auswerteverfahren zur Erfassung granulometrischer Kennwerte zu entwickeln, die mit deutlich reduziertem Untersuchungsaufwand in kurzer Zeit Ergebnisse mit stabilerer statistischer Sicherheit an größeren Messprobensamtheiten zur Verfügung stellen können und somit auch prozessanalytisches Potenzial bereits bei der werksseitigen Herstellung aufweisen. Neben der integralen Partikelgrößenverteilung sollen weitere Kennwerte eine verbesserte und genauere granulometrische Kennzeichnung gestatten. Des Weiteren soll nach Untersuchungsmethoden gesucht werden, die Potenzial zur vereinfachten und verbesserten Kennzeichnung der Reflexpartikelqualität in Anlehnung an die Erfordernisse der EN 1423, Kapitel 4.4, aufweisen. Dazu ist neben granulometrischen Kennwerten auch die Erfassung von reflexionskennzeichnenden Eigenschaften erforderlich. Es sind Untersuchungen anzustrengen, um die Möglichkeit einer nachträglichen Phasenseparation zur Aufklärung der Mischungszusammensetzung fertiger Nachstreumittelgemische zu klären.

Der zweite Teil ist von der Zielstellung geprägt, chemisch- oder physikalisch-analytische Untersu-

chungsverfahren zu entwickeln bzw. in der Art auf die hier zu kennzeichnenden Proben zu adaptieren, sodass eine qualitative oder quantitative Identifizierung von Beschichtungen auf Reflexkörpern möglich wird.

Die Untersuchungen zielen letztlich darauf ab, allen am Markierungsprozess beteiligten Parteien die untersuchungstechnischen Grundlagen und ergänzenden sachlichen Zusammenhänge für verbesserte Gütesicherheit zur Verfügung zu stellen. Sie dienen einerseits dem Ziel, dem Auftraggeber bzw. der Bauherrschaft die gütesichere Ausführung der vereinbarten und vertraglich fixierten Leistung sicherzustellen und die Kontrolloptionen zu verbessern. Für die ausführende Unternehmung können die Forschungsziele eine höhere Sicherheit bezüglich der Gewährleistung gütesicherer Lieferqualität der Markierungs- und Beistoffe bedeuten. Und auch für die Hersteller der Beistoffe sollen die Mittel zur Qualitätssicherung durch Eigenüberwachung der Produkte und Qualitätskontrolle der verwendeten Ausgangsmaterialien verbessert werden.

Gegenstand der Untersuchungen sind Markierungssysteme, die nicht vorgefertigt, sondern vor Ort auf die Fahrbahnoberfläche appliziert werden. Fahrbahnmarkierungen können dauerhaft oder temporär als Baustellenmarkierung ausgeführt werden. Diese Arbeit bezieht sich auf Untersuchungen an Beistoff-Materialien (Reflexkörper, Griffigkeitsmittel bzw. Nachstreumittelgemische), die für die Ausbildung permanenter Fahrbahnmarkierungssysteme sowohl des Typs I als auch des Typs II für die Anwendung unter den hohen Beanspruchungen im Bundesfernstraßenbereich (Verkehrsklasse oberhalb P4 gemäß ZTV M [5]) Verwendung finden.

3.1 Erläuterung aktueller methodischer Entwicklungen

Nachstreumittel bzw. Nachstreumittelgemische werden aktuell gemäß DIN EN 1423 [10] geprüft. Dies betrifft insbesondere die Partikelgrößenverteilung, Partikelform und -transparenz. Zu deren Ermittlung werden in [10] derzeit Prüfmethoden auf Basis von Siebungen und optischen Verfahren (Mikroskopie) beschrieben, die hinsichtlich Probenvorbereitungs- und Probenpräparationsaufwands sowie erfasster Probenmenge in Bezug auf die zu kennzeichnende Grundgesamtheit die notwendigen Qualitätsanforderungen nicht im gewünschten Maße erfüllen. Es besteht Bedarf an

einfacheren, präziseren und reproduzierbareren Verfahren. Als erforderlich haben sich weiterhin Prüfmethode zur phasenseparierenden bzw. phasendifferenzierenden, granulometrischen und lichtreflektierenden Kennzeichnung des Nachstrommittels herausgestellt. Unter Beachtung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts insbesondere auf dem Gebiet der digitalen Bildgewinnung und Bildverarbeitung (Digital Imaging) lassen sich aus den spezifischen Vorteilen dieser Methodik bildanalytischer Untersuchungsverfahren unter den o. a. Anforderungskriterien die gewünschten Fortschritte bei der Partikelanalyse erwarten [13, 14, 15]. Da verschiedene Voruntersuchungen bei der Messgeräteentwicklung, aber auch bereits Untersuchungen bei einigen Herstellern erfolgversprechende Resultate ergaben, sollte diese Untersuchungsmethodik an die hier zu kennzeichnenden Materialien adaptiert und bezüglich des Potenzials zu weiterführenden Qualitätsaussagen validiert werden. Ein neuartiges Untersuchungsverfahren, das sich die Vorteile der digi-optischen Methodik zu eigen macht, ist das so genannte

Camsizer[®]-Verfahren der Firma Retsch [16] (Bild 5 und 6).

Es besteht im Wesentlichen darin, die einzelnen Partikel des Partikelstromes eines nicht agglomerierten Haufwerkes über einen breit gespannten Messbereich hinweg beim Durchlaufen einer definierten Messstrecke durch eine Messanordnung von 2 gekoppelten hoch auflösenden Digitalkameras berührungslos in Echtzeit optisch zu vermessen. Dies erfolgt dadurch, dass die Partikel innerhalb des optischen Erfassungsbereiches während der Fallstrecke durch eine spezielle Lichtquelle stroboskopartig ausgeleuchtet werden und das Schattenbild des Partikels erfasst wird. Für eine „verwacklungssichere“ Abbildung sorgt die Belichtungszeit von $\leq 10 \mu\text{s}$. Aufgrund der Messgeschwindigkeit kann die Messgesamtheit vergleichsweise sehr groß gewählt werden, sodass ein ausreichender statistischer Hintergrund für eine 3-dimensionale Ergebnisbildung vorliegt. Das hohe Auflösungsvermögen der modernen Digitalkameras soll die Ansprache von Partikeln bis zu $30 \mu\text{m}$ mit

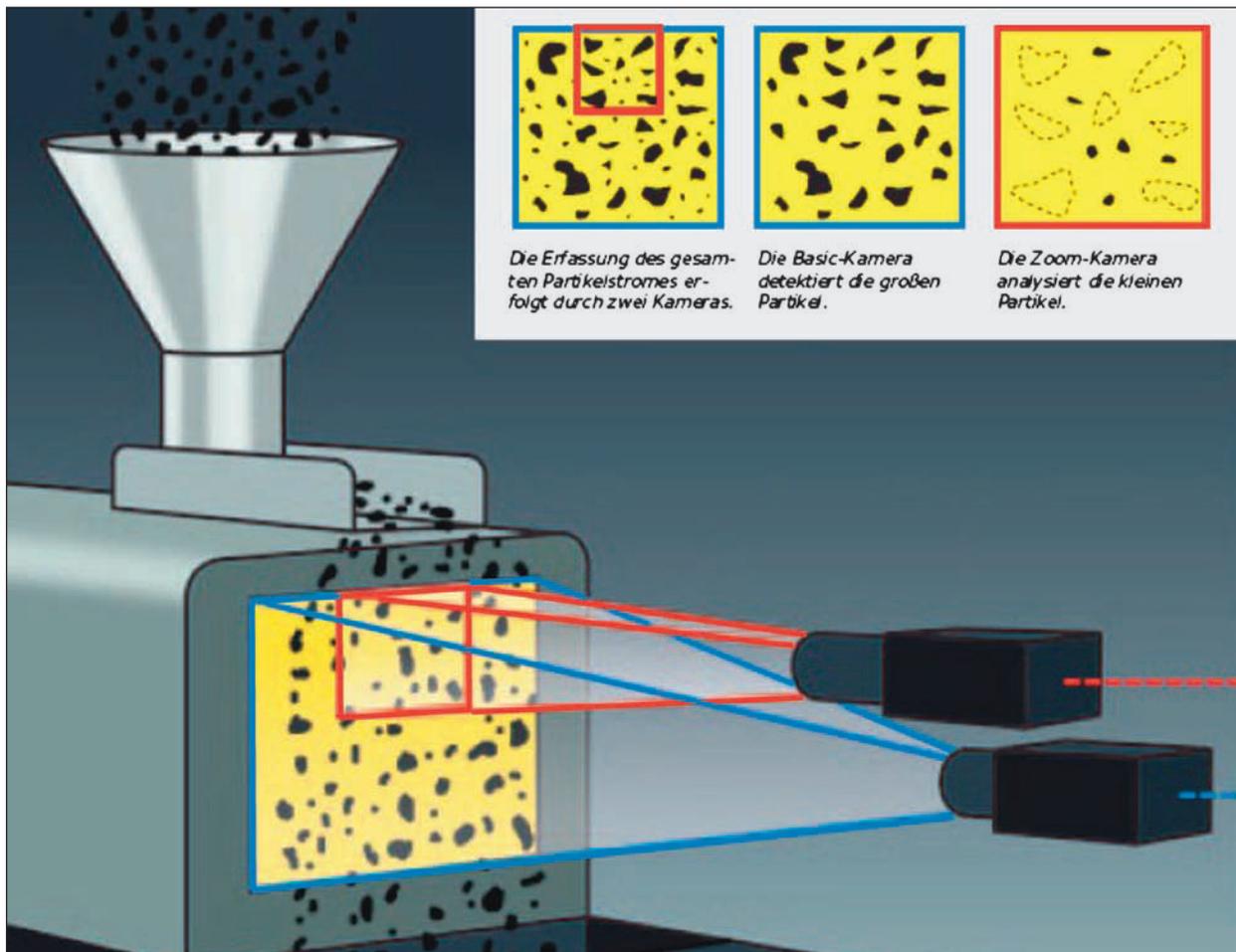


Bild 5: Schematische Darstellung des Camsizer[®]-Messprinzips zur granulometrischen Probenkennzeichnung [16]

einer ausreichenden Pixelbelegung ermöglichen, sodass auch lokale Schwankungen der fotografierten Fläche erfasst werden können. Weitere Vorteile werden in der geringen Messzeit und dem automatisierten Messablauf mit entsprechenden Vorteilen für die Verfahrenspräzision vermutet. Aus der Vermessung der Partikel können mittels softwaregestützter Analyse umfangreiche Partikelformauswertungen und die differenzielle und integrale Partikelgrößenverteilung auf der Basis bekannter numerischer Modellierungen zur Partikelform ermittelt werden [24, 25, 26, 27]. Aus der zusätzlich aufgenommenen Grauwertverteilung in jedem Partikel sind weiterhin Informationen zum Reflexionsverhalten ableitbar (Bild 6). Die entsprechenden Ergebnisse und Kennwerte stehen unmittelbar nach Messende zur Verfügung.

Die beschriebene Untersuchungsmethodik wird derzeit nicht nur in Deutschland und Europa für die Anwendung auf Glasperlenprodukte ertüchtigt bzw. mit dem Ziel einer zunehmenden Ablösung konventioneller granulometrischer Verfahren eingesetzt. Bereits über vertiefende statistische Untersuchungen und Ringversuche zur Vorbereitung einer Ver-

fahrensüberführung in das technische Regelwerk wird aus den USA berichtet [29]. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Adaptionsversuche und entsprechend der Herstellerakzeptanz zur Anwendung bei der Optimierung der innerbetrieblichen Qualitätssicherung war es Konsens, dieses digi-optische Verfahren als methodische Grundlage einer neuartigen granulometrischen Kennzeichnung der Beistoffe für Fahrbahnmarkierungen zur Erfüllung der ersten Zielsetzung des Vorhabens zu verwenden. Die Leistungspotenziale des Verfahrens waren in unabhängiger und umfassend wissenschaftlich-technischer Herangehensweise zu erfassen. Darüber hinaus weisen aktuelle Weiterentwicklungen bei der bildanalytischen Partikelanalyse und deren softwareunterstützten Auswertung auch auf Potenziale einer erweiterten Kennzeichnung der Reflexionseigenschaften bei derartigen Gemengen hin. Diese Potenziale gilt es zu ergründen und nach Möglichkeit in die automatisierte bildanalytische Partikelanalyse und den damit verbundenen Optimierungen zu sehr kurzen Messzeiten, höherem Probendurchsatz, erhöhter Präzision und Reproduzierbarkeit zu integrieren. Diese Vorgehensweise stellt nach dem Stand der Technik eine aufwandsoptimierte Investition in die reproduzierbare Erhöhung der Qualitätssicherheit von Nachstreumittelgemischen dar.

Das Gebrauchsverhalten und die Dauerhaftigkeit von Markierungssystemen werden darüber hinaus durch die haftvermittelnden Beschichtungen der Reflexkörper beeinflusst. Eine Identifizierung von Art und Menge der verwendeten Beschichtungsmaterialien auf den Reflexkörpern der Nachstreumittelgemische ist jedoch in den derzeit aktuellen technischen Regelungen der DIN EN 1423 [10] bzw. den TL M [5] noch nicht vorgesehen. Deshalb stellen chemisch-analytische Methodenentwicklungen zur identifizierenden Kennzeichnung der Beschichtungsmaterialien/Beschichtungsqualität ein weiteres Erfordernis für eine umfassende Gütekennzeichnung von Markierungssystemen dar. Als besonders geeignet für eine derartige Funktionalität stellen sich nanoskalige hybride (anorganisch-organische) Materialien dar, wobei insbesondere Silane/Siloxane eine breite Anwendung finden [17, 30, 31, 32, 33]. Silane/Siloxane bestehen aus einem Silicium-Grundgerüst und Wasserstoff. Wird der Wasserstoff in den Silanen durch organische Reste ersetzt, so spricht man bei diesen Derivaten von Silicium-organischen-Verbindungen (Organo-Silane). Diese Organo-Silane können aufgrund ihrer besonderen Struk-

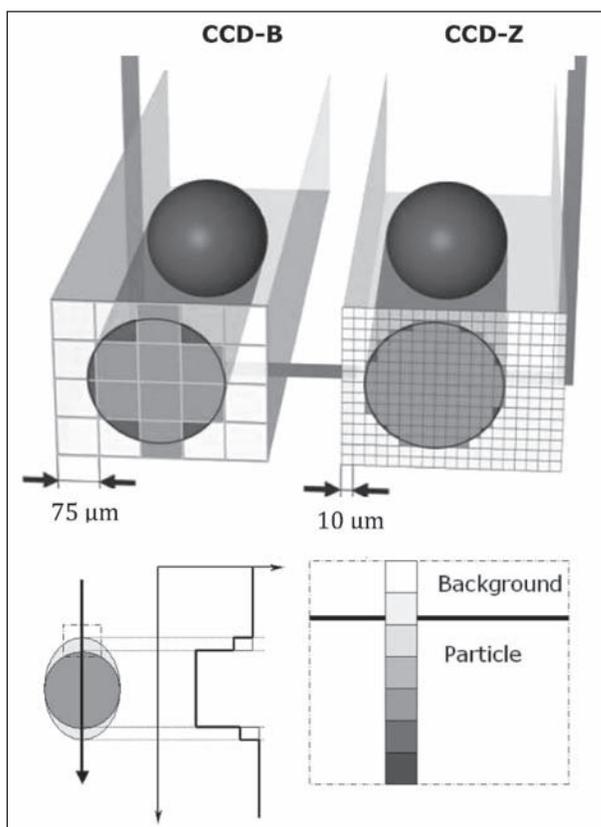


Bild 6: Schematische Darstellung des Camsizer®-Messprinzips zur Kennzeichnung reflektorischer Eigenschaften [16]

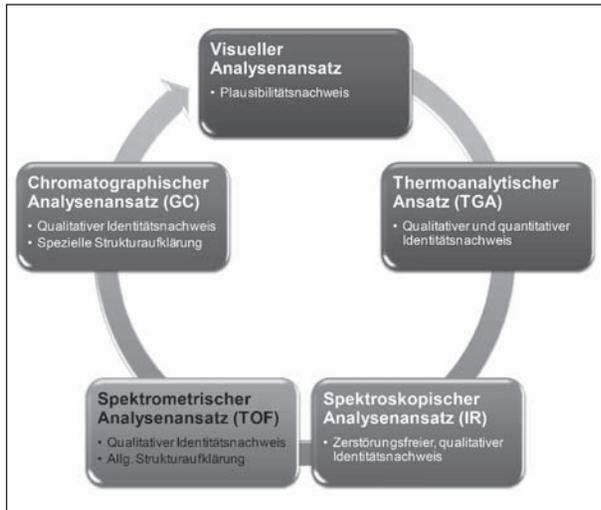


Bild 7: Schematischer Untersuchungsansatz zur identifizierenden Kennzeichnung von Beschichtungen auf Reflexkörpern

tur signifikant die Haftung zwischen organischen und anorganischen Materialien durch eine stabile chemische Bindung zwischen organischer und anorganischer Matrix verbessern, weshalb Materialien auf dieser Stoffbasis in der derzeitigen Anwendung als Beschichtungsstoff favorisiert sind. Für derartige Beschichtungsstoffe sind nun geeignete Analyseverfahren zu entwickeln, wobei es wünschenswert ist, eine Problemlösung möglichst durch Adaption bereits bewährter und verbreiteter Methoden der Analytik zu erreichen. Nach Aussagen in der Literatur ist eine entsprechende prüftechnische Ansprache insbesondere mittels thermoanalytischer Verfahren, spektroskopischer, spektrometrischer oder chromatografischer Verfahren sowie insbesondere durch gekoppelte Untersuchungsverfahren der analytischen organischen Chemie zu erwarten [18, 19, 20, 30, 31] (Bild 7).

Mit modernsten analytischen Prüfverfahren sollte es zusätzlich möglich sein, auch geringste Beschichtungsmengen auf der Oberfläche der Reflexkörper in Qualität und Quantität zu bestimmen. Aufgrund der Komplexität derartiger Materialien wird jedoch eine Vorgehensweise gewählt, in der mithilfe mehrerer voneinander unabhängiger Verfahren eine möglichst breite Informationsbasis geschaffen werden kann und eine gewisse Auswahlmöglichkeit besteht. Besonderes Augenmerk muss dabei auf der Entwicklung einer geeigneten Methode zur Separation des Beschichtungsstoffes vom Reflexionskörper liegen.

3.2 Darstellung der Projektorganisation

Die ausgeschriebene Forschungsaufgabe ist geprägt durch ihren unmittelbaren Praxisbezug, was eine Berücksichtigung der in der Bewertungspraxis sowohl im Labor als auch in situ praktizierten Vorgehensweise und der dort maßgebenden Randbedingungen erfordert, sowie durch die im derzeitigen technischen Regelwerk formulierten Anwendungsregeln, Kategorien und Anforderungskriterien. Daneben stellt die Tatsache, dass auf Grundlage der harmonisierten Anforderungskriterien als geeignet validierte Produkte in der Freigabeliste der BAST aufgeführt sind, die zu berücksichtigende materielle Grundlage der Bearbeitung dar. Aus diesen Gründen wurde in Abstimmung mit dem Auftraggeber der Forschungsaufgabe vereinbart, die derzeit praktizierten Untersuchungsverfahren und deren Ergebnisse an charakteristischen geeignet validierten Produkten, die repräsentativ für die jeweilige Anwendungskategorie (Markierungssystem Typ I und Typ II) stehen können, als Bezugs- und Bewertungsgrundlage für alternative Methoden zu verwenden. Die Bearbeitung der Aufgabenstellung soll an ausgewählten typischen Beistoffen (Reflexkörper, Griffigkeitsmittel bzw. den entsprechenden Nachstreumittelgemischen) von ausgewählten validierten Produkten unterschiedlicher Hersteller, die jeweils repräsentativ und mit großer Anwendungsbreite für eine Anwendung im Bundesfernstraßenbereich in den Typkategorien I und II stehen, erfolgen.

Unter Berücksichtigung der Zielsetzung und der zu erwartenden Auswirkungen auf das gesamte Gütesicherungssystem sowie der o. a. Probenauswahl als Untersuchungsgrundlage sollte die Bearbeitung in enger Abstimmung und Integration aller am Planungs-, Produktions-, Gütesicherungs-, Bewertungs- und Regelsetzungsprozess beteiligter Parteien erfolgen. Dazu wurde durch die BAST ein Betreuungsgremium berufen und Vertreter der herstellenden Industrie, des entsprechenden Industrieverbandes, der Straßenbaubehörden bzw. Bauherrschaft, von Ingenieurbüros und Prüfinstitutionen zur aktiven Mitarbeit und Abstimmung der Vorgehensweise sowie fachlichen Begleitung und Kontrolle der Themenbearbeitung eingeladen. Das Gremium konstituierte sich mit dem Projektstart am 17.02.2009 und setzt sich wie folgt zusammen:

- BAST, Referat „Straßenausstattung“ als Auftraggeber,

- BAST, Referat „Chemische Grundlagen; Umweltschutz; Labordienst“,
- BAM als Auftragnehmer,
- Geschäftsführung bzw. verantwortliches Management dreier Herstellerunternehmungen, ergänzt um jeweils eigene Laborspezialisten,
- Geschäftsführung der Deutschen Studiengesellschaft für Straßenmarkierungen e. V. als Verbandsvertreter der Applikateure und Markierungshersteller,
- Vertreter des Prüfdienstes der Deutschen Studiengesellschaft für Straßenmarkierungen e. V.,
- Vertreter eines Ingenieurbüros für Straßenmarkierungen und Straßenausstattung.

Da die fachliche Breite der ausgeschriebenen Fragestellungen in ganz besonderer Weise diese Projektbearbeitung prägt, waren zur Problemlösung sowohl physikalische als auch chemisch-analytische und technologische Aspekte zu berücksichtigen. Dazu wurde seitens der Auftragnehmer mit einer interdisziplinären Herangehensweise reagiert. Unter Ausnutzung der thematisch breiten und vielschichtigen Fachkompetenz der BAM fließen in die Projektbearbeitung Beiträge der BAM aus den Kompetenzbereichen „Baustoffe“, „Chemische Analytik“, „Schicht- und Oberflächenanalytik“ sowie „Thermische Beständigkeit von Polymeren“ ein.

Im Ergebnis der ersten Abstimmungen innerhalb des Betreuungsgremiums wurde vereinbart, die ausgeschriebene Methodenentwicklung auf der Basis von – für den nationalen Markt von Fahrbahnmarkierungssystemen – möglichst repräsentativen Produkten durchzuführen.

Dies dient der angestrebten allgemeinen Übertragbarkeit der Forschungsergebnisse für eine verbesserte Gütesicherheit insbesondere im Bundesfernstraßenbereich. Unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung war es unter allen Beteiligten Konsens, dass für die erforderlichen Untersuchungen bzw. Verfahrensentwicklungen die als Gemisch aus besonders behandelten Reflex- und Griffigkeitskörpern bestehenden Nachstreumittelgemische in handelsüblicher Form, aber auch die unbehandelten Ausgangsmaterialien Reflexionskörper, Griffigkeitskörper und die verwendeten Coating-Materialien zur Verfügung stehen müssen. Dazu wurden unter Berücksichtigung der Interessen- bzw. Technologiewahrung der Hersteller Vereinbarungen zwi-

Hersteller	Nachstreumittelgemenge	Reflexkörper	Griffigkeitsmittel	Coating		
				H1C1	H1C2	H1C3
I	H1T1N	H1T1R	H1T1G	H1C1	H1C2	H1C3
	H1T2N	H1T2R	H1T2G			
II	H2T1N	H2T1R	H2T1G	H2C1	H2C2	
	H2T2N	H2T2R	H2T2G			
III	H3T1N	H3T1R	H3T1G	H3C1		
	H3T2N	H3T2R	H3T2G			

Tab. 2: Grundgesamtheit und Kennzeichnung des bereitgestellten Untersuchungsmaterials zur Themenbearbeitung

schen dem Forschungsauftraggeber, dem Forschungsnehmer und ausgewählten Herstellern über die kostenlose Bereitstellung von industriell gefertigten Untersuchungsproben in entsprechenden Liefergebinden bzw. der realen Ausgangsmaterialien aus der laufenden Produktion abgeschlossen. Die Probenkennzeichnung war zum Schutz produktspezifischen Know-hows zu anonymisieren (Tabelle 2).

Es war Konsens, die gelieferten Proben eingangs entsprechend der Untersuchungsmethodik des technischen Regelwerkes (z. B. [10]) bzw. entsprechender Eigenkontrollverfahren der Hersteller zu untersuchen.

Es wurde weiterhin vereinbart, die Ergebnisse der einzelnen Bearbeitungsabschnitte (siehe Kapitel 3.3) in Vortragsform dem Betreuungsgremium darzustellen und durch Fachdiskussionen die weitere Vorgehensweise mit dem Gremium abzugleichen. Dadurch war allen interessierten und betroffenen Fachgebieten jederzeit die Möglichkeit der Mitarbeit und Mitgestaltung gegeben. Zusätzlich erfolgte die Darlegung der Vorgehensweise und Ergebnisse einschließlich der Bereitstellung aller Ergebnisse durch insgesamt 3 ausführliche Zwischenberichte [21, 22, 23]. Der große Bearbeitungsumfang sowie die Vielzahl von Einzelergebnissen und Diskussionen können im Rahmen eines Abschlussberichtes nicht umfänglich dargestellt werden. Dies war den Bearbeitern von vornherein klar. Aus diesen Gründen sind die Zwischenberichte umfassend und ausführlich erstellt worden und enthalten in detaillierter Weise weitere – hier aus Umfangsgründen – nicht darstellbare Informationen. Auf diese wird an den entsprechenden Stellen verwiesen, sodass auf eine ausführliche und detaillierte Darstellung im Rahmen des hier vorliegenden Abschlussberichtes ver-

zichtet wurde und lediglich die maßgebenden Ergebnisse aufgeführt werden. Als geeignet validierte neuartige Untersuchungsmethoden sind bezüglich ihrer Durchführungsalgorithmen und der entsprechenden Verfahrensparameter in der Anlage durch entsprechende nachvollziehbare Arbeitsanleitungen beschrieben. Im Ergebnis der ersten Sitzung des Betreuungsgremiums wurden ebenfalls die im Forschungsangebot vorgeschlagene Lösungsmethodik und Herangehensweise den Beteiligten vorgestellt, diskutiert und abschließend beschlossen.

3.3 Erläuterung der abgestimmten methodischen Vorgehensweise

Um den verschiedenartigen physikalisch-technologischen und chemisch-analytischen Fragestellungen der ausgeschriebenen Aufgabenstellungen zur umfassenden Kennzeichnung von Nachstreumittelgemischen zu entsprechen, kann nur eine mehrphasige Bearbeitung eine geeignete Möglichkeit für eine möglichst strukturierte Vorgehensweise darstellen. Dementsprechend wurde der BAST vorgeschlagen und im Betreuungsgremium abgestimmt, die inhaltliche Bearbeitung der Fragestellungen gemäß den nachfolgend aufgeführten Arbeitsabschnitten zu strukturieren:

Bearbeitungsphase 1: Abstimmung und notwendige Vorbereitung der Methodenentwicklung

- Festlegung einer Auswahl von Nachstreumittelprodukten in Absprache mit dem Auftraggeber unter Einbeziehung der Praxispartner unter Berücksichtigung ausreichender Repräsentativität für den Anwendungsbereich Bundesfernstraßen.
- Vervollständigen der apparativen Voraussetzungen.
- Einbindung der entsprechenden herstellenden Industrie zur Bereitstellung einer produktionsgerechten repräsentativen Auswahl von Nachstreumittelgemischen in Form von
 - Griffigkeitsmitteln in Ausgangsqualität,
 - Reflexkörpern in Ausgangsqualität,
 - Beschichtungsstoffen in Ausgangsqualität,
 - beschichteten Reflexkörpern in verschiedenen Beschichtungsqualitäten,
 - fertigem Nachstreumittelgemisch.

Abweichend von den hier dargestellten Festlegungen waren die in Tabelle 2 aufgeführten Probenmaterialien die Grundlage der weiteren Untersuchungen.

Bearbeitungsphase 2: Methodenentwicklung zur phasentrennenden und granulometrischen bzw. lichtreflektierenden Kennzeichnung von Reflexkörpern, Griffigkeitspartikeln und Nachstreumittelgemischen

Bearbeitungsphase 2.1:

Methodenentwicklung zur granulometrischen Kennzeichnung der Partikelgrößenverteilung

- Auswahl eines geeigneten bildgebenden Partikelanalyseverfahrens mit hoher statistischer Sicherheit, kurzer Analysedauer und hohem Automatisierungsgrad,
- Entwicklung einer Messroutine,
- Entwicklung einer Probenvorbereitungsroutine,
- Messung und granulometrische Charakterisierung der bereitgestellten Proben (Reflexkörper, Griffigkeitsmittel, Nachstreumittelgemische) mit dem Camsizer®-Verfahren:
 - abschätzende Betrachtungen zum Präzisionspotenzial unter Wiederhol- und Vergleichbedingungen,
- konventionelle Untersuchungen der ausgewählten Nachstreumittelgemische zur Herstellung einer Vergleichbarkeit mit den Methoden bzw. Anforderungen der DIN EN 1423:
 - Partikelgrößenverteilung mittels Siebung,
 - abschätzende Betrachtungen zum Präzisionspotenzial unter Wiederhol- und Vergleichbedingungen,
- Untersuchungen zur Vergleichbarkeit zwischen neuer Messmethodik und Normverfahren,
- vergleichende Betrachtungen für eine abschätzende statistische Bewertung der Verfahren (Siebung → digi-optische Methodik).

Bearbeitungsphase 2.2:

Methodenentwicklung zur granulometrischen Kennzeichnung der Partikelform und reflektorischer Eigenschaften

- Untersuchungen zur Ermittlung weiterer granulometrischer und reflexionsbeschreibender Par-

tikelkenngrößen unter Ausnutzung des Kennzeichnungspotenzials des Camsizer®-Verfahrens,

- konventionelle Untersuchungen der ausgewählten Reflexkörper zur Kennzeichnung der Proben mit den Methoden bzw. Anforderungen der DIN EN 1423 und zur Ableitung von Zielwerten für die vergleichende Leistungsbewertung der Camsizer®-Methodik:
 - Partikelqualität mittels Mikroskopie,
 - Beschichtung mittels Flotations-Tests,
 - Ermittlung der Dichte der Reflexkörper und Griffigkeitsmittel,
- Untersuchungen mit der Camsizer®-Methodik und Anwendung neuartiger Auswertalgorithmen zur Ableitung von Auswertekombinationen mit dem Ziel einer Qualitätskennzeichnung von Reflex- und Griffigkeitsgemengen sowie Nachstreumittelgemischen.

Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse für Untersuchungsergebnisse an Typ-1-Proben und Typ-2-Proben unter verschiedenen Zielstellungen:

- Zielstellung I: Detektion von Formfehlern oder Reflexionsfehlern im Reflexkörpergemenge,
- Zielstellung II: Detektion von Formfehlern und Reflexionsfehlern im Reflexkörpergemenge,
- Zielstellung III: Detektion nicht anforderungsgerechter Reflexionspartikel im Nachstreumittelgemisch,
- Zielstellung IV: Differenzierung von Reflexkörpern und Griffigkeitspartikeln im Nachstreumittelgemisch,
- Bewertung des entsprechenden Leistungspotenzials des Camsizer®-Verfahrens,
- Ableitung von reproduzierbaren Auswertalgorithmen.

Bearbeitungsphase 3: Methodenentwicklung zur Identifikation der Beschichtung von Reflexionskörpern in Nachstreumittelgemischen

In diesem Bearbeitungsabschnitt ist die Herangehensweise von der Vorstellung geprägt, nach Möglichkeit ein oder mehrere etablierte chemisch-analytische und physikalische Untersuchungsverfahren

an das Untersuchungsziel der Bearbeitungsphase 3 zu adaptieren. Zur Identifikation der Beschichtung von Reflexionskörpern besteht die Vorstellung, dies mittels einer analytischen Kennzeichnung der Art des Beschichtungsstoffes und – wenn möglich – auch einer quantitativen Beschreibung der Beschichtungsqualität zu ermöglichen. Aufgrund der Komplexität der Fragestellung werden unterschiedliche analytische Verfahrensansätze und Kopplungsmethoden erprobt. Dazu wird auf die vielfältige und breit aufgestellte Analysekompetenz der Abteilung „Analytische Chemie“ sowie der Arbeitsgruppe „Oberflächenanalytik“ innerhalb der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zurückgegriffen. Aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Verfahren wurde unter Berücksichtigung des Literaturstandes eine Auswahl möglicher zielführender Analysetechnologien aufgrund der Information getroffen, dass Silane/Siloxane bzw. deren Derivate die stoffliche Grundlage der verwendeten Beschichtungsstoffe darstellen. Weiterführende unterstützende Informationen konnten durch die Hersteller nicht bereitgestellt werden.

Methodenentwicklung zur identifizierenden Kennzeichnung der Oberflächenbeschaffenheit von Reflexkörpern

- Aufstellung eines Verfahrenskataloges zur Validierung der Untersuchungsansätze:
 - visueller Analyseansatz,
 - thermoanalytischer Untersuchungsansatz,
 - spektroskopischer Analyseansatz,
 - spektrometrischer Analyseansatz,
 - chromatografischer Analyseansatz,
- Erstellung einer Probenvorbereitungsroutine,
- Voruntersuchungen am Ausgangsmaterial für die Beschichtung,
- Entwicklung von Extraktionsverfahren zur Separation des Beschichtungsstoffes vom Reflexkörper, ggf. Entwicklung eines Verfahrens zur Voranreicherung bei extrem geringen Beschichtungsmengen,
- vergleichende Untersuchungen an unbehandelten Reflexkörpern und behandelten Reflexkörpern im Nachstreumittelgemisch im
 - visuellen Analyseansatz,
 - thermoanalytischen Untersuchungsansatz,
 - spektroskopischen Analyseansatz,

- spektrometrischen Analyseansatz,
 - chromatografischen Analyseansatz,
 - zusätzliche Plausibilitätsuntersuchungen für einen oberflächenenergetischen Untersuchungsansatz,
- Bewertung des Leistungspotenzials der adaptierten Verfahren.

Diese Vorgehensweise basiert darauf, dass eine möglichst umfassende Kennzeichnung der verwendeten – offensichtlich hoch komplexen – Beschichtungsstoffe am besten gelingen kann, wenn möglichst viele Informationen über

- deren Moleküleigenschaften und
- deren Elementzusammensetzung

mithilfe voneinander unabhängiger Analyseverfahren ermittelt werden. Für eine Kennzeichnung der Moleküleigenschaften gibt es Erfahrungsberichte in der Literatur [18, 19] dahingehend, dass die Methode der Gaschromatografie in Kopplung mit Massenspektrometrie (GC-MS) bzw. Flammenionisationsdetektion (GC-FID) geeignete Analysemethoden unter der Voraussetzung darstellen können, dass die zu analysierenden Substanzen unzerstört verdampfbar bzw. identifizierende Bestandteile der Beschichtung durch zusätzliche Beanspruchung abgetrennt und so für eine Analyse aktivierbar sind. Sollten die zu kennzeichnenden Beschichtungsstoffe diese Voraussetzungen erfüllen, erhält man im Ergebnis einer quasi simulierten Destillation eine Auftrennung des zu untersuchenden Beschichtungsmaterials in charakteristische Peakmuster. Mithilfe eines MS-Detektors sind weiterhin Rückschlüsse auf bestimmte Molekülfragmente möglich. Aufgrund der erwarteten Messaussagen und auch der Verbreitung der Methodik ist vorgesehen, beide Analyseansätze (GC-MS und GC-FID) zu untersuchen und vorrangig für eine Methodenentwicklung zur analytischen Kennzeichnung der Beschichtungsstoffe von Reflexkörpern zu adaptieren. Die erforderliche Aktivierung der Analyten soll vorzugsweise durch lösende oder thermische Beanspruchung realisiert werden.

Thermische Aktivierungseinträge sind gleichzeitig die Grundlage einer Validierung möglicher thermogravimetrischer Verfahren.

Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Komplexität der Beschichtungsstoffe war es jedoch von Anfang an unsere Vorstellung, diesen methodischen Hauptansatz zur identifizierenden Analyse

durch weitere flankierende Verfahren im Sinne einer kombinierten Strukturaufklärung zu verbreitern. Ebenfalls materialtypische Informationen bezüglich der spezifischen Bindungszustände bzw. charakteristischer funktioneller Gruppen sind aus den Absorptionsbanden im elektromagnetischen Wellenlängenspektrum im Ergebnis der IR-Spektroskopie zu erwarten. Einen besonderen Vorteil versprechen deren Verfahrensmöglichkeiten zur Feststoffanalyse mittels ATR-Technologie (attenuated total reflection) als mögliche Verfahrensoption z. B. zur Untersuchung der umhüllten Reflexionskörper selbst.

Zur Validierung der o. a. adaptierten Analysemethoden GC-MS/GC-FID für die zu untersuchenden Beschichtungsstoffe besteht die Vorstellung, zusätzlich punktuell das Verfahren der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) einzusetzen. Mit diesem komplexen physikalisch-analytischen Verfahren lässt sich grundsätzlich der chemische Charakter der Beschichtung auf dem Nachstreumittel beschreiben, was für chemisch ähnliche Siloxan-Schichten bereits erfolgreich nachgewiesen wurde [28]. Gleichzeitig besteht die Erwartung, mit diesem Untersuchungsverfahren quantitative Informationen zur Beschichtungsqualität aufzuklären.

4 Untersuchungsergebnisse

4.1 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 1: Abstimmung und notwendige Vorbereitung der Methodenentwicklung

Im Ergebnis der Beratungen im Betreuungsgremium erfolgte die Festlegung von Nachstreumittelprodukten als Untersuchungsgrundlage für die Bearbeitung der wissenschaftlich-technischen Fragestellungen. Es wurden für die Markierungstypen I und II jeweils Nachstreumittelprodukte von 3 marktführend produzierenden Unternehmungen mit dem Ziel ausgewählt, dass diese Produkte die vorhandene breite Produktpalette umfassend und in ausreichender Repräsentativität widerspiegeln. Damit soll sichergestellt werden, dass das ausgewählte Probenmaterial als typische Stichprobe, charakteristisch für die Grundgesamtheit der Nachstreumittel gemäß ZTV M und TL M für eine Anwendung im Bundesfernstraßenbereich [5], betrachtet werden kann. Zur Validierung der Methoden und Ergebnis-

se im Differenzenverfahren erfolgten parallel auch Untersuchungen an den jeweiligen Ausgangsmaterialien der Nachstreumittelgemische, nämlich den dazugehörigen Reflexkörper- und Griffigkeitsmittelgemengen sowie an Coating-Materialien. Bezüglich der Coating-Materialien wurden durch 2 Hersteller mehrere Probenmuster (H1C1, H1C2, H1C3 sowie H2C1, H2C2) übergeben. Eine Zuordnung der Verwendung zu entsprechenden Nachstreumittelgemischen wurde nicht bereitgestellt.

Es war ferner abgesprochen, dass die Repräsentativität des Probematerials weiter gestützt wird, indem Nachstreumittelgemische – in handelsüblichen Gebinden – sowie die diesen zugrunde liegenden Reflexkörpergemenge und Griffigkeitsmittelgemenge aus der aktuellen Produktion entnommen werden. In diesem Sinne repräsentiert das vorliegende Untersuchungsmaterial den praktizierten Produktions- und Qualitätsstandard im September 2009.

Am 29.9.2009 wurden in der BAM die in Tabelle 3 aufgeführten Proben als materielle Grundlage der Untersuchungen komplettiert. Es handelt sich um jeweils komplette Liefergebände Nachstreumittelgemenge, deren Reflexpartikel durch Coating oberflächenbehandelt waren. Die bereitgestellten Reflexkörpergemenge war ebenso wie die Griffigkeitsmittelgemenge unbehandelt. Probenvarianten mit gezielt eingestellten unterschiedlichen Beschichtungsqualitäten lagen nicht vor. Von einem Hersteller wurden begleitend die Ergebnisse der Eigenüberwachung (Quality Control Sheet) in Anlehnung an EN 1423 für die jeweiligen Reflex- und Griffigkeitsgemenge bereitgestellt.

Im Ergebnis der Besichtigung von Produktionseinrichtungen und Werkslaboratorien konnten wertvolle Informationen zum Verständnis der Nachstreumittel von Fahrbahnmarkierungen und teilweise spezifischen Testverfahren zur Qualitätssicherung gewonnen werden.

4.2 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2: Methodenentwicklung zur phasentrennenden und granulometrischen bzw. lichtreflektierenden Kennzeichnung von Reflexkörpern, Griffigkeitspartikeln und Nachstreumittelgemischen

4.2.1 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2.1: Methodenentwicklung zur granulometrischen Kennzeichnung der Partikelgrößenverteilung

4.2.1.1 Auswahl des Partikelanalyseverfahrens zur Ermittlung der granulometrischen Eigenschaften

Unter Berücksichtigung der aktuellen methodischen Entwicklungen und vorliegender Erkenntnisse (siehe hierzu Kapitel 3.1) wurde das Camsizer®-Untersuchungsverfahren als neuartige granulometrische Untersuchungsmethodik ausgewählt. Aufgrund der finanziellen Förderung der Aufgabenstel-



Bild 8: Camsizer®-Messstand im Mineralstoff-Labor der BAM

Hersteller	Nachstreumittelgemenge	Reflexkörper	Griffigkeitsmittel	Coating		
				1: ~200 ml	2: ~250 ml	3: ~250 ml
I	Typ 1; 25 kg	Typ 1; 10 kg	Typ 1; 10 kg	1: ~200 ml	2: ~250 ml	3: ~250 ml
	Typ 2; 25 kg	Typ 2; 10 kg	Typ 2; 10 kg			
II	Typ 1; 25 kg	Typ 1; 10 kg	Typ 1; 10 kg	1: 2 x ~200 ml	2: 2x~200 ml	
	Typ 2; 25 kg	Typ 2; 10 kg	Typ 2; 10 kg			
III	Typ 1; 25 kg	Typ 1; 10 kg	Typ 1; 10 kg	1: ~100 ml		
	Typ 2; 25 kg	Typ 2; 10 kg	Typ 2; 10 kg			

Tab. 3: Probeneingang am 29.9.2009

lung konnte ein Camsizer®-Messgerät beschafft werden. Unter Berücksichtigung bisheriger Erfahrungen und der spezifischen Eigenschaften der Probengesamtheit – insbesondere bezüglich der Partikelgrößenverteilung von Nachstreumittelgemischen des Typs I – wurde der Leistungsbereich des Messgerätes durch eine Auflösungsvergrößerung der Zoom-Kamera auf eine erfassbare Pixelgröße von $10 \times 10 \mu\text{m}$ (maximale Pixelauflösung jedes Objektes) vergrößert und optimiert. Diese Maßnahme diente insbesondere auch der Absicherung einer Ermittlung von Transparenzeigenschaften zur Beurteilung des Reflexionsverhaltens von kleinformatigen Reflexpartikeln.

4.2.1.2 Entwicklung einer Messroutine

Auf der Grundlage der ausgewählten Probengesamtheit war zuerst die Frage zu klären, welche Untersuchungsalgorithmen und Geräte-Einstellparameter für den Untersuchungsablauf die optimalen Resultate bezüglich der Messergebnisse und Optimierung des Messprozesses liefern und welche Verfahrenspräzision unter Wiederholbedingungen prinzipiell mit dem Verfahren bei diesen Produkten erreichbar ist. Dazu waren zuerst die maßgebenden Verfahrensgrößen

- Einstellung von Geräteparametern
 - Einstellung der Rinnen- und Trichterparameter,
 - Einstellungen der Digitalkameraparameter,
 - Definition der Mess- und Auswerteeinstellungen,
 - Definition der Größenklassen,
- Messstromdichte der Messprobe,
- Messvolumen der Messprobe

zur Ableitung einer optimalen Untersuchungskonfiguration und Messroutine in Form einer adaptierten

digitalen Messaufgabe für Reflexkörpergemenge, Griffigkeitsmittelgemenge und Nachstreumittelgemenge zu bestimmen.

In direkter Zusammenarbeit mit den Applikationsspezialisten des Geräteherstellers Fa. Retsch wurden unter Ausnutzung verschiedener Vorarbeiten Einstellparameter für eine materialadaptierte Gerätekonfiguration entwickelt. Diese Einstellparameter sind in den verschiedenen Untermenüs der Camsizer®-Steuersoftware gemäß Benutzerhandbuch [34] zu vereinbaren. Nachfolgend werden einige besonders wichtige Parametereinstellungen erläutert.

Unter Berücksichtigung eines maximalen Größtpartikels von bis zu 2 mm (Typ II) wurde eine Trichterspaltweite von 7 mm (Faktor 3,5 x Größtkorn) gewählt. Zur Optimierung des Messstromes wird der Trichteröffnung ein Leitblech vorgeschaltet. Feinstäube werden durch Aktivierung der Absaugung aus dem Messfeld geführt. Die Regelbasis zur Steuerung des Probenvorschubs auf der Rüttelrinne (Regelgröße ist die Solldichte der Partikel) mit dem Ziel eines gleichmäßigen Messstromes entsprechend Solldichtevorgabe wurde zu einer automatischen Auswertung und Rückkopplung zur Rinnensteuerung alle 20 Bilder je Sekunde eingestellt. Zur Optimierung der statistischen Aussage wurde die Bildrate zu 100 % eingestellt, sodass für eine vollständige Analyse der Probe jedes Partikel von den Digitalkameras erfasst und vermessen wird. Dabei wird die maximal mögliche Bilddatenrate von 60 Bildern pro Sekunde in einer Auflösung von 1.024×768 Pixel ausgenutzt. Für den Routine-messbetrieb wird zugunsten maximaler statistischer Sicherheit auf die Speicherung von Messbildern zur Visualisierung der Probenpartikel verzichtet. Zur Herstellung der Vergleichbarkeit zur Siebanalyse wird als Auswertemodell zur Größendefinition der Partikel das Minimum aller beim Scannen in mehrere Richtungen ermittelten maximalen Sehnenabmessungen jeweils senkrecht zur Messrichtung herangezogen (x_{cmin} -Definition siehe Bild 9).

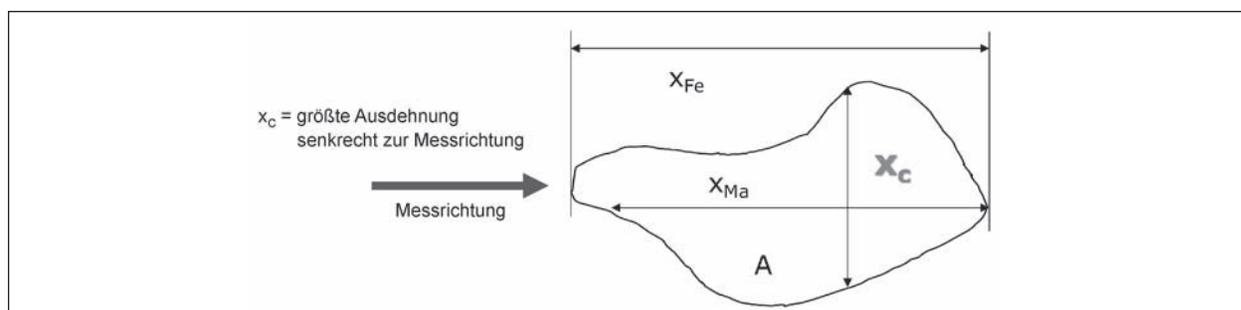


Bild 9: Größendefinition zur Partikelkennzeichnung

Als Stützstellen der Partikelverteilungskurve wird gemäß dem konventionellen Bewertungsverfahren der EN 1423 die Abstufung der Nebenreihe R40/3 gemäß DIN ISO 565 als Messklassen vereinbart. Die Auswertung der Partikelform- und Transparenzgrößen erfolgt sowohl volumenbezogen (Index 3) als auch anzahlbezogen (Index 0). Zur Kompensation von Sphärizitätsabweichungen zwischen der Basic- und Zoom-Kamera des Gerätes, wie sie aus den unterschiedlichen Pixelauflösungen der Kameras zustande kommen könnten, wurde ein Anpassungsfaktor zur SPHT-Anpassung von 0,28 ermittelt und programmiert.

Erste Untersuchungen an Proben aus den angelieferten Nachstreumittel-Materialien, die als lokale Zufallsprobe aus dem Liefergebilde entnommen wurden, zeigten beträchtliche Streuungen sowohl bei der integralen als auch der differentiellen Parti-

kelgrößenverteilung im Ergebnis dieser Probenahmepraxis (siehe Bild 10).

Neben dem offensichtlichen Einfluss des Probenahmeortes zeigte eine Variation des Volumens der Messprobe ebenfalls Auswirkungen auf Kornklassenbelegung in Vol.-% bzw. auch auf die äquivalenten Durchgangsdurchmesser in mm bei 10%igem, 50%igem und 90%igem Durchgang der Messprobe (Tabelle 4 und 5).

Es zeigte sich, dass Stabilität und Genauigkeit des Verfahrens und der abgeleiteten Ergebnisse grundsätzlich mit steigendem Messvolumen zunehmen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisstabilität (Schwankungen) wurde beschlossen, die granulometrischen Untersuchungen am Camsizer® an Messproben mit einem Volumen von ≥ 100 ml durchzuführen.

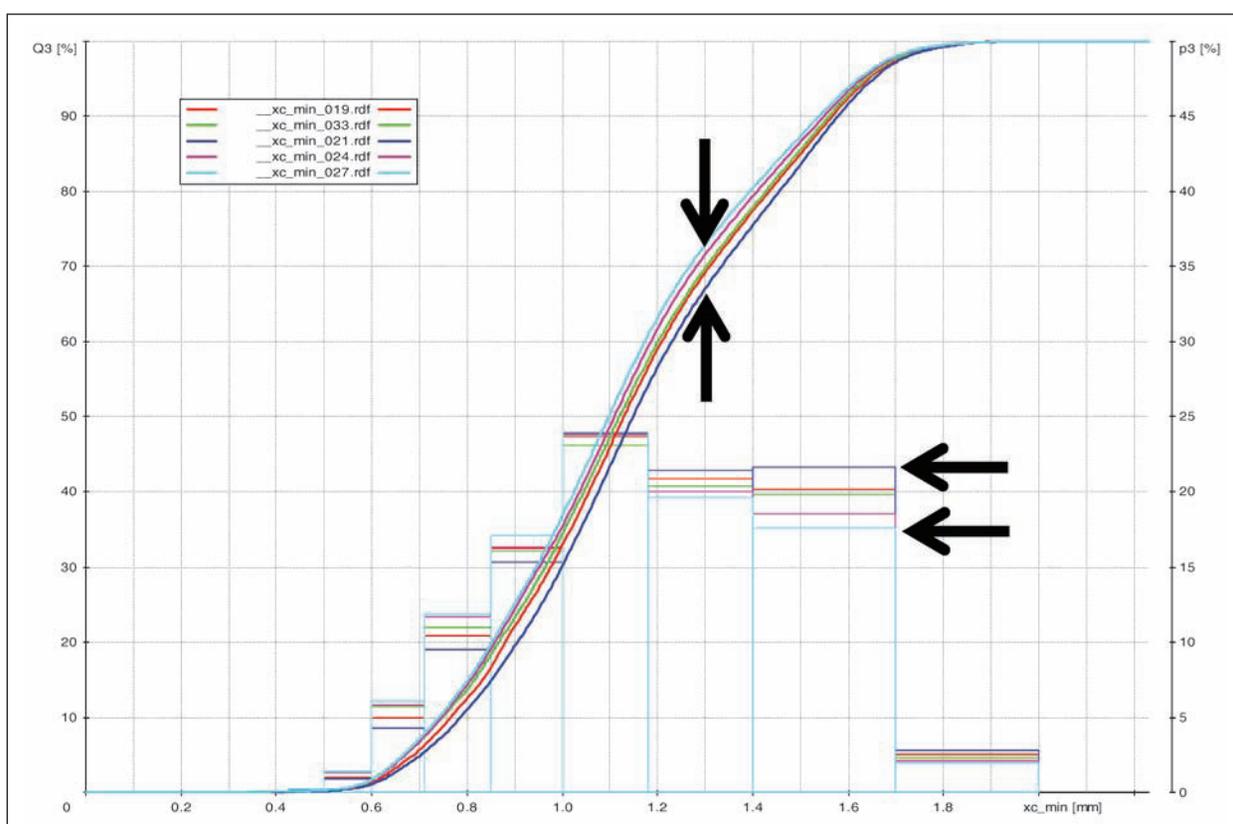


Bild 10: Voruntersuchungen zum Einfluss der Probenahme

	25 ml	50 ml	75 ml	100 ml	200 ml
Q3 ₁₀	0,76 ± 0,003 mm	0,79 ± 0,005 mm	0,74 ± 0,003 mm	0,75 ± 0,002 mm	0,74 ± 0,0005 mm
Q3 ₅₀	1,13 ± 0,001 mm	1,15 ± 0,001 mm	1,11 ± 0,00 mm	1,12 ± 0,01 mm	1,10 ± 0,0005 mm
Q3 ₉₀	1,57 ± 0,001 mm	1,58 ± 0,001 mm	1,55 ± 0,001 mm	1,56 ± 0,001 mm	1,54 ± 0,0005 mm

Tab. 4: Voruntersuchungen zum Einfluss des Messvolumens auf die ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmesser und deren Schwankungen

Kornklasse	25 ml	50 ml	75 ml	100 ml	200 ml
0,500 – 0,600	1,11 ± 0,12	0,91 ± 0,02	1,33 ± 0,04	1,38 ± 0,03	1,36 ± 0,03
0,600 – 0,710	5,20 ± 0,22	4,20 ± 0,12	5,97 ± 0,11	5,82 ± 0,10	6,13 ± 0,006
0,710 – 0,850	10,25 ± 0,24	9,29 ± 0,24	11,44 ± 0,19	10,86 ± 0,40	11,74 ± 0,16
0,850 – 1,000	15,85 ± 0,38	15,55 ± 0,26	16,36 ± 0,08	15,92 ± 0,30	17,28 ± 0,17
1,000 – 1,180	23,79 ± 0,17	23,89 ± 0,13	23,87 ± 0,10	23,17 ± 0,09	23,99 ± 0,02
1,180 – 1,400	20,87 ± 0,05	21,49 ± 0,06	20,10 ± 0,05	20,38 ± 0,07	19,65 ± 0,01
1,400 – 1,700	20,11 ± 0,03	21,78 ± 0,11	18,52 ± 0,11	19,88 ± 0,07	17,57 ± 0,04
1,700 – 2,000	2,57 ± 0,07	2,70 ± 0,09	2,09 ± 0,03	2,30 ± 0,03	1,93 ± 0,02

Tab. 5: Voruntersuchungen zum Einfluss des Messvolumens auf die ermittelten Kornklassenbelegung und deren Schwankungen

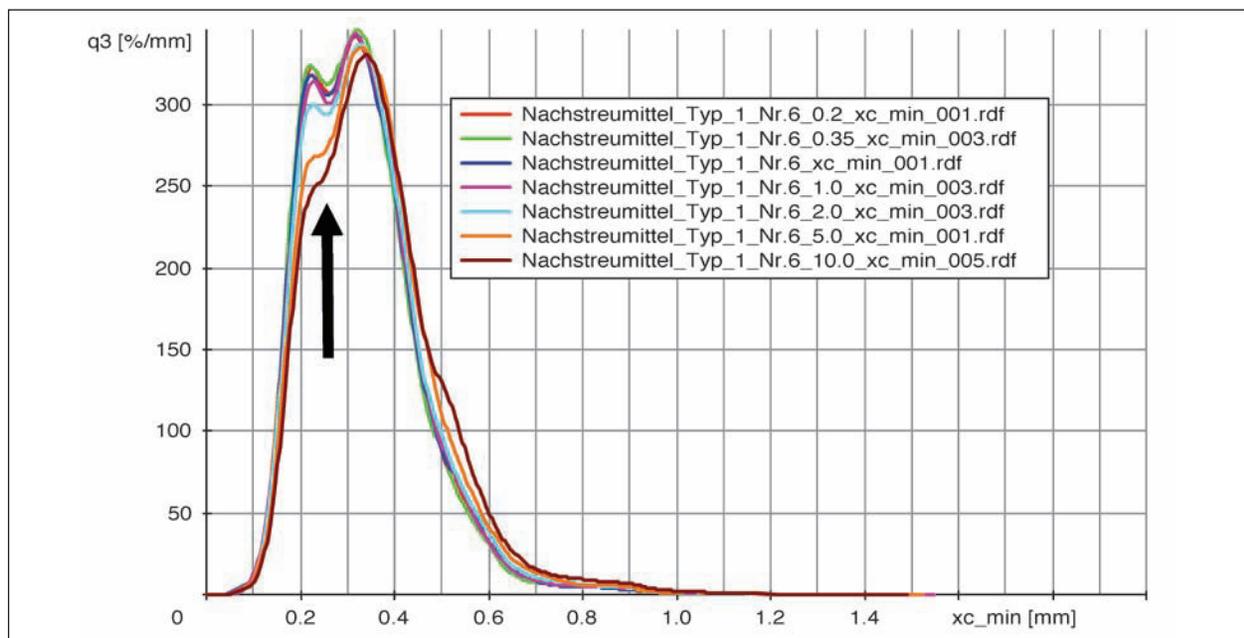


Bild 11: Einfluss der Solldichte (Messstrom beim Versuch) auf die ermittelte differentielle Partikelgrößenverteilung und deren Schwankungen

Weiterhin war die Frage zu klären, wie groß die Messstromdichte (Solldichte) bei derartigen Untersuchungen zu wählen ist, um ein Optimum zwischen Präzision und Messaufwand (hier: Messzeit) anzustreben (Bild 11). Das heißt, es musste eine Falldichte an Partikeln erzeugt werden, die ein Optimum des prozentualen Anteils der belegten Partikelprojektionsfläche im Verhältnis zur gesamten Bildausschnittsfläche in einer Weise darstellt, dass möglichst alle Partikel vermessen werden können und Partikelüberdeckungen oder Verschattungen sowie sonstige optische Fehlereinflüsse vermieden werden.

In Vorversuchen an Probematerial des Typs I (Bild 11, Tabelle 6 bis 7) wurden die Auswirkungen von Solldichte-Variationen zwischen 10 % (kurze Mess-

dauer, geringe Genauigkeit) bis zu 0,2 % (lange Messdauer, höchste Genauigkeit) untersucht.

Aus der Betrachtung der Präzisionsdaten (Spannweite) sowie der erforderlichen Messzeiten wurde im Rahmen dieser grundsätzlichen Aufgabenstellung beschlossen, eine Solldichte des Messstromes von 0,5 % zu wählen. Für spätere Untersuchungen, z. B. Stichprobenkontrollen, können auch höhere Solldichten zielführend sein.

Eine vollständige Aufführung der entwickelten Einstell- und Auswerteparameter ist in einer Arbeitsanleitung in der Anlage reproduzierbar niedergelegt. Die detaillierte Ableitung der Messroutine ist in [21] niedergeschrieben.

	0,2 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 % ¹⁾	10,0 % ²⁾
Q3 ₁₀	0,19 mm	0,19 mm	0,19 mm	0,20 mm	0,20 mm	0,20 mm	0,21 mm
	± 0,30 %	± 0,30 %	± 0,30 %	± 0 %	± 0,30 %	± 0,50 %	± 1,00 %
Q3 ₅₀	0,32 mm	0,34 mm	0,35 mm				
	± 0,31 %	± 0,32 %	± 0,32 %	± 0,32 %	± 0,36 %	± 0,62 %	± 0,73 %
Q3 ₉₀	0,49 mm	0,49 mm	0,49 mm	0,49 mm	0,50 mm	0,52 mm	0,54 mm
	± 0,36 %	± 0,35 %	± 0,24 %	± 0,23 %	± 0,60 %	± 1,17 %	± 0,83 %

1) Vorgegebene Bildrate von 1:1 konnte nicht eingehalten werden; Bildrate real ca. ~1:2
2) Vorgegebene Bildrate von 1:1 konnte nicht eingehalten werden; Bildrate real ca. ~1:3

Tab. 6: Einfluss der Solldichte (Messstrom beim Versuch) auf die ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmesser und deren Schwankungen

Kornklasse	0,2 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 % ¹⁾	10,0 % ²⁾
0,125 – 0,150	1,30 ± 0,01	1,30 ± 0,03	1,24 ± 0,01	1,28 ± 0,05	1,16 ± 0,03	0,94 ± 0,02	0,80 ± 0,00
0,150 – 0,180	4,71 ± 0,07	4,70 ± 0,10	4,66 ± 0,03	4,49 ± 0,05	4,42 ± 0,03	3,65 ± 0,06	3,12 ± 0,15
0,180 – 0,212	9,83 ± 0,11	9,77 ± 0,41	9,94 ± 0,10	9,44 ± 0,25	9,41 ± 0,12	7,95 ± 0,25	7,01 ± 0,41
0,212 – 0,250	12,53 ± 0,06	12,44 ± 0,21	12,05 ± 0,09	12,38 ± 0,08	11,58 ± 0,18	10,16 ± 0,15	9,35 ± 0,30
0,250 – 0,300	15,16 ± 0,02	15,25 ± 0,42	15,44 ± 0,18	15,12 ± 0,34	14,87 ± 0,08	14,00 ± 0,13	13,39 ± 0,26
0,300 – 0,355	18,92 ± 0,05	19,00 ± 0,24	19,05 ± 0,10	19,07 ± 0,05	18,72 ± 0,23	18,71 ± 0,29	18,41 ± 0,17
0,355 – 0,425	18,73 ± 0,20	18,59 ± 0,32	18,64 ± 0,21	18,86 ± 0,17	19,17 ± 0,09	20,31 ± 0,24	20,34 ± 0,23
0,425 – 0,500	9,71 ± 0,09	9,66 ± 0,23	9,59 ± 0,09	9,81 ± 0,23	10,36 ± 0,23	11,77 ± 0,26	12,76 ± 0,68
0,500 – 0,600	5,65 ± 0,03	5,82 ± 0,17	5,85 ± 0,08	5,92 ± 0,13	6,33 ± 0,15	7,57 ± 0,37	8,88 ± 0,23
0,600 – 0,710	1,70 ± 0,09	1,68 ± 0,09	1,74 ± 0,13	1,67 ± 0,04	1,89 ± 0,12	2,60 ± 0,11	3,11 ± 0,25
0,710 – 0,850	0,76 ± 0,06	0,73 ± 0,02	0,81 ± 0,07	0,80 ± 0,03	0,97 ± 0,05	1,14 ± 0,09	1,62 ± 0,18
0,850 – 1,000	0,48 ± 0,07	0,47 ± 0,02	0,45 ± 0,04	0,57 ± 0,04	0,60 ± 0,02	0,66 ± 0,16	0,69 ± 0,09
Messzeit	4.004 s	2.306 s	1.711 s	838 s	454 s	225 s	170 s

1) Vorgegebene Bildrate von 1:1 konnte nicht eingehalten werden; Bildrate real ca. ~1:2
2) Vorgegebene Bildrate von 1:1 konnte nicht eingehalten werden; Bildrate real ca. ~1:3

Tab. 7: Einfluss der Solldichte (Messstrom beim Versuch) auf die ermittelten Kornklassenbelegungen und deren Schwankungen

4.2.1.3 Entwicklung einer Proben- vorbereitungsroutine

Die Ergebnisse in Bild 10 zum Einfluss der Probenahme zeigen jedoch auch, dass es zur Sicherstellung hoher Präzision im Rahmen dieser grundsätzlichen Untersuchungen erforderlich ist, ein Verfahren zur Probengewinnung im Ergebnis eines vollständigen Aufschlusses eines Liefergebundes zu finden. Nach Zufallskriterien aus einem Gebinde entnommene Teilproben beinhalten aufgrund der hier vorgefundenen Zusammensetzungen offensichtlich eine nicht zu vernachlässigende Gefahr von Ergebnisschwankungen bzw. von Ungenauigkeiten, wie sie z. B. auch auf Entmischungsneigungen und andere Phasenseparationen infolge Lagerung etc. zurückzuführen sind.

Unter Berücksichtigung des bekannten Wissensstandes [35, 36, 37] und des vorzugsweise anzustrebenden Messvolumens einer Probe, aber auch unter baupraktischen Gesichtspunkten, wurde eine kombinierte Vorgehensweise zur Gewinnung der Messprobe gewählt. Sie besteht in einer Einengung der Sammelprobe (hier: handelsübliches Liefergebunde von 25 kg) in 4 Teilungsschritten auf eine Laboratoriumsprobe von etwa 1,6 kg mittels Riffelteilers. Aus dieser eingengten Probe erfolgt in einer zweiten technologischen Stufe die Gewinnung von insgesamt 8 Messproben mit einem Einzelvolumen von jeweils etwa 112 cm³ mittels Drehteilers. Bis zur Vermessung wurden die aufbereiteten Messproben in einem Rollregallager unter klimatisierten Bedingungen (23 °C; 50 % r. F.) unter Ausschluss von Sonneneinstrahlung gelagert. Folgende Aufberei-



Bild 12: Ablaufschema zur Gewinnung repräsentativer Messproben aus einem handelsüblichen Liefergebilde

tungsparameter liegen den gewonnenen Messproben zugrunde:

- Drehteiler mit $n: 120 \text{ U}^{-1}$,
- Teilung: 1:8,
- Aufbereitungsdauer: ~20 Minuten,
- Probenvolumen: ca. 112 cm^3 .

Der Aufbereitungs- bzw. Probenvorbereitungsalgorithmus ist in Bild 12 beschrieben.

4.2.1.4 Messung und granulometrische Charakterisierung der Probengesamtheit mit dem Camsizer®-Verfahren

Im Ergebnis der o. a. Probenvorbereitung erfolgten auf der Grundlage des aufgestellten Messalgorithmus Camsizer®-Untersuchungen zur Ermittlung granulometrischer Kennwerte und Verteilungen an den aufbereiteten Messproben der bereitgestellten Nachstreumittelgemische des Typs I und Typs II sowie den entsprechenden Ausgangsphasen Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitskörpergemenge.

Aus den aufbereiteten 8 Messproben wurden jeweils 3 Messproben nach Zufallskriterien entnommen und mit jeweils 3facher Messwiederholung im Camsizer® untersucht. Dabei wurden die integrale und differenzielle Partikelgrößenverteilung ermittelt, typische Stützstellen der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung ausgewertet und die Kornklassenbelegung ermittelt. Die Mehrfach- und Wieder-

holmessungen an den Messproben einer Probengesamtheit (Nachstreumittelgemisch, Reflexkörpergemenge, Griffigkeitsmittelgemenge) sind die Grundlage der Ableitung von Informationen über die zu erwartende Wiederholpräzision des Verfahrens. Den Bearbeitern war dabei bewusst, dass signifikante statistische Aussagen zur Verfahrenspräzision unter Einhaltung der Regeln der Statistik im Rahmen dieses Vorhabens nicht zu leisten waren. Trotzdem erfordert die Bewertung des Verfahrens zumindest eine abschätzende Vorstellung über die zu erwartende Streuungen.

In Bild 13 sind beispielhaft für die entsprechenden Untersuchungen die Ergebnisse des Herstellers I für die Proben des Typs I aufgeführt.

Aus Lage und Form der Summenkurve (Stetigkeit) sind identifizierende Produktinformationen ablesbar. Diese können durch gezielte Auswertungen ausgewählter Stützstellen der Summenkurve weiter untersetzt und quantifiziert werden (siehe hierzu Tabelle 8, Tabelle 9).

Zusätzliche identifizierende Informationen liefert die abgeleitete differenzielle Partikelgrößenverteilung in Bild 14 (volumenbezogene Verteilungsdichte q_3 in % pro mm).

Die erfasste Häufigkeitsverteilung innerhalb des Partikelgemenges ergibt produkttypische Verläufe (unimodal, bimodal, multimodal) mit der Möglichkeit der Gemengesegmentierung durch Definition von Schwellwert(en) und entsprechenden Rückschlussmöglichkeiten auf die dem Gemenge zugrunde liegende Klassenanzahl.

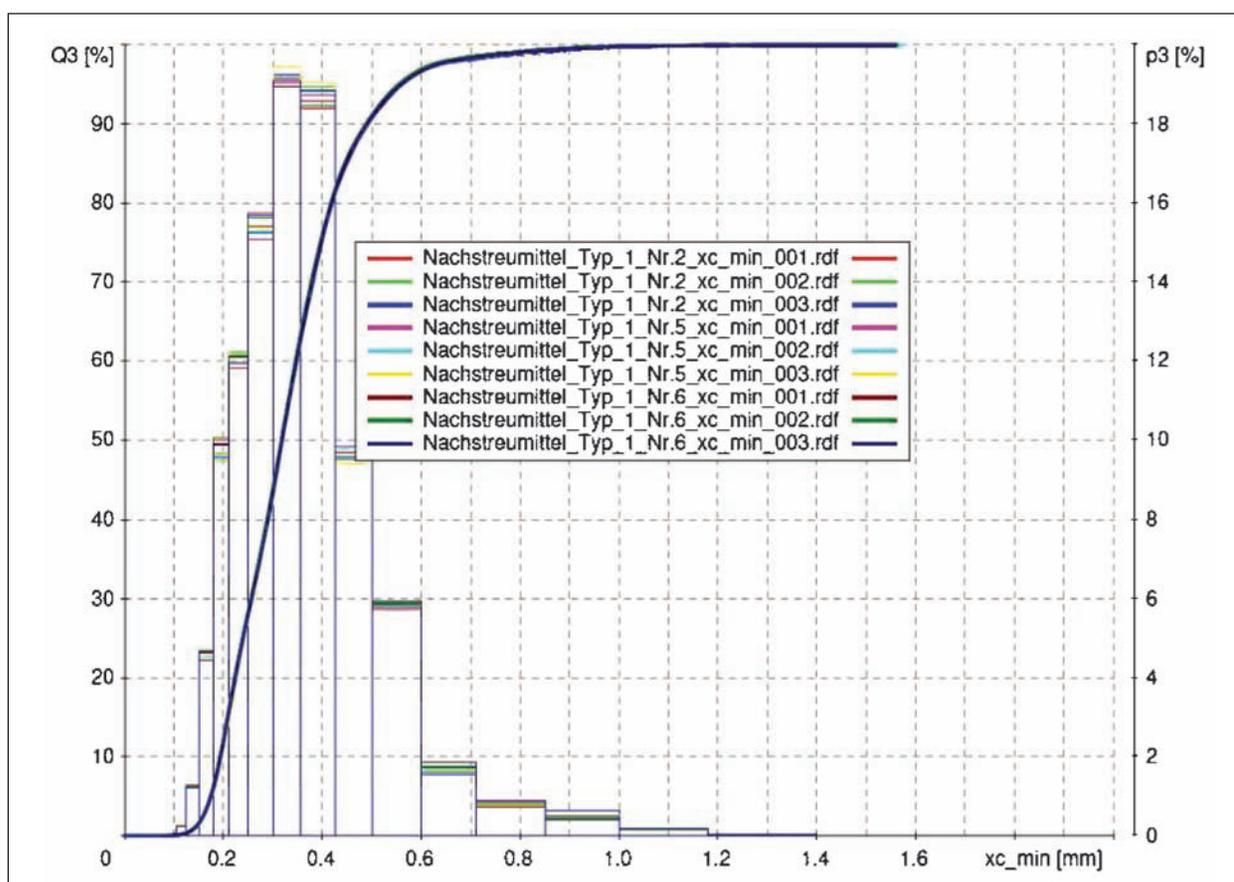


Bild 13: Integraler Verlauf der Partikelgrößenverteilung für das Nachstreumittelgemenge H1T1N

	Messprobe 2 179,96 g 130 ml	Messprobe 5 179,35 g 129 ml	Messprobe 6 179,75 g 128 ml
Q3 ₁₀	0,19 mm ± 0,59 %	0,19 mm ± 0,52 %	0,19 mm ± 0,30 %
Q3 ₅₀	0,32 mm ± 0,32 %	0,32 mm ± 0,18 %	0,32 mm ± 0,31 %
Q3 ₉₀	0,49 mm ± 0,20 %	0,49 mm ± 0,20 %	0,49 mm ± 0,24 %

Tab. 8: Äquivalente Durchgangsdurchmesser Q3(10); Q3(50); Q3(90) in [mm] als Kennwerte (Stützstellen) der Summenverteilung H1T1N

Weiterhin können aus der Summenverteilungskurve der Partikel (hier: Bild 13) markante Stützstellen der Verteilungskurve detektiert und quantifiziert werden. In diesem und den nachfolgenden Beispielen haben wir uns aufgrund der typischen Verlaufsform der Kurve dazu entschlossen, den äquivalenten Durchgangsdurchmesser bei einem Haufwerksdurchgang von Q3 = 10 %; 50 % und 90 % als maßgebende Stützstellen und produktidentifizierende Kennwerte zu beschreiben. In Tabelle 8 sind diese jeweils als Mittelwerte von 3fach-Wiederholmessungen von jeder der 3 untersuchten Messproben je Messgesamtheit (hier: Nachstreumittelgemisch) einschließlich der ermittelten Standardabweichungen als Maß für die Streuungen unter Wiederholbedingungen aufgeführt. Es zeigt

sich, dass die Kennwerte (äquivalente Durchgangsdurchmesser) unter hoher Genauigkeit mit Streuungen kleiner 0,6 % vom Kennwert unter Wiederholbedingungen wieder gefunden werden können.

Die Kategorisierung des Haufwerks ist in höchstmöglicher Auflösung möglich (Tabelle 9). Aus der gefundenen Belegung der Kornklassen lässt sich erkennen, dass die Probenvorbereitung bzw. Gewinnung von Messproben zu einer deutlichen Stabilisierung der Probenqualität und damit zu einer Präzisionsverbesserung beiträgt. Nichtsdestotrotz sind geringfügige Schwankungen aufgrund der Haufwerkseigenschaften nicht vollständig auszuschließen, bewegen sich jedoch – wie die festgestellten

Standardabweichungen aufzeigen – in sehr engen Grenzen.

Den dargestellten Untersuchungsergebnissen für H1T1N lag die messtechnische Analyse von jeweils

etwa 10.300.000 Partikeln mit der Basic-Kamera und weiteren etwa 300.000 Partikeln mit der Zoom-Kamera zugrunde. Die vollständigen Messergebnisse für alle Proben einschließlich derer der Hersteller H2 und H3 sind im Bericht [21] aufgeführt.

Kornklasse	Messprobe 2	Messprobe 5	Messprobe 6	Mittelwert
< 0,125	0,40 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,38 ± 0,02
0,125 – 0,150	1,25 ± 0,03	1,25 ± 0,01	1,24 ± 0,01	1,25 ± 0,02
0,150 – 0,180	4,53 ± 0,13	4,58 ± 0,11	4,66 ± 0,03	4,59 ± 0,10
0,180 – 0,212	9,74 ± 0,23	9,61 ± 0,26	9,94 ± 0,10	9,76 ± 0,23
0,212 – 0,250	12,08 ± 0,22	12,19 ± 0,07	12,05 ± 0,09	12,11 ± 0,14
0,250 – 0,300	15,56 ± 0,27	15,22 ± 0,15	15,44 ± 0,18	15,41 ± 0,23
0,300 – 0,355	19,15 ± 0,10	19,22 ± 0,20	19,05 ± 0,10	19,14 ± 0,14
0,355 – 0,425	18,60 ± 0,28	18,86 ± 0,16	18,64 ± 0,21	18,70 ± 0,23
0,425 – 0,500	9,53 ± 0,14	9,69 ± 0,23	9,59 ± 0,09	9,60 ± 0,16
0,500 – 0,600	5,88 ± 0,04	5,78 ± 0,07	5,85 ± 0,08	5,84 ± 0,07
0,600 – 0,710	1,67 ± 0,09	1,71 ± 0,03	1,74 ± 0,13	1,71 ± 0,09
0,710 – 0,850	0,83 ± 0,06	0,79 ± 0,03	0,81 ± 0,07	0,81 ± 0,05
0,850 – 1,000	0,55 ± 0,07	0,50 ± 0,04	0,45 ± 0,04	0,50 ± 0,06
> 1,0	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01
Messzeit	1.700 s	1.705	1.711	1.705 s

Tab. 9: Ermittelte Kornklassenbelegung für H1T1N in [Vol.-%]

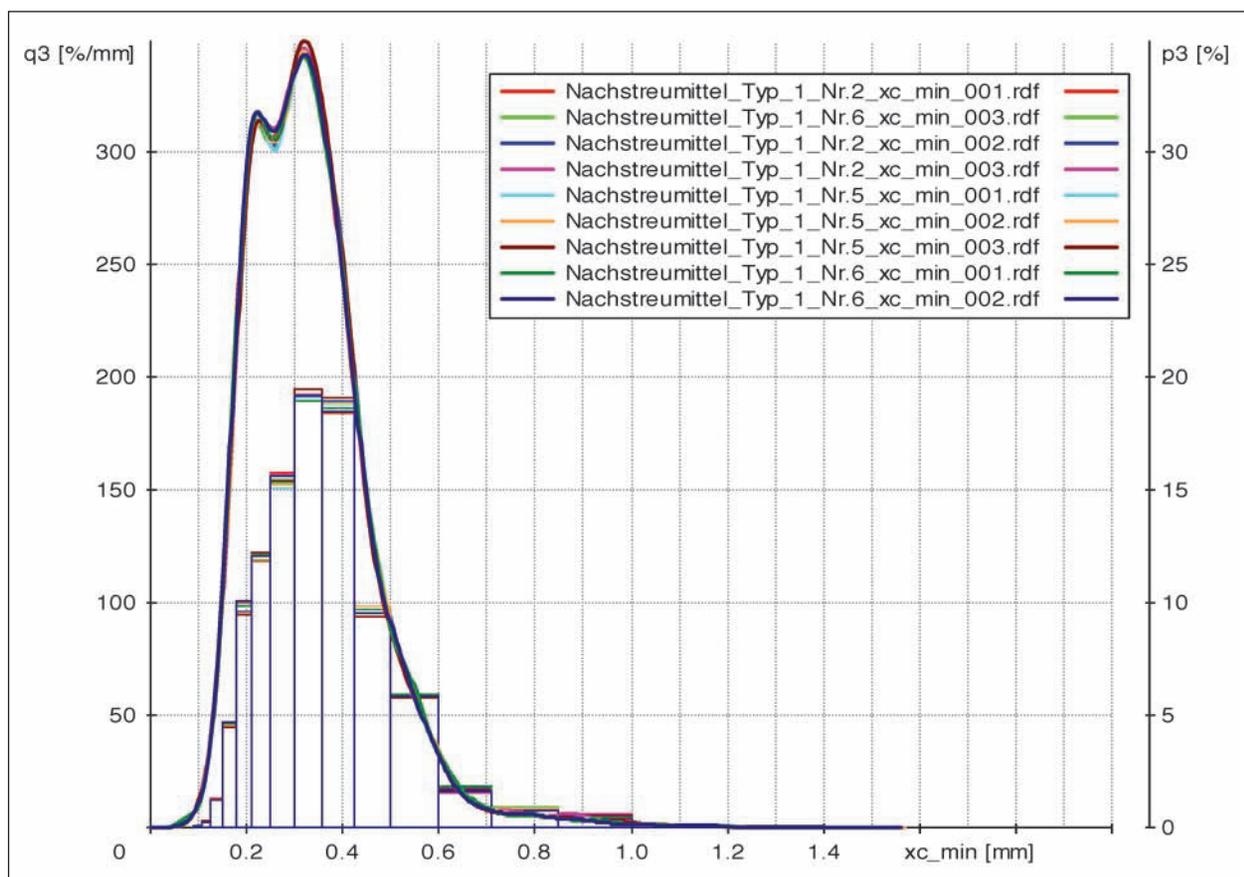


Bild 14: Verlauf der differentiellen Partikelgrößenverteilung für das Nachstreumittelgemenge H1T1N

In gleicher Weise und mit entsprechend hoher Genauigkeit (Standardabweichung) erfolgte die granulometrische Kennzeichnung des Griffikeitsmittelgemenges H1T1G an jeweils etwa 8.700.000 er-

fassten Partikeln in der Basic-Kamera und ca. 240.000 Partikeln in der Zoom-Kamera (Bild 15, 16 sowie Tabelle 10, 11).

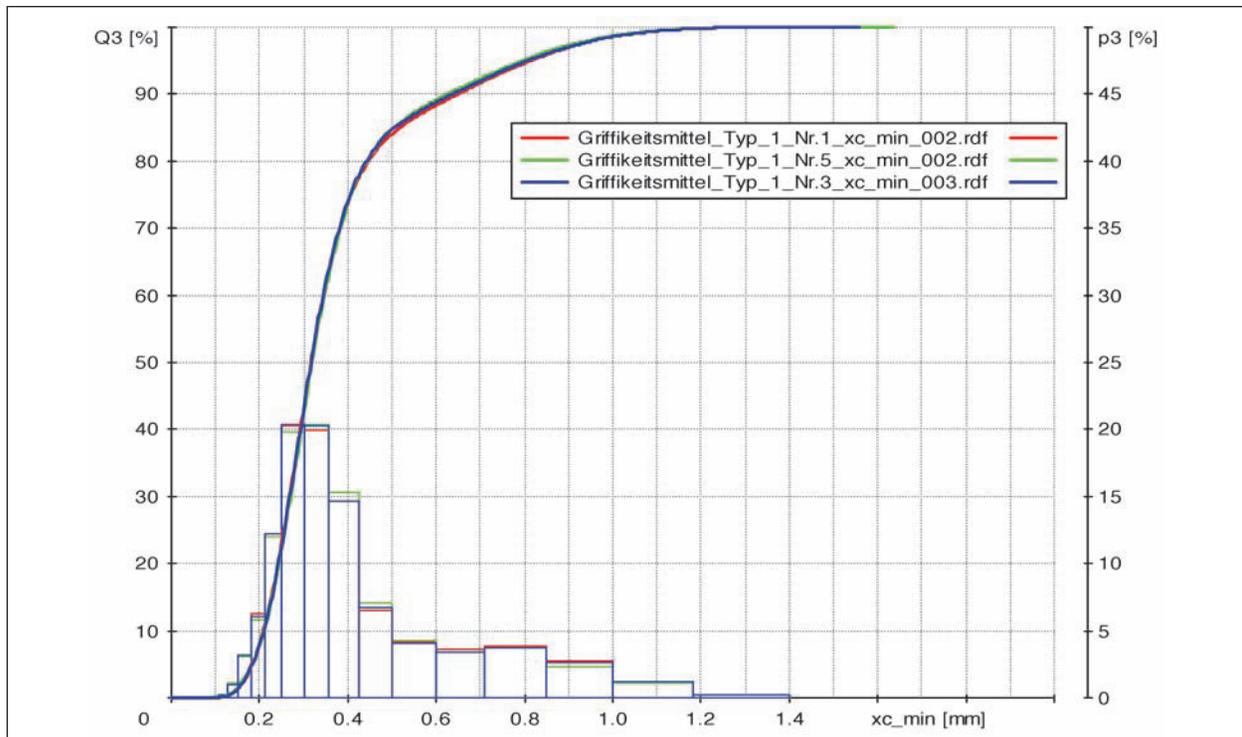


Bild 15: Integraler Verlauf der Partikelgrößenverteilung für das Nachstreumittelgemenge H1T1G

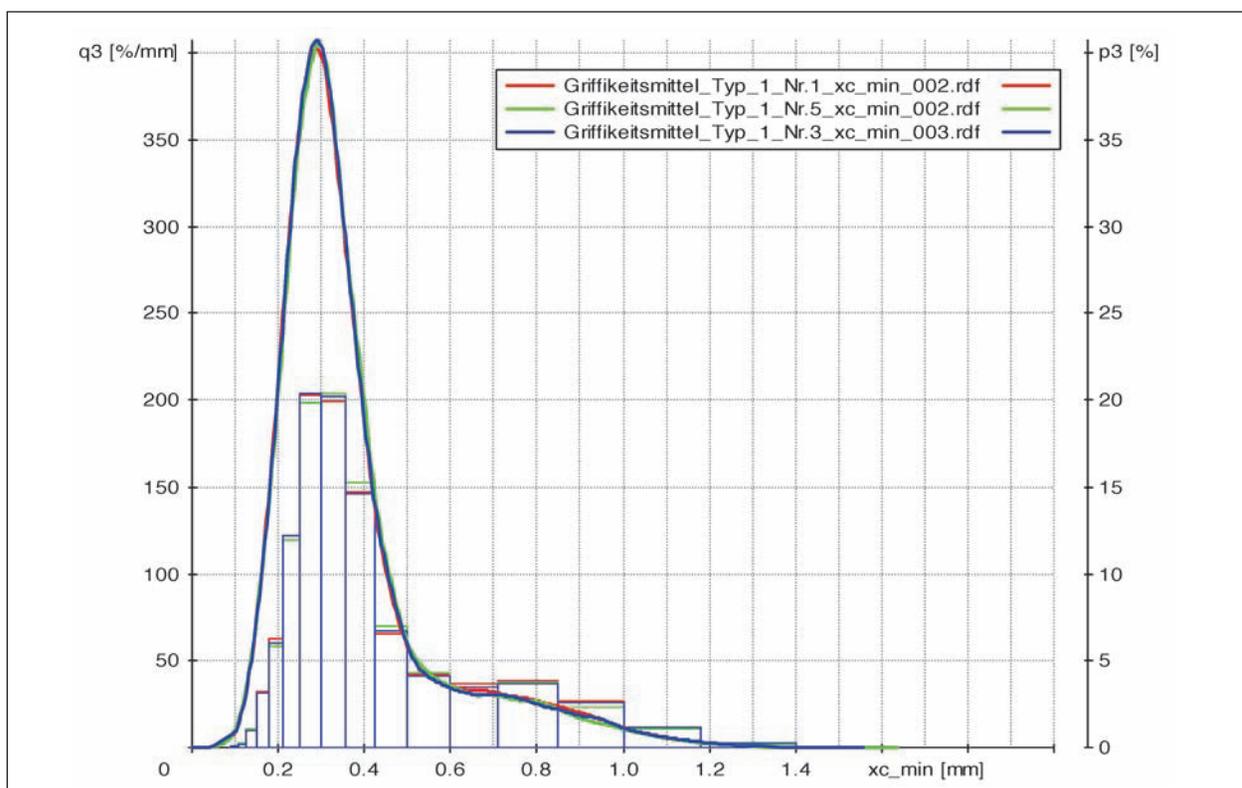


Bild 16: Verlauf der differentiellen Partikelgrößenverteilung für das Nachstreumittelgemenge H1T1G

	Messprobe 1 149,56 g 132 ml	Messprobe 3 147,36 g 128 ml	Messprobe 5 144,50 g 126 ml
Q3 ₁₀	0,21 mm ± 0,48 %	0,21 mm ± 0,55 %	0,21 mm ± 0,55 %
Q3 ₅₀	0,32 mm ± 0,18 %	0,32 mm ± 0,18 %	0,32 mm ± 0,48 %
Q3 ₉₀	0,64 mm ± 1,25 %	0,64 mm ± 0,48 %	0,64 mm ± 1,95 %

Tab. 10: Äquivalente Durchgangsdurchmesser Q3(10); Q3(50); Q3(90) in [mm] als Kennwerte (Stützstellen) der Summenverteilung H1T1G

Kornklasse	Messprobe 1	Messprobe 3	Messprobe 5	Mittelwert
< 0,125	0,28 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,04	0,30 ± 0,02
0,125 – 0,150	1,02 ± 0,03	1,04 ± 0,01	1,06 ± 0,05	1,04 ± 0,02
0,150 – 0,180	3,16 ± 0,04	3,18 ± 0,05	3,15 ± 0,09	3,16 ± 0,02
0,180 – 0,212	6,25 ± 0,27	6,18 ± 0,31	6,10 ± 0,33	6,18 ± 0,08
0,212 – 0,250	12,01 ± 0,19	12,18 ± 0,17	11,85 ± 0,20	12,01 ± 0,17
0,250 – 0,300	20,55 ± 0,39	20,44 ± 0,25	20,36 ± 0,46	20,45 ± 0,10
0,300 – 0,355	19,89 ± 0,11	19,97 ± 0,22	20,02 ± 0,35	19,96 ± 0,07
0,355 – 0,425	14,60 ± 0,14	14,57 ± 0,08	14,77 ± 0,47	14,65 ± 0,11
0,425 – 0,500	6,63 ± 0,09	6,75 ± 0,15	6,86 ± 0,23	6,75 ± 0,12
0,500 – 0,600	4,21 ± 0,02	4,18 ± 0,13	4,25 ± 0,07	4,21 ± 0,04
0,600 – 0,710	3,61 ± 0,10	3,51 ± 0,06	3,53 ± 0,08	3,55 ± 0,05
0,710 – 0,850	3,87 ± 0,04	3,74 ± 0,08	3,82 ± 0,09	3,81 ± 0,07
0,850 – 1,000	2,55 ± 0,14	2,55 ± 0,06	2,56 ± 0,20	2,55 ± 0,01
1,000 – 1,180	1,16 ± 0,02	1,19 ± 0,02	1,14 ± 0,05	1,16 ± 0,03
> 1,18	0,22 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,23 ± 0,01

Tab. 11: Ermittelte Kornklassenbelegung für H1T1G in [Vol.-%]

Die granulometrische Kennzeichnung für diese Probenreihe wird vervollständigt durch die entsprechende Analyse des Reflexpartikelgemenges H1T1R (Bild 17, 18 und Tabelle 12, 13). Bei den Messungen wurden jeweils etwa 7.700.000 Partikel mit der Basic-Kamera und etwa 240.000 Partikel mit der Zoom-Kamera zur Vermessung erfasst. Erwartungsgemäß werden für diese relativ gleichmäßigen Partikelformen die besten Präzisionsdaten ermittelt.

In der exemplarisch vorgestellten Form erfolgte eine granulometrische Kennzeichnung der vorliegenden Probengesamtheit (Nachstreumittelgemenge, Reflexpartikelgemenge, Griffigkeitsmittelgemenge) auch für die Typ-I-Proben der Hersteller 2 und 3 sowie durchgängig auch für die Proben des Markierungstyps II für die Hersteller H1, H2 und H3. Die entsprechenden Ergebnisse und Grafiken sind detailliert im Bericht [21] aufgeführt.

Aus einer vergleichenden Gegenüberstellung der granulometrischen Kennwerte und Graphen der

Ausgangsphasen Reflexpartikelgemenge, Griffigkeitsgemenge, aber auch der fertigen Produkte (Nachstreumittelgemisch) für die Produkte der Hersteller 1, 2 und 3 lassen sich charakteristische Verläufe für jedes Produkt sowie signifikante Unterschiede in Aufbau und Zusammensetzung für eine deutliche Produktdifferenzierung extrahieren (Bild 19 bis 30).

Zusammenfassend lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt feststellen, dass Korngrößenverteilung $Q_3(x)$ und insbesondere die Kornklassenbelegung $p_3(x_1; x_2)$ sowie auch die Auswertung der Messdaten bezüglich der Verteilungsdichte $q_3(x)$ signifikante qualitative, aber auch quantitative Bewertungskenngrößen und Aussagen liefern. Die verschiedenen Arten, Produkte und Hersteller sind dadurch grundsätzlich differenzierbar. Die vorgestellten Ergebnisse und Auswertungen zeigen, dass die verschiedenen Typen der Nachstreumittelgemenge eigene Verläufe und Kennwerte zeigen.

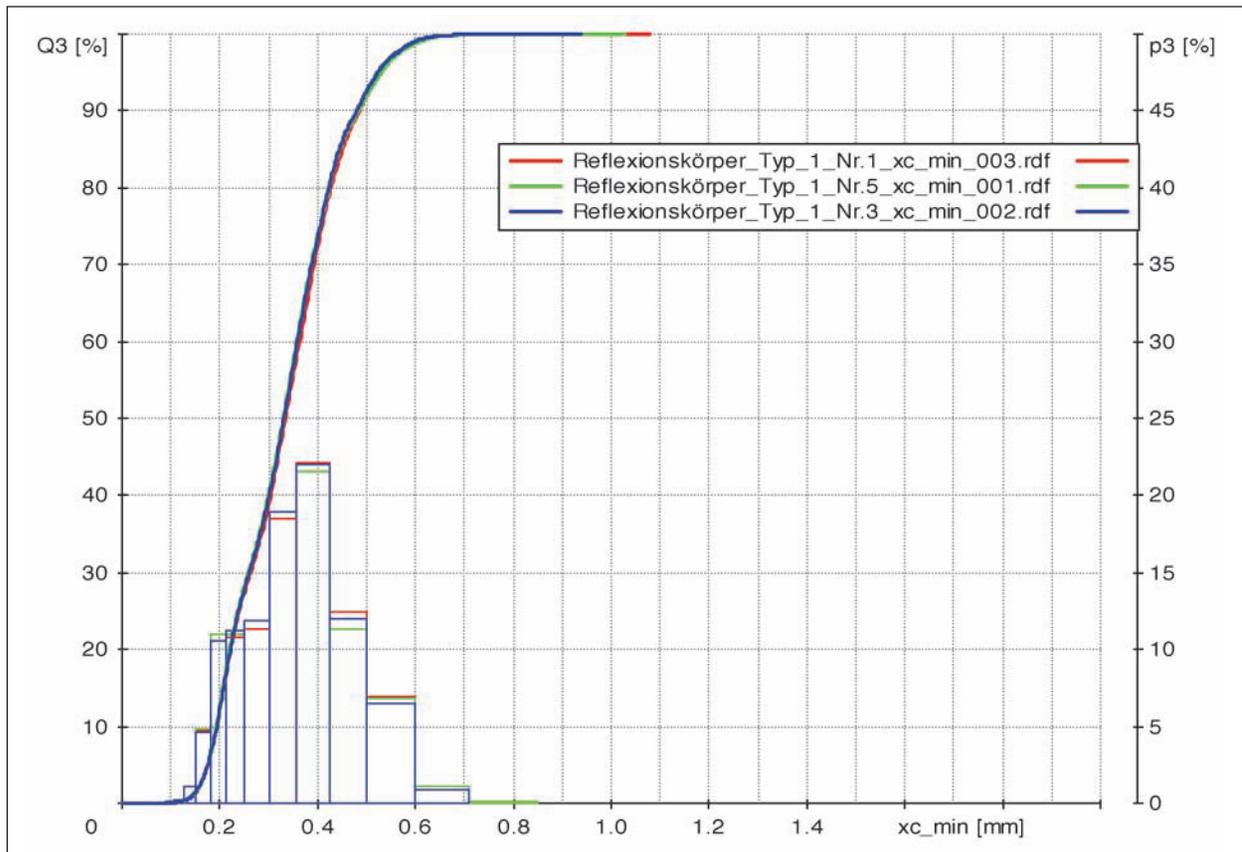


Bild 17: Integraler Verlauf der Partikelgrößenverteilung für das Nachstrommittelgemenge H1T1R

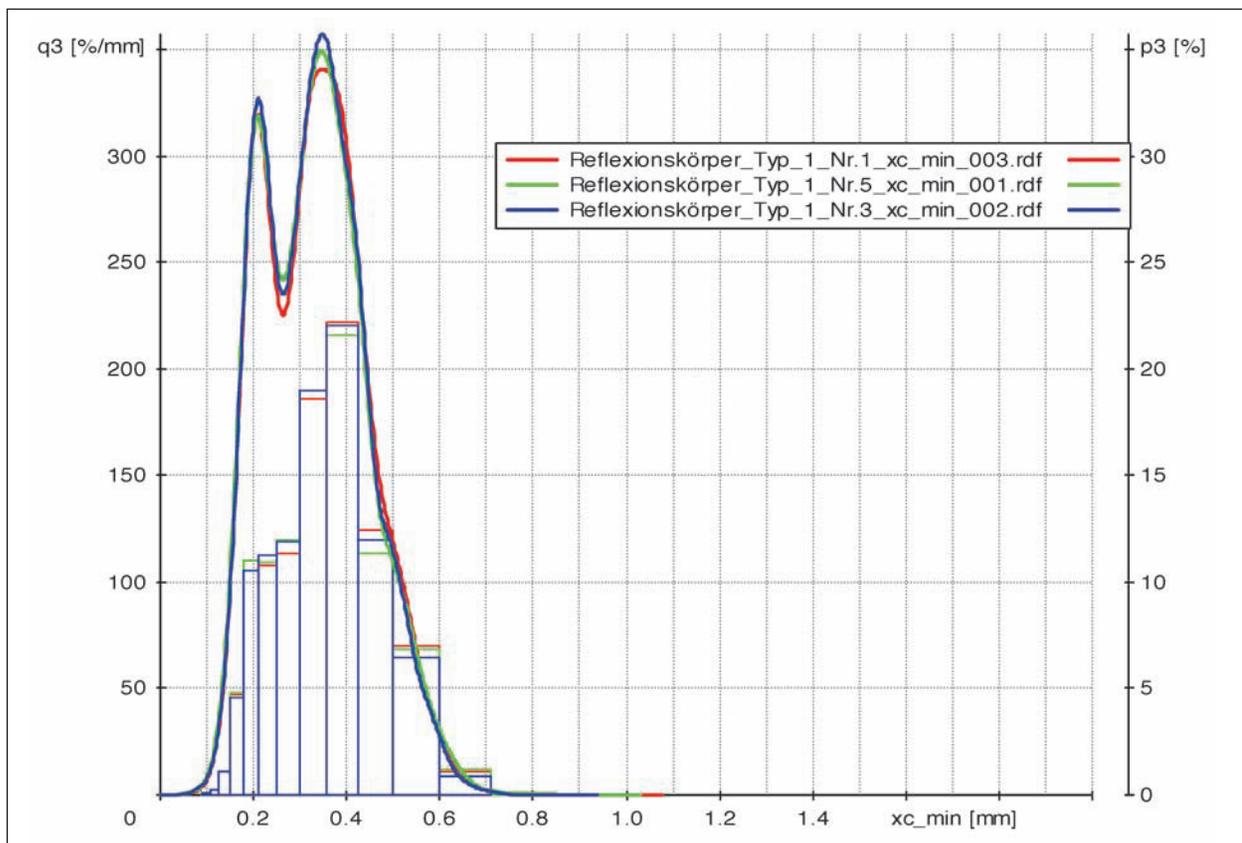


Bild 18: Verlauf der differentiellen Partikelgrößenverteilung für das Nachstrommittelgemenge H1T1R

	Messprobe 1 153,41 g 101 ml	Messprobe 3 151,72 g 100 ml	Messprobe 5 151,59 g 100 ml
Q3 ₁₀	0,19 mm ± 0,30 %	0,19 mm ± 0,30 %	0,19 mm ± 0,01 %
Q3 ₅₀	0,33 mm ± 0,17 %	0,33 mm ± 0,17 %	0,33 mm ± 0,46 %
Q3 ₉₀	0,49 mm ± 0,48 %	0,48 mm ± 0,48 %	0,49 mm ± 0,12 %

Tab. 12: Äquivalente Durchgangsdurchmesser Q3(10); Q3(50); Q3(90) in [mm] als Kennwerte (Stützstellen) der Summenverteilung H1T1R

Kornklasse	Messprobe 1	Messprobe 3	Messprobe 5	Mittelwert
< 0,125	0,31 ± 0,03	0,31 ± 0,03	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,01
0,125 – 0,150	1,12 ± 0,04	1,10 ± 0,03	1,08 ± 0,03	1,10 ± 0,02
0,150 – 0,180	4,67 ± 0,04	4,67 ± 0,07	4,76 ± 0,05	4,70 ± 0,05
0,180 – 0,212	10,32 ± 0,20	10,77 ± 0,20	10,96 ± 0,06	10,68 ± 0,33
0,212 – 0,250	10,98 ± 0,22	11,05 ± 0,23	10,85 ± 0,12	10,96 ± 0,10
0,250 – 0,300	11,22 ± 0,14	11,73 ± 0,23	11,77 ± 0,19	11,57 ± 0,31
0,300 – 0,355	18,22 ± 0,46	18,74 ± 0,33	18,63 ± 0,29	18,53 ± 0,27
0,355 – 0,425	22,28 ± 0,18	21,70 ± 0,27	21,66 ± 0,19	21,88 ± 0,35
0,425 – 0,500	12,52 ± 0,16	12,05 ± 0,24	11,99 ± 0,56	12,19 ± 0,29
0,500 – 0,600	7,10 ± 0,12	6,84 ± 0,30	6,85 ± 0,11	6,93 ± 0,15
0,600 – 0,710	1,21 ± 0,23	1,00 ± 0,12	1,10 ± 0,07	1,10 ± 0,11
> 0,71	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01

Tab. 13: Ermittelte Kornklassenbelegung für H1T1R in [Vol.-%]

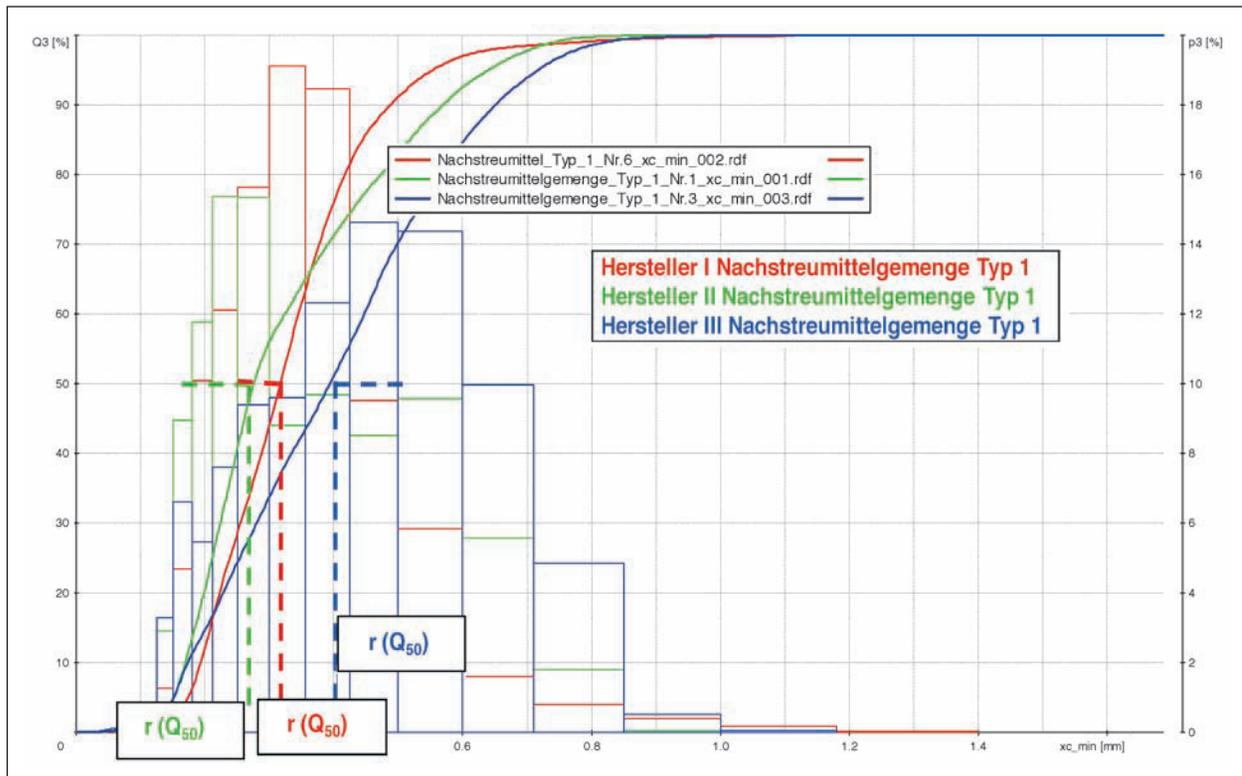


Bild 19: Vergleichende Gegenüberstellung der Produkte für Nachstreumittelmenge des Typs I (integrale Partikelgrößenverteilung)

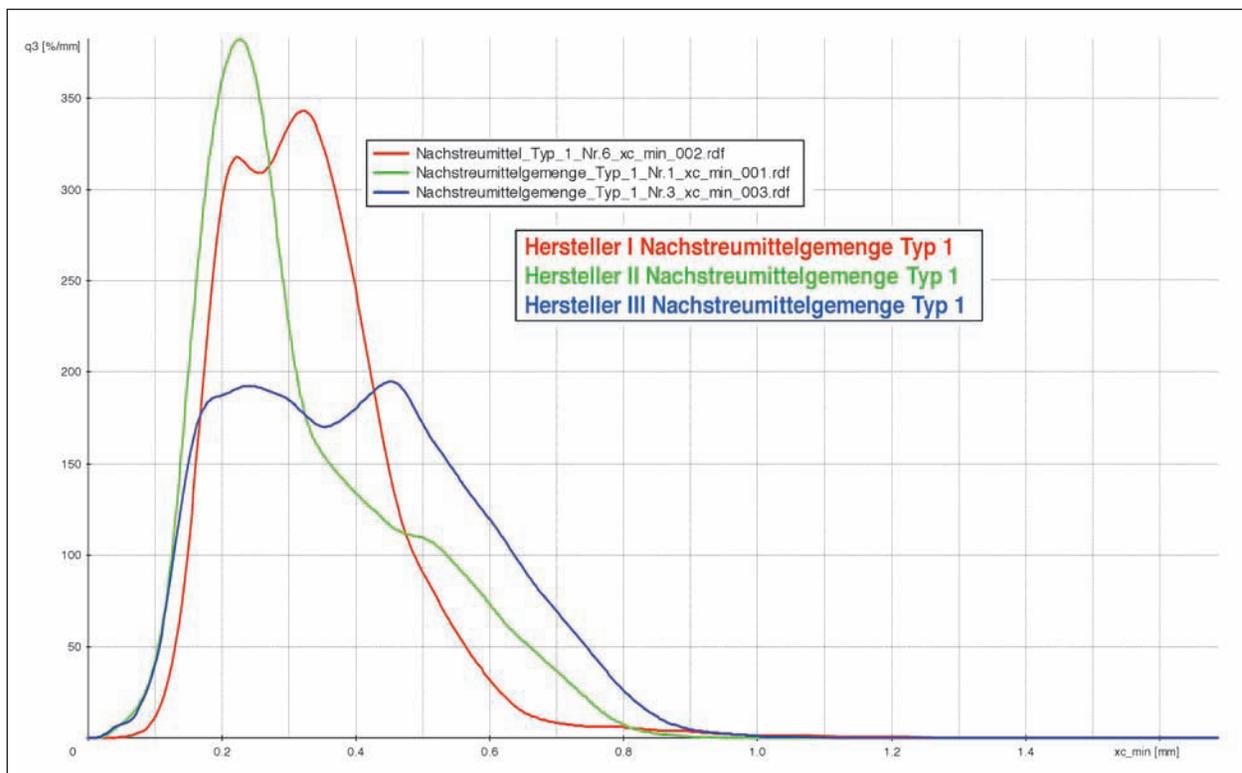


Bild 20: Vergleichende Gegenüberstellung der Produkte für Nachstreumittelmenge des Typs I (differenzielle Partikelgrößenverteilung)

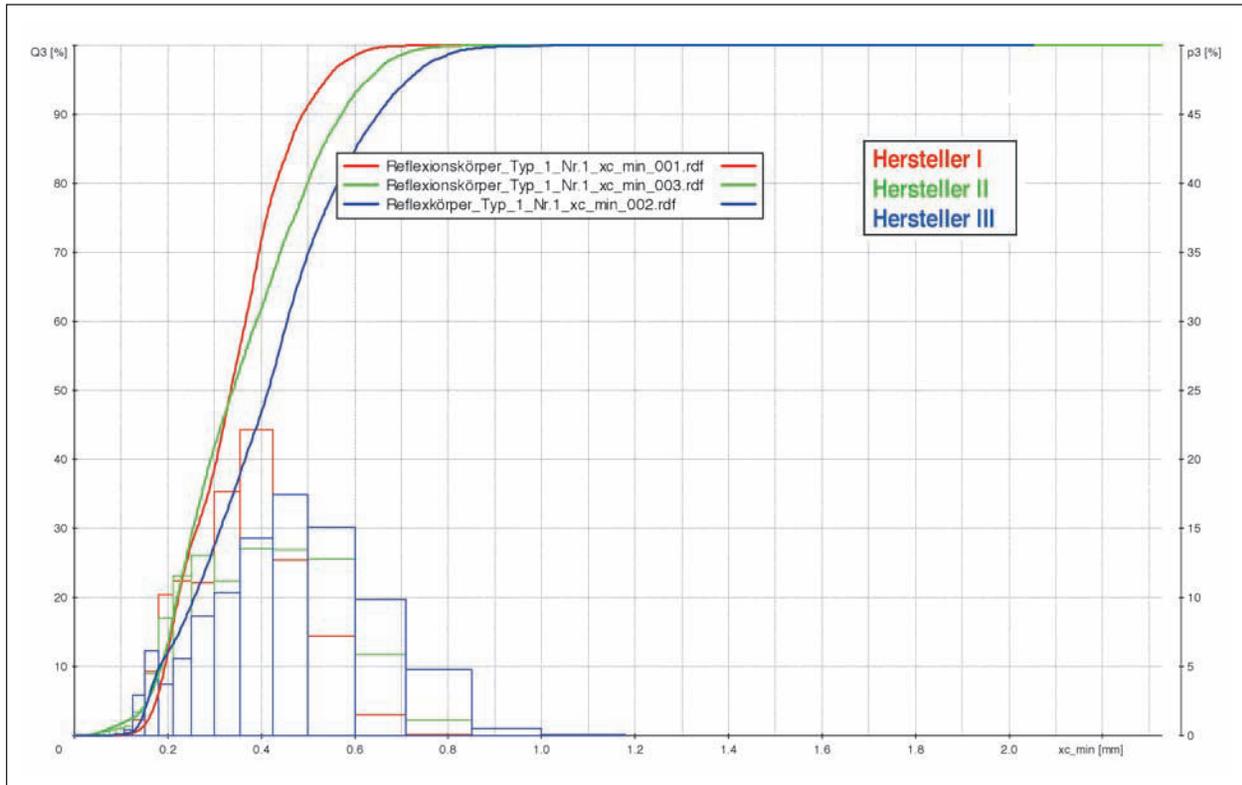


Bild 21: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Reflexpartikelgemenge) des Typs I (integrale Partikelgrößenverteilung)

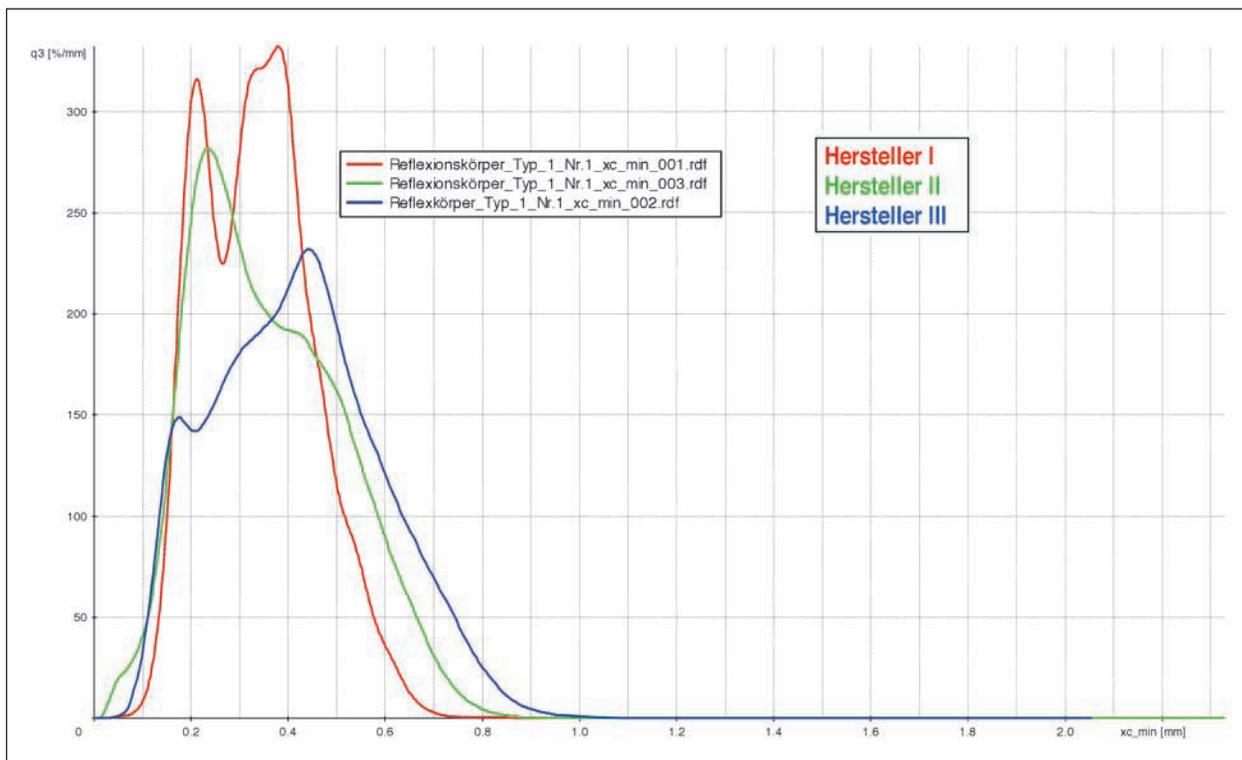


Bild 22: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Reflexpartikelgemenge) des Typs I (differenzielle Partikelgrößenverteilung)

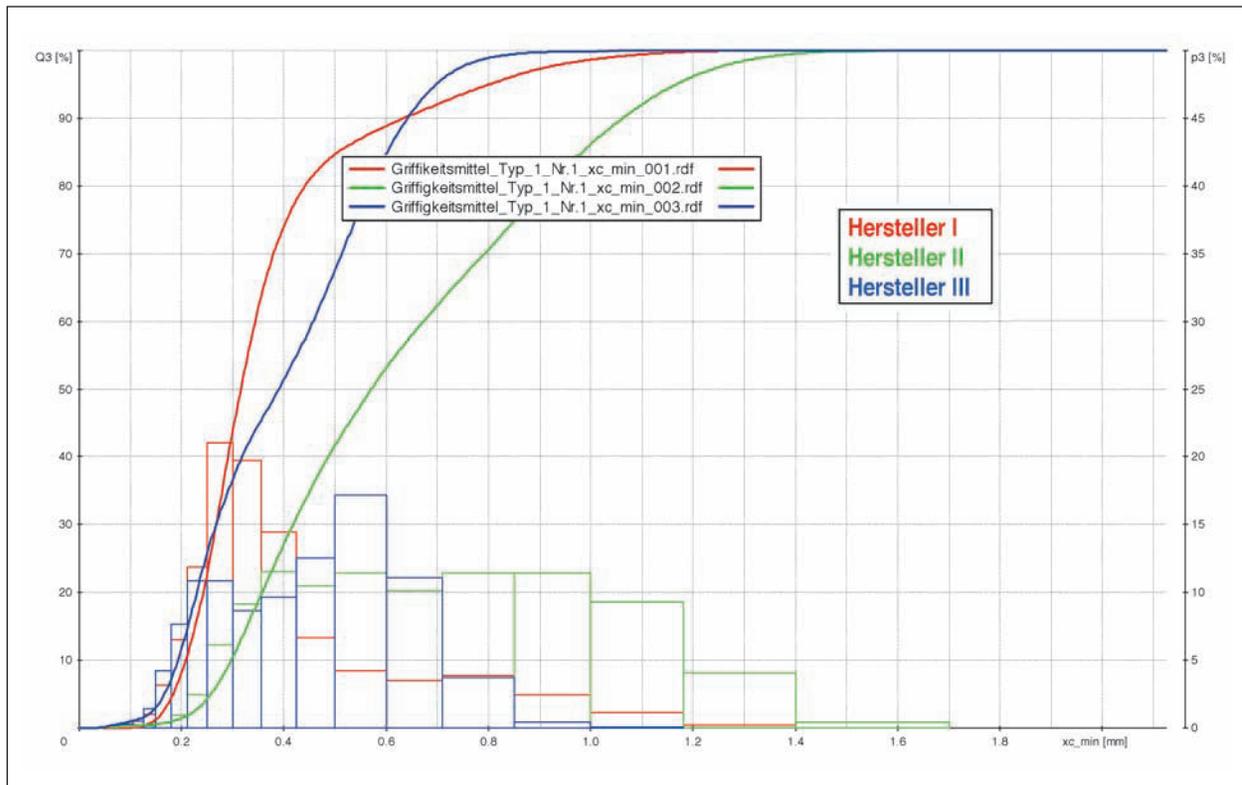


Bild 23: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Griffigkeitsmittelgemenge) des Typs I (integrale Partikelgrößenverteilung)

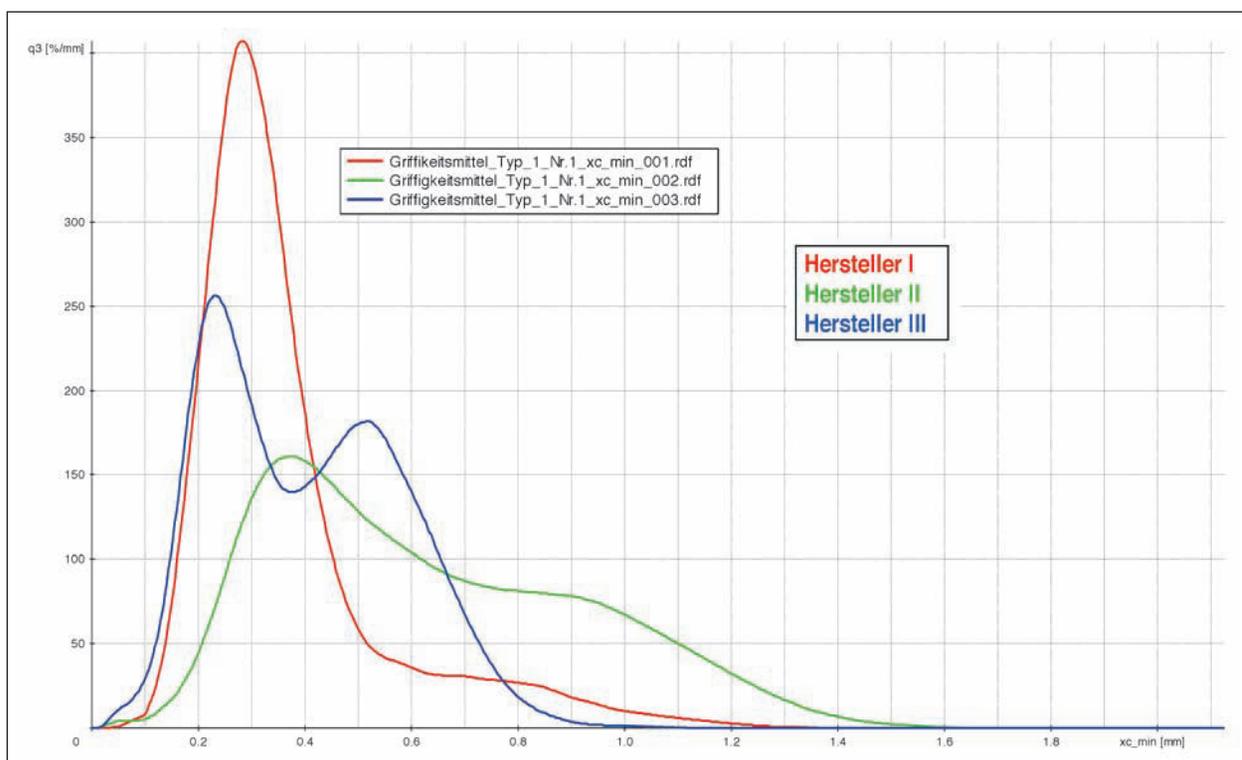


Bild 24: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Griffigkeitsmittelgemenge) des Typs I (differenzielle Partikelgrößenverteilung)

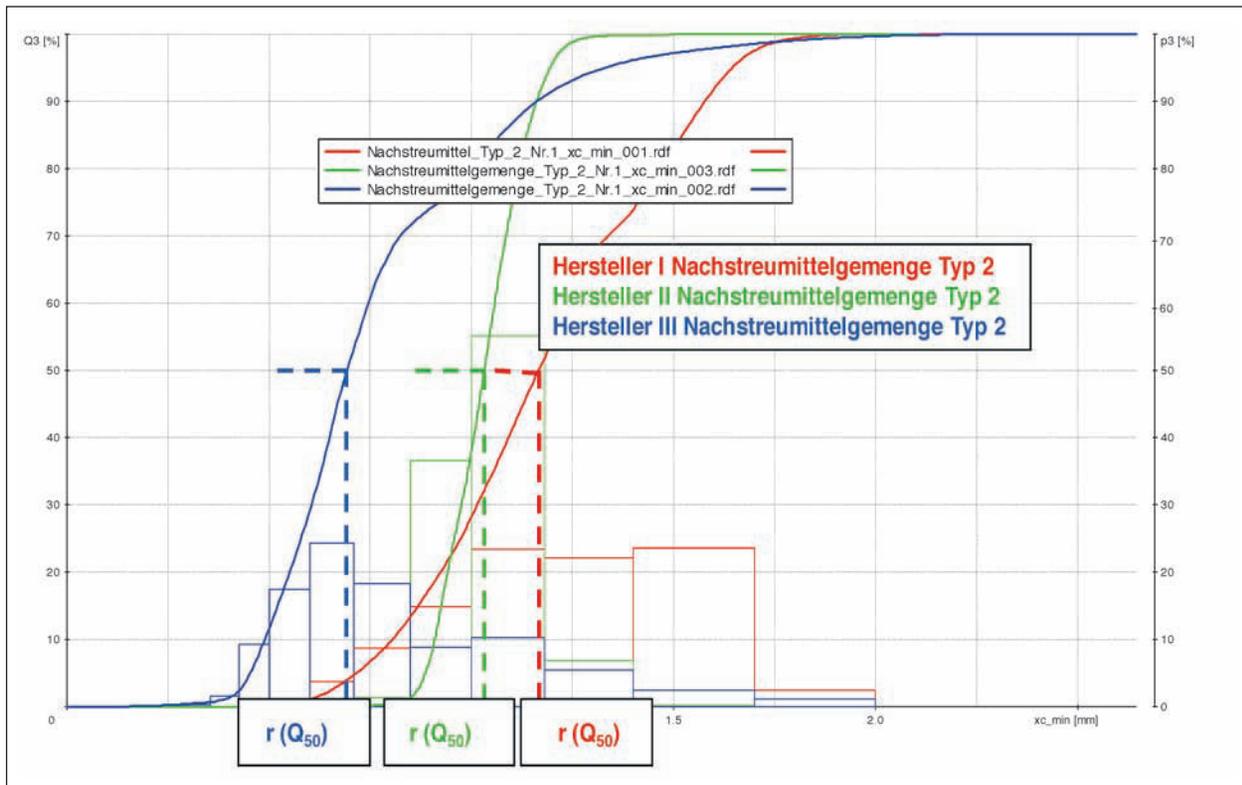


Bild 25: Vergleichende Gegenüberstellung der Produkte für Nachstrommittelmenge des Typs II (integrale Partikelgrößenverteilung)

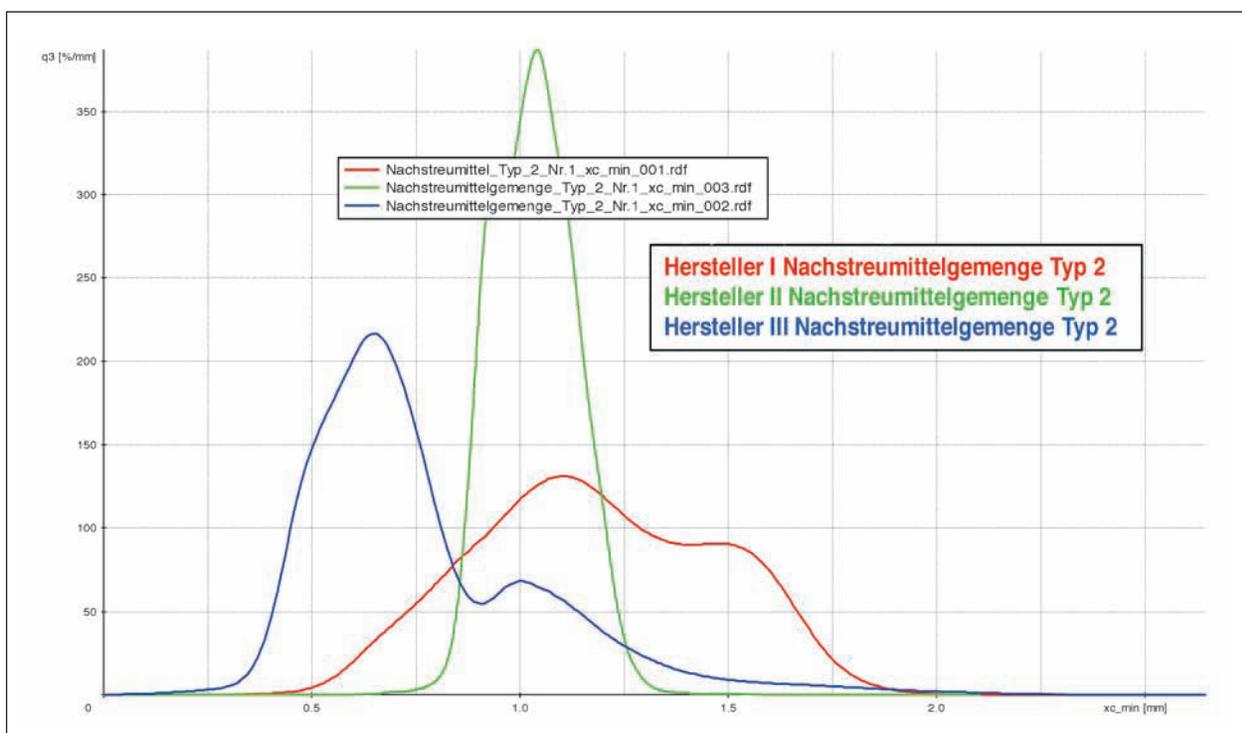


Bild 26: Vergleichende Gegenüberstellung der Produkte für Nachstrommittelmenge des Typs II (differenzielle Partikelgrößenverteilung)

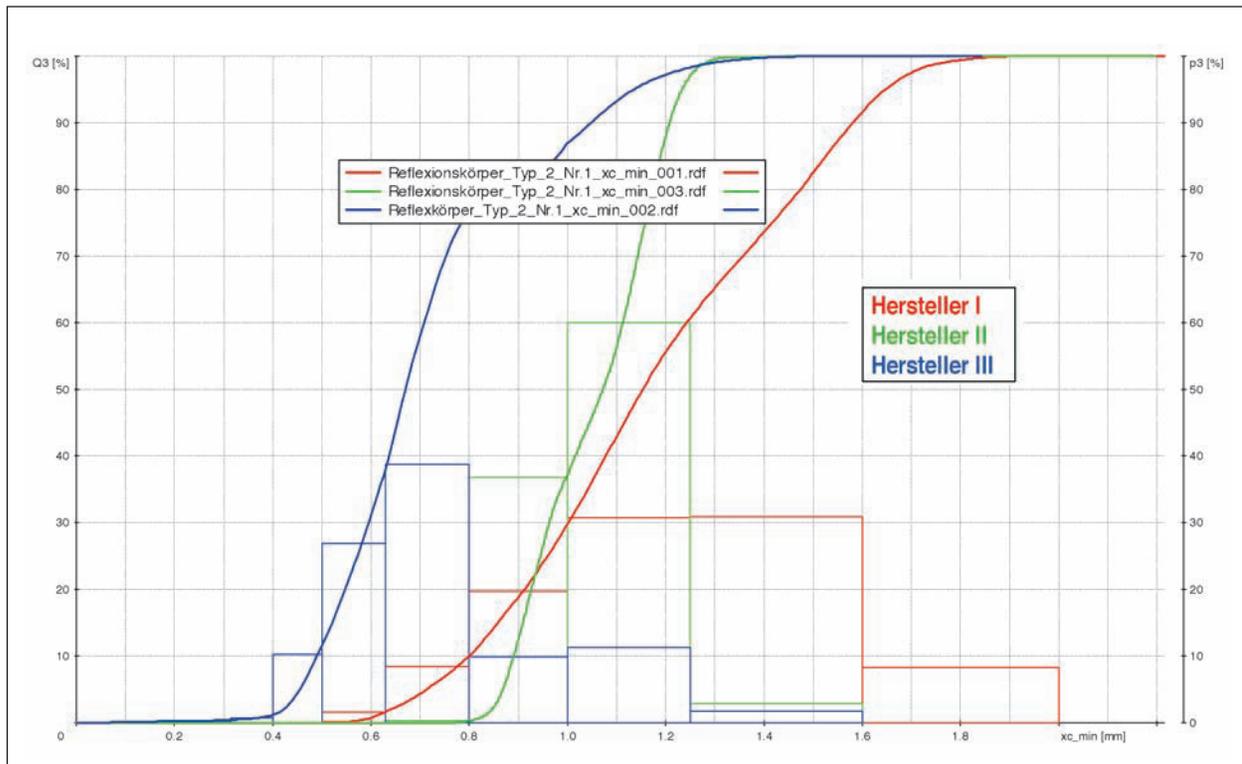


Bild 27: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Reflexpartikelgemenge) des Typs II (integrale Partikelgrößenverteilung)

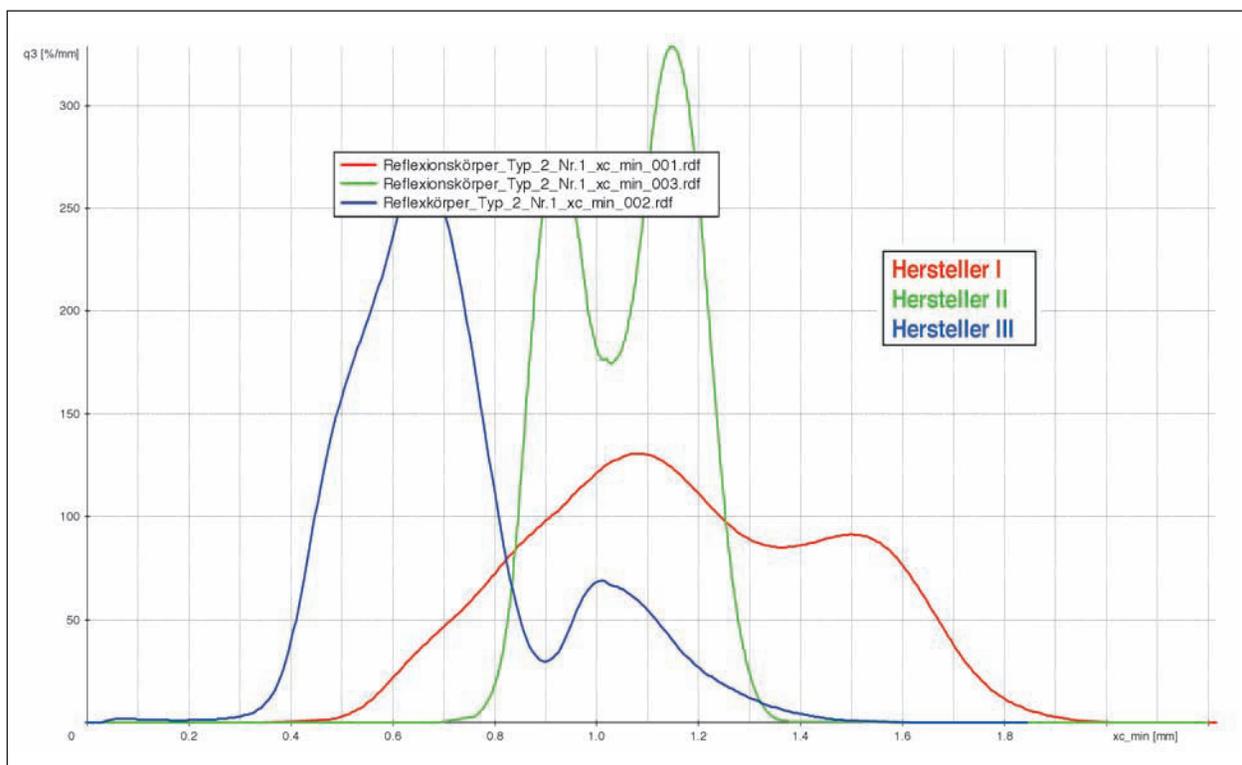


Bild 28: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Reflexpartikelgemenge) des Typs II (differenzielle Partikelgrößenverteilung)

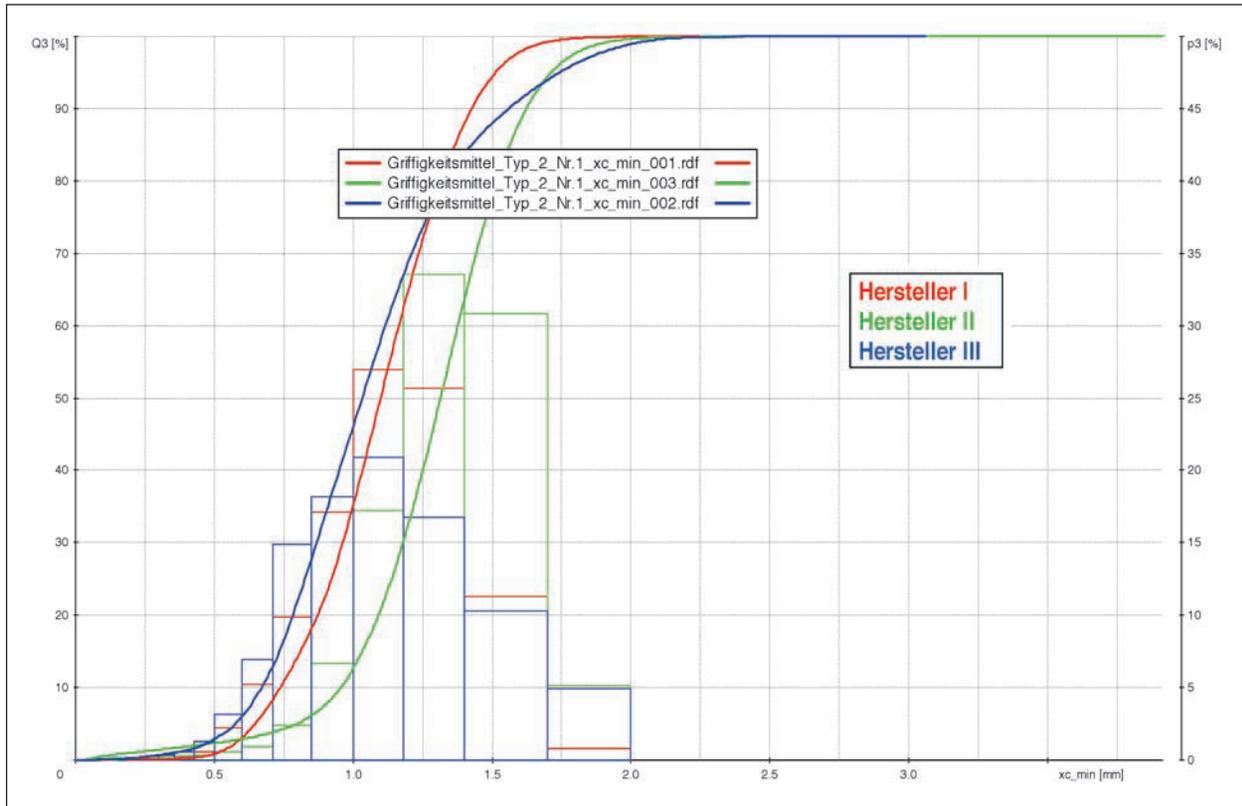


Bild 29: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Griffigkeitsmittelgemenge) des Typs II (integrale Partikelgrößenverteilung)

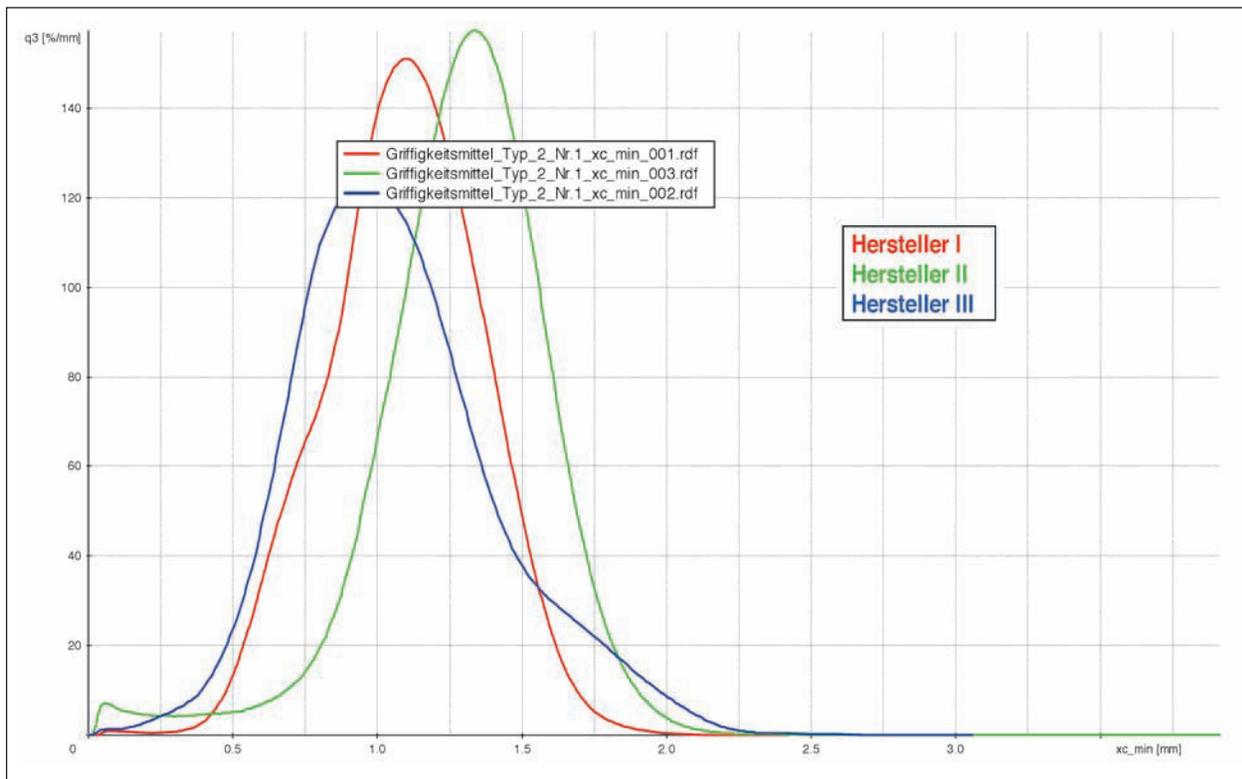


Bild 30: Vergleichende Gegenüberstellung der Ausgangsprodukte (hier: Griffigkeitsmittelgemenge) des Typs II (differenzielle Partikelgrößenverteilung)

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass es möglich erscheint, Charakteristika, Kennwerte und Grenzen für eine bessere Unterscheidung/Trennung sowohl zwischen Typ 1 und Typ 2 als auch zwischen verschiedenen Produkten eines Markierungstyps abzuleiten. Die Verfahrenspräzision unter Wiederholbedingungen weist das Camsizer®-Verfahren als vergleichsweise sehr präzise aus. Unter Berücksichtigung der Wiederholpräzision, die in anderen Laboratorien erreicht wurde (hier: Retsch-Applikationslabor), lässt sich diesbezüglich Folgendes zusammenfassen:

- Die im Ergebnis der Untersuchungen im BAM-Labor mit dem Camsizer®-Verfahren erreichbare hohe Präzision unter Wiederholbedingungen an Nachstreumittelgemengen des Typs 1 und Typs 2 werden auch durch die Untersuchungen in anderen Laboratorien bestätigt,
- aus den Untersuchungsergebnisse der BAM-Untersuchungen unter Wiederholbedingungen lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:
 - Streuungen der einzelnen Fraktionsbelegungen (differenzielle Verteilung) werden im Rahmen dieser Untersuchungen i. d. R. deutlich unterhalb $\pm 0,5$ M.-% festgestellt,
 - die ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmesser bei 10 %, 50 % und 90 % Partikeldurchgang der jeweils wiederholten Messungen variieren bei beiden Labors um deutlich weniger als etwa 1 % relativ,
 - die Spannweite der Partikelgrößenverteilung (integrale Verteilung) wird im Rahmen dieser Untersuchungen sowohl für flach als auch steil geneigte Kurvenverläufe sowie auch für methodisch „ungünstig geformte“ Partikel i. d. R. unterhalb 1 M.-% festgestellt.

Um auch eine Vorstellung über die Auswirkungen möglicher Verfahrensvariationen zur Ergebnisbestimmung unter Vergleichbedingungen ableiten zu

können, wurde weitere Untersuchungsansätze (Untersuchungsansatz A und B) zur Abschätzung entsprechender Präzisionen unter Vergleichbedingungen bzw. ungünstig überlagerten – jedoch praxisrelevanten – Randbedingungen durchgeführt.

Zuerst erfolgten Untersuchungen im Applikationslabor der Firma Retsch an Nachstreumittelgemengen des Typs 1 und Typs 2 (Untersuchungsansatz A), von denen vergleichbare Proben in vergleichbarer Weise bereits im BAM-Labor untersucht wurden. Insgesamt lassen sich die Randbedingungen für diese Untersuchungen wie folgt zusammen fassen:

- Messproben aus gleicher Probengesamtheit mit einheitlicher Homogenisierung/Aufbereitung entsprechend Kapitel 4.1.1.3,
- gleiche Messroutine entsprechend Kapitel 4.1.1.2,
- gleiche Anzahl von Wiederholungsmessungen je Labor ($n = 3$),
- gleiche Gerätekonfiguration, aber eigenes Gerät,
- unterschiedliche Bearbeiter.

Mit den unter diesen Randbedingungen (normgerechte Vergleichbedingungen) gefundenen Ergebnissen soll eine Vorstellung über die zu erwartende Vergleichpräzision der Camsizer®-Messmethode für nach dem Zufallsprinzip ausgewählte repräsentative Produkte von typischen Nachstreumittelgemengen (Hersteller I, Typ 1, und Hersteller I, Typ 2) abgeleitet werden. Gleichzeitig wurde vereinbart, dass die Messungen der Proben im Applikationslabor der Firma Retsch mehrfach wiederholt werden. Damit ist gleichzeitig die Option gegeben, die Wiederholpräzision der BAM-Daten zu bestätigen oder aber zu relativieren (siehe auch o. a. zusammenfassende Bewertung zur Abschätzung der Wiederholpräzision sowie Tabelle 14 bis 17 und Bilder 31 bis 33).

	Messprobe 7 Retsch g ml	Messprobe 8 Retsch g ml	Messprobe 2, 5, 6 BAM g ml
Q3 ₁₀	0,19 ± 0,00 mm	0,19 ± 0,00 mm	0,19 ± 0,00 mm
Q3 ₅₀	0,31 ± 0,00 mm	0,31 ± 0,00 mm	0,32 ± 0,00 mm
Q3 ₉₀	0,49 ± 0,00 mm	0,50 ± 0,00 mm	0,49 ± 0,00 mm

Tab. 14: Äquivalente Durchgangsdurchmesser Q3(10); Q3(50); Q3(90) in [mm] als Kennwerte (Stützstellen) der Summenverteilung H1T1N im Vergleich von Labormessungen in der BAM und im Retsch-Applikationslabor

Kornklasse	BAM-Ergebnisse (n = 9)	Retsch-Ergebnisse (n = 6)	Abschätzung Vergleichbarkeit
< 0,125	0,38 ± 0,02	0,45 ± 0,03	0,41 ± 0,04 (9,7 %)
0,125 – 0,150	1,25 ± 0,02	1,47 ± 0,06	1,34 ± 0,12 (8,9 %)
0,150 – 0,180	4,59 ± 0,10	5,33 ± 0,12	4,88 ± 0,39 (8,0 %)
0,180 – 0,212	9,76 ± 0,23	10,75 ± 0,42	10,16 ± 0,59 (5,8 %)
0,212 – 0,250	12,11 ± 0,14	12,42 ± 0,14	12,23 ± 0,21
0,250 – 0,300	15,41 ± 0,23	15,28 ± 0,27	15,36 ± 0,25
0,300 – 0,355	19,14 ± 0,14	18,17 ± 0,16	18,67 ± 0,55
0,355 – 0,425	18,70 ± 0,23	17,73 ± 0,25	18,31 ± 0,54
0,425 – 0,500	9,60 ± 0,16	8,86 ± 0,13	9,31 ± 0,40
0,500 – 0,600	5,84 ± 0,07	5,52 ± 0,15	5,71 ± 0,19
0,600 – 0,710	1,71 ± 0,09	1,75 ± 0,07	1,72 ± 0,08
0,710 – 0,850	0,81 ± 0,05	1,13 ± 0,08	0,94 ± 0,17
0,850 – 1,000	0,50 ± 0,06	0,73 ± 0,07	0,59 ± 0,13 (22,0 %)
> 1,000	0,21 ± 0,01	0,42 ± 0,03	0,30 ± 0,11

Tab. 15: Ermittelte Kornklassenbelegung für H1T1N in [Vol.-%] im Vergleich von Labormessungen in der BAM und im Retsch-Applikationslabor

	Ergebnisse BAM (n = 9)	Ergebnisse Retsch (n = 6)	Abschätzung Vergleichbarkeit
Q3 ₁₀	0,19 ± 0,0009 mm	0,19 ± 0,0009 mm	0,19 ± 0,0009 mm (0,5 %)
Q3 ₅₀	0,32 ± 0,0009 mm	0,31 ± 0,0009 mm	0,32 ± 0,007 mm (2,2 %)
Q3 ₉₀	0,49 ± 0,001 mm	0,50 ± 0,003 mm	0,49 ± 0,003 mm (1,4 %)

Tab. 16: Abschätzung Vergleichbarkeit aus den ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmessern Q3(10); Q3(50); Q3(90) in [mm] für H1T1N im Vergleich von Labormessungen in der BAM und im Retsch-Applikationslabor

Die hohe Wiederholpräzision der BAM findet sich in den entsprechenden Ergebnissen des Retsch-Applikationslabors (Standardabweichung der Stützstellen) bestätigt.

Auch die Ergebnisse der Kornklassenbelegung zeigen sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 15). Die absoluten Abweichungen sind sehr gering (kleiner 1 Vol.-%). Darüber hinaus sind die Ergebnisse jeden Labors jeweils sehr stabil. Berücksichtigt man die hier gewählte höchstmögliche Fraktionsauflösung gemäß DIN ISO 565, so erscheinen aus praktikablen Zusammenfassungen von Kornklassen sogar noch weitere Präzisionsverbesserungen möglich. Verbleibende Abweichungen repräsentieren den Einfluss von Streuungen des Verfahrens, aber auch verbleibender Schwankungen der Messproben im Ergebnis des Probenaufbereitungsprozesses.

Eine Abschätzung der Vergleichpräzision soll aus der Gegenüberstellung der äquivalenten Durchgangsdurchmesser bei 10 %, 50 % und 90 % Par-

tikeldurchgang für H1T1N dargestellt werden (Tabelle 16).

In gleicher Weise erfolgten vergleichende Untersuchungen für Proben des Markierungstyps II (hier: H1T2N). Die entsprechenden Ergebnisse sind detailliert im Zwischenbericht [22] aufgeführt. Die aus den Untersuchungen ableitbaren Informationen zur Abschätzung einer erwartbaren Verfahrenspräzision unter Vergleichbedingungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Im Ergebnis dieser Untersuchungen ist unter normgerechten Vergleichbedingungen ebenfalls eine hohe Präzision erreichbar:
 - Streuungen der einzelnen Fraktionsbelegungen (differenzielle Verteilung) werden im Rahmen dieser Untersuchungen i. d. R. deutlich unterhalb ±0,7 M.-% festgestellt,
 - die ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmesser bei 10 %, 50 % und 90 % Partikeldurchgang variieren um etwa 2 % relativ (Typ 1) bzw. 0,5 % relativ (Typ 2),

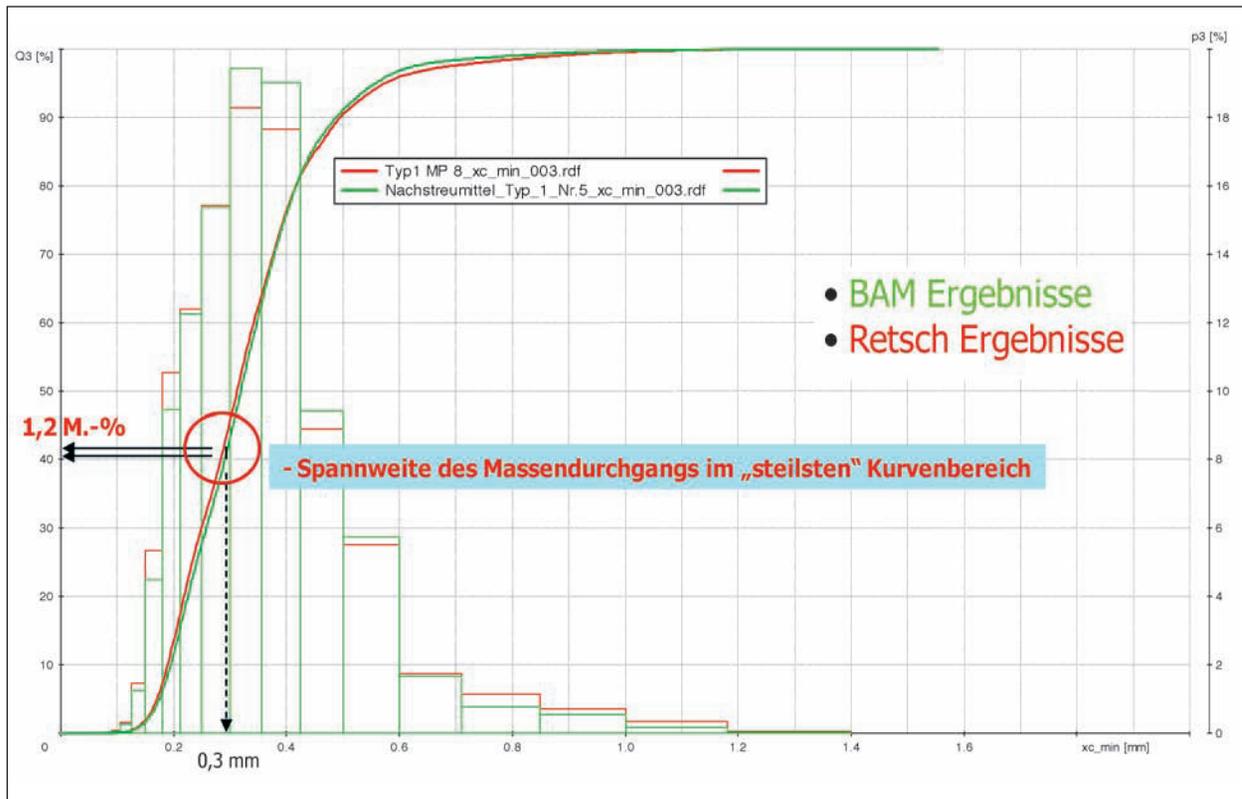


Bild 31: Vergleichende Gegenüberstellung der integralen Summenverteilungskurve für H1T1N im Vergleich von Labormessungen in der BAM und im Retsch-Applikationslabor

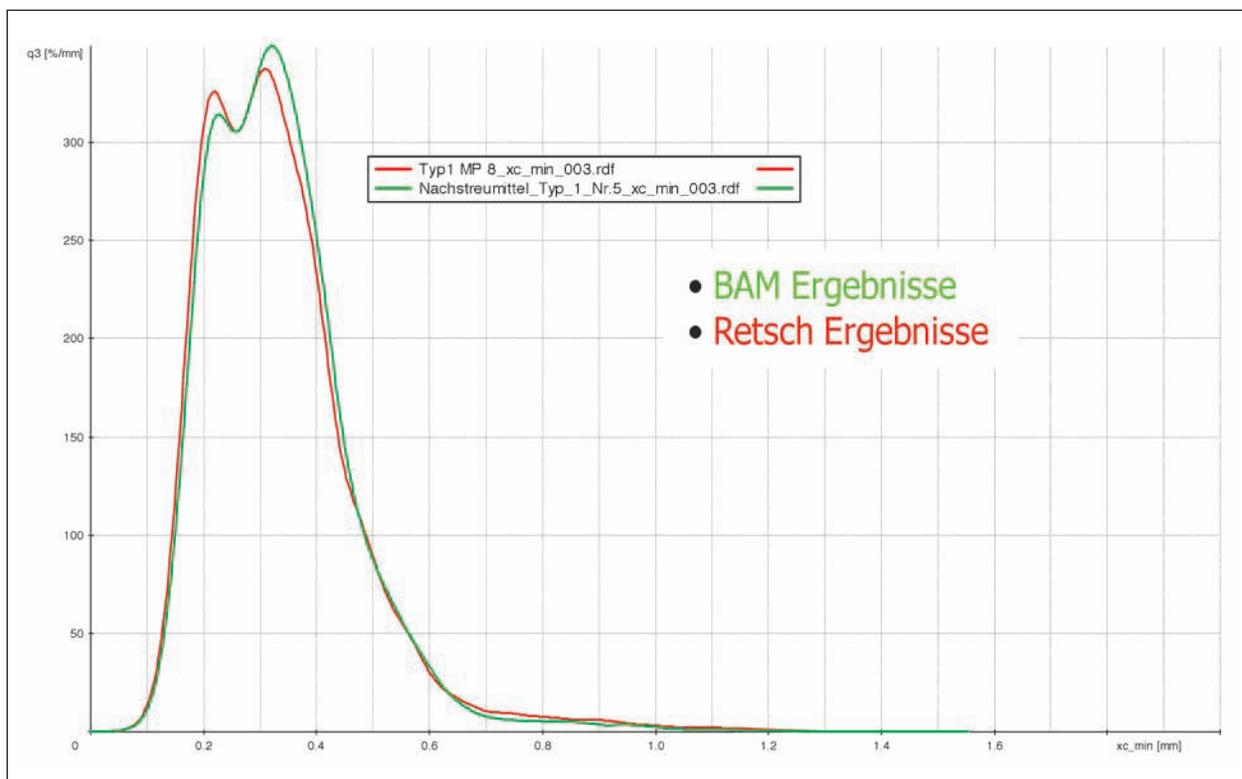


Bild 32: Vergleichende Gegenüberstellung der differentiellen Summenverteilungskurve für H1T1N im Vergleich von Labormessungen in der BAM und im Retsch-Applikationslabor

- die Spannweite der Partikelgrößenverteilung (integrale Verteilung) wird im Rahmen dieser Untersuchungen sowohl für flach als auch steil geneigte Kurvenverläufe sowie auch für methodisch ungünstig geformte Partikel i. d. R. unterhalb $\pm 1,5$ M.-% festgestellt,
- aufgrund der spezifischen Leistungskennlinie der Camsizer[®]-Messapparatur ist die erreichbare Verfahrenspräzision im Vergleich beim Probenmaterial des Typs 2 höher (Typ-1-Probe: 1,2 M.-%; Typ-2-Probe: 0,9 M.-%).

In einem weiteren Untersuchungsansatz (Untersuchungsansatz B) sollte der Frage nachgegangen werden, in welcher Art und Weise sich die Überlagerung ungünstigster Randbedingungen wie

- ungleiches Messvolumen,
- ungleiche Messroutine,
- methodisch „ungünstigste“ Partikelform,
- ungleiche Gerätekonfiguration und
- unterschiedliche Bearbeiter

sich zu einer möglichen maximalen methodeninduzierten Streuung überlagern können. Zur Abschätzung dieser Beiträge, wie sie z. B. bei Schiedsuntersuchungen wirksam werden können, wurden die Untersuchungen im Labor der BAM, der Firma Retsch sowie einem weiteren Labor an Griffigkeitsmitteln des Typs 1 und Typs 2 eines Herstellers durchgeführt (siehe beispielhaft Tabelle 17 und Bild 33).

Die Ergebnisse und jeweiligen Standardabweichungen zeigen jeweils die hohe Stabilität der Messergebnisse eines jeden Labors an. Sie weisen darüber hinaus für die hier untersuchten Griffigkeitsmittel des Typs I auch auf eine mögliche hohe Präzision unter Vergleichbedingungen hin. Als Grund für die Messabweichungen beim Labor X, die sich insbesondere aus dem Vergleich der Summenkurven andeuten, sind vorzugsweise Einflüsse

aus Abweichungen bei der Vorbereitung und Gewinnung der Messprobe zu vermuten. In ähnlicher Weise, jedoch mit geringeren Standardabweichungen, stellt sich der Vergleich der Ergebnisse für die Probe H1T2G dar.

Unter überlagerten ungünstigen Randbedingungen (z. B. ungleiche Messprobengewinnung, ungleiches Messvolumen, ungleiche Messroutine) ergeben die ermittelten Ergebnisse folgendes Bild:

Unter überlagerten ungünstigen Bedingungen wurden Spannweiten der Partikelgrößenverteilung (integrale Verteilung) im Rahmen dieser Untersuchungen sowohl für flach als auch steil geneigte Kurvenverläufe sowie auch für methodisch „ungünstig geformte“ Partikel deutlich unterhalb 2 M.-% (Griffigkeitsmittel Typ 2) bzw. deutlich unterhalb 4 M.-% (Griffigkeitsmittel Typ 1) festgestellt; die ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmesser bei 10 %, 50 % und 90 % Partikeldurchgang variieren um etwa 10 % relativ (Typ 1) bzw. 1 % relativ (Typ 2).

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich Tabelle 18.

	Camsizer[®]-Verfahren
Abschätzungen zur Wiederholpräzision	Differenzielle Partikelverteilung $\leq \pm 0,5$ M.-% (BAM) $\leq \pm 0,5$ M.-% (Retsch)
	Integrale Partikelverteilung $\leq \pm 1$ M.-% (H1T1G; H1T1N; H2T2N; H3T2N)
Abschätzungen zur Vergleichpräzision	Differenzielle Partikelverteilung $\leq \pm 0,7$ M.-% (BAM)
	Integrale Partikelverteilung $\leq \pm 2$ M.-% (Typ 2, H1T2G) $\leq \pm 4$ M.-% (Typ 1; H1T1G)

Tab. 18: Zusammenfassung der Abschätzung zur Camsizer[®]-Präzision

	Ergebnisse BAM (Messprobe 1,3,5)	Ergebnisse Retsch (Messprobe 6)	Ergebnisse Labor X (Messprobe 7)	Abschätzung Vergleichbarkeit
Q3 ₁₀	0,21 \pm 0,001 mm	0,21 \pm 0,001 mm	0,23 \pm 0,004 mm	0,22 \pm 0,012 mm (5,5 %)
Q3 ₅₀	0,32 \pm 0,001 mm	0,32 \pm 0,000 mm	0,32 \pm 0,007 mm	0,32 \pm 0,000 mm (0,5 %)
Q3 ₉₀	0,64 \pm 0,008 mm	0,63 \pm 0,001 mm	0,53 \pm 0,044 mm	0,60 \pm 0,061 mm (10,1 %)

Tab. 17: Abschätzung Vergleichbarkeit aus den ermittelten äquivalenten Durchgangsdurchmessern Q3(10); Q3(50); Q3(90) in [mm] für H1T1G im Vergleich der Labormessungen von 3 Laboratorien

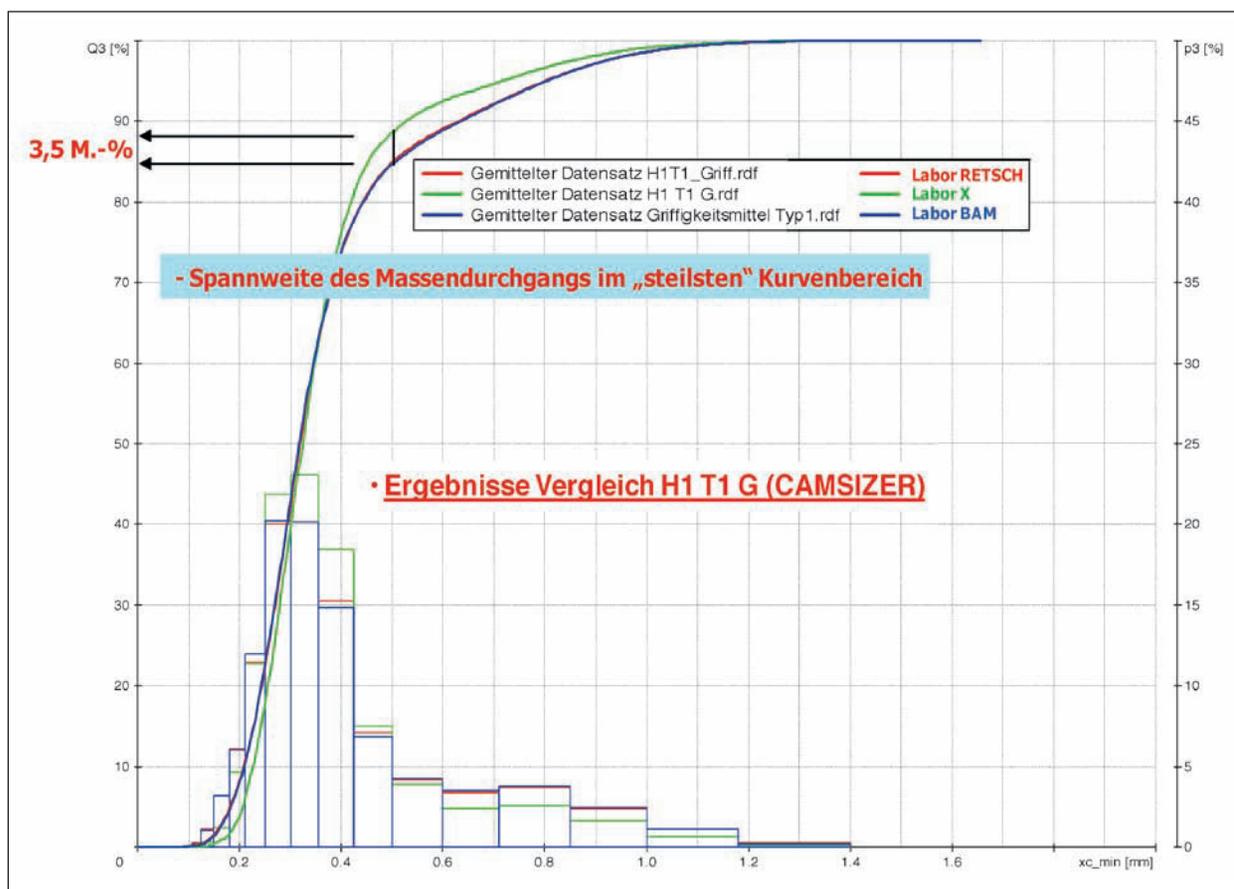


Bild 33: Vergleich der Summenkurve der Partikelgrößenverteilung für H1T1G im Vergleich der Labormessungen von 3 Laboratorien

Fazit

Damit kann in einem Fazit eingeschätzt werden, dass im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen zur Abschätzung des möglichen Präzisionspotenzials das Camsizer®-Verfahren grundsätzlich auf die hier zu kennzeichnenden Ausgangsphasen und zusammengesetzte Nachstreumittelprodukte anwendbar ist, stabile Kennwerte und Verteilungen ermittelt und – neben den sonstigen methodischen Vorteilen – offensichtlich auch ein mögliches hohes Präzisionspotenzial aufweist. Ein entsprechendes Untersuchungsverfahren muss genaue Regelungen über die Aufbereitung/Vorbereitung der Messprobe sowie über die Einstellparameter des Messmodus enthalten. Die einzelnen Darstellungen zur Ableitung der o. a. Schlussfolgerungen sind in den Anlagen der Berichte [21] und [22] detailliert aufgeführt.

4.2.1.5 Konventionelle Untersuchungen der ausgewählten Reflexpartikelgemenge, Griffigkeitsmittelgemenge und Nachstreumittelgemische

An aufbereiteten Messproben der bereitgestellten repräsentativen Probengesamtheit aus Nachstreumittelprodukten und ihren dazugehörigen Ausgangsstoffen Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge wurden ebenfalls die granulometrischen Untersuchungen entsprechend den konventionellen Siebanalysen gemäß EN 1423 durchgeführt. Diese dienen generell der Ermittlung einer Vergleichsgrundlage der eingeführten konventionellen Vorgehensweise zur neuen Messmethodik, aber auch einer Abschätzung der konventionell zu erwartenden Präzisionsdaten. Im Speziellen sollen durch diese Untersuchungen Informationen für eine grundsätzliche Bewertung des Probematerials entsprechend den Anforderungen der EN 1423 sowie Informationen zu Streuungen unter Wiederhol- und Vergleichbedingungen mit dem hier zugrunde liegenden Probenmaterial gewonnen werden. Aber auch die Frage nach möglichen methodenspezifischen Differenzen der jeweiligen Ergeb-

nisse bzw. einer möglichen Übertragbarkeit/Adaption der Camsizer®-Untersuchungsergebnisse auf Ergebnisse mit dem eingeführten Siebverfahren Beantwortung finden.

Unter Berücksichtigung der Camsizer®-Ergebnisse für die jeweilige Messprobe (Griffigkeitsmittel, Reflexpartikel, Nachstrommittelgemisch) sowie der maximalen Siebkombination der Sieb-Wurfmaschine „AS 200“ (9 Siebe) wurde der jeweilige Siebsatz zur konventionellen Untersuchung der Partikelgrößenverteilung entsprechend der Abstufung R40/3 gemäß DIN ISO 565 zusammengesetzt. Zum Einsatz kam ein fabrikneuer kalibrierter Siebsatz. Dabei sollte die Anzahl der Stützstellen (Siebböden) möglichst maximiert sein. Unter Berücksichtigung der Anforderungen in ISO 2591, Kapitel 7.1 wurde sowohl für Proben des Typs 1 als auch Typs 2 ein Untersuchungsvolumen von $V \sim 120 \text{ cm}^3$ festgelegt. Auch wenn mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass ein derartiges Untersuchungsvolumen i. d. R. nicht in der Praxis zur Anwendung kommt und damit die hier abgeleiteten Präzisionsinformationen in der Tendenz zu günstig liegen werden, war es im Rahmen der Untersuchungen wichtig, eine höchstmögliche Präzision anzustreben. Außerdem ist bei dieser Vorgehensweise zu berücksichtigen, dass der Einfluss des Probenvolumens bei der nachfolgenden vergleichenden Verfahrensbewertung ausgeschlossen wurde.

Die Siebanalyse erfolgte mithilfe einer automatisierten Wurf-Siebmaschine „Retsch „AS 200“ (Bild 34) mit den Parametern:

- Amplitudenwert: 2,3 (leichter Steilwurf),

- Intervallsiebung,
- Gesamtsiebdauer: 15 Minuten.

In einer ersten Siebserie wurde unter dem Gesichtspunkt der Aufwandsbegrenzung der Untersuchungssiebsatz für die Proben des Typs 1 sowie für diejenigen des Typs 2 minimiert. Eine Anzahl von maximal 9 Sieben sollte nicht überschritten werden, um je Probe nur einen Siebturm untersuchen zu müssen. Unter Berücksichtigung der mit dem Camsizer®-Verfahren ermittelten spezifischen Partikelgrößenverteilungen waren die Siebtürme in der ersten Siebserie aufgebaut (in Tabelle 19 dargestellt).

Je Untersuchungsprobe wurden 3 Wiederholmessungen (Messprobe 1-1; Messprobe 1-2; Messprobe 1-3) durchgeführt.

Siebturm für Proben des Typs 1	Siebturm für Proben des Typs 2
untere Auffangschale	untere Auffangschale
Sieb 150 μm	Sieb 600 μm
Sieb 180 μm	Sieb 710 μm
Sieb 212 μm	Sieb 850 μm
Sieb 250 μm	Sieb 1.000 μm
Sieb 300 μm	Sieb 1.180 μm
Sieb 355 μm	Sieb 1.400 μm
Sieb 425 μm	
Sieb 500 μm	
Sieb 600 μm	

Tab. 19: Siebkombination Siebserie 1

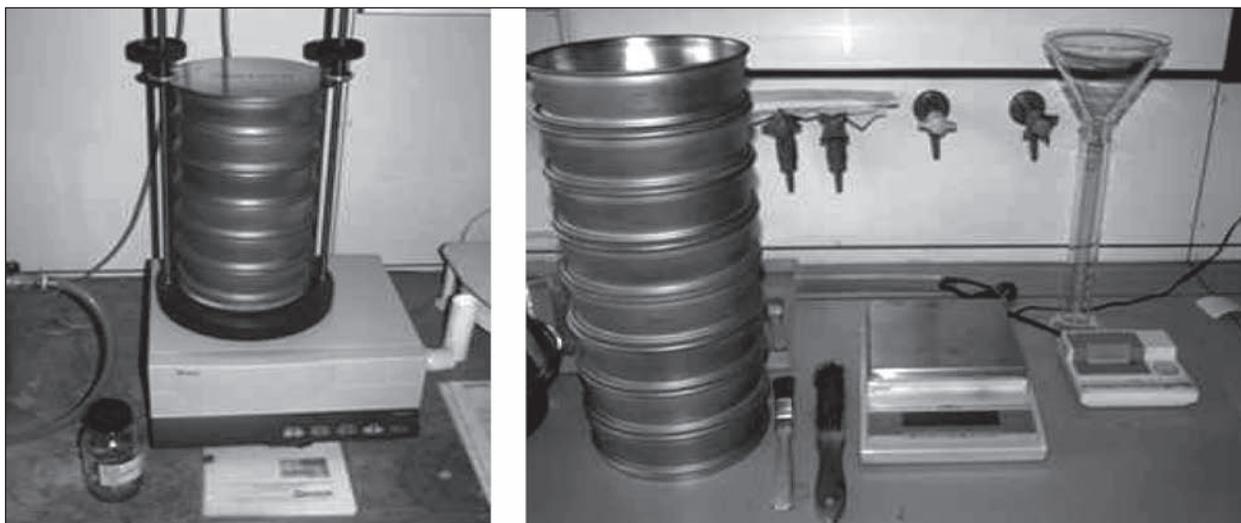


Bild 34: Siebeinrichtung zur granulometrischen Kennzeichnung gemäß EN 1423

Parallel erfolgten Siebuntersuchungen im Applikationslabor der Firma Retsch sowie von 2 weiteren Laboratorien (Labor X; Labor Y). Im Ergebnis einer vergleichenden Gegenüberstellung dieser Untersuchungsergebnisse mit denen der BAM-Untersuchungen der Siebserie 1 wurde festgestellt, dass die Kornklassenauflösung der BAM-Untersuchungen der Siebserie 1 unbefriedigend ist. Aus diesem Grunde erfolgte eine Überarbeitung der Siebkombinationen und es wurden weitere Untersuchungen in einer Siebserie 2 durchgeführt (s. Tabelle 20).

Aus den 3 Einzelergebnissen der Siebserie 1 (Messprobe 1-1, Messprobe 1-2, Messprobe 1-3) und dem jeweiligen Ergebnis der Siebserie 2 wird für die untersuchte Nachstrommittelgemenge sowie die entsprechenden Reflexpartikel und Griffigkeitsmittel die mittlere Fraktionsbelegung (differenziale Verteilung) abgeleitet und die Streuungen dieses Kennwertes der BAM-Messungen für die Anwendung der Siebanalyse auf die vorliegende Proben-gesamtheit unter r_1 -Wiederholbedingungen, d. h. mit Berücksichtigung des Laboratoriumsproben-Teilungsfehlers, gemäß EN 932-6 abgeschätzt.

Eine Abschätzung der zu erwartenden Streuungen der integralen Korngrößenverteilung (Sieblinie) erfolgt unter Berücksichtigung der zulässigen Toleranzen für die Siebmaschenweiten gemäß DIN ISO 3310-1. Betrachtet wurden die tolerierbaren Schwankungen der Mittelwerte der Nennmaschen-weiten $\pm Y$ gemäß Spalte (5), Tabelle 2 der DIN ISO 3310-1. Dazu wurden die Sieblinien entsprechend

den Siebtoleranzen im Q3-Diagramm parallel verschoben und die dadurch zulässige Spannweite der Kornklassenbelegung grafisch ermittelt. Die Abschätzung erfolgte exemplarisch anhand einer ermittelten engen Partikelgrößenverteilung (steiler Kurvenverlauf) sowie an einer breiten Partikelgrößenverteilung (flacher Kurvenverlauf) der hier zu untersuchenden Proben-gesamtheit. Schwankungen im Ergebnis der maximal zulässigen Einzelwerte für die Maschenweiten entsprechend Spalte (4), Tabelle 2 der o. a. Norm wurden nicht bei der Präzisionsabschätzung berücksichtigt, sodass die abgeschätzten Werte zur Präzision der Siebanalyse eher optimistische Prognosewerte darstellen.

Für die Abschätzung der unter Vergleichbedingungen bei derartigen Untersuchungsproben zu erwartenden Streuungen wurden die Untersuchungen auf das Applikationslabor der Firma Retsch sowie für stichpunktartige Einzeluntersuchungen auf 2 weitere externe Laboratorien (Labor X, Labor Y) ausgedehnt. Den Fremdlaboratorien wurden jeweils gleichartig aufbereitete und homogenisierte Teilproben der Laboratoriumsprobe übergeben, so dass eine Abschätzung unter R_1 -Vergleichbedingungen gemäß EN 932-6 erfolgt. Ermittelt wurden sowohl die verschiedenen Kornklassenbelegungen (differenzielle Verteilung) als auch die integrale Verteilung. Letztere wird durch Diskussion der Summenkurve vergleichend diskutiert. Zusätzlich erfolgt eine punktuelle Betrachtung der Streuungen ausgewählter Stützstellen (Q3(10); Q3(50); Q3(90)). Die Q3-Grafik wurde durch die Eintragung von Hüllkurven, die sich aufgrund der zulässigen Siebmaschentoleranzen durch Verschiebung der Summenkurve ergeben, ergänzt. Zur Einhaltung der erforderlichen Bewertungsbedingungen werden lediglich die BAM-Ergebnisse der Siebserie 2 mit denen der Firma Retsch bzw. eines weiteren Labors vergleichend diskutiert. Unter den spezifischen Randbedingungen dieser Vorhabensbearbeitung ist davon auszugehen, dass Bedingungen vorliegen, die tendenziell eine höhere Präzision andeuten, als dies unter praktikablen Bedingungen zu erwarten ist, da z. B. Probenahmefehler nicht berücksichtigt wurden.

Insgesamt liegen den abschätzenden Betrachtungen zur Siebpräzision von Nachstrommittelgemischen, Reflexpartikel- und Griffigkeitsgemengen unter Wiederholbedingungen jeweils 4 Messungen und unter Vergleichbedingungen bis zu jeweils 8 Messungen der insgesamt 18 Proben-gesamtheiten zugrunde. Es ist an dieser Stelle aufgrund der mini-

Siebturm für Proben des Typs 1	Siebturm für Proben des Typs 2
untere Auffangschale	untere Auffangschale
Sieb 150 μm	Sieb 300 μm (bei Bedarf)
Sieb 180 μm (bei Bedarf)	Sieb 425 (bei Bedarf)
Sieb 212 μm	Sieb 500 μm (bei Bedarf)
Sieb 250 μm	Sieb 600 μm
Sieb 300 μm (bei Bedarf)	Sieb 710 μm
Sieb 355 μm	Sieb 850 μm
Sieb 425 μm (bei Bedarf)	Sieb 1.000 μm
Sieb 500 μm	Sieb 1.180 μm
Sieb 600 μm	Sieb 1.400 μm
Sieb 710 μm	Sieb 1.700 μm
Sieb 850 μm	Sieb 2.000 μm (bei Bedarf)
Sieb 1.000 μm (bei Bedarf)	
Sieb 1.180 μm (bei Bedarf)	
Sieb 1.400 μm (bei Bedarf)	

Tab. 20: Siebkombination Siebserie 2

Kornklasse	Messprobe 1-1	Messprobe 1-2	Messprobe 1-3	Messprobe 2 (Serie 2)	Mittelwert
< 0,15	0,91	0,94	0,92	5,76*	0,92 ± 0,02
0,150 – 0,180	4,98	4,63	4,69		4,77 ± 0,19 (4 %)
0,180 – 0,212	9,75	9,41	9,94	21,82*	9,70 ± 0,27 (2,8 %)
0,212 – 0,250	12,06	12,25	12,29		12,20 ± 0,12
0,250 – 0,300	13,75	13,08	13,49	13,76	13,52 ± 0,33
0,300 – 0,355	21,34	21,07	20,82	21,18	21,10 ± 0,22
0,355 – 0,425	20,08	21,37	20,88	20,59	20,73 ± 0,54
0,425 – 0,500	9,12	9,35	9,13	9,15	9,19 ± 0,11
0,500 – 0,600	8,02	7,90	7,85	5,53*	7,92 ± 0,09
0,600 – 0,710				1,15*	
0,710 – 0,850				0,66*	
0,850 – 1,0				0,26*	
> 1,0				0,14*	

* nicht zur Mittelwertbildung herangezogen

Tab. 21: Darstellung der Kornklassenbelegung für H1T1N nach Siebung (Wiederholbedingungen)

Kornklasse	BAM M.-%	Retsch	Labor X	Mittelwert
< 0,150	5,76	0,9		5,73 ± 0,04
0,150 – 0,180		4,8		
0,180 – 0,212	21,82	9,3		22,26 ± 0,62 (2,8 %)
0,212 – 0,250		13,4		
0,250 – 0,300	13,76	13,9		13,83 ± 0,10
0,300 – 0,355	21,18	19,7		20,44 ± 1,05 (5,1 %)
0,355 – 0,425	20,59	20,8		20,70 ± 0,15
0,425 – 0,500	9,15	9,3		9,23 ± 0,11
0,500 – 0,600	5,53	5,6		5,57 ± 0,05
0,600 – 0,710	1,15	1,2		1,18 ± 0,04
0,710 – 0,850	0,66	0,6		0,63 ± 0,04
0,850 – 1,000	0,14	0,5		0,45 ± 0,07
1,0 – 1,18				
1,18 – 1,40				
> 1,40				

Tab. 22: Darstellung der Kornklassenbelegung für H1T1N nach Siebung (Vergleichbedingungen)

malen Laboranzahl, Messwiederholungen und insgesamt unzureichenden statistisch-methodischen Randbedingungen nochmals ausdrücklich auf den abschätzenden Charakter der diskutierten Ergebnisse hinzuweisen.

Um den Umfang dieses Abschlussberichtes nicht zu sprengen, werden zur exemplarischen Darstellung der durchgeführten Untersuchungen und Auswertungen (Tabelle 21 bis 28 und Bild 35 bis 38) lediglich die Ergebnisse der Proben Nachstreumittel-

	Ergebnisse BAM	Ergebnisse Retsch	Abschätzung Vergleichbarkeit
Q3 ₁₀	0,193 mm	0,195 mm	0,19 ± 0,001 mm (0,5 %)
Q3 ₅₀	0,310 mm	0,307 mm	0,31 ± 0,002 mm (0,6 %)
Q3 ₉₀	0,481 mm	0,483 mm	0,48 ± 0,002 mm (0,4 %)

Tab. 23: Darstellung der Stützstellenlage Q3(10); Q3(50); Q3(90) für H1T1N nach Siebung (Vergleichbedingungen)

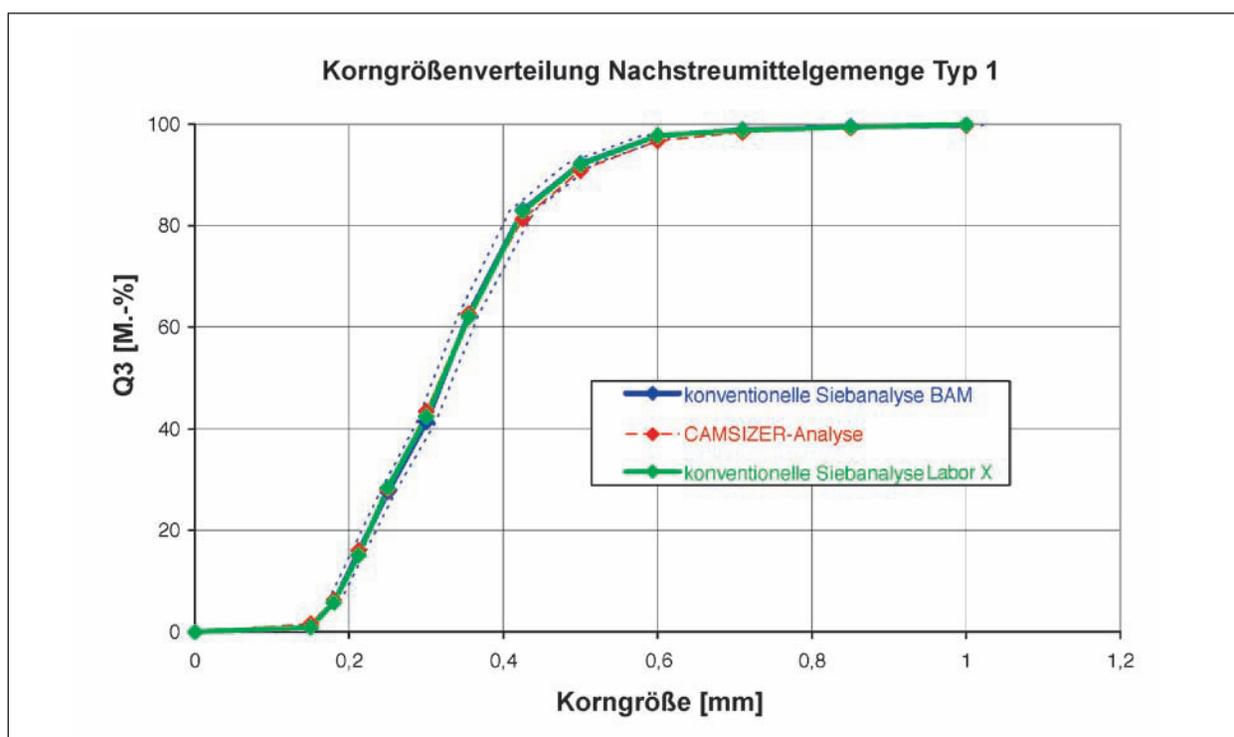


Bild 35: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T1N nach Siebung (Vergleichbedingungen)

gemisch, Reflexpartikelgemenge, Griffigkeitsmittelgemenge des Markierungstyps I von Hersteller 1 aufgeführt. Eine detaillierte Darstellung aller Ergebnisse an den bereitgestellten Proben enthalten die Anlagen 25 bis 140 des Berichts [22].

Deutlich wird eine recht gute Wiederholbarkeit der jeweils ermittelten Fraktionsrückstände. Die ermittelten Streuungen unter Wiederholbedingungen deuten stabile Ergebnisse an. Die Stützstellen der Summenverteilungskurve Q3(10); Q3(50); Q3(90) für H1T1N lassen sich mit hoher Präzision wieder finden.

In Bild 35 ist eine sehr gute Übereinstimmung der 3 Laborergebnisse festzustellen. Aufgrund der produktspezifischen Eigenschaften (wohlgeformte Partikel) liegen Siebkurve und Camsizer®-Kurve nahezu deckungsgleich sehr gut übereinander.

Aus Lage und Neigung der ermittelten Siebkurve lassen sich unter Ansatz der zulässigen Toleranzen der Siebmaschenweiten Informationen über die produktbezogene tolerierbare Spannweite der Fraktionsbelegungen ableiten.

Für das Reflexpartikelgemenge H1T1R sind die Ergebnisse in Tabelle 24 und 25 dargestellt.

Kornklasse	Messprobe 1-1	Messprobe 1-2	Messprobe 1-3	Messprobe 2 (2010)	Mittelwert
< 0,15	0,85	0,83	0,87	5,59*	0,85 ± 0,02
0,150 – 0,180	4,35	4,34	4,49	–	4,39 ± 0,08
0,180 – 0,212	9,53	9,47	9,83	20,82*	9,61 ± 0,19
0,212 – 0,250	10,83	11,08	10,72	–	10,88 ± 0,18
0,250 – 0,300	9,71	9,65	9,64	10,25	9,81 ± 0,29 (3,0 %)
0,300 – 0,355	19,92	19,74	19,88	19,81	19,84 ± 0,08
0,355 – 0,425	24,71	24,84	24,66	24,07	24,57 ± 0,34
0,425 – 0,500	12,07	12,02	11,93	11,68	11,93 ± 0,17
0,500 – 0,600	8,04	8,04	7,99	7,09*	8,02 ± 0,03
0,600 – 0,710				0,67*	
0,710 – 0,850				0*	
> 0,850					

* nicht zur Mittelwertbildung herangezogen

Tab. 24: Darstellung der Kornklassenbelegung für H1T1R nach Siebung (Wiederholbedingungen)

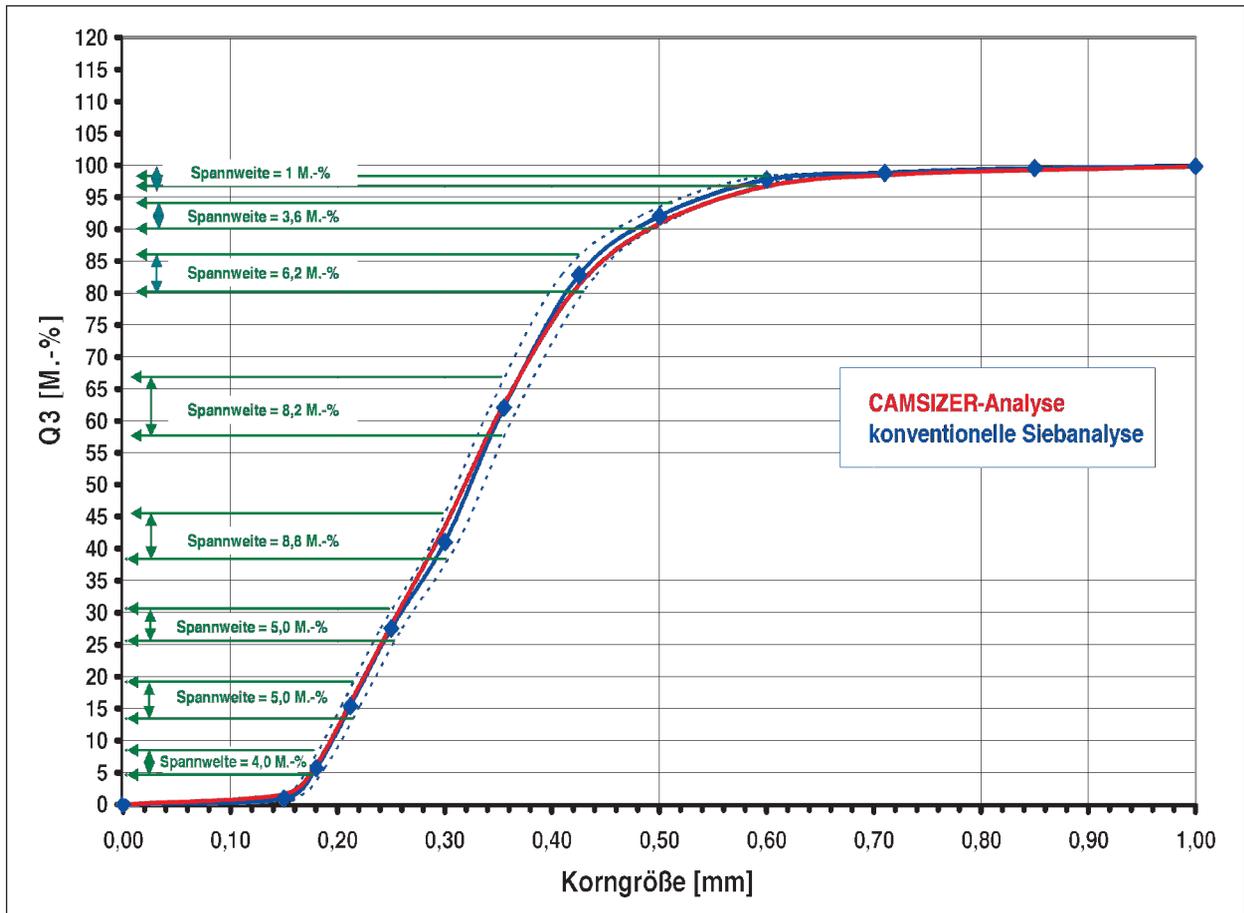


Bild 36: Grafische Abschätzung der zulässigen Streuungen der Siebkurve unter Ausnutzung der zulässigen Toleranzen der Siebmaschenweiten

Kornklasse	BAM M.-%	Retsch	Labor X	Mittelwert
< 0,150	5,59	0,8	3,97 ± 0,24	5,09 ± 0,97
0,150 – 0,180		4,9		
0,180 – 0,212	20,82	9,8	22,43 ± 0,85	21,35 ± 0,94 (4 %)
0,212 – 0,250		11,0		
0,250 – 0,300	10,25	10,4	11,90 ± 0,23	10,85 ± 0,91
0,300 – 0,355	19,8	18,7	20,70 ± 0,10	19,74 ± 1,00 (5 %)
0,355 – 0,425	24,07	24,8	22,40 ± 0,46	23,76 ± 1,23 (5,1 %)
0,425 – 0,500	11,68	11,8	11,78 ± 0,40	11,75 ± 0,06
0,500 – 0,600	7,09	7,7	6,83 ± 0,44	7,66 ± 0,79 (10,2 %)
0,600 – 0,710	0,67	0,7		
0,710 – 0,850	0	0,1	0	0,07 ± 0,12
0,850 – 1,000		0,1		
1,0 – 1,18				
1,18 – 1,40				
> 1,40				

Tab. 25: Darstellung der Kornklassenbelegung für H1T1R nach Siebung (Vergleichbedingungen)

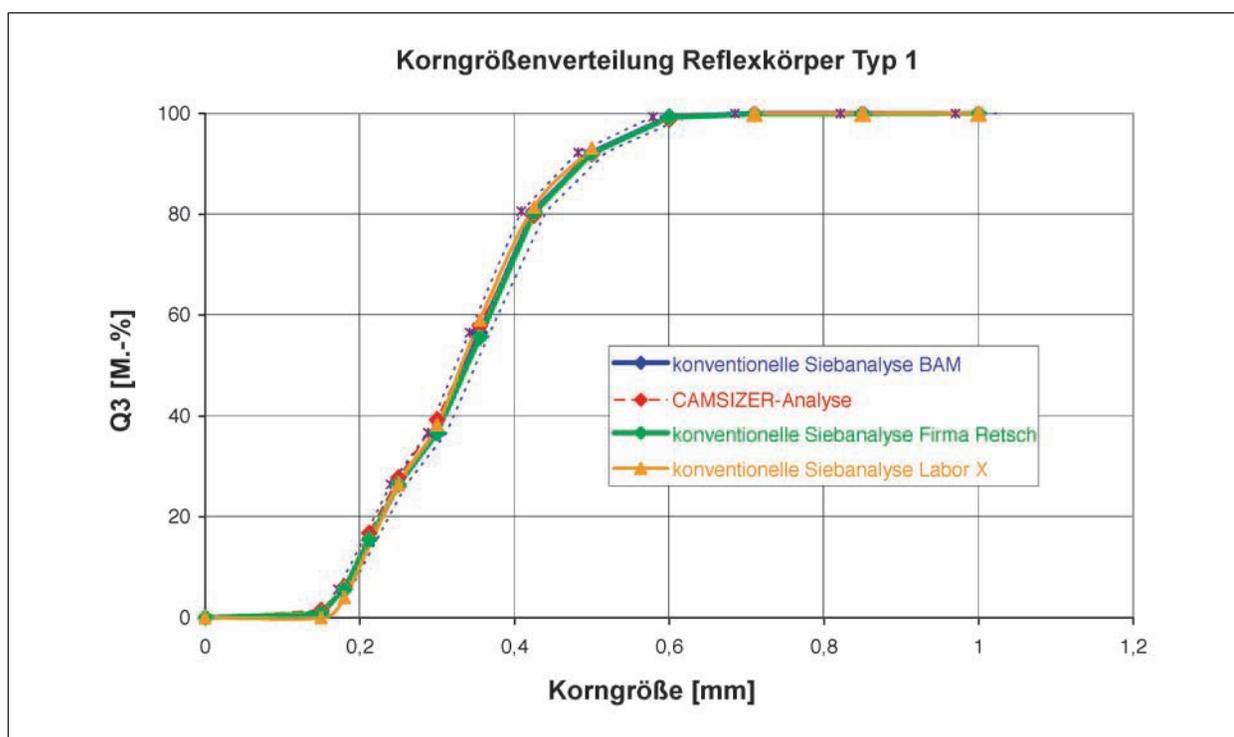


Bild 37: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T1R nach Siebung (Vergleichbedingungen)

Auch für H1T1R ergibt sich gute Übereinstimmung; methodisch bedingte Effekte sind nicht detektierbar.

Die Ergebnisse für das Griffigkeitsmittelgemenge H1T1G sind in Tabelle 26 und 27 dargestellt. Der Tabelle 28 ist die Stützstellenlage für H1T1G nach Siebung zu entnehmen (Vergleichbedingungen).

Kornklasse	Messprobe 1-1	Messprobe 1-2	Messprobe 1-3	Messprobe 2 (Serie 2)	Mittelwert
< 0,15	1,01	1,08	1,11	4,85*	1,07 ± 0,05
0,150 – 0,180	4,31	4,40	4,38	–	4,36 ± 0,05
0,180 – 0,212	6,13	6,19	6,40	20,37*	6,24 ± 0,14
0,212 – 0,250	14,40	14,13	13,98	–	14,14 ± 0,21
0,250 – 0,300	21,37	21,50	21,19	21,56	21,41 ± 0,16
0,300 – 0,355	25,07	24,62	25,38	25,23	25,08 ± 0,33
0,355 – 0,425	14,47	14,93	14,69	13,66	14,44 ± 0,55 (3,8 %)
0,425 – 0,500	3,74	3,85	3,64	4,07	3,83 ± 0,18
0,500 – 0,600	9,50	9,29	9,23	2,58*	9,34 ± 0,14
0,600 – 0,710				2,54*	
0,710 – 0,850				3,25*	
0,850 – 1,0				1,19*	
> 1,0				0,69*	

* nicht zur Mittelwertbildung herangezogen

Tab. 26: Darstellung der Kornklassenbelegung für H1T1G nach Siebung (Wiederholbedingungen)

Kornklasse	BAM M.-%	Retsch	Labor X	Mittelwert
< 0,150	4,85	0,8	3,40 ± 0,26	4,38 ± 0,85 (19,3 %)
0,150 – 0,180		4,1		
0,180 – 0,212	20,37	6,0	19,26 ± 0,47	20,31 ± 1,02 (5 %)
0,212 – 0,250		15,3		
0,250 – 0,300	21,56	21,4	25,67 ± 0,38	22,88 ± 2,42 (10,6%)
0,300 – 0,355	25,23	23,4	25,14 ± 0,39	24,59 ± 1,03
0,355 – 0,425	13,66	14,2	12,69 ± 0,24	13,52 ± 0,77
0,425 – 0,500	4,07	4,3	4,10 ± 0,13	4,16 ± 0,13
0,500 – 0,600	2,58	2,5	5,10 ± 0,37	5,21 ± 0,17
0,600 – 0,710	2,54	2,9		
0,710 – 0,850	3,25	2,6	4,64 ± 0,61	3,50 ± 1,04 (29,7%)
0,850 – 1,000	1,19	2,4		2,14 ± 0,37
1,0 – 1,18				
1,18 – 1,40	0,69			
> 1,40				

Tab. 27: Darstellung der Kornklassenbelegung für H1T1G nach Siebung (Vergleichbedingungen)

	Ergebnisse BAM	Ergebnisse Retsch	Ergebnisse Labor X	Abschätzung Vergleichbarkeit
Q3 ₁₀	0,198 mm	0,207 mm	0,204 mm	0,20 ± 0,005 mm (2,5 %)
Q3 ₅₀	0,307 mm	0,306 mm	0,303 mm	0,305 ± 0,002 mm (0,6 %)
Q3 ₉₀	0,510 mm	0,520 mm	0,495 mm	0,508 ± 0,012 mm (2,4 %)

Tab. 28: Darstellung der Stützstellenlage Q3(10); Q3(50); Q3(90) für H1T1G nach Siebung (Vergleichbedingungen)

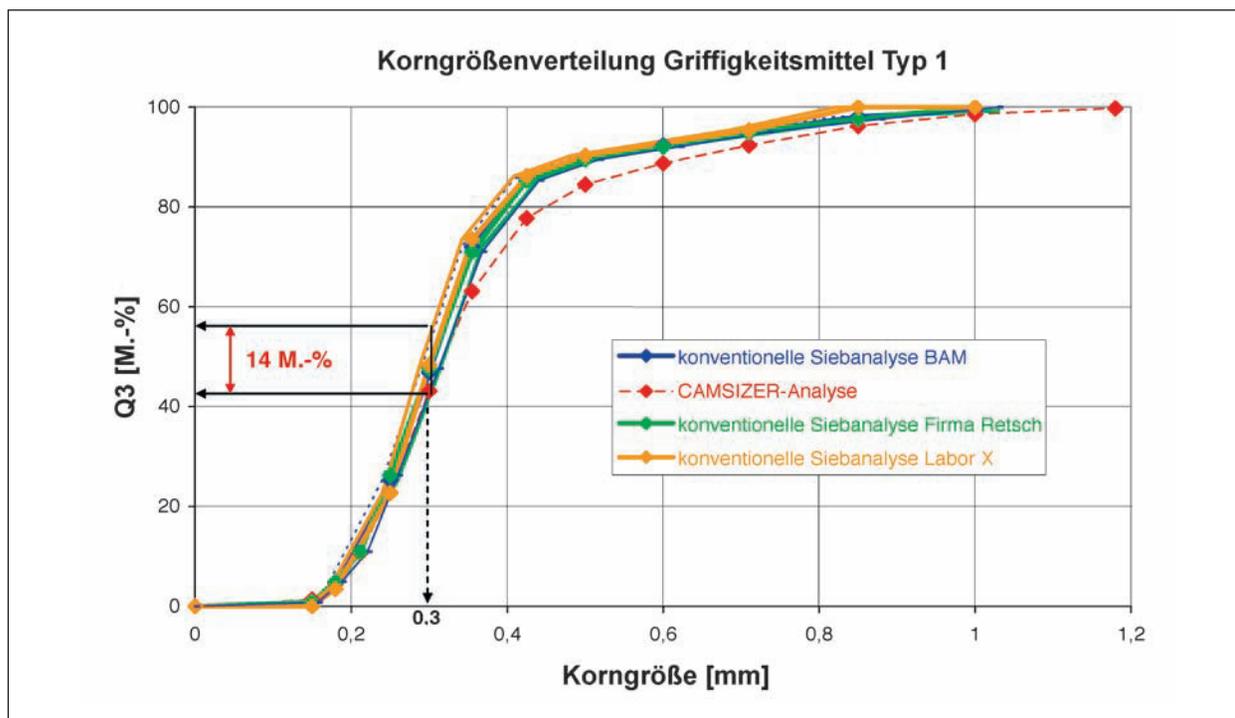


Bild 38: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T1G nach Siebung (Vergleichbedingungen)

Im Bild 38 wird eine breitere Streuung der Lage der jeweils ermittelten Summenkurve der Partikelverteilung angezeigt. Unter Berücksichtigung zulässiger Toleranzen der Siebmaschenweiten ergibt sich daraus im steilsten Kurvenbereich eine zu erwartende Spannweite der Rückstände von bis zu 14 M.-%. Gleichzeitig zeigt die Abbildung eine deutliche Abweichung der Camsizer®-Summenkurve vom Verlauf der Siebkurven mit zunehmender Partikelgröße an. In diesem Fall sind Camsizer®- und Siebkurve ohne weitere Korrekturen nicht miteinander vergleichbar. Diese Diskrepanz ist Ausdruck einer methodisch bedingten Abweichung, die ursächlich auf die Partikelform des Analysegutes zurückzuführen ist. Mit zunehmender Abweichung der Partikel von der Kugelform tritt dieser messmethodisch bedingte Effekt auf, auf den im Kapitel 4.2.1.6 näher eingegangen werden wird.

Für alle weiteren Proben der Untersuchungsgesamtheit erfolgen die Siebuntersuchungen und

Auswertungen in gleicher Weise, wie dies beispielhaft für die Ausgangsmaterialien und das Nachstrommittelprodukt H1T1 dargestellt wurde (siehe hierzu Bericht [22]).

Aus den Ergebnissen der konventionellen Kennzeichnung der Partikelgrößenverteilung sowohl der Nachstrommittelgemische als auch deren jeweiligen Reflex- und Griffigkeitsgemengen sind zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen abzuleiten:

- Die ermittelten Summenkurven der integralen Partikelgrößenverteilung (Q3-Verteilung über der Korngröße) liefern nach Verlauf (Wendepunkte) und Lage (Anstieg; Verteilungsbreite) qualitative Unterscheidungsmerkmale.
- Die Genauigkeit der Aussage (qualitative Unterscheidungsmerkmale wie z. B. Wendepunkte) ist durch die gewählte Gemengeabstufung und die beschränkte Anzahl an Stützstellen stark begrenzt.

- Da nur für die Proben H3T1R und H3T2R entsprechende Herstellerspezifikationen für Qualitätsanforderungen der EN 1423 an die Korngrößenverteilung vorlagen, konnte durch die Laboratorien lediglich für diese Proben übereinstimmend der Nachweis geführt werden, dass die Qualitätsanforderungen der EN 1423 an die Korngrößenverteilung eingehalten werden.
- Nach vergleichender Gegenüberstellung der Siebkurven für das Nachstreumittelgemisch und deren Ausgangsphasen Griffigkeitsmittel und Reflexpartikel sowohl für die Proben des Typs 1 als auch des Typs 2 von Hersteller 2 muss auf eine fehlerhafte Mischung der jeweiligen Nachstreumittelgemenge oder Zusammenstellung der bereitgestellten repräsentativen Proben unter Ausschluss der Griffigkeitspartikel geschlossen werden.
- Die Auswertung der Siebergebnisse ergab die in Tabelle 29 dargestellten abschätzenden Präzisionsdaten.

Fazit

- Im Ergebnis der konventionellen Siebuntersuchungen kann unter Wiederholbedingungen eine hohe Präzision erreicht werden; berücksichtigt man die langjährigen Erfahrungen bei der Siebanalyse derartiger Partikelgemengen, so werden in der Praxis Schwankungen der Fraktionsbelegung um ± 1 M.-% als sehr präzise Messungen eingeschätzt. Bei optimierten Randbedingungen (Messtechnik, Probenaufbereitung, Sorgfalt) und unter strikter Beachtung der Prüfvorschriften kann eine ähnlich hohe Wiederholpräzision des konventionellen Siebverfahrens im Vergleich zum Camsizer[®]-Verfahren erreicht werden.
- Die Stabilität der Ergebnisse erscheint abhängig von der Partikelgeometrie (Formeinfluss); so werden Streuungen der Fraktionsbelegung bei der Untersuchung von Nachstreumittelgemischen im Bereich $\pm 0,5$ M.-% festgestellt, die sich für Griffigkeitspartikel in einer Größenordnung von $\pm 0,8$ M.-% ergeben.

Probe	Wiederholbedingungen		Vergleichbedingungen		
	Differenzielle Verteilung	Integrale Verteilung	Differenzielle Verteilung	Integrale Verteilung	
	Max. Streuung Fraktionsbelegung	Spannweite Summenkurve	Max. Streuung Fraktionsbelegung	Streuung Stützstellen	Spannweite Summenkurve
H1T1N	$\pm 0,5$ M.-%	≤ 9 M.-%	$\pm 1,0$ M.-%	$\pm 0,6$ %	≤ 11 M.-%
H1T1R	$\pm 0,3$ M.-%	≤ 9 M.-%	$\pm 1,2$ M.-%	–	≤ 9 M.-%
H1T1G	$\pm 0,6$ M.-%	≤ 10 M.-%	$\pm 2,4$ M.-%	$\pm 2,5$ %	≤ 14 M.-%
H1T2N	$\pm 0,5$ M.-%	≤ 11 M.-%	$\pm 3,0$ M.-%	–	≤ 14 M.-%
H1T2R	$\pm 0,6$ M.-%	≤ 12 M.-%	$\pm 2,5$ M.-%	–	≤ 13 M.-%
H1T2G	$\pm 0,6$ M.-%	≤ 13 M.-%	$\pm 3,1$ M.-%	$\pm 0,6$ %	≤ 13 M.-%
H2T1N	$\pm 0,5$ M.-%	≤ 9 M.-%	$\pm 0,5$ M.-%	–	≤ 9 M.-%
H2T1R	$\pm 0,3$ M.-%	≤ 5 M.-%	$\pm 0,5$ M.-%	–	≤ 6 M.-%
H2T1G	$\pm 0,3$ M.-%	≤ 5 M.-%	$\pm 2,5$ M.-%	–	≤ 6 M.-%
H2T2N	$\pm 0,5$ M.-%	≤ 22 M.-%	$\pm 3,9$ M.-%	–	≤ 22 M.-%
H2T2R	$\pm 0,5$ M.-%	≤ 19 M.-%	$\pm 2,6$ M.-%	–	≤ 20 M.-%
H2T2G	$\pm 0,8$ M.-%	≤ 24 M.-%	$\pm 2,4$ M.-%	–	≤ 26 M.-%
H3T1N	$\pm 0,5$ M.-%	≤ 6 M.-%	$\pm 0,5$ M.-%	–	≤ 7 M.-%
H3T1R	$\pm 0,3$ M.-%	≤ 6 M.-%	$\pm 0,6$ M.-%	–	≤ 7 M.-%
H3T1G	$\pm 0,7$ M.-%	≤ 9 M.-%	$\pm 2,0$ M.-%	–	≤ 10 M.-%
H3T2N	$\pm 0,6$ M.-%	≤ 10 M.-%	$\pm 1,9$ M.-%	–	≤ 13 M.-%
H3T2R	$\pm 0,8$ M.-%	≤ 13 M.-%	$\pm 1,3$ M.-%	–	≤ 13 M.-%
H3T2G	$\pm 0,7$ M.-%	≤ 10 M.-%	$\pm 2,8$ M.-%	–	≤ 13 M.-%

Tab. 29: Abschätzung von Präzisionsdaten aus den Siebuntersuchungen

- Die Schwankungen der integralen Partikelverteilung sind deutlich höher als die der differenziellen Verteilung (Fraktionsbelegung).
- Obwohl die punktuell abgeschätzte Streuung einzelner Stützstellen der Partikelgrößenverteilung lediglich sehr geringe Schwankungen andeutet, vervielfältigen sich die festzustellenden Schwankungen sowohl für die Fraktionsbelegungen als auch die Spannweiten der Summenkurven unter Vergleichbedingungen beträchtlich.
- Maßgebend für die Präzision der Siebanalyse wirken sich neben der Qualität der Siebe, der Abstufung der Siebsätze und der Messgenauigkeit einschließlich der Probenvorbereitung insbesondere die zulässigen Toleranzen der Siebmaschenweiten gemäß DIN ISO 3310-1 aus.
- Die Größenordnung der zu tolerierenden Schwankungen im Ergebnis der Siebanalyse wird bestimmt durch den Anstieg und die Verteilungsbreite der Summenkurve der Partikelgrößenverteilung.

Als Ergebnisse mit versuchspraktischer Bedeutung zur Rückführbarkeit auf die Methodik der Siebanalyse derartiger Partikelgemenge sind festzuhalten:

- Variationen der Siebparameter (Amplitudenwert ab 1,3 sowie Siebdauer ≥ 10 Minuten) bewirken keine signifikanten Präzisionsverbesserungen und liefern gut vergleichbare Ergebnisse.
- Starke Verschmutzung der Siebe durch Zusetzung der Maschen macht eine intensive Reinigung der Siebböden (mechanisch; Ultraschallbad) nach 3 Siebungen erforderlich.
- Insgesamt ist ein hoher Aufwand an Vorbereitung, Durchführung, Auswertung und Nachbereitung erforderlich.

4.2.1.6 Herstellung der Vergleichbarkeit/ Übertragbarkeit von Sieb- und Camsizer®-Summenkurven

Aus der vergleichenden Betrachtung der nach dem Camsizer®-Verfahren und nach dem Siebverfahren ermittelten Summenkurven der Partikelgrößenverteilungen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- In Abhängigkeit von der Partikelform können sich methodenbedingte Abweichungen zwi-

schen Siebung und digital-optischer Partikelanalyse ergeben; die Spannweite der Abweichungen kann sich dabei von „vernachlässigbar gering“ bis zu „signifikant unterschiedlich“ darstellen (je kantiger und plattiger ein Partikel, desto größer die Abweichung).

- Treten Abweichungen auf, so wird durch die Camsizer®-Summenkurve im oberen Bereich der Korngrößen i. d. R. eine breitere und damit gröbere Partikelgrößenverteilung angezeigt. Diese Abweichungen sind auf folgende Ursachen zurückzuführen:

Da entsprechend dem Camsizer®-Algorithmus das Minimum aller maximalen Sehnen der optisch aufgenommenen Partikelfläche als Partikelbreite erkannt wird, besteht mit zunehmender Plattigkeit/Kantigkeit der Partikel die Möglichkeit, dass durch die zusätzliche andauernde mechanische Anregung der Partikel beim Siebvorgang diese sich optimal ausrichten und noch durch die Maschen schlüpfen bzw. aufgrund der zulässigen Siebmaschentoleranzen noch eine größere Siebmasche finden und durchschlüpfen.

Das bedeutet, dass die Siebkurve eine in den Bereich kleinerer Partikeldurchmesser verschobene Lage einnimmt und pro Partikelgröße bzw. Sieb mehr Partikel durchfallen (siehe Bild 39).

- Durch diese Erscheinung kommen methodenbedingte Effekte der Camsizer®-Auswertung zum Ausdruck (Effekte der Kornform, Effekte der Fallorientierung), die theoretisch maximal bis um den Faktor 1,414 x Kantenlänge Siebmasche vom Messwert der Siebung abweichen können.
- mithilfe softwarebasierter Algorithmen kann eine Adaption (Fittung) der Camsizer®-Ergebnisse an die der konventionellen Siebuntersuchungen erreicht werden. Der Camsizer® wird softwaregestützt auf das spezielle Material angelernt.

Dazu wird ein möglichst enger Siebfraktionsbereich aus dem Gemenge abgetrennt und im Camsizer® untersucht, womit Effekte der Korngrößenverteilung ausgeschlossen sind (s. Bild 40).

Die sich dabei ergebenden typischen Abweichungen werden mittels firmenspeziellen Fitting-Algorithmus dann für die erneute Auswertung der Camsizer®-Daten für alle Fraktionen herausgerechnet (siehe hierzu auch Handbuch [34]).

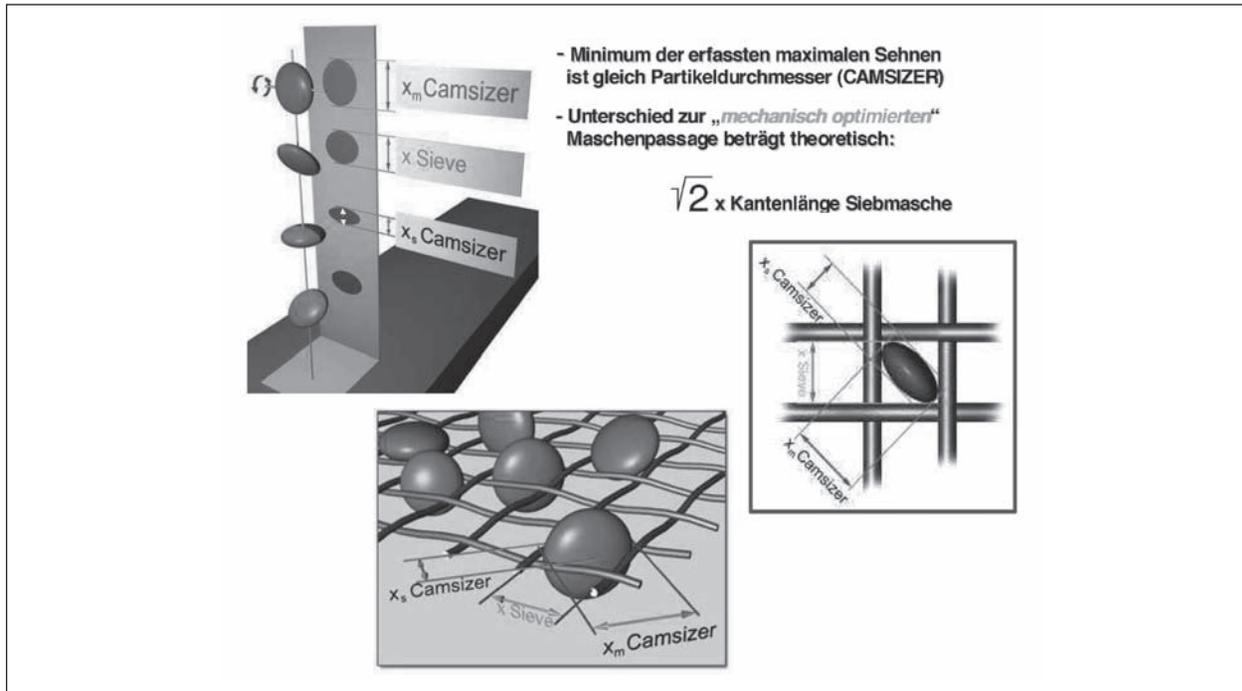


Bild 39: Ableitung methodisch bedingter möglicher Abweichung Siebung – Camsizer®

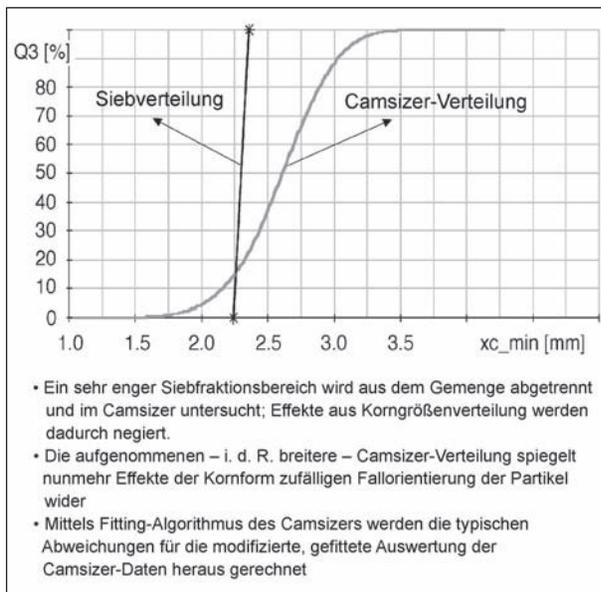


Bild 40: Prinzip der Anfitzung der Camsizer®-Methode an Siebkurve

Aus den Ergebnissen der Siebanalyse und dem Vergleich der ermittelten Summenkurven der Partikelgrößenverteilung zu den entsprechenden Camsizer®-Kurven ergab sich die Notwendigkeit einer Adaption von Camsizer®-Daten an den Siebkurvenverlauf mittels einer Anpassungsdatei für folgende Proben:

- H1T1G, • H1T2N, H1T2R, H1T2G,
- H2T1G, • H2T2R, H2T2G,
- H3T1N; H3T1G, • H3T2N, H3T2G.

Die Erstellung einer Anpassungsfunktion für jede der o. a. relevanten Proben erfolgte in der o. a. Weise gemäß Kapitel 7.5.72 des Benutzerhandbuches [27] unter Berücksichtigung zusätzlicher Schulungsergebnisse [38] und wurde bei der entsprechenden Auswertung der jeweiligen Probe in die jeweilige Messaufgabe softwareseitig integriert. Im Ergebnis der erforderlichen Adaptionen ergaben sich die „gefitteten“ Verteilungsverläufe wie in den Bildern 41 bis 51 aufgeführt ist.

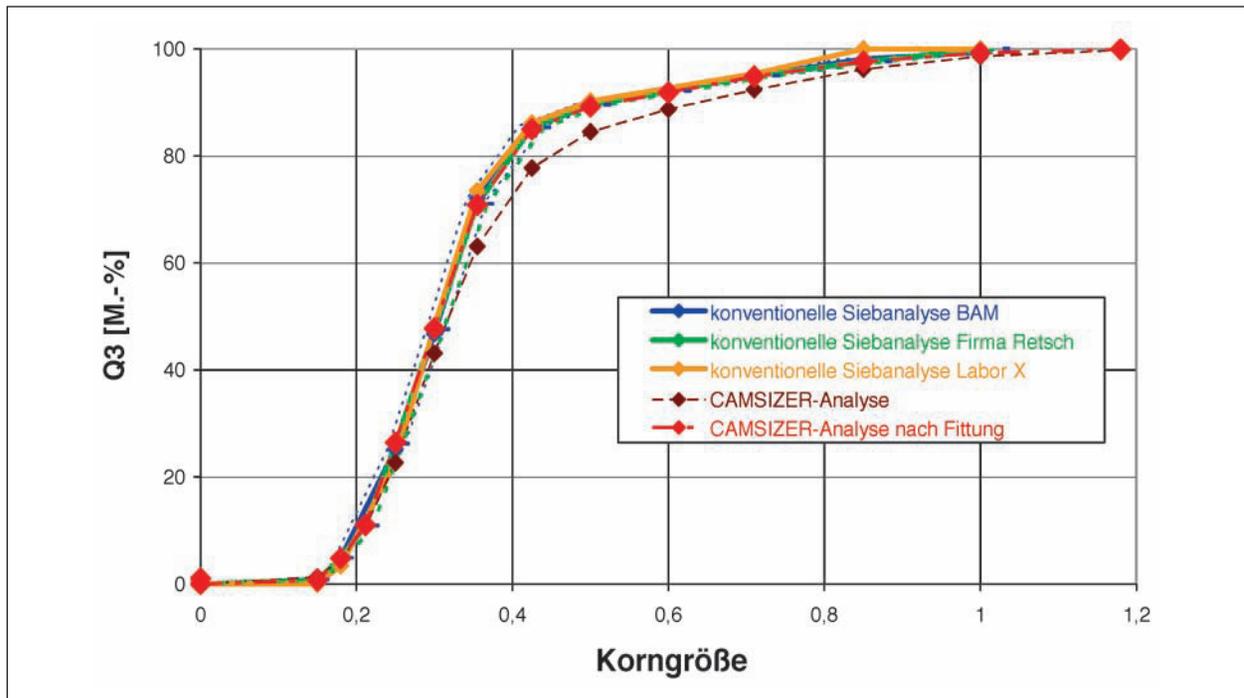


Bild 41: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T1G nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

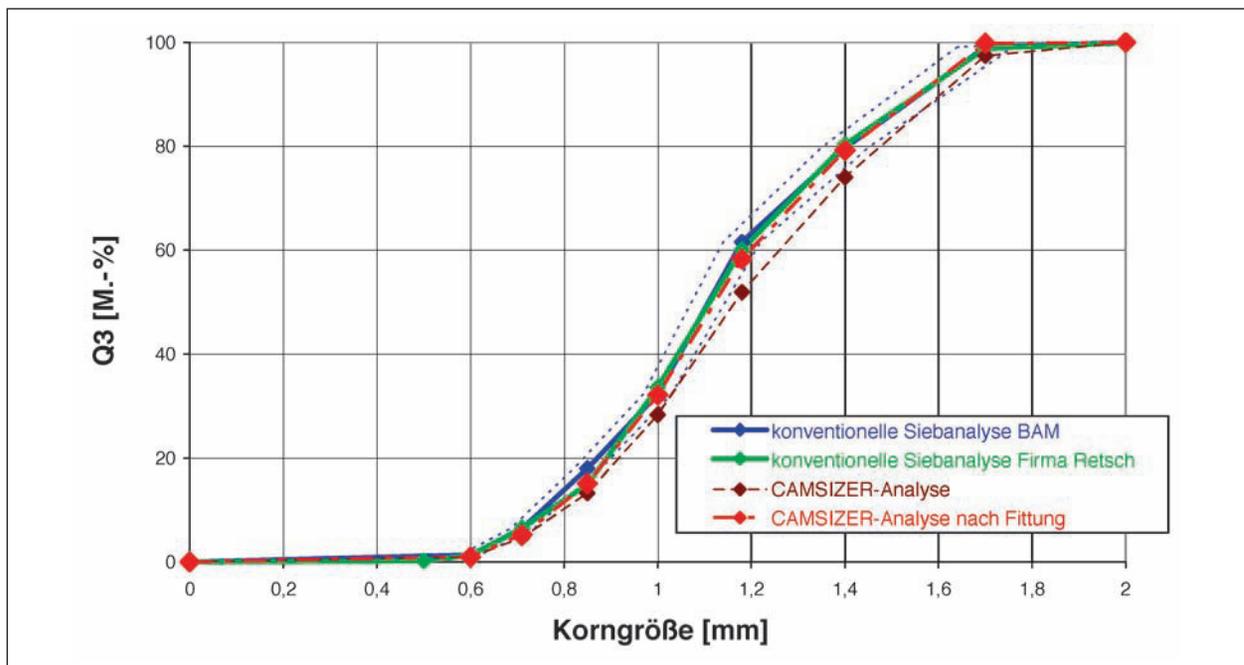


Bild 42: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T2N nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

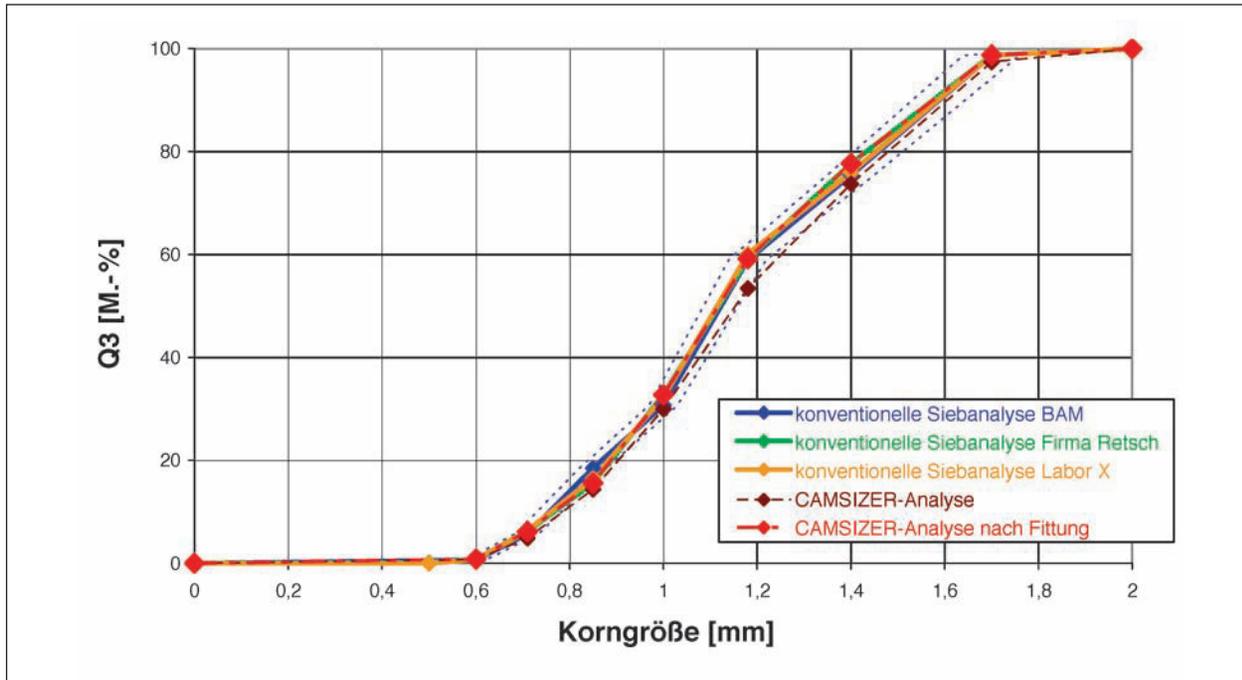


Bild 43: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T2R nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer-Messwerte

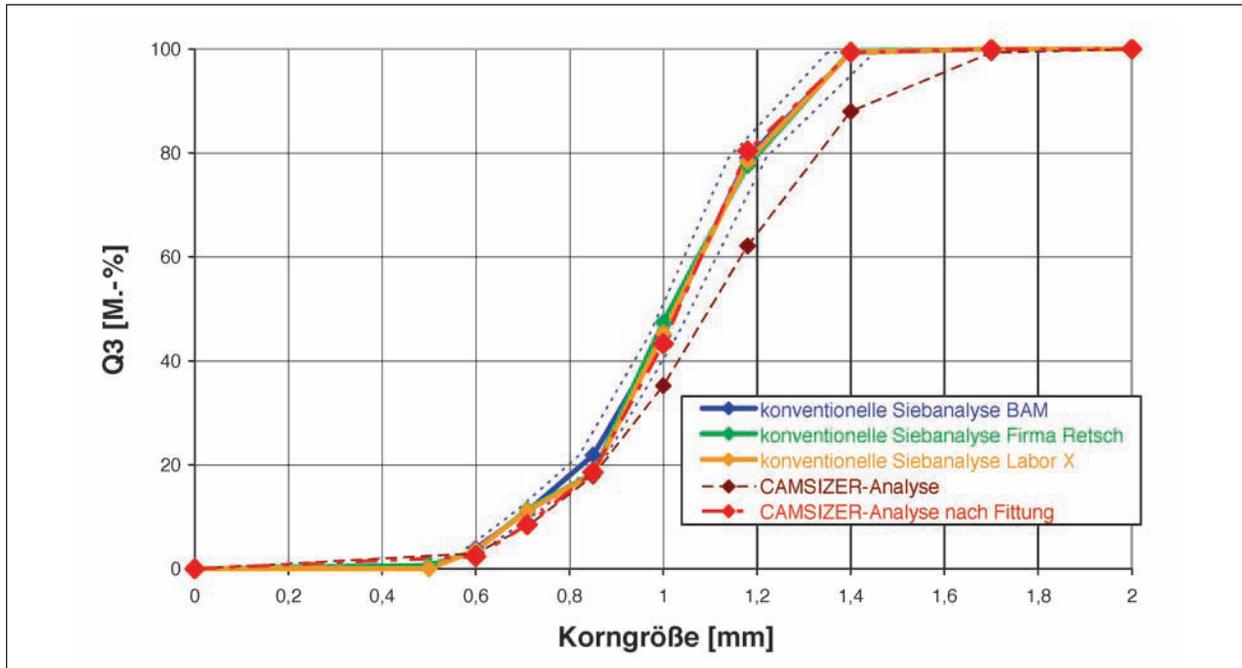


Bild 44: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H1T2G nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer[®]-Messwerte

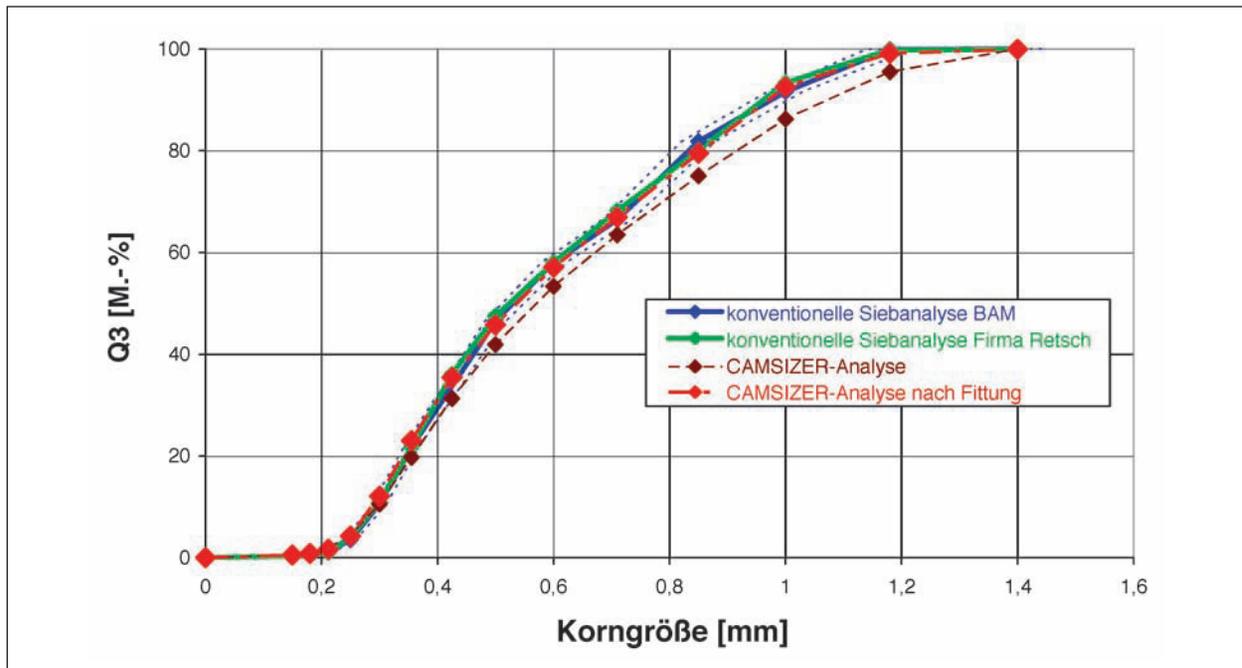


Bild 45: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H2T1G nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitnung der Camsizer®-Messwerte

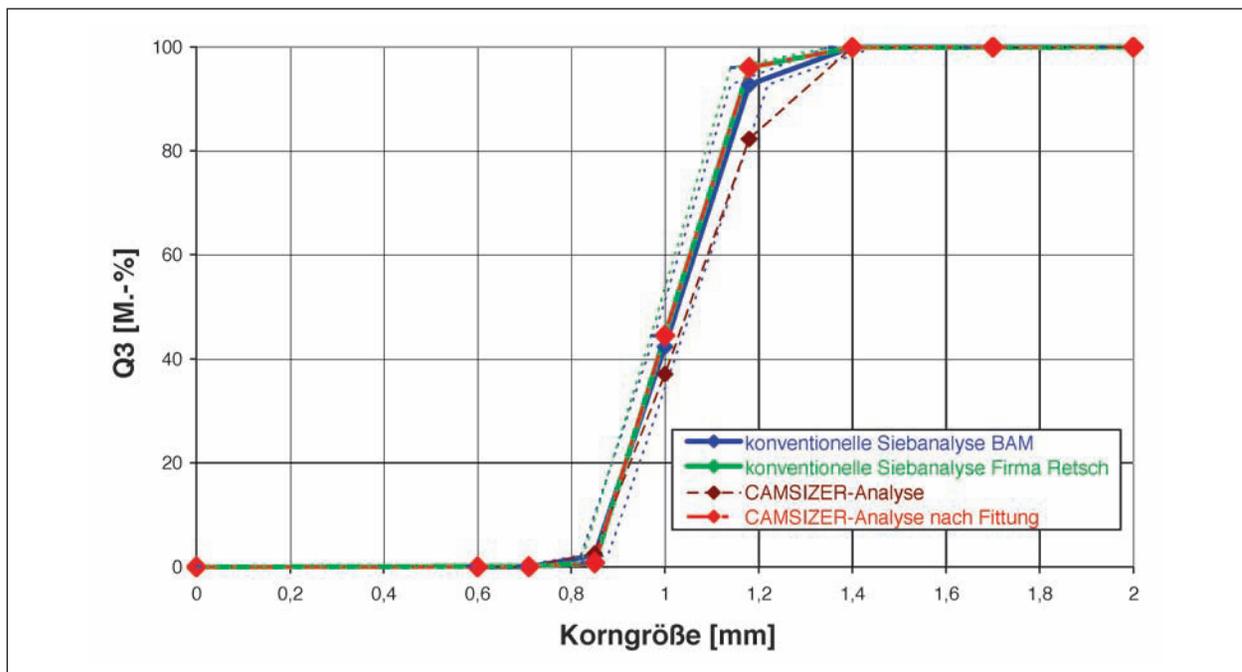


Bild 46: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H2T2R nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitnung der Camsizer®-Messwerte

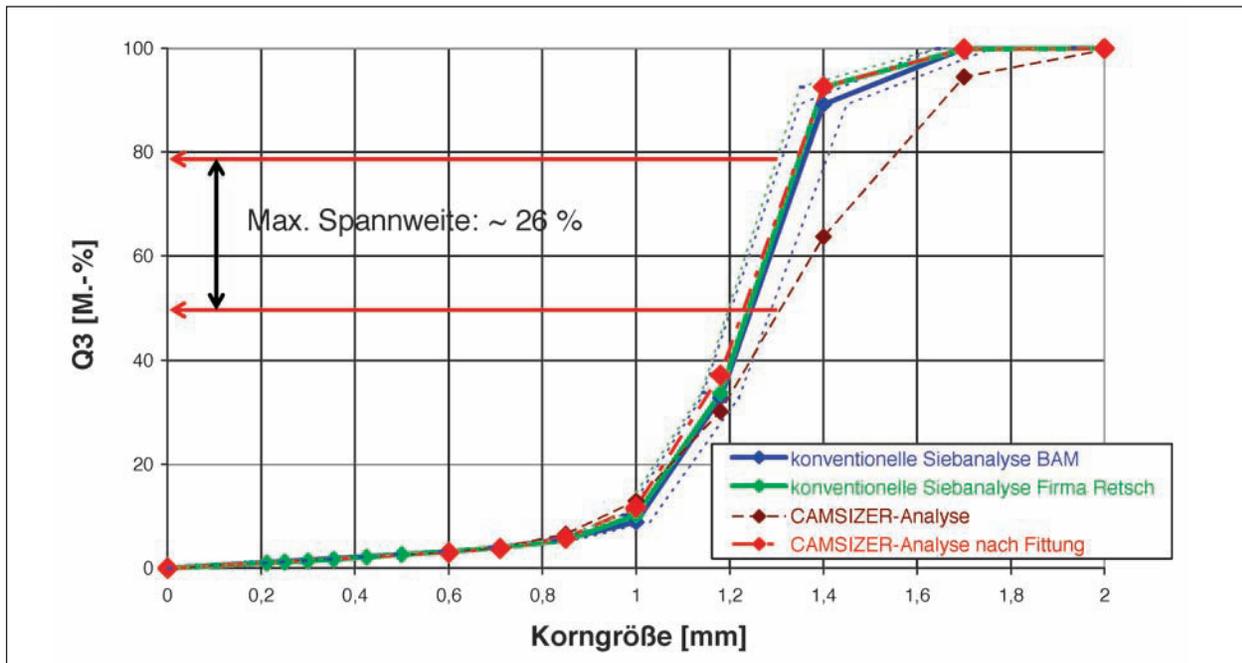


Bild 47: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H2T2G nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

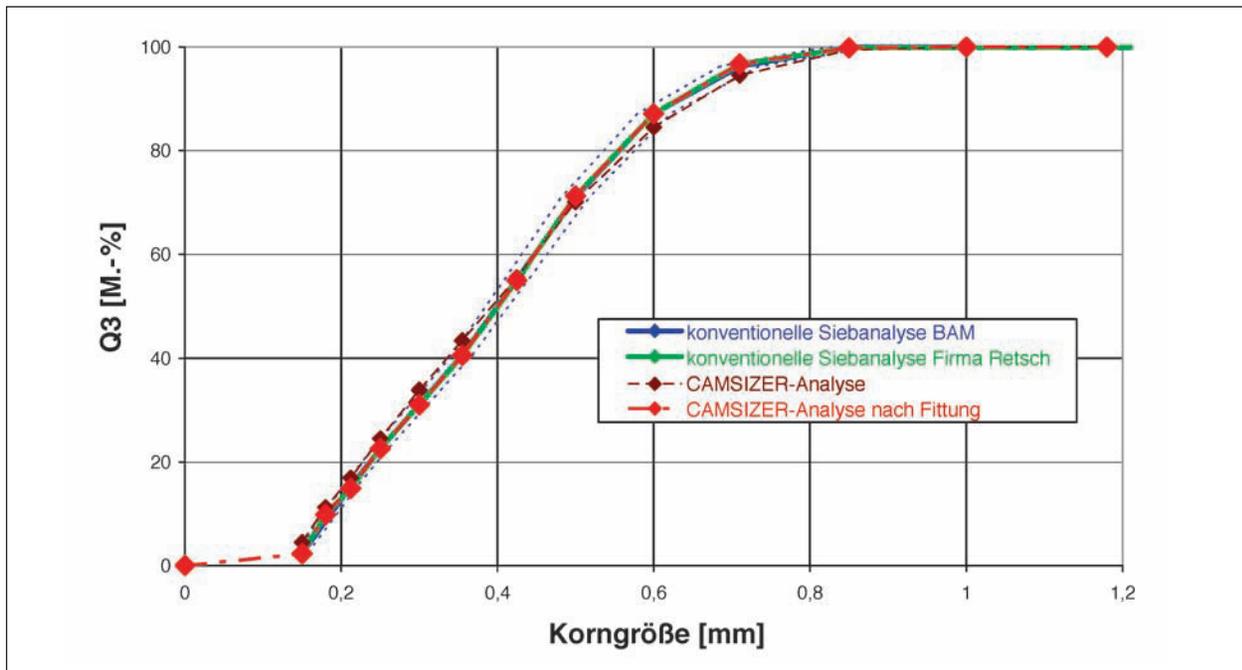


Bild 48: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H3T1N nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

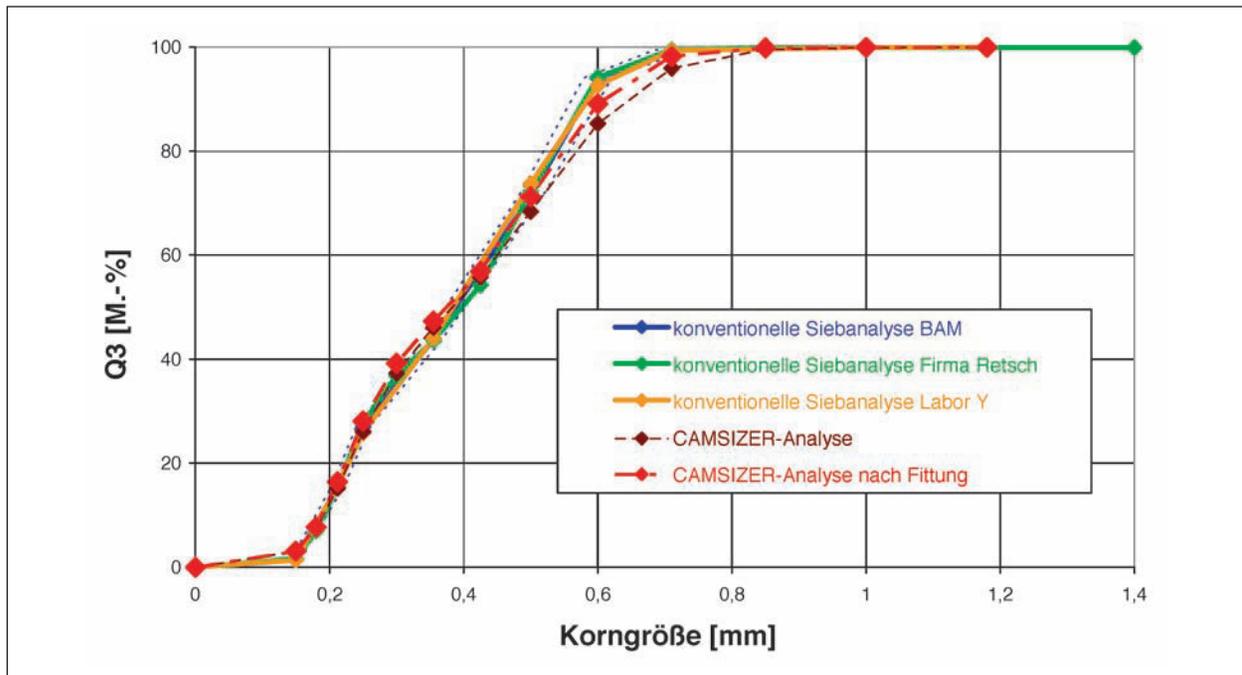


Bild 49: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H3T1G nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

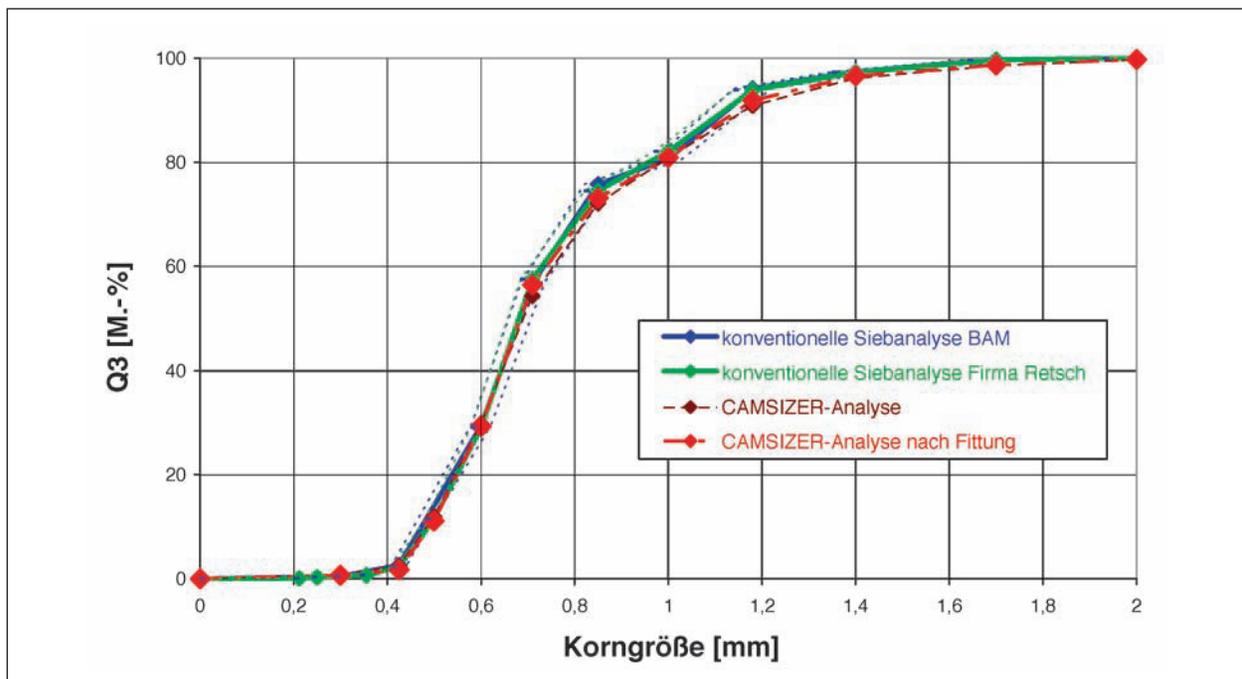


Bild 50: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H3T2N nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

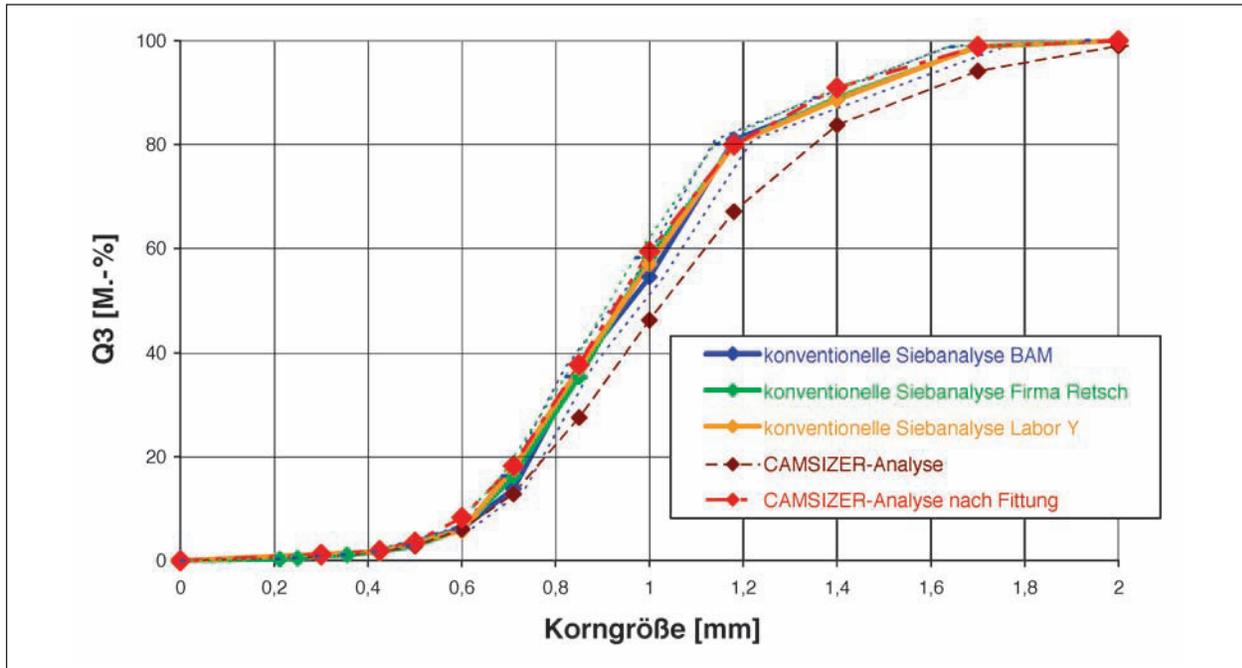


Bild 51: Darstellung der Summenverteilung der Partikel des Haufwerks H3T2G nach Siebung (Vergleichbedingungen) und Anfitung der Camsizer®-Messwerte

Fazit

Im Ergebnis der Auswertungen an den hier untersuchten repräsentativen Proben für Nachstreumittelgemische, Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge konnte durch die Anwendung dieses Software-Algorithmus die im Ergebnis der Camsizer®-Untersuchung ermittelte Partikelgrößenverteilung an die vergleichbare Siebkurve derartig adaptiert werden, dass Sieb- und Camsizer®-Kurve deutlich innerhalb des durch die zulässigen Siebmaschentoleranzen möglichen Präzisionskorridors liegen.

Aus diesem Grunde ist festzustellen, dass eine Übertragbarkeit von Siebergebnissen und Camsizer®-Ergebnissen (Summenkurve der Partikelverteilung) möglich ist und somit das Camsizer®-Verfahren grundsätzlich das Potenzial eines neuen und vergleichbaren Untersuchungsverfahrens aufweist.

4.2.1.7 Vergleichende Betrachtungen für eine abschätzende Bewertung der Verfahren

In den Kapiteln 4.2.1.4 und 4.2.1.5 wurden die Ergebnisse der granulometrischen Untersuchungen nach dem Camsizer®-Verfahren sowie nach konventioneller Siebanalyse dargestellt. Für eine detailliert aufgelöste Ergebnisdarstellung wird außerdem auf die umfangreichen Zwischenberichte [21] und [22] verwiesen. Obwohl die Anzahl der Unter-

suchungen sowie die Randbedingungen der Messungen nicht den strengen Erfordernissen für die Ermittlung endgültiger statistischer Kenngrößen zur Beschreibung der jeweiligen Verfahrenspräzision genügen, soll dennoch in diesem Kapitel eine vergleichende Gegenüberstellung zumindest für eine abschätzende Bewertung erfolgen. Die in Tabelle 30 aufgeführten Daten stellen die unter den entsprechenden Untersuchungsbedingungen (Wiederholbarkeit bzw. Vergleichbarkeit) jeweils ungünstigsten ermittelten Werte der Standardabweichung (Streuung) aus den Untersuchungen der Nachstreumittelgemische, Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge dar. Bei der bewertenden Betrachtung wird dann von der Vorstellung ausgegangen, dass die untersuchte Probengesamtheit repräsentativ für die Gesamtheit derartiger Beistoffe für Fahrbahnmarkierungen ist und demzufolge die ermittelten Streuungen übertragbare Relevanz für die gesamte Produktpalette darstellen können.

Fazit

Für die Bewertung der Streuungen bei der Siebanalyse der hier untersuchten Probengesamtheit sind noch folgende Informationen zu berücksichtigen:

- Gemäß ISO 2591, Kapitel 7.5.1 sind im Verlauf des Siebprozesses Siebverluste bis zu 2 M.-% zulässig,

	Camsizer®-Verfahren	Siebung
Abschätzungen zur Wiederholpräzision	<p>Differenzielle Partikelverteilung $\leq \pm 0,5$ M.-% (BAM) $\leq \pm 0,5$ M.-% (Retsch)</p> <p>Integrale Partikelverteilung $\leq \pm 1$ M.-% (H1T1G; H1T1N; H2T2N; H3T2N)</p>	<p>Differenzielle Partikelverteilung $\leq \pm 0,8$ M.-% (BAM; H2T2G) $\leq \pm 0,9$ M.-% (Labor X) $\leq \pm 1$ M.-% (Labor Y)</p> <p>Integrale Partikelverteilung $\leq \pm 10$ M.-% (breite Verteilung; H1T1G) $\leq \pm 24$ M.-% (enge Verteilung; H2T2G)</p>
Abschätzungen zur Vergleichpräzision	<p>Differenzielle Partikelverteilung $\leq \pm 0,7$ M.-% (BAM)</p> <p>Integrale Partikelverteilung $\leq \pm 2$ M.-% (Typ 2, H1T2G) $\leq \pm 4$ M.-% (Typ 1; H1T1G)</p>	<p>Differenzielle Partikelverteilung $\leq \pm 4,0$ M.-% (BAM; H2T2N)</p> <p>Integrale Partikelverteilung $\leq \pm 14$ M.-% (breite Verteilung; H1T1G) $\leq \pm 26$ M.-% (enge Verteilung; H2T2G)</p>

Tab. 30: Vergleichende Gegenüberstellung von ungünstigsten Präzisionsdaten (Streuungen), von Ergebnissen nach dem Camsizer®-Verfahren und aus den Siebuntersuchungen an der vorliegenden Probengesamtheit

- zulässige Toleranzen der Summenkurven werden bestimmt durch die zulässigen Schwankungen der Siebmaschenweiten sowie durch die Breite der gewählten bzw. vorhandenen Partikelgrößenverteilung,
- aus den Erfahrungen der Prüflaboratorien wird berichtet, dass sich die integrale Partikelgrößenverteilung (Summenkurve; Stützstellen der Summenkurve) präziser reproduzieren lässt als die differenzielle Verteilung (Fraktionsbelegung),
- Schwankungen der differenziellen Partikelgrößenverteilung (Fraktionsbelegung) im Bereich ± 1 M.-% werden allgemein als gute Präzision eingeschätzt.

Berücksichtigt man diese praktischen Informationen sowie die bereits eingangs erwähnte Herangehensweise, wonach maximal mögliche Schwankungen der Siebtoleranzen nicht ausgeschöpft wurden (Einzelabweichungen nicht berücksichtigt), und berücksichtigt außerdem die Tatsache, dass insgesamt Randbedingungen bei der Siebanalyse gewährleistet wurden, die präzisionsverbessernde Auswirkungen – und damit eine im Vergleich zu den praktischen Erfahrungen eher optimistische Präzisionsschätzung – darstellen, so sind folgende Schlussfolgerungen abzuleiten:

- Mittels Camsizer®-Methodik kann eine hohe Präzision unter Wiederholbedingungen sowohl für die differenzielle als auch integrale Partikelgrößenverteilung erreicht werden,
- im Gegensatz zu den o. a. Praxisberichten kann bei abgestimmter Siebmethodik und optimalen

Bedingungen die Wiederholpräzision der Siebanalyse lediglich bei der differenziellen Partikelgrößenverteilung (Fraktionsbelegung) in ähnlich geringen Größenordnungen der Streuungen gefunden werden,

- im Fazit lässt das Camsizer®-Verfahren neben den methodischen Vorteilen und erweiterter Kennwertableitung auch auf ein deutlich höheres Präzisionspotenzial schließen.

4.3 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2.2: Methodenentwicklung zur granulometrischen Kennzeichnung der Partikelform und reflektorischer Eigenschaften

4.3.1 Darstellung des weiterführenden Kennzeichnungspotenzials der Camsizer®-Methodik

Wie bereits im Kapitel 3.1 sowie im Rahmen weiterführender Diskussionen im Kapitel 4.2.1.2 und 4.2.1.6 zum Messprinzip des Camsizer®-Verfahrens ausgeführt, können aus dieser dynamischen digital-fotooptischen Analyse der Partikel eines Haufwerks weitere Kennwerte abgeleitet werden. Zum Verständnis des Kennzeichnungspotenzials der Camsizer®-Methodik ist es von grundsätzlicher Bedeutung, dass es sich dabei um ein dynamisches Messverfahren handelt, bei dem durch ein definiertes Lichtfenster fallende Partikel über eine Basic- und Zoom-Kamera erfasst und auf einer Projektionsfläche abgebildet werden (Bild 52).

Die projizierte Fläche dieser über die Basic- oder Zoom-Kamera aufgenommenen Partikel (siehe Bild 52) wird über die Annahme eines Rotationsellipsoides in die Volumenform überführt (Bild 53).

Die Partikelgrößenverteilung, aber auch die Ermittlung charakteristischer granulometrischer Kennwerte eines Partikels (Größe, Form etc.) ist somit abhängig von der Ausrichtung der Partikel und der resultierenden Abbildung auf einer Projektionsfläche. Es ist daher wichtig herauszuarbeiten, dass bei einer statischen Bildauswertung – wie der Mikroskopie – die Partikel in einer stabilen Vorzugsorientierung abgebildet werden (Vorteil: scharfe Abbildungen mit hoher Auflösung, Nachteile: Messung weniger Partikel, zeitaufwändig, schlechte Statistik), während bei einer dynamischen Messung (Camsizer®-Methodik) die Partikel in Bewegung und dabei in zufälliger Orientierung abgebildet werden (Vorteil: repräsentative Messung großer Partikelzahlen in unkontrollier-

ter Fallposition). Durch die große untersuchte Probemenge und die ständige Vermessung im Fallvorgang (s. Bild 54 und Bild 55) wird aber statistisch

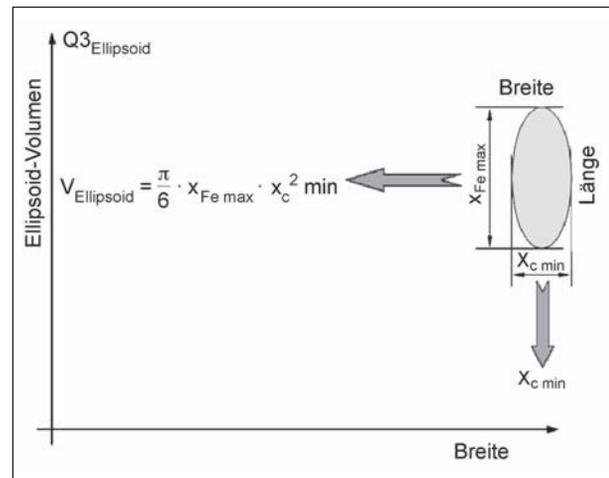


Bild 53: Messprinzip Camsizer®

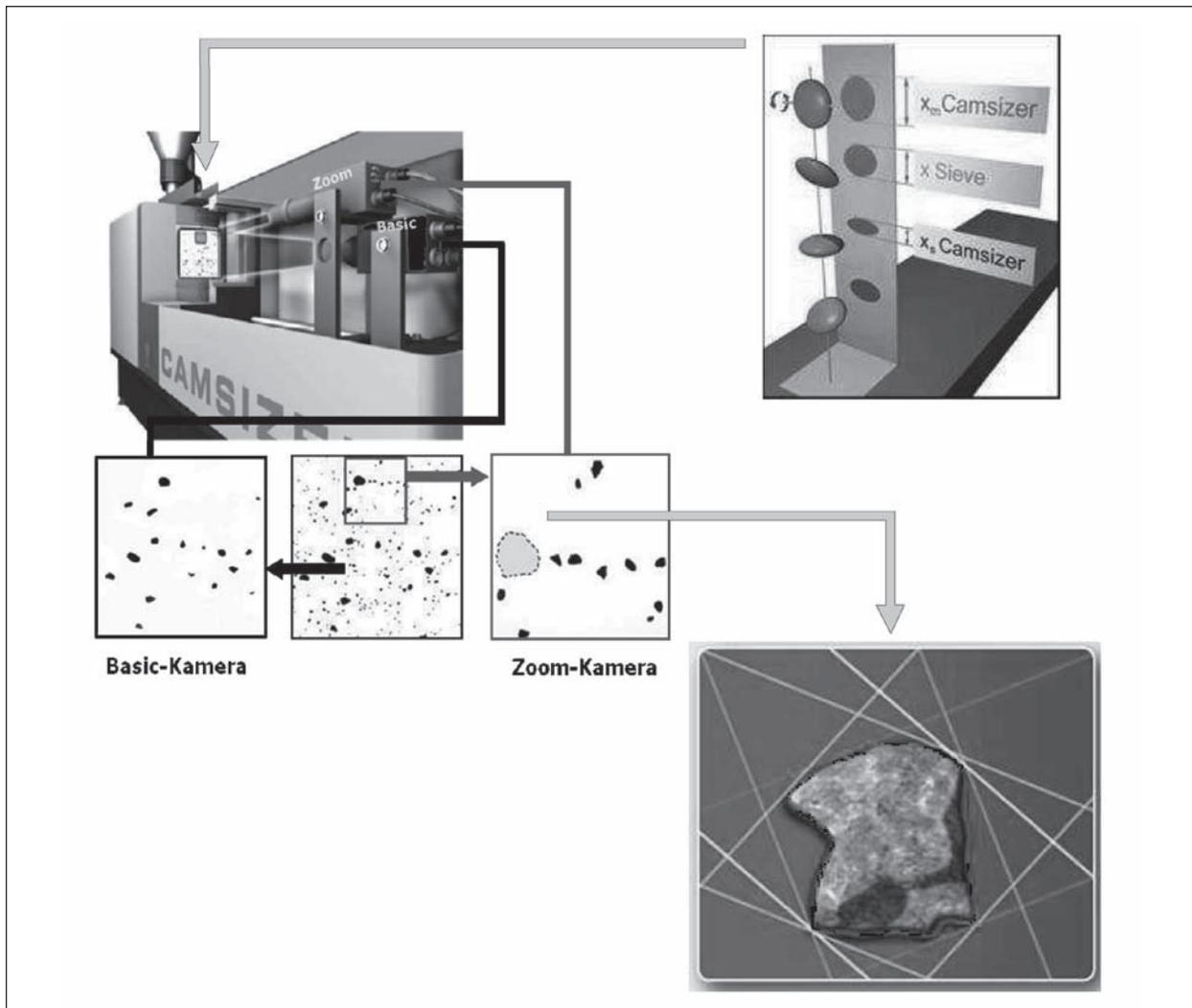


Bild 52: Messprinzip Camsizer® – Orientierung und Projektion eines Partikels auf der Projektionsfläche und dessen Vermessung (Quelle: Schulungsunterlagen Fa. Retsch sowie [25])

sichergestellt, dass Einflüsse aus der unkontrollierten Fallposition aufgehoben werden und durch die Vielzahl an gemessenen Partikeln als vernachlässigbar klein gelten können. Dies bringt darüber hinaus den Vorteil, dass die mittels Camsizer®-Methodik ermittelten Ergebnisse quasi 3D-Informationen bzgl. der Partikel widerspiegeln und damit ein deutlich höheres statistisches Aussagepotenzial im Vergleich zur Mikroskopie enthalten. Jedes Partikel wird hoch auflösend gerastert und in verschiedenen Raumrichtungen gescannt.

Auf der Grundlage der beim Messvorgang durch den Camsizer® aufgenommenen Digitalaufnahmen

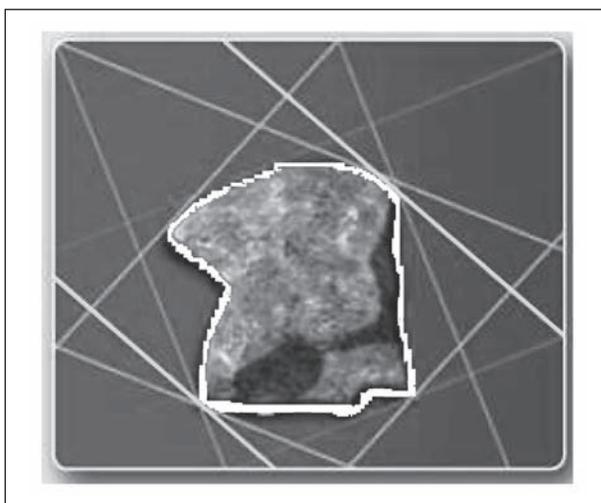


Bild 54: Auswerteprinzip zur Ermittlung von Formkennwerten (Quelle: Schulungsunterlagen Fa. Retsch sowie [25])

der Partikelprojektionen und der darin enthaltenen hohen Informationsdichte kann die Camsizer®-Auswertesoftware mittels einer sehn- und tangen- gestützten mathematischen Auswertung eines jeden Partikels (z. B. Feret-Durchmesser x_{Fe} ; Martin-Durchmesser x_{Ma} ; maximale Sehne x_c und Minimum der maximalen Sehnen $x_{c \min}$) eine Vielzahl an formtypischen Kennwerten liefern. Dabei handelt es sich um folgende Kennwerte:

- **b/l (Breiten-/Längenverhältnis)**
Dabei nehmen kreisförmige Partikel einen b/l-Wert von 1 an; bei nadelförmigen Partikeln geht der b/l-Wert gegen 0.
- **SPHT (Rundheit)**
Beschreibt das Verhältnis zwischen dem Flächeninhalt und dem Umfang eines Partikels. Dabei nehmen kreisförmige Partikel einen SPHT-Wert von 1 an; bei unregelmäßigen Partikeln oder Partikeln mit rauer Oberfläche geht der SPHT-Wert gegen 0.
- **SYMM**
Bei der Symmetriebestimmung wird in alle Richtungen der Abstand vom Schwerpunkt zum Rand bestimmt. Der Symmetriewert wird dann aus dem kleinsten Verhältnis der Radien (kleinster Abstand r_1 zu größtem Abstand r_2) ermittelt und soll damit Anhaftungen oder Bruchteile erkennbar machen.

Kennwert	Bezeichnung	Definition
• b/l	Breiten-/Längenverhältnis $\frac{x_{c \min}}{x_{Fe \max}}$	
• SPHT (Spärizität)	Rundheit $\frac{4\pi A}{U^2}$	
• SYMM	Symmetrie $\frac{1}{2} \left(1 + \min \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \right)$	
• CONV	Konvexität $\sqrt{\frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{konvex}}}}$	

Bild 55: Definition der Kornformkennwerte des Camsizers®

- CONV
mithilfe der Konvexität wird das Verhältnis der realen Partikelfläche zur konvexen Hüllfläche beschrieben. Bei glatten Oberflächen ohne Konkavität ergibt sich der Kennwert gegen 1; bei unregelmäßigen Flächen strebt der Wert gegen 0.

In Bild 55 sind die Kennwerte im Einzelnen gemäß [25, 34] definiert.

Um den aktuellen analytischen Fragestellungen besser entsprechen zu können, wurde das Auswertepotenzial des Camsizer® um die Erfassung der Grauwertverteilung innerhalb der Partikel erweitert. Aus der Grauwertverteilung innerhalb eines Partikels gemäß Bild 6 bzw. Bild 56 werden mittels verschiedener Auswertemethoden so genannte Transparenzkennwerte abgeleitet. Sie stellen die Grauwerte im Partikelinneren im Verhältnis zum Grauwert des Hintergrundes dar. Der Schwellwert für helle Flächen kann variiert werden und führt zu unterschiedlichen Kennwerten:

- Trans
Der Kennwert beschreibt den Flächenanteil hell zu dunkel im Partikel bei einem Schwellwert für die helle Fläche $> 25\%$ des maximalen Grauwertes.
- Trans a
Der Kennwert beschreibt den Flächenanteil hell zu dunkel im Partikel bei einem Schwellwert für die helle Fläche $> 50\%$ des maximalen Grauwertes.
- Trans b
Der Kennwert beschreibt den gemittelten realen Grauwert der hellen Bereiche im Partikel im Vergleich zum mittleren Grauwert des Hintergrundes, normiert auf gleichen Flächen.

Die Kennwerte können durch die Software volumen- oder partikelbezogen (Index (0) oder (3)) angegeben werden.

Ein weiteres Feature der Auswertemöglichkeiten stellt die fotografische Erfassung der Partikel und Darstellung der zugeordneten Form- und Transparenzkennwerte bei aktivierter Bilderfassungs- und Auswertefunktion dar (beispielhaft Bild 57).

Bei einer derartigen Auswertung sind unbedingt die Messbereiche der Kameras zu beachten (Zoom-Kamera: 30 μm bis 1.000 μm ; Basic-Kamera: 720 μm bis 30 mm).

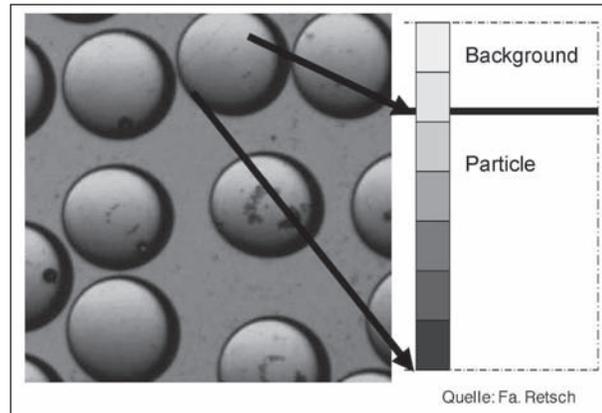


Bild 56: Definition der Transparenzkennwerte des Camsizers®

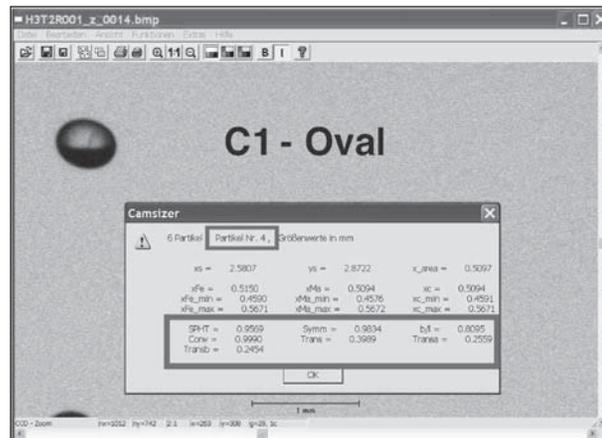


Bild 57: Ergebnis einer Partikelvermessung bezüglich Form- und Transparenzkennwerten

4.3.2 Konventionelle Untersuchungen gemäß EN 1423

4.3.2.1 Kennzeichnung Partikelqualität des Reflexgemenges mittels Mikroskopie

Reflexperlen sind nach den derzeitigen technischen Anforderungen [5, 10] neben ihrer Partikelgrößenverteilung auch bezüglich ihrer Kornform- und Reflexionseigenschaften zu charakterisieren. Um das mögliche Potenzial der Camsizer®-Methodik zur Ansprache von Kornform- und Reflexionseigenschaften zu überprüfen, erfolgte zuerst gemäß Aufgabenstellung eine entsprechende konventionelle mikroskopische Untersuchung der zur Verfügung gestellten repräsentativen Reflexperlen der Hersteller 1-3 und der jeweiligen Typen 1 und 2 gemäß DIN EN 1423, Anhang D (Referenzverfahren). Die Untersuchungen erfolgten mit dem Ziel, den Anteil fehlerhafter sowie den Anteil kantiger und artfremder Reflexperlen als aufsummierten Gewichtsanteil entsprechend Anhang C der DIN EN 1423 zu ermitteln und den Nachweis zu führen,

dass die entsprechenden Anforderungen der DIN EN 1423, Kapitel 4.4 eingehalten sind.

Für die im Rahmen des Forschungsvorhabens seitens der Hersteller 1, 2 und 3 für die Typen 1 und 2 zur Verfügung gestellten repräsentativen Probenmaterialien erfolgte die Herstellung von homogenen Prüfmustern durch jeweils komplette Probenentteilung und -homogenisierung der bereitgestellten Stichproben zu 25 kg mittels Riffelteilers und anschließender weiterer Feinportionierung und Einnengung eines nach Zufallskriterien ausgewählten Teiles mittels Drehteilers bis zur Herstellung einer höher repräsentativen Stichprobe zu etwa 160 g. Gemäß Anhang D der DIN EN 1423 waren für die Ermittlung fehlerhafter Glasperlen weiterhin die folgenden Randbedingungen zu beachten:

- Probensiebung,
- repräsentative Probenahme aus Siebrückstand der Analysensiebe und gleichmäßige Bestückung des Probenträgers (Klebestreifen) (s. Bild 58),
- Randbedingungen für statistische Auswertung:
 - Mindestanzahl: 600 Perlen, entnommen aus gleichmäßig über die Oberfläche verteiltem Bereich,
 - jeder Bereich: mindestens 100 Glasperlen,
 - keine Überschreitung der maximal zulässigen Differenz zwischen höchster und niedrigster Zahl fehlerhafter Perlen: Δ max.: 20 absolut.

In Abweichung zu den Vorgaben des Kapitels 7 der DIN EN 1423 erfolgte zur Erhöhung der Aussagekraft die Siebung der aufbereiteten repräsentativen Reflexpartikelproben mit dem kompletten Siebsatz gemäß Siebreihe R40/3 (höchstauflösende Anzahl an Stützstellen).

Für die mikroskopischen Untersuchungen (siehe Bild 59) wurden die Probenträger (ein bestückter Klebestreifen mit der Probefläche $l \times b = 180 \times 12$ mm) jeweils mithilfe eines 2-axial verfahrbaren Probentisches in einem Mikroskop „Olympus 57 x 16“ positioniert und im Durchlichtmodus in jeweils 6 Abschnitten optisch untersucht. Gleichzeitig wurde jeder Abschnitt mithilfe einer angekoppelten Digital-Kamera auch optisch dokumentiert und für die nachfolgende bildschirmgestützte Einzelauswertung vorbereitet. Die Auswertung bzw. Bestim-

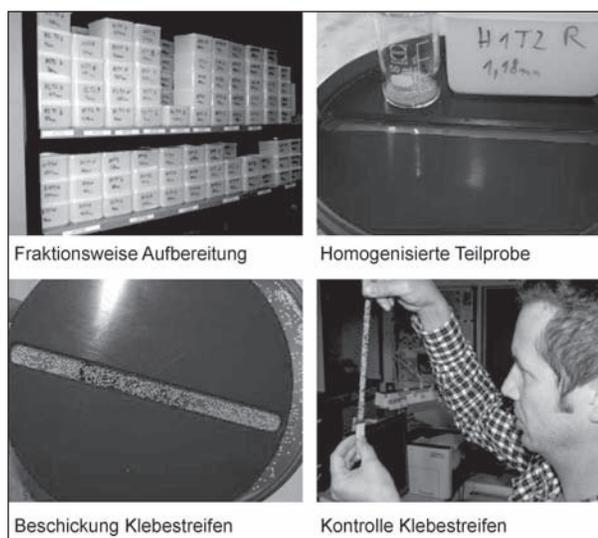


Bild 58: Darstellung der Aufbereitung zur Gewinnung einer Messprobe für die mikroskopischen Untersuchungen

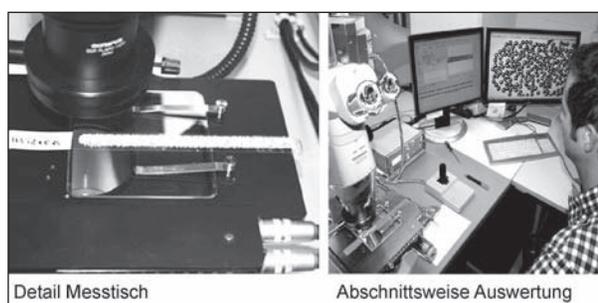


Bild 59: Mikroskopiemessplatz und mikroskopische Auswertung

mung der in den einzelnen Abschnitten der Klebestreifenprobe je Fraktion enthaltenen Anteile fehlerhafter Reflexperlen erfolgte bei Vergrößerungen von 8-10/12.5-16/20-25/32- bis 40fach, um in Abhängigkeit von der jeweiligen Partikelgröße eine möglichst gleiche optische Vergrößerung zu erhalten.

Ermittelt wurden durch eine visuelle Auswertung des Prüfers der Anteil fehlerhafter Perlen mit einer Formstörung sowie der Anteil fehlerhafter Perlen mit Reflexionsstörung (Bild 60).

Die Sichtbarmachung von Reflexionsstörungen erfolgte über eine Benetzung der zu untersuchenden Proben mit Öl, um Lufteinschlüsse und optische Fehlstellen sichtbar zu machen (Bild 61). Verschiedene Öle wurden zur Benetzung ausprobiert. Verwendet wurde letztlich handelsübliches Sonnenblumenöl.

Während die DIN EN 1423 gemäß Anhang C insgesamt 10 Fehlerkategorien von Form- und Refle-

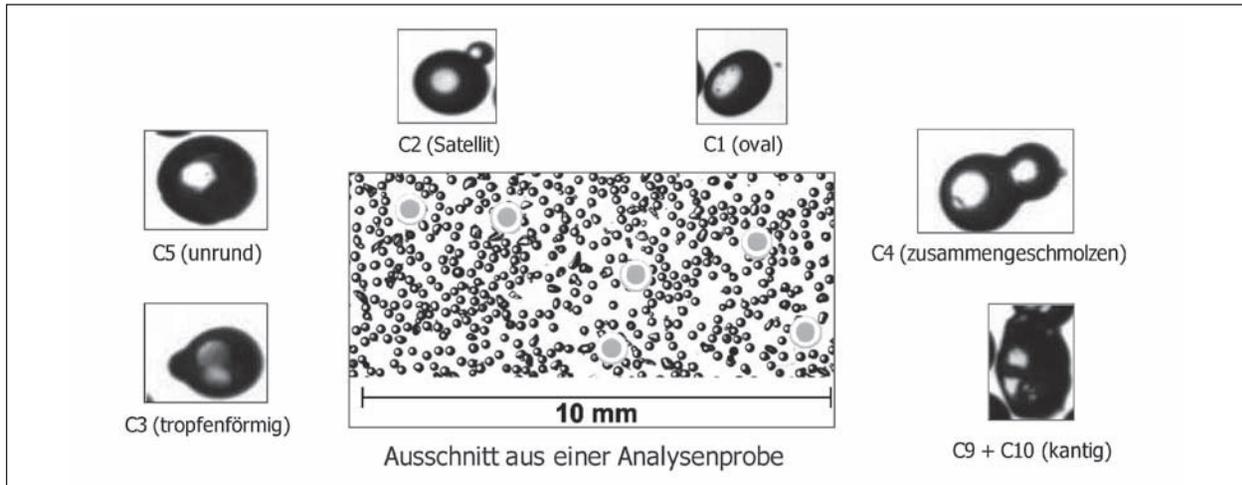


Bild 60: Beispiele für die Zuordnung formfehlerbehafteter Reflexperlen in Schadenskategorien gemäß EN 1423

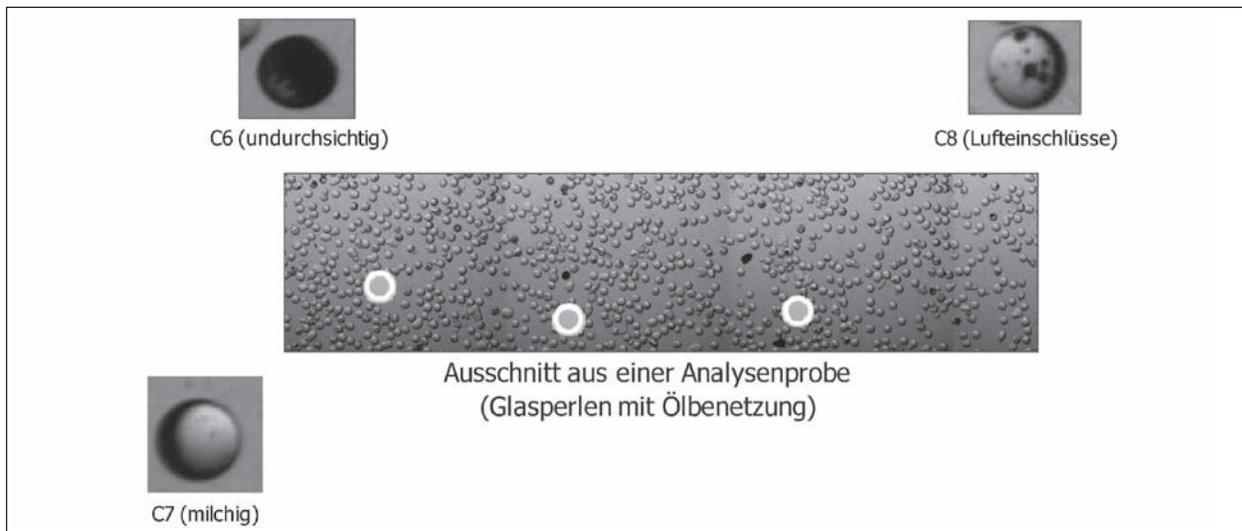


Bild 61: Beispiele für die Zuordnung reflexionsfehlerbehafteter Reflexperlen in Schadenskategorien gemäß EN 1423

xionsfehlern definiert, fordert der dort beschriebene Auswertalgorithmus jedoch keine separate Zuordnung der untersuchten Perlen zu den Schadenskategorien, sondern es wird ein aufsummierter Anteil fehlerhafter Partikel angegeben. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde jedoch eine weitergehende Auswertung dahingehend durchgeführt, dass über die erforderliche summarische Erfassung schadhafter Perlen hinaus je untersuchtem Ausschnitt eine Zuordnung zu den jeweiligen Schadenskategorien nach Anhang C erfolgte. Diese zusätzlichen Informationen sollen im Rahmen von weiteren Untersuchungen genutzt werden, um insbesondere Aussagen für vergleichende Bewertungen der Leistungsfähigkeit und Reproduzierbarkeit der Camsizer®-Methodik im Vergleich zu den aufwändigen konventionellen Verfahren bei der Ermittlung fehlerhafter Perlen nach DIN EN 1423 zu lie-

fern. Die so erhaltenen Ergebnisse stellen die Bezugsgrößen für die nachfolgende Kennzeichnung der fehlerhaften Reflexperlen mittels Camsizer®-Methodik dar.

Für die Auswertung der Auszählergebnisse wurde eine Excel-gestützte Auswertungsdatei erarbeitet, in der die erfassten fehlerhaften Perlen den entsprechenden Schadenskategorien zugeordnet und gleichzeitig statistisch ausgewertet wurden. Um als Bewertungskriterium für die entsprechende Leistungsfähigkeit der Camsizer®-Methodik dienen zu können, war es zur Erhöhung der statistischen Aussagekraft notwendig, die praktisch höchstmögliche Aussagefähigkeit des konventionellen Verfahrens anzustreben. Ein Beispiel für die aufwendige mikroskopische Untersuchung und Auswertung ist in Tabelle 31 aufgeführt.

Probe: Glasperlen, Typ I Hersteller: 1			Fehlerkategorie (Anhang C DIN EN 1423)									Auswertung			
Sieb	Bereich	Gesamtanzahl	Formfehler						Reflexionsstörung			Anzahl		Statistik	
			Oval (C1)	Tropfen (C3)	Unrund (C5)	Satellit (C2)	verschm. (C4)	kantig + fremd (C9 + C10)	undurchsichtig (C6)	milchig (C7)	Luftfeinschlüsse (C8)	kantig + fremd gesamt (C9 - C10)	gesamt (C1 - C10)	fehlerhafte Perlen kantig + fremd (C9 + C10)	fehlerhafte Perlen gesamt (C1 - C10)
0,6	1	247	7	2	2	10	12	1	1	1	6	1	42	0,40	17,00
	2	239	7	1	3	12	18	0	1	0	8	0	50	0,00	20,92
	3	240	6	2	2	10	14	2	0	0	9	2	45	0,83	18,75
	4	210	4	1	4	5	17	2	2	0	7	2	42	0,95	20,00
	5	245	10	4	3	4	18	2	3	1	6	2	51	0,82	20,82
	6	218	5	2	6	11	15	2	0	1	10	2	52	0,92	23,85
Summe:		1.399													
0,5	1	304	8	2	6	15	21	0	0	2	7	0	61	0,00	20,07
	2	303	6	0	7	6	27	4	1	1	10	4	62	1,32	20,46
	3	277	3	2	5	19	15	3	1	1	11	3	60	1,08	21,66
	4	235	9	0	4	6	22	3	1	1	12	3	58	1,28	24,68
	5	280	8	0	5	12	16	5	0	1	14	5	61	1,79	21,79
	6	314	7	2	6	16	25	5	2	2	13	5	78	1,59	24,84
Summe:		1.713													
0,425	1	389	6	3	9	14	18	6	1	1	16	6	74	1,54	19,02
	2	353	8	3	7	13	18	4	2	1	13	4	69	1,13	19,55
	3	429	7	3	7	10	26	4	0	0	15	4	72	0,93	16,78
	4	437	9	1	10	12	23	6	2	1	16	6	80	1,37	18,31
	5	415	8	4	7	12	20	7	0	3	26	7	87	1,69	20,96
	6	388	6	1	6	13	16	4	1	1	38	4	86	1,03	22,16
Summe:		2.411													
0,355	1	381	4	1	2	10	14	5	1	1	27	5	65	1,31	17,06
	2	384	4	2	2	12	20	5	1	1	23	5	70	1,30	18,23
	3	378	5	2	3	12	18	4	1	1	29	4	75	1,06	19,84
	4	359	3	3	3	10	16	6	2	1	24	6	68	1,67	18,94
	5	336	6	0	4	10	11	3	1	1	23	3	59	0,89	17,56
	6	338	3	2	4	10	15	6	1	1	19	6	61	1,78	18,05
Summe:		2.176													
0,3	1	261	6	3	7	9	17	8	0	0	17	8	67	3,07	25,67
	2	242	5	2	7	5	15	7	2	0	14	7	57	2,89	23,55
	3	283	4	3	8	5	19	8	1	2	15	8	65	2,83	22,97
	4	306	6	2	5	6	21	11	0	0	14	11	65	3,59	21,24
	5	298	8	0	6	4	18	6	4	0	12	6	58	2,01	19,46
	6	315	6	3	7	5	25	8	2	2	18	8	76	2,54	24,13
Summe:		1.705													
0,25	1	328	9	1	11	4	12	12	0	1	18	12	68	3,66	20,73
	2	317	5	0	8	3	11	17	3	1	12	17	60	5,36	18,93
	3	329	8	0	7	5	12	11	4	1	19	11	67	3,34	20,36
	4	334	4	2	6	4	15	19	1	2	25	19	78	5,69	23,35
	5	317	5	0	5	4	11	16	2	3	23	16	69	5,05	21,77
	6	300	3	0	10	5	15	14	2	1	16	14	66	4,67	22,00
Summe:		1925													
0,18	1	237	1	1	6	30	24	6	2	1	29	6	100	2,53	42,19
	2	231	3	1	4	21	22	10	1	1	25	10	88	4,33	38,10
	3	220	3	1	2	28	22	11	2	1	21	11	91	5,00	41,36
	4	198	3	0	5	22	18	11	2	0	19	11	80	5,56	40,40
	5	251	2	1	5	29	24	15	1	1	22	15	100	5,98	39,84
	6	226	1	2	4	25	16	8	3	2	23	8	84	3,54	37,17
Summe:		1.363													

Tab. 31: Beispiel einer Messprobenauswertung einschließlich Zuordnung zu Fehlerkategorien und Anzahl fehlerhafter Partikel

Eine ausführliche und detaillierte Auswertung und Zuordnung zu den Schadenskategorien für alle Proben der Grundgesamtheit ist in [23] aufgeführt.

Insgesamt stützen sich die Ergebnisse der mikroskopischen Analyse auf die Analyse der in Tabelle 32 aufgeführten Partikelanzahlen.

Im Ergebnis der Untersuchungen ergab sich für jede Probe die in den Bildern 62 bis 64 dargestellte Verteilung in den einzelnen Fehlerkategorien bzw. Zuordnung/Zusammenfassung in die Schadensgruppen „SG FORM“ und „SG REFLEXION“.

Zusammenfassend ergibt sich zu den untersuchten Materialproben der Hersteller 1-3 des Typs 1 das in Tabelle 33 dargestellte Ergebnis.

Keine der untersuchten Proben des Typs 1 erfüllte demnach die Anforderungen an die Qualitätskriterien der DIN EN 1432 (max. 20 M.-% Anteil fehlerhafter Perlen). Obwohl die anteilige Zuordnung zu den Fehlerkategorien identisch war, wurden die seitens der Hersteller 1 und 3 angegebenen Ergebnisse eigener Qualitätsuntersuchungen zu fehlerhaften Perlen in ihren Produkten (leider lagen für Hersteller 2 keine entsprechenden Angaben vor) in den eigenen Untersuchungen um ca. 50 % überschritten. Begründet kann diese Abweichung neben dem extensiven Untersuchungsaufwand zur

Schaffung einer Validierungsgrundlage für die nachfolgenden Camsizer®-Untersuchungen auch durch die bis zu 13fach erhöhte Anzahl an untersuchten Perlen gegenüber den normativen Vorgaben und die sich daraus ergebende erhöhte statistische Sicherheit. Im Rahmen einer normalen betrieblichen Qualitätssicherung wird diese hohe

Probe	Anzahl untersuchter Perlen
H1T1R	12.692
H1T2R	6.345
H2T1R	12.145
H2T2R	3.547
H3T1R	8.898
H3T2R	8.666

Tab. 32: Anzahl der untersuchten Partikel

	Hersteller 1 (%) (Herstellerangabe)	Hersteller 2 (%)	Hersteller 3 (%) (Herstellerangabe)
Typ 1 (gesamt)	24,8 (14,00) X	33,0 X	23,0 (14,42) X
Typ 1 (kantig und fremd)	2,7 □	1,4 □	1,2 □

Tab. 33: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse für Reflexpartikelproben des Typs 1 nach DIN EN 1432, Abschnitt 4.4

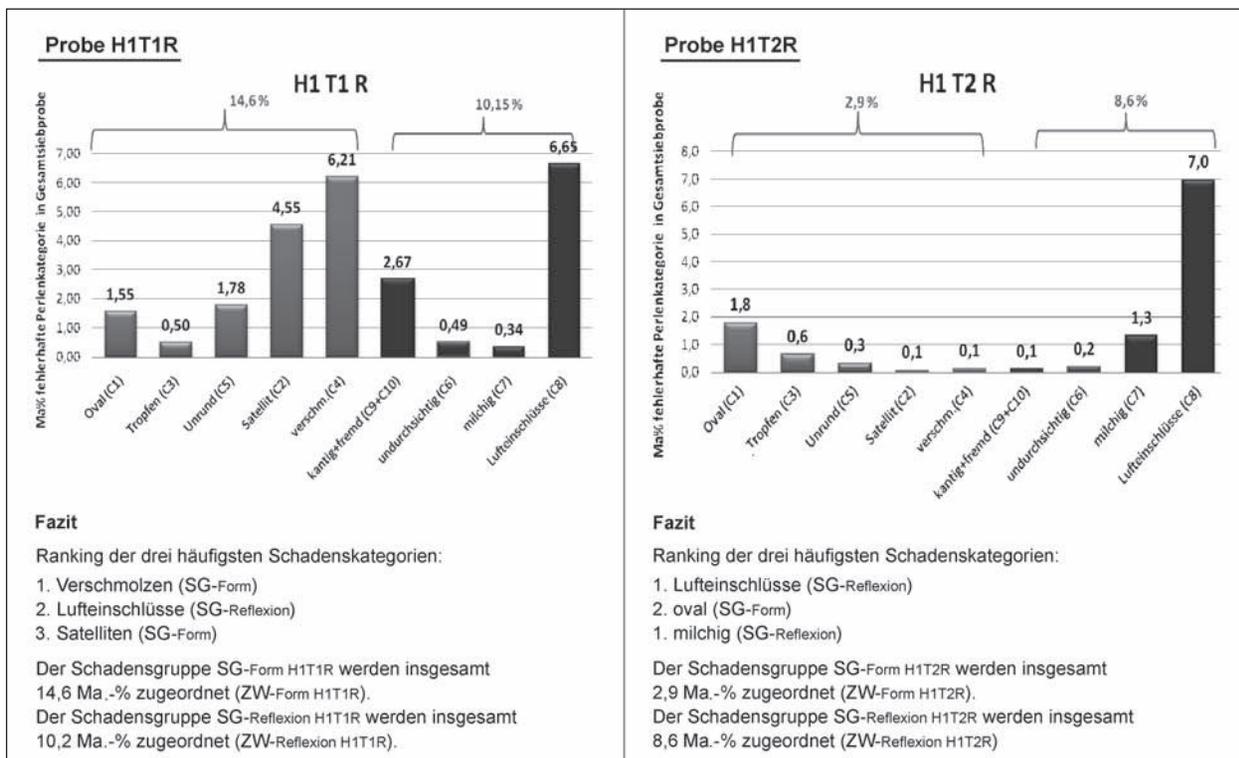


Bild 62: Ergebnis der konventionellen Charakterisierung der Reflexpartikelgemenge des Herstellers 1 gemäß EN 1423

Anzahl an untersuchten und ausgewerteten Perlen nicht in einem vertretbaren Aufwand, wie unter den im Rahmen des Vorhabens möglichen aufwändigen Laborbedingungen möglich sein, sodass man

aus den hier ermittelten Differenzen auch eine Vorstellung über die in der Praxis zu erwartenden Schwankungen ableiten kann. Umso wichtiger war es, die unter optimierten Laborbedingungen gefun-

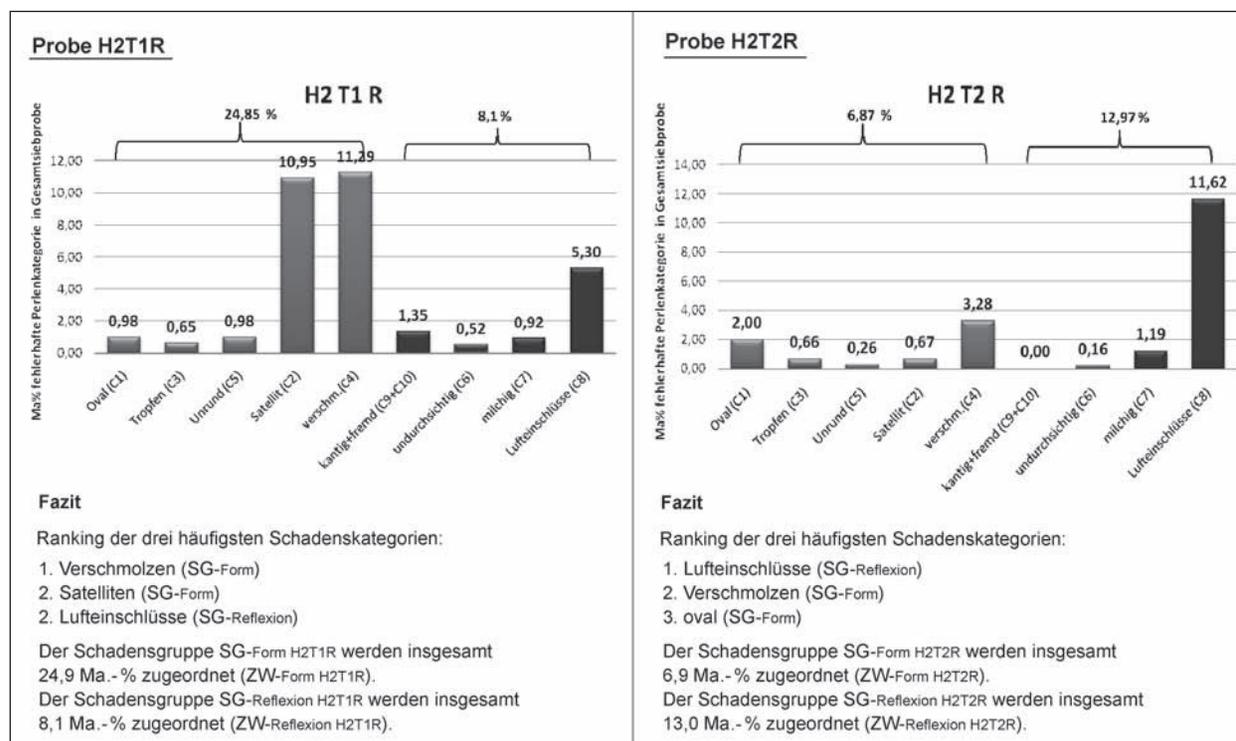


Bild 63: Ergebnis der konventionellen Charakterisierung der Reflexpartikelgemenge des Herstellers 2 gemäß EN 1423

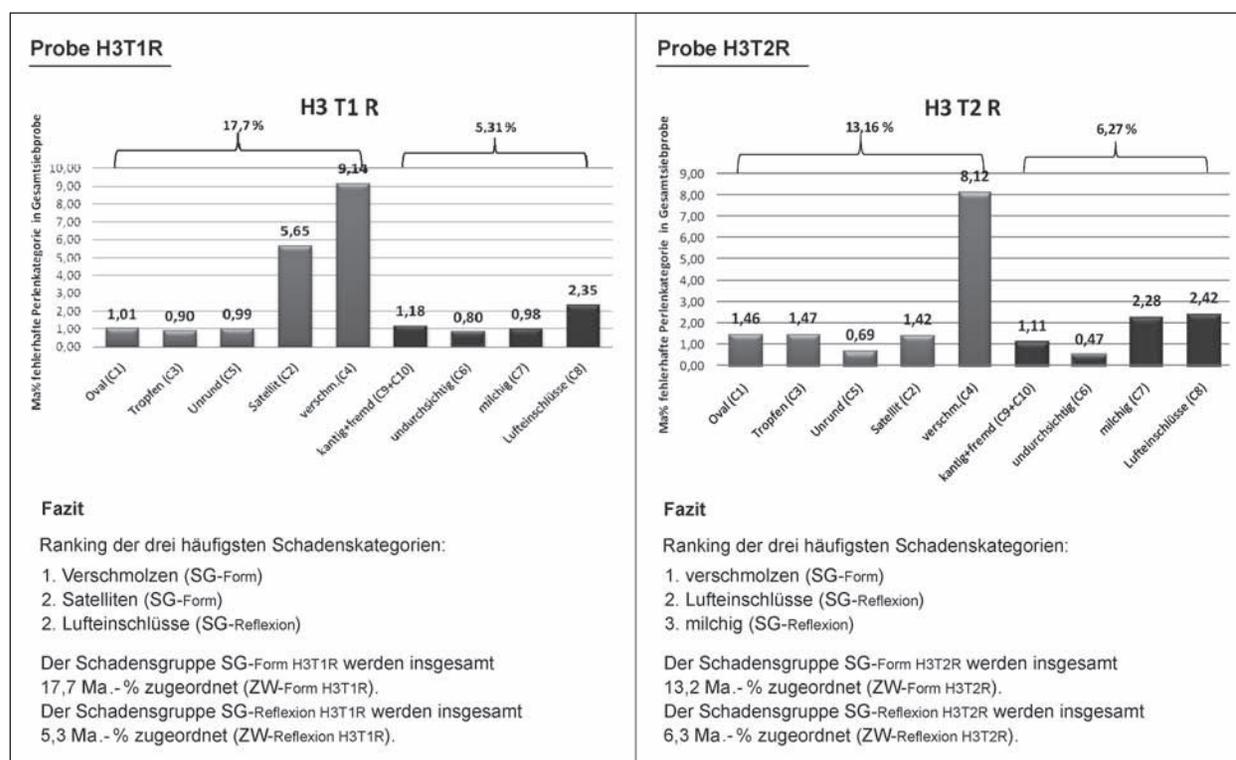


Bild 64: Ergebnis der konventionellen Charakterisierung der Reflexpartikelgemenge des Herstellers 3 gemäß EN 1423

denen Ergebnisse als Zielwert anzusetzen, um eine vergleichbare Bewertungsgrundlage zu den Möglichkeiten eines automatisierten Messverfahrens mit deutlich erhöhter statistischer Aussagefähigkeit, wie es die Camsizer®-Methodik darstellt, zu erhalten.

Reflexperlen des Typs 2 aller Hersteller erfüllen im Ergebnis der Untersuchungen der BAM die Qualitätskriterien nach DIN EN 1432, Abschnitt 4.4. Auch für diese Untersuchungen wurde eine weitaus höhere Anzahl an Perlen ausgewertet als normativ gefordert. Vergleichende Ergebnisse aus den Analysen der Hersteller liegen den Verfassern nicht vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass unter Laborbedingungen ein höherer Prozentsatz an fehlerhaften Perlen ermittelt wurde als im Rahmen der laufenden Qualitätskontrolle in den Herstellwerken.

Das Ranking der festgestellten Fehlerkategorien wird aus Tabelle 35 ersichtlich.

Als häufigste Fehlerkategorien für Perlen des Typs 1 lassen sich zusammenfassend Formfehler (Satel-

	Hersteller 1 (%)	Hersteller 2 (%)	Hersteller 3 (%)
Typ 2 (gesamt)	11,5 <input type="checkbox"/>	19,9 <input type="checkbox"/>	19,5 <input type="checkbox"/>
Typ 2 (kantig und fremd)	0,1 <input type="checkbox"/>	0 <input type="checkbox"/>	1,5 <input type="checkbox"/>

Tab. 34: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse für Reflexpartikelproben des Typs 2 nach DIN EN 1432, Abschnitt 4.4

iten, verschmolzene Perlen) feststellen, während bei Perlen des Typs 2 Reflexionsstörungen (Luft-einschlüsse, milchig) dominieren.

Damit liegen die Grundlagen für die Validierung des entsprechenden Leistungspotenzials der Camsizer®-Methodik vor.

4.3.2.2 Kennzeichnung Oberflächenqualität des Reflexgemenges

Für eine qualitative Beurteilung der Oberflächenqualität wurden Teilproben aus den repräsentativ aufbereiteten Messproben der Nachstrommittelmenge gemäß EN 1423, Anhang E, untersucht (Bild 65 bis 67).

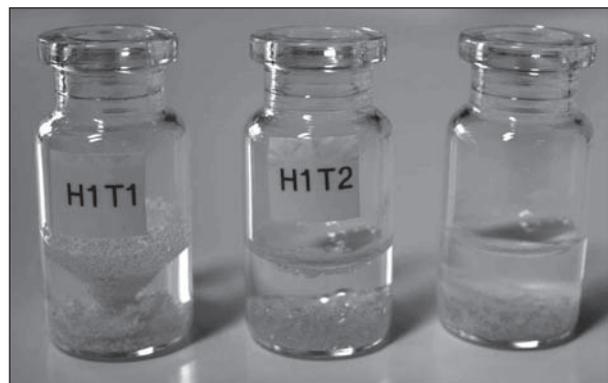


Bild 65: Ergebnis des visuellen Beschichtungsnachweises für Proben des Herstellers 1

	1. ranking	2. ranking	3. ranking	fehlerhafte Perlen (Gesamt) in %
H2 T1	BAM: verschmolzen (5,9 %)	BAM: Lufteinschlüsse (5,7 %)	BAM: Satellit (3,8 %)	24,8
	Hersteller: verschmolzen (8 %)	Hersteller: Lufteinschlüsse (4 %)	Hersteller: kantig + fremd (2 %) (BAM: 2,2 %)	14,00
H2 T1	Verschmolzen (12 %)	Satellit (11 %)	Luft-einschlüsse (4,8 %)	33,0
H3 T 1	Verschmolzen (8,9 %)	Satellit (5,4 %)	Luft-einschlüsse (2,6 %)	23,0
H1 T2	Luft-einschlüsse (7,8 %)	milchig (1,87 %)	oval (1,4 %)	11,5
H2 T2	Luft-einschlüsse (10 %)	verschmolzen (2,9 %)	oval (2,6 %)	19,9
H3 T2	verschmolzen (6,6 %)	Luft-einschlüsse (2,9 %)	milchig (2,4 %)	19,5

<input type="checkbox"/> Formfehler	<input type="checkbox"/> Reflexionsstörung
-------------------------------------	--

Tab. 35: Ranking der Schadenskategorien je Hersteller

Alle untersuchten Nachstreumittelgemenge-Proben zeigten – in unterschiedlich ausgeprägtem Maße – Aufschwimmverhalten, sodass auf eine Oberflächenbeschichtung der Reflexpartikel (wie angekündigt) geschlossen werden konnte.



Bild 66: Ergebnis des visuellen Beschichtungsnachweises für Proben des Herstellers 2



Bild 67: Ergebnis des visuellen Beschichtungsnachweises für Proben des Herstellers 3

4.3.2.3 Ermittlung der Dichte der Reflexkörper und Griffigkeitsmittel

An den bereitgestellten Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge wurden Untersuchungen zur Quantifizierung der Materialdichte durchgeführt. Folgende Untersuchungsverfahren wurden angewandt:

- Ermittlung der Rohdichte mit dem Pyknometerverfahren in Anlehnung an DIN 1097-6 (Verfahren A),
- Ermittlung der Rohdichte mittels Gaspyknometrie in Anlehnung an DIN 66137-2 (Verfahren B),
- Ermittlung der Reindichte mittels Gaspyknometrie in Anlehnung an DIN 66137-2 an aufgemahlene Proben (Verfahren C).

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Quantifizierung der Materialdichte der angelieferten Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Neben einer Qualitätskennzeichnung der verwendeten Ausgangsmaterialien dienen die o. a. Materialkennwerte auch bei der weiteren Validierung des Camsizer®-Verfahrens bezüglich des Leistungspotenzials zur Partikeldifferenzierung in fertigen Nachstreumittelgemischen.

Hersteller	Verfahren A			Verfahren B			Verfahren C		MW
H1T1R	2,4960	2,4950	2,922	2,49	2,49	2,49	2,50	2,50	2,495
H1T1G	2,277	2,2788	2,2886	2,31	2,31	2,31	2,32	2,32	2,302
H1T2R	2,4853	2,4858	2,4887	2,50	2,50	2,50	2,51	2,51	2,497
H1T2G	3,9482	3,9476	3,9547	3,95	3,95	3,95	3,97	3,97	3,955
H2T1R	–	–	–	2,49	2,49	2,49	2,50	2,50	2,494
H2T1G	2,3727	2,3777	2,3793	2,38	2,38	2,38	2,41	2,41	2,386
H2T2R	2,5955	2,6013	2,6043	2,60	2,60	2,60	2,62	2,61	2,604
H2T2G	2,3544	2,3535	2,3508	2,35	2,35	2,35	2,38	2,37	2,357
H3T1R	–	–	–	2,488	2,486	2,486	2,497	2,497	2,491
H3T1G	–	–	–	2,408	2,403	2,410	2,423	2,421	2,413
H3T2R	2,5037	2,5044	2,5030	2,503	2,505	2,509	2,516	2,515	2,510
H3T2G	–	–	–	3,937	3,936	3,932	3,970	3,973	3,950

Tab. 36: Mittlere Dichte der Ausgangsmaterialien für die Nachstreumittelgemische

4.3.3 Untersuchungen mit der Camsizer®-Methodik und Anwendung neuartiger Auswertelgorithmen mit dem Ziel einer Qualitätskennzeichnung von Reflexpartikelgemengen, Griffigkeitgemengen und Nachstrommittelgemischen

Neben dem Potenzial der Camsizer®-Methodik für eine genauere, schnellere und umfassendere Kennzeichnung der granulometrischen Verteilungen (siehe hierzu Kapitel 4.2.1.4) soll in diesem Kapitel die Frage im Mittelpunkt stehen, in welcher Weise die Camsizer®-Methodik geeignet ist, qualitätskennzeichnende Ergebnisse in Anlehnung an die Bewertungs- und Güteanforderungskriterien der EN 1423 in Abschnitt 4.4 bereitzustellen.

Dazu wurden in der bereits beschriebenen Weise mit dem erarbeiteten Messalgorithmus Untersuchungen mit aktivierter Bilderfassungs- und Bildauswertungseinstellung der Auswertesoftware durchgeführt. Untersucht wurden Proben, die jeweils nach dem Zufallsprinzip aus der Gesamtheit gleichartig aufbereiteter Messproben entnommen wurden. Ziel der Untersuchungen war ein Methodenvergleich zu den konventionellen Untersuchungsverfahren. Bewertungskriterium ist die Nachvollziehbarkeit der qualitätskennzeichnenden Ergebnisse als Resultat aus den konventionellen Untersuchungsverfahren (Zielwerte aus der mikroskopischen Untersuchung) unter Ausnutzung der zusätzlichen form- und transparenzkennzeichnenden Kennwerte (b/l; SPHT; CONV; SYMM; Trans, Trans a und Trans b) im Ergebnis einer Camsizer®-Untersuchung. Entsprechend der Auswertemethodik der EN 1423, die zwar insgesamt 10 Fehlerkategorien (C.1 bis C.10) definiert, welche aber zur Ergebnisbildung schlussendlich zu einem maximalen Prozentsatz fehlerhafter Glasperlen aufsummiert werden, ist zur Durchführung eines Methodenvergleichs das Minimalergebnis der Camsizer®-Methodik ebenfalls ein aufsummierter Gesamtfehleranteil. Darüber hinaus haben wir es uns jedoch

zur Aufgabe gemacht, unter Ausnutzung der möglichen Partikelkennzeichnung durch den Camsizer® mittels form- und transparenzbeschreibender Kennwerte die Fehlerdetektion in die Gruppenkategorie Formfehler (SG Form) und Gruppenkategorie Transparenzfehler (SG Reflexion) mit dem Ziel einer zusätzlichen differenzierenden und damit höher auflösenden Qualitätskennzeichnung zu unterteilen. Die Zuordnung erfolgte gemäß Tabelle 37.

Aus den Ergebnissen der dementsprechend aufbereiteten konventionellen Untersuchungen werden die Zielwerte für die Bewertung des Leistungspotenzials der Camsizer®-Methodik in Tabelle 38 und 39 dargestellt.

	SG Form	SG Reflexion	Gesamtfehler SG _{Form} + SG _{Reflexion}
	ZW Form (%)	ZW Reflexion (%)	ZW Gesamtfehler (%)
H1T1	14,6	10,2	24,8
H2T1	24,9	8,1	33,0
H3T1	17,7	5,3	23,0

Tab. 38: Zielwerte der Camsizer®-Ergebnisse zur Ansprache der Partikelqualität gemäß EN 1423 für die repräsentative Reflexpartikelgemenge des Typs 1 (Grundgesamtheit der Vorhabensbearbeitung)

	SG Form	SG Reflexion	Gesamtfehler SG _{Form} + SG _{Reflexion}
	ZW Form (%)	ZW Reflexion (%)	ZW Gesamtfehler (%)
H1T2	2,9	8,6	11,5
H2T2	6,9	13,0	19,9
H3 T2	13,2	6,3	19,5

Tab. 39: Zielwerte der Camsizer®-Ergebnisse zur Ansprache der Partikelqualität gemäß EN 1423 für die repräsentative Reflexpartikelgemenge des Typs 2 (Grundgesamtheit der Vorhabensbearbeitung)

	Formfehler	Reflexionsstörungen
	Schadensgruppe: SG Form	Schadensgruppe: SG Reflexion
Kategorie nach DIN EN 1431, Anhang C	C.1: oval C.2: Satellit C.3: tropfenförmig C.4: zusammengesmolzen C.5: unrund	C.6: undurchsichtig C.7: milchig C.8: Lufteinschlüsse C.9 + C.10: kantig und fremd

Tab. 37: Zuordnung der Schadenskategorien

4.3.3.1 Auswertemethodik der Camsizer®-Untersuchungen

Wie bereits in Kapitel 4.3 dargestellt, kann mit dem Camsizer® nicht nur die differenzielle und integrale Partikelgrößenverteilung ermittelt werden, sondern es können infolge des optischen Messprinzips darüber hinaus auch partikelformbeschreibende und transparenzbeschreibende Kennwerte ermittelt werden. Im Nachgang zu einer Messung, bei der mit dem in der BAM erarbeiteten Messablauf nahezu alle Partikel der Probe durch die CCD-Kameras (Zoom-Kamera und Basic-Kamera) vermessen werden, stehen diese Kennwerte eines jeden Partikels (sofern in der Messaufgabe als Auswerteziel vorgegeben) zur Verfügung. Im Nachgang zur physikalischen Vermessung der Probe können dann eine weitere softwaregestützte Untersuchung und Auswertung der Messprobe erfolgen. Damit ist eine anzahlbezogene oder volumenbezogene anteilige Zuordnung der Partikel einer Messprobe zu einem Kennwert oder einer Kennwertkombination möglich. Mit dem Camsizer® ist es möglich, durch eine Kennwertkombination charakteristischer Formkennwerte und/oder Kennwerte für die Charakterisierung von Reflexionsstörungen sich den Anteil (im Vorhaben wurde die Volumenverteilung gewählt) der entsprechenden Partikel einer Grundgesamtheit aus der untersuchten Messprobe berechnen zu lassen, der den jeweiligen Kriterien (Schwellenwerte) entspricht.

Es ist möglich, sich den Anteil aller Partikel einer Messprobe oberhalb oder unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes ausrechnen zu lassen. Beispielsweise kann man damit den Anteil aller Partikel der Messprobe mit einem b/l-Wert von $> 0,77$ – wie dies z. B. als Formkriterium in der EN 1423 aufgeführt ist – ausrechnen lassen. Somit kann direkt im Ergebnis einer Camsizer®-Messung eine entsprechende Differenzierung der Probe erfolgen. Aufgrund der Komplexität der gemäß EN 1423 zu erfassenden Fehlerkategorien C.1 bis C.10 war es jedoch von vornherein zu erwarten, dass ein Schwellenwert eines Form- oder Transparenzkennwertes diesen Anforderungen nicht wird genügen können. Zur Ermittlung der Anteile der Partikel einer Haufwerksprobe, die in die Schadensgruppenkategorien Formfehler (SG Form) und Transparenzfehler (SG Reflexion) im Ergebnis der Camsizer®-Untersuchungen einzuordnen sind, wurden deshalb in jeder Messung die Form- und Transparenzkennwerte des Camsizers®

- b/l (Breite-zu-Länge),
- SPHT (Sphärizität),
- SYMM (Symmetrie),
- CONV (Konvexität),
- Trans (Transparenz),
- Trans a (Transparenz a),
- Trans b (Transparenz b)

bestimmt und zur weiteren Auswertung herangezogen. Die Auswertesoftware stellt die statistischen Möglichkeiten zur Verfügung, Kennwerte zu verknüpfen und die Zusammensetzung der untersuchten Haufwerksprobe dann mit diesen Kennwertkombinationen zu beschreiben. Dazu sind logische UND-Verknüpfung bzw. ODER-Verknüpfungen der o. a. Kennwerte möglich. Es war zu untersuchen, ob die Camsizer®-Methodik vergleichbare Ergebnisse (Haufwerksanteile der Messprobe) wie das konventionelle mikroskopische Untersuchungsverfahren gemäß EN 1423 ermitteln kann. Der diesbezügliche Lösungsansatz der Forschungsnehmer bestand darin, nach sinnvollen Kennwertparameterkombinationen mit geeigneten Schwellenwerten zu suchen, um die konventionell gefundenen Ergebnisse der repräsentativen Proben bestätigen zu können. Es wurde vorrangig nach einer Lösung gesucht, in der sich die Form- und Transparenzkennwerte durch eine UND-Verknüpfung sinnvoll ergänzen sollten, z. B. mit dem Ziel der quantitativen Bestimmung aller Partikel einer Messprobe mit $b/l > 0,77$ und $SPHT > 0,85$ oder ähnlich. Diese Vorgehensweise geht von dem Ziel aus, durch die Parameter- und Schwellenwertkombination den Anteil anforderungsgerechter Partikel zu bestimmen und von den fehlerhaften Partikeln zu separieren.

Der gemäß EN 1423 zu ermittelnde Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel wäre dann durch

100 % minus Anteil anforderungsgerechter Partikel zu bestimmen.

Ob ein Form- oder Transparenzparameter geeignet wäre und wie groß ein sinnvoller Schwellenwert zu wählen wäre, damit das konventionelle Ergebnis wieder gegeben werden kann, war im Zuge der Bearbeitung zu klären.

Grundsätzlich wäre es wünschenswert, alle charakteristischen Form- und Reflexionskenngrößen, die

das Camsizer®-Verfahren liefert, in diese UND-Betrachtung einfließen zu lassen, um so die Wahrscheinlichkeit des Zutreffens aller gegebenen Größen – und damit letztendlich die Sicherheit der Aussage – deutlich zu erhöhen (beispielhaft siehe Tabelle 40). Dies ist der Fall, wenn alle Kennwerte mit ihren jeweiligen Schwellenwerten über eine mathematische UND-Kombination miteinander verknüpft werden.

Softwarebedingt steht derzeit in der Camsizer®-Software jedoch nur die Möglichkeit der Verknüpfung von insgesamt drei Kriterien zur Verfügung, die über eine UND-Verknüpfung berechnet werden können (beispielhaft siehe Bild 68).

Wesentlich für die Auswertemethodik der Camsizer®-Ergebnisse ist die Wahl der Bezugsgröße für die granulometrische Auswertung der untersuchten Proben. Mittels Camsizers® können sowohl anzahl-, oberflächenbezogene als auch volumenbezogene granulometrische Verteilungen er-

	Schwellenwert Kombination	
b/l	0,89	} UND- Verknüpfung
SPHT	0,85	
CONV	0,98	
SYMM	0,86	
TRANS	0,21	
TRANS A	0,05	
TRANS B	0,18	

Tab. 40: Beispiel für Camsizer®-Auswerteooption durch logische UND-Verknüpfung

Bild 68: Möglichkeit einer UND-verknüpften Auswertung einer Camsizer®-Messung

mittelt werden. Um eine zu den konventionell ermittelten Ergebnissen vergleichbare Basis für die Datenauswertung zu schaffen, wurden im Rahmen des Projektes Plausibilitätsprüfungen durchgeführt, welche Mengenarten (Index (0) = anzahlbezogen; Index (3) = volumenbezogen) der Verteilung gewählt werden sollen. Da die Prüfungen einer hohen statistischen Grundgesamtheit an untersuchten Perlen unterlagen, wäre eine Betrachtung der Anzahlverteilungen denkbar gewesen. Aus praktikablen Gründen wurde – insbesondere auch um Vergleichbarkeit zu den entsprechenden Ergebnissen der DIN EN 1432 (massebezogen) herzustellen – der Volumenanteil als kennzeichnende granulometrische Verteilung verwendet. Unter der Annahme konstanter Stoffdichte der Reflexperlen – unabhängig von der Partikelgröße – entsprechen Massen- zugleich auch Volumenanteilen, sodass Massen- und Volumenverteilung ineinander überführbar und damit auch als vergleichbar anzusehen waren. Daher werden in den folgenden Ausführungen Ergebnisse zur Verteilung bzw. zum Gemengeanteil volumenbezogen (Anteil einer Fraktion mit Mengenart $\mu_{„3”}$ -Volumenanteil = Masseanteil) angegeben.

Das Ziel eines Methodenvergleiches von konventioneller Qualitätsbestimmung im Vergleich zur Camsizer®-Qualitätsbestimmung führte zur Erarbeitung eines Algorithmus (Bild 69). Wie im Auswertalgorithmus beschrieben, ist für die Aussage, ob der Camsizer® ein analoges und belastbares Verfahren für die Qualitätskontrolle von Reflexperlen gemäß DIN EN 1432 liefern kann, ein laufender Plausibilitätsabgleich zwischen den Ergebnissen beider Verfahren, mit dem Ziel eines höchstmöglichen Maßes der Übereinstimmung mit den Zielwerten, notwendig. Abweichend von der integralen Beurteilung fehlerhafter Partikel gemäß DIN EN 1423 erfolgten im Weiteren zusätzliche Betrachtungen unter Zuordnung der Anteile zu den Schadenskategorien: Formfehler und Reflexionsstörungen.

Unter Berücksichtigung der zum Qualitätsnachweis gemäß EN 1423 erforderlichen Messaussagen sowie weitergehender Messaussagen zur Differenzierung bzw. qualitativen Kennzeichnung fertiger Nachstreumittelgemische erfolgte eine Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse.

Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse für Typ-1-Materialien unter den Zielstellungen:

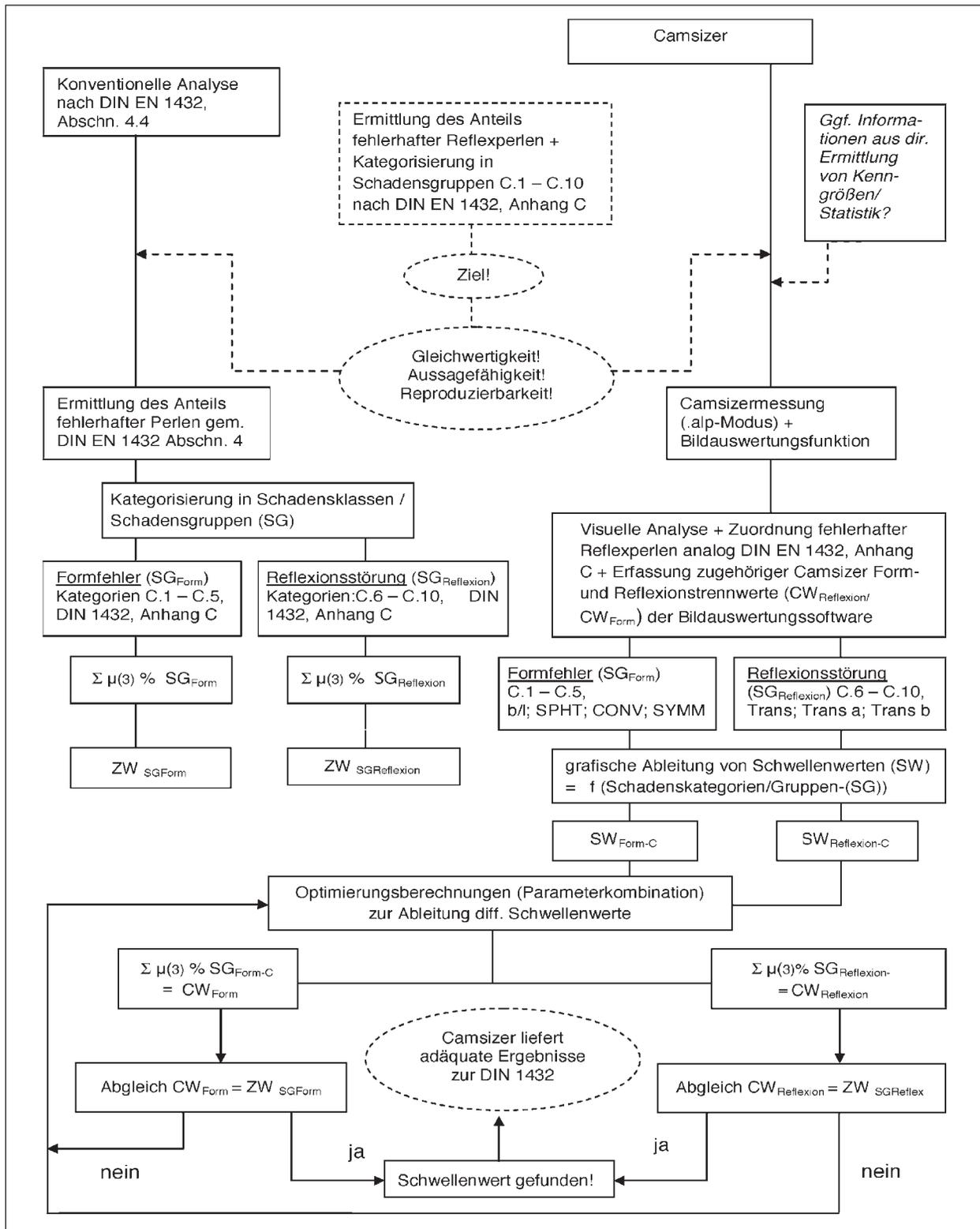


Bild 69: Algorithmus zur Validierung der Camsizer®-Methodik bezüglich der Detektion von Partikeln mit eingeschränkter Qualität

- I: Detektion von Formfehlern oder Reflexionsfehlern im Reflexkörpergemenge,
- II: Detektion von Formfehlern und Reflexionsfehlern im Reflexkörpergemenge,
- III: Detektion nicht anforderungsgerechter Reflexionspartikel im Nachstrommittelgemisch,
- IV: Differenzierung von Reflexkörpern und Griffigkeitspartikeln im Nachstrommittelgemisch.

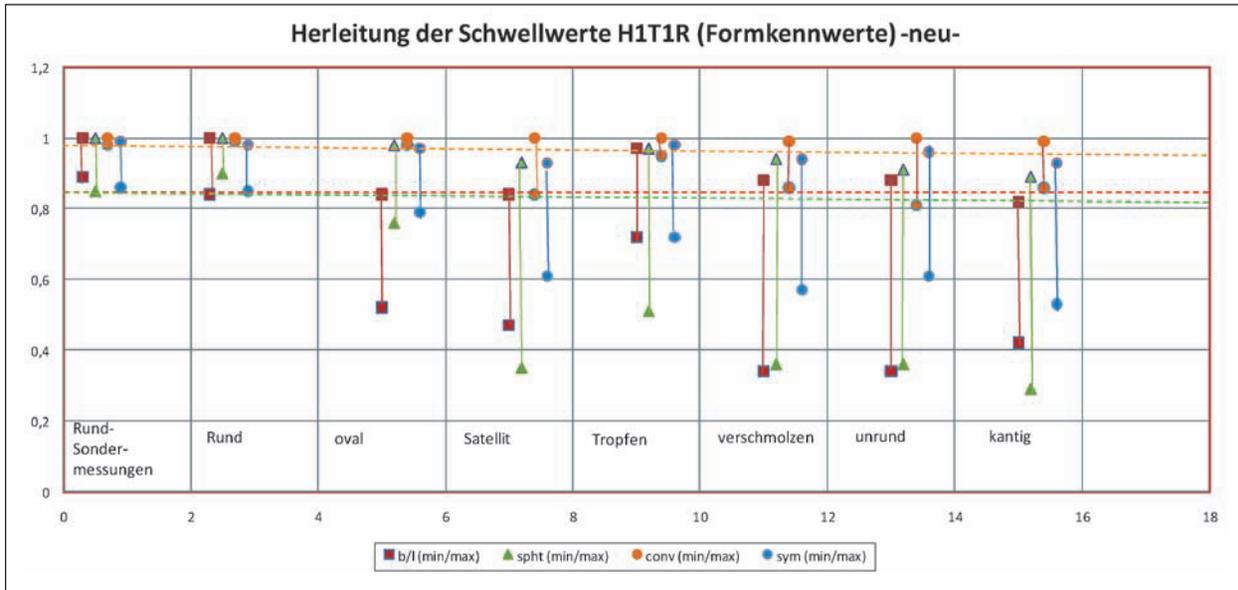


Bild 74: Beispielhafte Darstellung des Verlaufs der Formkennwerte in den entsprechenden Fehlerkategorien gemäß EN 1423 (hier: H1T1R)

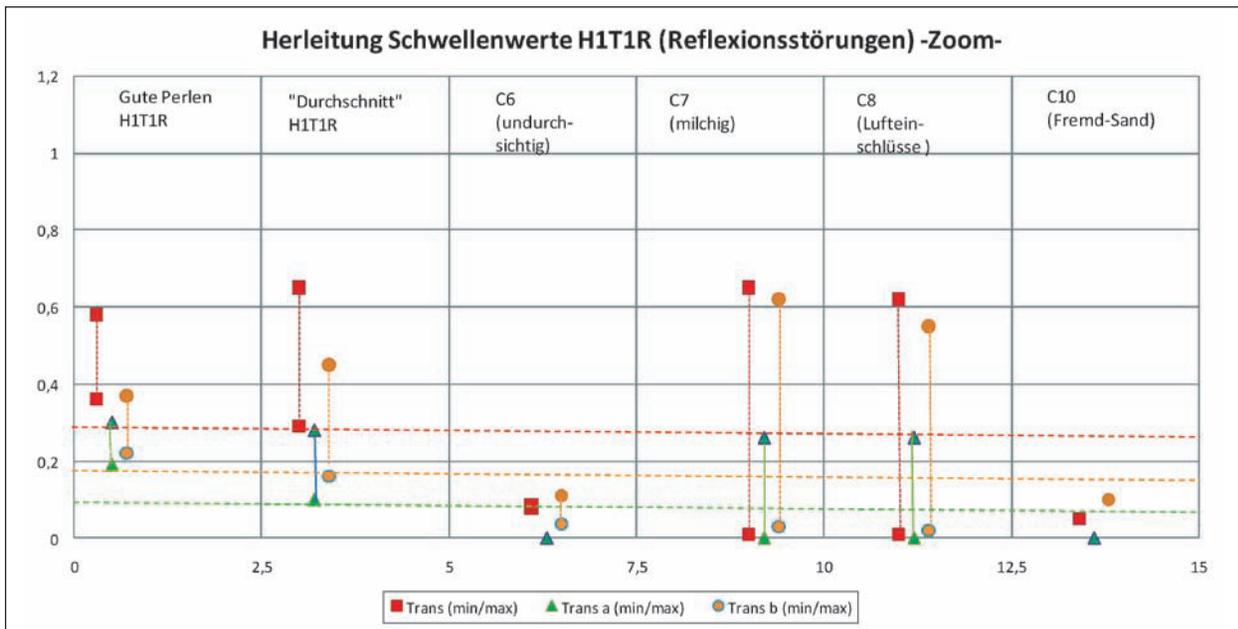


Bild 75: Beispielhafte Darstellung des Verlaufs der Transparenzkennwerte in den entsprechenden Fehlerkategorien gemäß EN 1423 (hier: H1T1R)

Eine ausführliche Herleitung und detaillierte Erläuterung sind in [23] aufgeführt.

4.3.4 Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse für Typ-1-Materialien

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Kombinationsauswertung mittels Camsizer®-Software für jedes Typ-1-Material der repräsentativen Proben-gesamtheit im Rahmen dieses Vorhabens aufgeführt. Die gewählten grafischen Parameterkombinationen ergeben sich aus der Auswertung der je-

weils grafisch aufgestellten Parameterverläufe ähnlich Bild 74 und 75. Maßgebende Kriterien sind mögliche, sich zwischen den Qualitätskategorien ergebende, Abgrenzungen von Form- oder Transparenzparametern (siehe Grenz-Strichlinien in Bild 74 und 75) sowie eine möglichst große Spreizung des Wertebereiches der Parameter.

Alle weiteren Auswertekombinationen sind das Ergebnis iterativer rechnerischer Optimierungen, deren Plausibilität sich aus der Differenz zum jeweiligen konventionell ermittelten Zielwert für jede

Probe (siehe Tabelle 38) ergibt. Das Minimum der Differenz ist das Kriterium jeder Parameterkombination und zugehöriger Schwellenwertdefinition und letztendlich auch das Validierungskriterium der Camsizer®-Methodik und des Camsizer®-Potenzials zur Erfüllung der Zielstellungen I bis IV.

4.3.4.1 Zielstellung Ia: Detektion von formfehlerbehafteten Reflexpartikeln im Reflexkörpergemenge

Beispielhaft wird nachfolgend die praktizierte Verfahrensweise zur Ableitung geeigneter Parameterkombinationen und zugehöriger Schwellenwerte aus der grafischen Darstellung der Parameter-spannweite je Formfehlerkategorie für die Probe H1T1R erläutert:

Zuerst wurde für jede Formfehlerkategorie der EN 1423 bei der qualitativen Partikelbewertung

- oval,
- Satellit,
- Tropfen,
- verschmolzen und
- unrund,

eine Vielzahl von Partikel je Kategorie (ca. ~ 30 bis 50 Stck.) optisch vermessen und somit die Spannweite der Parameter je Kategorie ermittelt. Zusätzlich wurden weitere Proben mit besonderen Qualitäten (z. B. besonders runde Partikel; undurchsichtig; Fremdkörper) extra vermessen, um weitere Be-

trachtungen z. B. zu Grenzwerten/Abgrenzungen durchführen zu können. Mit diesen Ergebnissen (beispielhaft Bild 76) wurde eine grafische Verteilung erstellt.

So ist z. B. aus Bild 76 für die Probe H1T1R zu erkennen, dass der Parameter b/l in den ungünstig geformten Formkategorien oval, Satellit, Tropfen etc. i. d. R. Werte von unterhalb 0,83 einnimmt. Ähnliche subjektive Abgrenzungen lassen sich etwa beim Wert 0,85 zwischen den verschiedenen qualitativ anforderungsgerechten bzw. formfehlerhaften Kategorien auch für die Parameter SPHT bzw. mit 0,84 für den Parameter SYMM qualitativ finden. Betrachtet man den Werteverlauf der Parameter, ist eine große Spreizung zwischen den Kategorien und in den Kategorien selber festzustellen, was durch die Bearbeiter als mögliches Potenzial zur Differenzierung bewertet wird. Der Parameter CONV zeigt hingegen vergleichsweise relativ geringe Schwankungsbreite, stellt sich demnach als relativ konstant und „unsensibel“ dar und wurde deshalb aufgrund der in der Camsizer®-Software auf 3 Parameter zu beschränkenden logischen UND-Verknüpfungen bei der Aufstellung einer Parameterkombination zur Detektion formfehlerhafter Partikel in einem Reflexpartikelgemenge nicht berücksichtigt. Damit war die Parameterkombination b/l, SPHT und SYMM mit ihren Schwellenwerten $b/l > 0,83$, $SPHT > 0,85$ und $SYMM > 0,84$ das Kombinationskriterium in der UND-Verknüpfung zur Detektion des Anteils qualitätsgerechter Partikel im Reflexpartikelgemenge H1T1R. Der Anteil fehlerhafter Partikel im Gemenge gemäß Camsizer®-Auswertemethodik (CW), also der Vergleichswert für den mi-

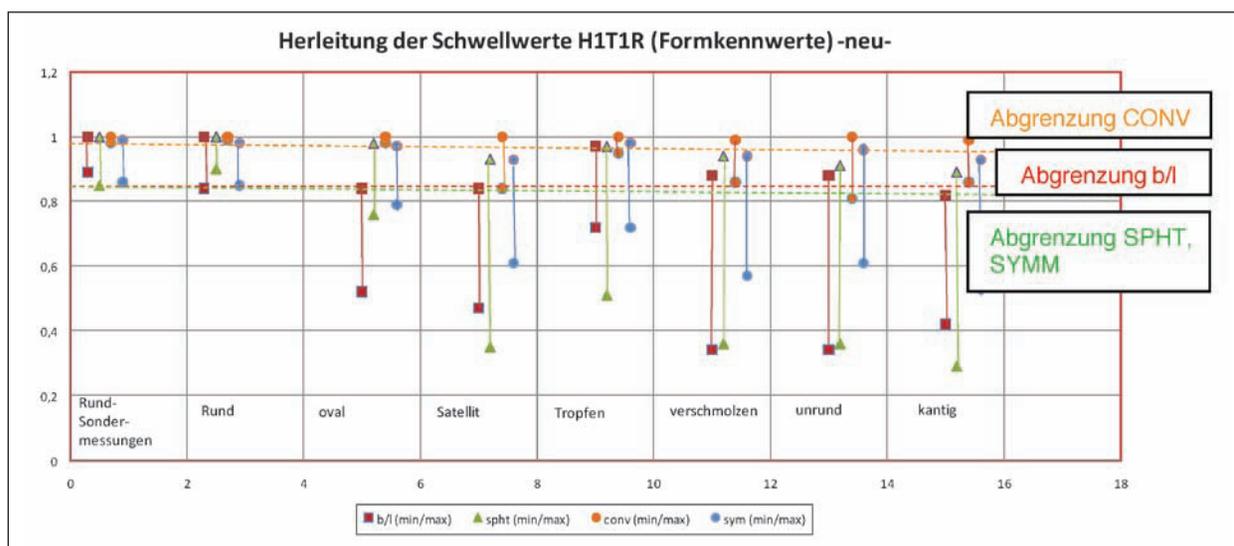


Bild 75: Beispielhafte Darstellung des Verlaufs der Transparenzkennwerte in den entsprechenden Fehlerkategorien gemäß EN 1423 (hier: H1T1R)

roskopisch ermittelten Zielwert jeden Produkts, ergab sich zu:

$CW = 100 \%$ (Anteil anforderungsgerechter Partikel (Ergebnis Camsizer®-Auswertung)).

Anschließend wird mit dem ermittelten CW-Wert für den Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel die Differenz zum ZW-Wert (Zielwert) aus der konventionellen mikroskopischen Untersuchung gebildet:

Δ (Abweichung vom Zielwert) = $ZW - CW$.

Nimmt Δ einen negativen Wert an, bedeutet dies, dass der mittels Camsizer®-Methodik (Parameterkombination mit den jeweiligen Schwellenwerten) gefundene Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel zu hoch ist. Ergibt die Differenz ein positives Vorzeichen, ist der Anteil der durch die Camsizer®-Methodik ausgewerteten Anteile anforderungsgerechter Partikel vergleichsweise zu hoch.

Aus der Betrachtung der Parameterspreizungen in der Grafik ist jedoch auch klar ersichtlich, dass sich keine scharfen und damit eindeutigen Abgrenzungen der Wertebereiche in den jeweiligen Fehlerkategorien von den Wertebereichen der Parameter für anforderungsgerechte Partikel ergeben (beschränkte Sensitivität zur Separierung). Somit kann die grafische Ableitung von Schwellenwerten der Parameter nicht das Optimum, sondern bestenfalls ein Ansatz für eine weiterführende mathematische Optimierung der Schwellenwertgrenzen sein. Vom grafisch gefundenen Parameter- und Schwellenwertansatz ausgehend erfolgten deshalb dann in weiteren Schritten iterative Optimierungen mit dem Ziel der größtmöglichen Angleichung an den konventionell gefundenen Anteil fehlerhafter Partikel.

Aus der Analyse der sich grafisch ergebenden Schwellenwertkombination sowie zweier daran anknüpfender rechnerisch optimierter Schwellenwertkombinationen (Ansatzkriterium: minimale Abweichung vom Zielwert = individuelles Produktkriterium) ergeben für die untersuchten Reflexpartikelgemenge des Typs 1 der Hersteller H1, H2 und H3 in Differenz zu den Zielwerten

- H1T1R – Zielwert SG Form: 14,6 %,
- H2T1R – Zielwert SG Form: 24,9 %,
- H3T1R – Zielwert SG Form: 17,7 %.

die in Tabelle 41 bis 43 dargestellten Ergebnisse.

Fazit

Daraus lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Für jedes Produkt kann eine individuelle Formkennwertkombination (rechnerisches Optimum 1) mit b/l ; SPHT und SYMM gefunden werden. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender Fingerabdruck möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt zwischen +0,5 % und -0,8 % absolut.
- Analyseansätze aus der Betrachtung der Modalverteilung liefern keinen Lösungsansatz.
- Mit der Formparameter- und Schwellenwertkombination $b/l > 0,8$; SPHT $> 0,85$ und SYMM $> 0,85$ kann eine herstellerunabhängige Analysekombination gefunden werden, die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse zwischen +0,7 % und -3,1 % absolut aufweist.

Das heißt, dass eine Parameterauswertung eines im Camsizer® unter softwareseitiger Aktivierung der Ermittlung aller Form- und Transparenzkennwerte eines Messwertdatensatzes mit der Vorgabe: Rechnerische Ermittlung aller Partikel im untersuchten Reflexpartikelgemenge mit einem $b/l > 0,8$ und einer SPHT $> 0,85$ und einer SYMM $> 0,85$ (d. h. „Zeige alle Partikel, die günstiger geformt sind als $b/l > 0,8$ und mit einer SPHT $> 0,85$ und einer SYMM $> 0,85$ “ für die hier untersuchten repräsentativen Proben von Reflexpartikelgemengen des Typs 1 einen Anteil an formfehlerbehafteten Partikeln (CW = 100 % minus Camsizer®-Auswertungsergebnis für die ermittelten günstiger geformten Partikel) ergibt, der je nach Produkt maximal +0,7 % bis -3,1 % vom Zielwert im Ergebnis der mikroskopischen Analyse entfernt ist. Bezogen auf den kleinsten ermittelten Formfehler bei H1T1R mit 14,6 % SG-Form-Fehler (siehe ZW), ist der relative Fehler im Bereich von etwa 20 %. Bezogen auf Schwankungen von etwa 80 % relativ, wie sie sich aus dem Vergleich der mikroskopischen Analyse des Herstellers und der BAM darstellen, ist ein deutlich höheres Präzisionspotenzial angedeutet. Statistisch belastbarere Abschätzungen zum Präzisionsvergleich beider Verfahren müssen jedoch weiterführenden statistisch optimierten Untersuchungen vorbehalten sein.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und

H1T1R	b/l	SPHT	SYMM	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,83	0,85	0,84	-0,8
Camsizer® – $d_{m1} = 170 \mu\text{m}$	0,8	0,8	0,87	+1,0
Camsizer® – $d_{m2} = 330 \mu\text{m}$	0,95	0,95	0,95	-27,9
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,94	0,94	0,95	-21,4
Rechnerisches Optimum 1	0,81	0,85	0,85	0,2
Rechnerisches Optimum 2	0,77	0,86	0,9	0,5

Tab. 41: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H1T1R

H2T1R	b/l	SPHT	SYMM	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,83	0,86	0,85	-2,4
Camsizer® – $d_{m1} = 200 \mu\text{m}$	0,93	0,92	0,94	-21,3
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,93	0,93	0,95	-26,4
Rechnerisches Optimum 1	0,80	0,85	0,85	0
Rechnerisches Optimum 2	0,77	0,86	0,86	0,3

Tab. 42: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H2T1R

H3T1R	b/l	SPHT	SYMM	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,89	0,86	0,85	-9,4
Camsizer® – $d_{m1} = 140 \mu\text{m}$	0,81	0,79	0,85	-2,9
Camsizer® – $d_{m2} = 440 \mu\text{m}$	0,90	0,91	0,94	-22,0
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,93	0,93	0,95	-23,7
Rechnerisches Optimum 1	0,76	0,80	0,83	-0,2
Rechnerisches Optimum 2	0,77	0,81	0,83	-0,8

Tab. 43: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H3T1R

Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

4.3.4.2 Zielstellung Ib: Detektion von reflexionsfehlerbehafteten Reflexpartikeln im Reflexkörpergemenge

Nachfolgend wird die praktizierte Verfahrensweise zur Ableitung geeigneter Parameterkombinationen und zugehöriger Schwellenwerte aus der grafischen Darstellung der Parameterspannweite je Reflexionskategorie beispielhaft für die Probe H1T1R erläutert.

Zuerst wurde für jede Reflexions-Fehlerkategorie der EN 1423 bei der qualitativen Partikelbewertung

- undurchsichtig,
- milchig,
- Lufteinschlüsse,
- kantig und
- Fremdkörper

eine Vielzahl von Partikel je Kategorie (ca. ~ 30 bis 50 Stck.) optisch vermessen und somit die Spannweite der Parameter je Kategorie ermittelt. Zusätzlich wurden weitere Proben mit besonderen Qualitäten (z. B. besonders runde Partikel; undurchsichtig; Fremdkörper) extra vermessen, um weitere Betrachtungen z. B. zu Grenzwerten/Abgrenzungen durchführen zu können. Mit diesen Ergebnissen (beispielhaft Bild 77) wurde eine grafische Verteilung erstellt.

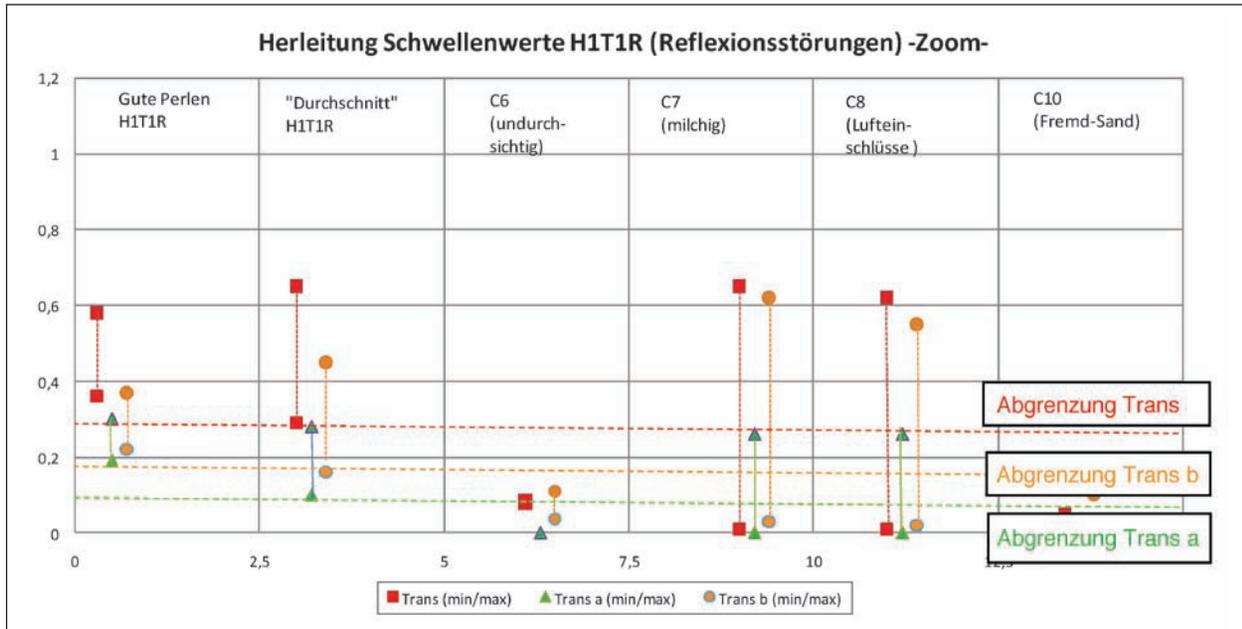


Bild 77: Verlauf der Transparenzkennwerte in den entsprechenden Fehlerkategorien (H1T1R)

So ist z. B. aus Bild 77 für die Probe H1T1R zu erkennen, dass der Parameter Trans in den nicht anforderungsgerechten ungünstigen Transparenzkategorien i. d. R. Werte von unterhalb 0,30 einnimmt. Ähnliche – subjektive – Abgrenzungen lassen sich etwa beim Wert 0,16 zwischen den verschiedenen qualitativ anforderungsgerechten bzw. transparenzfehlerhaften Kategorien auch für die Parameter Trans a bzw. mit 0,12 für den Parameter Trans b qualitativ abschätzen. Betrachtet man den Werteverlauf der Parameter, sind relativ große Spreizungen zwischen den Kategorien und in den Kategorien selber festzustellen, was durch die Bearbeiter als mögliches Potenzial zur Differenzierung bewertet wird. Damit wurde die Parameter- und Schwellenwertkombination $\text{Trans} > 0,30$, $\text{Trans a} > 0,16$ und $\text{Trans b} > 0,12$ als Kombinationskriterium ausgewählt und in einer UND-Verknüpfung zur Detektion des Anteils qualitätsgerechter Partikel mit guten Transparenzeigenschaften im Reflexpartikelgemenge H1T1R verwendet.

Der Anteil fehlerhafter Partikel im Gemenge gemäß Camsizer®-Auswertemethodik (CW), also der Vergleichswert für den mikroskopisch ermittelten Zielwert jeden Produkts, ergab sich zu:

$\text{CW} = 100 \% - (\text{Anteil anforderungsgerechter Partikel (Ergebnis Camsizer®-Auswertung)})$.

Anschließend wird mit dem ermittelten CW-Wert für den Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel die Differenz zum ZW-Wert (Zielwert) aus der konventionellen mikroskopischen Untersuchung gebildet:

$$\Delta (\text{Abweichung vom Zielwert}) = \text{ZW} - \text{CW}.$$

Nimmt Δ einen negativen Wert an, bedeutet dies, dass der mittels Camsizer®-Methodik (Parameterkombination mit den jeweiligen Schwellenwerten) gefundene Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel zu hoch ist. Ergibt die Differenz ein positives Vorzeichen, ist der Anteil der durch die Camsizer®-Methodik ausgewerteten Anteile anforderungsgerechter Partikel vergleichsweise zu hoch.

Aus der Betrachtung der Parameterspreizungen in der Grafik ist jedoch auch klar ersichtlich, dass sich keine scharfen und damit eindeutigen Abgrenzungen der Wertebereiche in den jeweiligen Fehlerkategorien von den Wertebereichen der Parameter für anforderungsgerechte Partikel ergeben (beschränkte Sensitivität zur Separierung). Somit kann die grafische Ableitung von Schwellenwerten der Parameter nicht das Optimum, sondern bestenfalls ein Ansatz für eine weiterführende mathematische Optimierung der Schwellenwertgrenzen sein. Vom grafisch gefundenen Parameter- und Schwellenwertansatz ausgehend erfolgten deshalb dann in weiteren Schritten iterative Optimierungen mit dem Ziel der größtmöglichen Angleichung an den konventionell gefundenen Anteil fehlerhafter Partikel.

Aus der Analyse der sich grafisch ergebenden Schwellenwertkombination sowie zweier daran anknüpfender rechnerisch optimierter Schwellenwertkombinationen (Ansatzkriterium: minimale Abweichung vom Zielwert = individuelles Produktkrite-

H1T1R	Trans	Trans a	Trans b	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,30	0,16	0,12	-5,2
Camsizer® – $d_{m1} = 170 \mu\text{m}$	0,45	0,2	0,3	-78,9
Camsizer® – $d_{m2} = 330 \mu\text{m}$	0,39	0,2	0,23	-51,7
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,4	0,2	0,23	-53
Rechnerisches Optimum 1	0,23	0,11	0,17	-0,1
Rechnerisches Optimum 2	0,23	0,12	0,17	,0,6

Tab. 44: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H1T1R

H2T1R	Trans	Trans a	Trans b	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,33	0,18	0,17	-15,9
Camsizer® – $d_{m1} = 200 \mu\text{m}$	0,46	0,2	0,28	-78,5
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,42	0,22	0,21	-72,8
Rechnerisches Optimum 1	0,23	0,09	0,13	0,1
Rechnerisches Optimum 2	0,2	0,09	0,13	0,1

Tab. 45: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H2T1R

H3T1R	Trans	Trans a	Trans b	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,28	0,15	0,20	-12,7
Camsizer® – $d_{m1} = 140 \mu\text{m}$	0,55	0,15	0,35	-88
Camsizer® – $d_{m2} = 440 \mu\text{m}$	0,35	0,20	0,20	-25,3
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,40	0,22	0,25	-60,7
Rechnerisches Optimum 1	0,23	0,1	0,13	0,1
Rechnerisches Optimum 2	0,2	0,1	0,13	0,2

Tab. 46: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H3T1R

rium) ergeben sich für die untersuchten Reflexpartikelgemenge des Typs 1 der Hersteller H1, H2 und H3 in Differenz zu den Zielwerten

- H1T1R – Zielwert SG Reflexion: 10,2 %,
 - H2T1R – Zielwert SG Reflexion: 8,1 %,
 - H3T1R – Zielwert SG Reflexion: 5,3 %
- die in Tabelle 44 bis 46 genannten Ergebnisse.

Fazit

Daraus lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Für jedes Produkt kann eine individuelle Reflexionskennwertkombination (rechnerisches Opti-

umum 1) mit Trans; Trans a und Trans b gefunden werden. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender „Fingerabdruck“ möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse betragen zwischen +0,2 % und -0,6 % absolut.

- Analyseansätze aus der Betrachtung der Modalverteilung liefern keinen Lösungsansatz.
- Mit der Reflexionsparameter- und Schwellenwertkombination $\text{Trans} > 0,2$; $\text{Trans a} > 0,1$ und $\text{Trans b} > 0,16$ kann eine herstellerunabhängige Analysekombination gefunden werden, die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse zwischen +1,7 % und -2,1 % absolut aufweist.

Das heißt, dass eine Parameterauswertung eines im Camsizer® unter softwareseitiger Aktivierung der Ermittlung aller Form- und Transparenz Kennwerte eines Messwertdatensatzes mit der Vorgabe: Rechnerische Ermittlung aller Partikel im untersuchten Reflexpartikelgemenge mit einem Trans $> 0,2$ und einem Trans a $> 0,1$ und einem Trans b $> 0,16$ (d. h. „Zeige alle Partikel, die eine günstigere Transparenz als Trans $> 0,2$ und Trans a $> 0,1$ und Trans b $> 0,16$ aufweisen“) für die hier untersuchten repräsentativen Proben von Reflexpartikelgemengen des Typs 1 einen Anteil an reflexionsfehlerbehafteten Partikeln (CW = 100 % minus Camsizer®-Auswertergebnis für die ermittelten günstiger transparenten Partikel) ergibt, der je nach Produkt maximal +1,7 % bis -2,1 % vom Zielwert im Ergebnis der mikroskopischen Analyse entfernt ist.

Dies bedeutet zwar im Vergleich zu den Größenordnungen der entsprechenden Zielwerte (ZW SG Reflexion) eine relativ hohe Schwankung, ist jedoch in diesem Entwicklungsstand aus Sicht der Bearbeiter als nachrangig gegenüber der gewonnenen höher auflösenden Option zur Qualitätskennzeichnung zu bewerten, zumal aus einem Vergleich der Ergebnisse einer mikroskopischen Analyse des Herstellers und der BAM Schwankungen von etwa 80 % bei der konventionellen Untersuchung festzustellen sind.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

Damit lässt sich aus Sicht der Bearbeiter aus den hier untersuchten repräsentativen Proben des Typs 1 einschätzen, dass mit geeigneten Formparameterkombinationen und den aufgeführten Schwellenwerten sowie mit einer Reflexionsparameterkombination und entsprechenden Schwellenwerten, form- und reflexionsfehlerbehaftete Partikel in separater Analyse mithilfe der Camsizer®-Methodik und der darin implementierten Software-Analytik detektieren und quantifizieren lassen.

4.3.4.3 Zielstellung II: Detektion von Formfehlern und Reflexionsfehlern (aller fehlerbehafteter Partikel) im Reflexpartikelgemenge

Basierend auf den entsprechenden Ergebnissen und unter Berücksichtigung der aus der Analyse der

entsprechenden Zielstellung Ia (Detektion formfehlerbehafteter Reflexpartikel) und Zielstellung Ib (Detektion reflexionsfehlerbehafteter Reflexpartikel) gefundenen Erkenntnisse über den Verlauf und die Größe sowie Spannweite der Wertebereiche der Parameter erfolgte unter der Maßgabe der Zielstellung II: Kann der Camsizer® alle fehlerbehafteten Reflexpartikel (Form- und Reflexionsfehler) eines Reflexpartikelgemenges mit einem Auswerteansatz im Vergleich zum konventionell mittels Mikroskops detektieren Fehleranteil (Zielwert) finden? eine softwaregestützte rechnerische Analyse mittels Parameterstudie. Es galt, eine optimale Parameterkombination und dazugehörige Schwellenwerte unter Berücksichtigung der derzeit noch auf 3 Parameter limitierten Auswertoption der Camsizer®-Software mittels UND-Verknüpfung zu finden. Aufgrund der signifikanten Aussagequalität des Parameters b/l war dieser gesetzt. Variiert wurde die mögliche Kombination von b/l mit SPHT, CONV, SYMM, Trans, Trans a und Trans b. Aus den vorgehenden Ergebnissen der ZW K Ia und Ib war klar, dass eine geeignete Parameterkombination auch mindestens einen reflexionskennzeichnenden Parameter enthalten muss. Darüber hinaus wurde die Größe der Schwellenwerte variiert (siehe hierzu die je Produkt aufgeführten Tabellen). Ausgangs- und Orientierungspunkt waren die Ergebnisse aus der Analyse ZW K Ia und ZW K Ib.

In den Tabellen 47 bis 49 sind die Ergebnisse der Parameterstudie (Zeile: ZW K II: Berechnung Form + Reflexion) aufgeführt. Durch einen Pfeil hervorgehoben ist die optimale produktindividuelle Kombination für diesen Untersuchungsansatz (Zielstellung II). Vergleichsweise und als Orientierung sind die jeweils optimalen Kennwertkombinationen und Schwellenwerte für die Zielstellung Ia und Ib im oberen Teil der Tabelle aufgeführt.

Grundlage der Berechnung der Abweichungen vom Zielwert sind nachfolgend aufgeführte Ergebnisse der konventionellen mikroskopischen Analyse (Zielwerte):

- H1T1R – Zielwert SG Form+Reflexion: 24,8 %,
- H2T1R – Zielwert SG Form+Reflexion: 33,0 %,
- H3T1R – Zielwert SG Form+Reflexion: 23,0 %.

Fazit

Aus den gefundenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW (%)
ZW-I (graf.Ableitung)	0,83	0,85	0,97	0,84	0,3	0,12	0,16	
ZWK I: Berechnung -Form	0,81	0,85		0,85				0,2
	0,77	0,86		0,9				0,5
ZWK I: Berechnung -Reflexion					0,23	0,11	0,17	-0,1
ZW K II: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,84	0,85			0,33			0,1
	0,85		0,97		0,33			0
	0,85			0,89	0,33			0,2
	0,85	0,85				0,16		0
	0,85		0,99			0,16		-0,1
	0,85			0,85		0,16		0,1

H1T1R ←

Tab. 47: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H1T1R (Zielstellung II)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW (%)
ZW-I (graf.Ableitung)	0,83	0,86	0,98	0,85	0,33	0,18	0,17	
ZWK I: Berechnung -Form	0,8	0,85		0,85				0
	0,77	0,86		0,86				0,3
ZWK I: Berechnung -Reflexion					0,23	0,09	0,1	0,1
ZW K II: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,83	0,85			0,33			0,1
	0,86		0,99		0,33			-0,3
	0,85			0,89	0,33			0,2
	0,83	0,85				0,16		0,1
	0,85		0,99			0,14		-0,2
	0,85			0,85		0,16		-0,2

H2T1R ←

Tab. 48: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H2T1R (Zielstellung II)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW (%)
ZW-I (graf.Ableitung)	0,89	0,86	0,98	0,85	0,28	0,15	0,2	
ZWK I: Berechnung -Form	0,76	0,8		0,83				-0,2
	0,77	0,81		0,83				-0,8
ZWK I: Berechnung -Reflexion					0,23	0,1	0,13	0,1
ZW K II: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,83	0,85			0,22			0
	0,84		0,98		0,22			-0,1
	0,84			0,86	0,22			0
	0,8	0,85				0,13		0
	0,8		0,98			0,13		0,2
	0,81			0,85		0,13		-0,1

H3T1R ←

Tab. 49: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H3T1R (Zielstellung II)

- Für jedes Produkt können eine individuelle Kennwertkombination und dazugehörige Schwellenwerte gefunden werden. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender Fingerabdruck möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt nicht mehr als +0,1 % absolut.
- Mit der Reflexionsparameter- und Schwellenwertkombination $b/l > 0,85$, $SPHT > 0,85$ und $Trans\ a > 0,15$ kann eine herstellerunabhängige Analysekombination gefunden werden, die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse zwischen +1,3 % und -4,0 % absolut aufweist.
- Als geeignet hat sich die Parameterkombination b/l ; SPHT und Trans a erwiesen. Das heißt, dass eine Parametereauswertung eines im Camsizer® unter softwareseitiger Aktivierung der

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW [%]
	0,77		0,95		0,2			
H1T1R								+12,30
H2T1R								+13,6
H3T1R								+4,9

Tab. 50: Ergebnisse einer alternativ vorgeschlagenen Parameter- und Schwellenwertkombination

Ermittlung aller Form- und Transparenz Kennwerte eines Messwertdatensatzes mit der Vorgabe: Rechnerische Ermittlung aller Partikel im untersuchten Reflexpartikelgemenge mit einem $b/l > 0,85$ und einer $SPHT > 0,85$ und einem $Trans a > 0,15$ (d. h. „Zeige alle Partikel, die eine günstigere Form als $b/l > 0,85$ und $SPHT > 0,85$ sowie eine günstigere Transparenz als $Trans a > 0,15$ aufweisen“) für die hier untersuchten repräsentativen Proben von Reflexpartikelgemengen des Typs 1 einen Anteil an fehlerbehafteten Partikeln ($CW = 100\%$ minus Camsizer®-Auswertergebnis für die ermittelten günstigen form- und transparenten Partikel) ergibt, der je nach Produkt maximal +1,3 % bis -4,0 % vom Zielwert im Ergebnis der mikroskopischen Analyse entfernt ist. Dies bedeutet (bezogen auf den hier festgestellten kleinsten integralen Fehleranteil bei H3T1R mit 23 %) eine relative Abweichung um bis zu 17 % (relativ), was sich jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen der mikroskopischen Analyse des Herstellers und der BAM mit Schwankungen von etwa 80 % bei der konventionellen Untersuchung als ausgesprochen gering erweist.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

Im Vergleich zu der hier gefundenen optimalen Parameterkombination lagen auch Ergebnisse unabhängiger einzelner Voruntersuchungen mit vergleichbarem Analyseziel vor. Dort wurde eine Parameterkombination von $b/l > 0,77$ und $CONV > 0,95$ und $Trans > 0,20$ für ein vergleichbares Produkt vorgeschlagen. Zur Überprüfung dieses Vorschlages wurden die hier vorliegenden Produkte H1T1R, H2T1R und H3T1R auch unter dieser Parameter- und Schwellenwertkombination ausgewertet. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit dieser Kombination und den dazugehörigen Schwellenwerten im Ergebnis der Camsizer®-Analyse ein zu hoher Anteil anforderungsgerechter Reflexpartikel angezeigt wird. Darüber hinaus sind sehr große absolute Ab-

weichungen von den Zielwerten festzustellen (Tabelle 50), sodass dieser Ansatz nach den vorliegenden Erkenntnissen keine Lösungsoption für die Zielstellung II darstellt.

Damit lässt sich anhand der Ergebnisse der hier untersuchten repräsentativen Proben des Typs 1 einschätzen, dass mit einer Form- und Transparenzparameterkombination und den aufgeführten Schwellenwerten sich der Anteil fehlerbehafteter Reflexpartikel in einem Reflexpartikelgemenge mithilfe der Camsizer®-Methodik und der darin implementierten Software-Analytik detektieren und quantifizieren lässt.

4.3.4.4 Zielstellung III: Differenzierung anforderungsgerechter Reflexperlen in einem Nachstreumittelgemenge

Unter der Maßgabe dieser Zielstellung III war der Frage nachzugehen: Kann der Camsizer® alle fehlerbehafteten Reflexpartikel (Form- und Reflexionsfehler) in einem fertigen Nachstreumittelgemisch detektieren?

Dazu waren umfangreiche Voruntersuchungen erforderlich. Grundlage der Nachweisführung sollten definiert zusammengesetzte Nachstreumittelgemische sein (Tabelle 51), um des Weiteren unter Ausnutzung der konventionell mikroskopisch ermittelten Bezugswerte für die jeweiligen Anteile fehlerbehafteter Reflexpartikel eine Grundlage bzw. Bezug für einen entsprechenden Plausibilitätsnachweis zu haben. Entsprechende definierte Bezugsmischungen waren nicht verfügbar, sodass auf der Basis der herstellerseits jeweils bereitgestellten Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge für jedes Produkt Nachstreumittel in definierten Verhältnissen durch die Forschungsbearbeiter zusammengestellt wurden. In Absprache mit dem Betreuungsgremium sowie unter Berücksichtigung der Informationen durch die Hersteller und der Camsizer®-Messmethodik sollte gemäß der dargestellten Weise bei der Produktion auch die

Ziel	Material	Dichte	Einwaage	Masseverhältnis	Volumenverhältnis
2,5:1	z. B. H1T1R	2,495	81,28 g	2,71:1	2,5:1
	z. B. H1T1G (Cristobalite)	2,302	30,0 g		
3:1	z. B. H2T1R	2,495	93,91 g	3,13:1	3:1
	z. B. H2T1G (Cristobalite)	2,386	30,0 g		
3,5:1	z. B. H3T1R	2,491	108,53 g	3,62:1	3,5:1
	z. B. H3T1G (Cristobalite)+GG	2,413	30,0 g		

Tab. 51: Herstellung definierter Nachstreumittelgemengeproben

Nachstreumittelgemenge mit definiertem Volumenverhältnis Reflexpartikel:Griffigkeitsmittel zusammengesetzt werden. Zur Vergleichbarkeit mit der durchgehend praktizierten Messmethodik wurden Mischungszusammensetzungen von jeweils etwa 120 g Messprobe im Mischungsverhältnis R:G wie 2,5:1; 3:1 sowie 3,5:1 auf der Basis der ermittelten Dichtewerte für die jeweiligen Ausgangsmaterialien zusammengesetzt. Es war Vorstellung der Bearbeiter, durch diese relativ enge Spreizung einen praxisgerechten Korridor für mögliche Streuungen des praktischen Mischungsverhältnisses nachzustellen.

In Tabelle 51 ist die Herstellung definierter Mischungen für die Hersteller aufgeführt.

Im Ergebnis der aufwändigen mikroskopischen Untersuchungen der BAM zur normgerechten Ermittlung des Anteils fehlerhafter Reflexpartikel ergaben sich die folgenden Ergebnisse:

- H1T1R – Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Reflexpartikelgemenge: 24,8 %,
- H2T1R – Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Reflexpartikelgemenge: 33,0 %,
- H3T1R – Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Reflexpartikelgemenge: 23,0 %.

Diese Ergebnisse wurden verwendet, um den Anteil form- und transparenzfehlerfreier Reflexpartikel im jeweiligen definierten Nachstreumittelgemisch als Zielwert für die Validierung des entsprechenden Camsizer®-Auswertepotenzials durch UND-verknüpfte softwaregestützte Auswertung der Camsizer®-Messwerte zu ermitteln. So ergibt sich beispielsweise für die Probe H1T1N_{def.} mit MV 3:1 folgender Zielwert:

H1T1N_{def.} mit MV 3:1

- Anteil fehlerhafte Reflexpartikel im Ausgangsmaterial H1T1R: 24,8 %,

Definierte Proben	SG Form + Transparenz ZW Gute Partikel (%)
H1T1N _{def.} 2,5:1	53,7 %
H1T1N _{def.} 3,0:1	56,4 %
H1T1N _{def.} 3,5:1	58,5 %
H2T1N _{def.} 2,5:1	47,8 %
H2T1N _{def.} 3,0:1	50,2 %
H2T1N _{def.} 3,5:1	52,0 %
H3T1N _{def.} 2,5:1	54,9 %
H3T1N _{def.} 3,0:1	57,7 %
H3T1N _{def.} 3,5:1	59,8 %

Tab. 52: Zielwerte des Anteils anforderungsgerechter Reflexpartikel in definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse

- MV 3:1 heißt 75 % Reflexpartikelgemenge:25 % Griffigkeitsmittel,
- 24,8 % fehlerhafte Reflexpartikel in einem Anteil von 75 % Reflexpartikelgemenge im definierten Nachstreumittelgemisch heißt:
 - 18,6 % fehlerhafte Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemisch MV 3:1,
 - 56,4 % anforderungsgerechte Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemisch MV 3:1.

Die Zielwerte für alle definierten Nachstreumittelproben des Typs 1 sind in Tabelle 52 aufgeführt.

Diese Zielwerte galt es unter Anwendung der derzeit verfügbaren Auswerteoptionen der Camsizer®-Methodik mit möglichst geringer Differenz zu den Zielwerten wiederzufinden, um den Nachweis der entsprechenden Leistungsfähigkeit zu erbringen. Auf der Grundlage der unter Zielstellung II gefundenen Parameterkombinationen und Schwellen-

werte war klar, dass der Analyseansatz für die softwaregestützte Auswertung als Kombination von Form- und Transparenzkennwerten zu erfolgen hat.

Nachfolgend wurde auf der Grundlage der in Zielstellung I gefundenen separaten Parameterkombinationen und Schwellenwerte sowie der unter Zielstellung II gefundenen kombinierten Parameterkombinationen und Schwellenwerte in iterativer Weise nach der Parameterkombination und den dazugehörigen Schwellenwerten gesucht, die eine höchstmögliche Übereinstimmung zwischen Zielwert des Anteils anforderungsgerechter Reflexpartikel im definierten Nachstrommittelgemisch und Ergebnis der Camsizer®-Auswertung liefern (Tabelle 53 bis 55).

Aus den gefundenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Für jedes Produkt können eine individuelle Kennwertkombination aus 2 Formparametern und jeweils 1 Reflexionsparameter mit entsprechenden Schwellenwerten gefunden werden. Die Parameterkombination ist dabei von Produkt zu Produkt unterschiedlich. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender „Fingerabdruck“ möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt nicht mehr als -1,4 % bis +0,1 % absolut.
- Mit einer herstellerunabhängigen Parameterkombination von b/l, SPHT und Trans a und den

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW [%]	Abweichungen vom ZW in %		
									MV: 2,5 / 1	MV: 3 / 1	MV: 3,5 / 1
ZWK I: Berechnung -Form	0,81	0,85		0,85					15,8	13,7	14
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,77	0,86		0,9					13,1	12,7	13,1
ZWK III: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)					0,23	0,11	0,17	0,17	11,3	11,4	13
H1T1N_{def.}	0,84	0,85			0,33				1,3	0,4	0,5
	0,85		0,97		0,33				1,1	0,1	0,3
	0,85			0,89	0,33				0,9	0	0,2
	0,85	0,85				0,16			2,7	2,6	3,7
	0,85		0,99			0,16			2,6	2,5	3,7
	0,85			0,85		0,16			2,8	2,6	3,8

Tab. 53: Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstrommittelgemenge H1T1N_{def.} (MV 2,5:1; 3:1; 3,5:1)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW [%]	Abweichungen vom ZW in %		
									MV: 2,5 / 1	MV: 3 / 1	MV: 3,5 / 1
ZWK I: Berechnung -Form	0,8	0,85		0,85					10	8,5	5,6
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,77	0,86		0,86					10,2	9,2	10,4
ZWK III: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)					0,23	0,09	0,1		17,2	17,6	19,4
H2T1N_{def.}	0,83	0,85			0,33				0,4	-1,4	-0,8
	0,86		0,99		0,33				-0,6	-2,3	-0,4
	0,85			0,89	0,33				(0)	(-1,8)	(-0,2)
	0,83	0,85				0,16			0,6	-1,4	-1
	0,85		0,99			0,14			0,3	-1,7	-0,5
	0,85			0,85		0,16			0,2	-1,8	-1,5

Tab. 54: Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstrommittelgemenge H2T1N_{def.} (MV 2,5:1; 3:1; 3,5:1)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW [%]	Abweichungen vom ZW in %		
									MV: 2,5 / 1	MV: 3 / 1	MV: 3,5 / 1
ZWK I: Berechnung -Form	0,76	0,8		0,83					15,3	11,6	13,5
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,77	0,81		0,83					14	10,3	12,4
ZWK III: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)					0,23	0,1	0,13		15,9	13,1	16,8
H3T1N_{def.}	0,83	0,85			0,22				1,5	-1,1	2,7
	0,84		0,98		0,22				1,5	-1,3	2,7
	0,84			0,86	0,22				1,4	-1,3	2,7
	0,8	0,85				0,13			1,2	-1,4	1,5
	0,8		0,98			0,13			1,8	-1	2
	0,81			0,85		0,13			1,4	-1,3	1,7

Tab. 55: Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstrommittelgemenge H3T1N_{def.} (MV 2,5:1; 3:1; 3,5:1)

Schwellenwerten $b/l > 0,85$ und $SPHT > 0,85$ und $Trans\ a > 0,15$, wie dies auch unter Zielstellung II zielführend war, ergeben sich Abweichungen vom jeweiligen Zielwert von +4,2 % bis -3,1 %.

- Damit sollte die Camsizer®-Methodik in der Lage sein, den Anteil anforderungsgerechter Reflexpartikel in einem Nachstreumittelgemisch bei Bekanntsein des Mischungsverhältnisses sowie der vorherigen Einzelbeurteilung des Ausgangsmaterials Reflexpartikelgemenge zu bestimmen.

Das heißt, dass eine Parameterauswertung eines im Camsizer® unter softwareseitiger Aktivierung der Ermittlung aller Form- und Transparenzkennwerte eines Messwertdatensatzes mit der Vorgabe: Rechnerische Ermittlung aller Partikel im untersuchten Nachstreumittelgemenge definierter Zusammensetzung mit einem $b/l > 0,85$ und einer $SPHT > 0,85$ und einem $Trans\ a > 0,15$ (d. h. „Zeige alle Partikel, die eine günstigere Form als $b/l > 0,85$ und $SPHT > 0,85$ sowie eine günstigere Transparenz als $Trans\ a > 0,15$ aufweisen“) für die hier untersuchten repräsentativen Proben von Nachstreumittelgemengen des Typs 1 einen Anteil an anforderungsgerechten Partikeln (CW = Camsizer®-Auswertergebnis für die ermittelten günstigen form- und transparenten Partikel) ergibt, der je nach Produkt maximal +4,2 % bzw. -3,1 % vom Zielwert im Ergebnis der mikroskopischen Analyse entfernt ist. Dies bedeutet für die gefundenen An-

teile anforderungsgerechter Reflexpartikel im Nachstreumittelgemisch (IST-Wert) bezogen auf den mithilfe der Ergebnisse der mikroskopischen Analyse abgeleiteten Zielwert (SOLL-Wert) Abweichungen, die in Tabelle 56 aufgeführt sind.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

Die Ergebnisse der Plausibilitätsuntersuchung mit den Auswerteparametern und Schwellenwerten $b/l > 0,85$ und $SPHT > 0,85$ und $Trans\ a > 0,15$ an einer zufallsbedingt entnommenen Messprobe der durch die Hersteller bereitgestellten Nachstreumittelgemenge-Produkte des Typs 1 sind in Tabelle 57 zusammengestellt.

Fazit

Demnach wird für die untersuchten Einzelproben ein jeweils erhöhter Anteil anforderungsgerechter Reflexpartikel in den Proben detektiert. Die Probe H2T1N ist ein Ausreißer; hier bestätigen die Camsizer®-Untersuchungen die bereits in der granulometrischen Analyse gefundene fehlerhafte Zusammensetzung des Nachstreumittelgemisches (Griffigkeitsmittel fehlt). Ansonsten sind die detektierten Abweichungen von den SOLL-Werten relativ gering, was theoretisch auf eine anforderungsgerechte Zusammensetzung schließen lassen könnte.

Mischungsverhältnis Volumenanteile Reflex:Griffig	Anteil qualitätsgerechter Perlen im definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemisch		
	Hersteller 1 SOLL → IST	Hersteller 2 SOLL → IST	Hersteller 3 SOLL → IST
2,5:1	53,7 % → 56,9 %	47,8 % → 50,3 %	54,9 % → 53,5 %
3:1	56,4 % → 59,5 %	50,2 % → 50,0 %	57,7 % → 54,6%
3,5:1	58,5 % → 62,7 %	52,0 % → 53,3 %	59,8 % → 57,8 %

Tab. 56: Ergebnis der Camsizer®-Mess- und -Auswertemethodik im Vergleich zum SOLL-Wert der Nachstreumittelzusammensetzung (hier: Proben mit definierten Mischungsverhältnissen)

Abweichung vom ZW bei Mischungsverhältnis 3:1* bei gelieferten Industriegebinden des Nachstreumittelgemisches	
H1T1N	SOLL: 56,4 % → IST: 58,1 % (+1,7%) Δ :3 % relativ
H2T1N	SOLL: 50,2 % → IST: 71,9 % (+21,7%) Δ :143 % relativ
H3T1N	SOLL: 57,7 % → IST: 60,3 % (+2,6%) Δ :5% relativ
* MV laut Hersteller 3:1	

Tab. 57: Ergebnis der Camsizer®-Mess- und -Auswertemethodik zum Anteil qualitätsgerechter Reflexpartikel in der Nachstreumittelprobe (hier: Proben aus industriell gefertigten Nachstreumittelgemischen)

Hier erfolgt jedoch die maßgebende Beurteilung unter Zielstellung IV.

Zusammenfassend lässt sich anhand der Ergebnisse der hier untersuchten definiert zusammengesetzten Proben des Typs 1 einschätzen und erwarten, dass mit einer Form- und Transparenzparameterkombination und den aufgeführten Schwellenwerten sich der Anteil anforderungsgerechter Reflexpartikel in einem Nachstreumittelgemenge mithilfe der Camsizer®-Methodik und der darin implementierten Software-Analytik detektieren und quantifizieren lässt.

4.3.4.5 Zielstellung IV: Differenzierung von Reflexpartikeln und Griffigkeitskörpern im Nachstreumittelgemisch

Unter der Maßgabe dieser Zielstellung IV war der Frage nachzugehen: Kann der Camsizer® in einem fertigen Nachstreumittelgemisch zwischen Reflexpartikeln und Griffigkeitsmitteln differenzieren?

Wiederum waren umfangreiche Voruntersuchungen zur Ableitung von Differenzierungsschwellen zwischen Reflexpartikelgemengen und Griffigkeitsmittelgemengen erforderlich. Jedoch musste die Suche nach differenzierenden Parametern und entsprechenden Schwellenwerten, wie nachfolgend gezeigt

wird, in einer anderen Vorgehensweise als unter den Zielstellungen I bis III erfolgen. Dazu erfolgte eine vergleichende Betrachtung der Parameterverläufe von bereitgestellten Reflexpartikelgemengen und Griffigkeitsmittelgemengen (Ausgangsmaterialien) der hier betrachteten repräsentativen Nachstreumittelprodukte des Typs 1. Ziel war es, Form- und/oder Transparenzparameter zu finden, deren Verlauf über den Wertebereich im Vergleich Bereiche zeigt, die vorzugsweise von einer Mischungskomponente (Reflexpartikel oder Griffigkeitsmittel) dominiert wird. Dieses Schwellenwertkriterium könnte dann die Grundlage für eine rechnerische Rückrechnung des gegebenen Mischungsverhältnisses Reflexpartikel:Griffigkeitspartikel im bereitgestellten Nachstreumittelgemisch sein. Voraussetzung ist, dass die Beiträge der Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge zum Schwellenwertkriterium des ausgewählten Parameters einzeln bekannt sind, wozu Camsizer®-Vermessungen der Ausgangsmaterialien erforderlich sind.

Die aufgezeichneten Parameterverläufe der bereitgestellten Ausgangsmaterialien H1T1R, H2T1R, H3T1R sowie H1T1G, H2T1G und H3T1G (Bild 78 bis 84) wurden nach geeigneten – möglichst differenzierenden – Schwellenwertkriterien bewertet, um auf diese Weise den geeigneten Form- und/oder Transparenzparameter herauszuarbeiten.

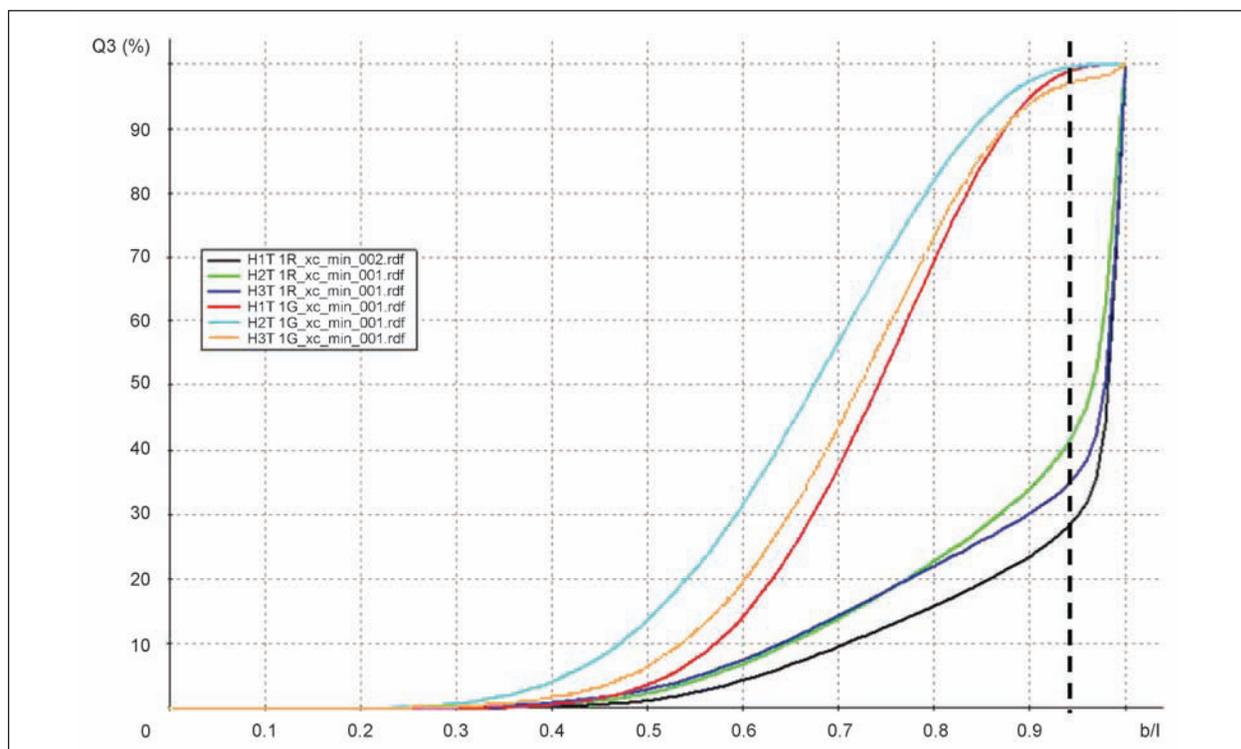


Bild 78: Verlauf des Parameters b/l für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3

Nach der visuellen Analyse wurde hier eine mögliche differenzierende Schwelle (Strichlinie) bei $b/l = 0,95$ eingetragen. Bei diesem Wert erscheint das größtmögliche Differenzierungspotenzial dieses

Parameters zu liegen, da mehr als 60 % der Reflexpartikelgemenge größerer Werte als b/l von 0,95 aufweist, während dies nur auf 1 bis 4 % der Griffigkeitsmittel zutrifft. Die Spreizung ist jedoch re-

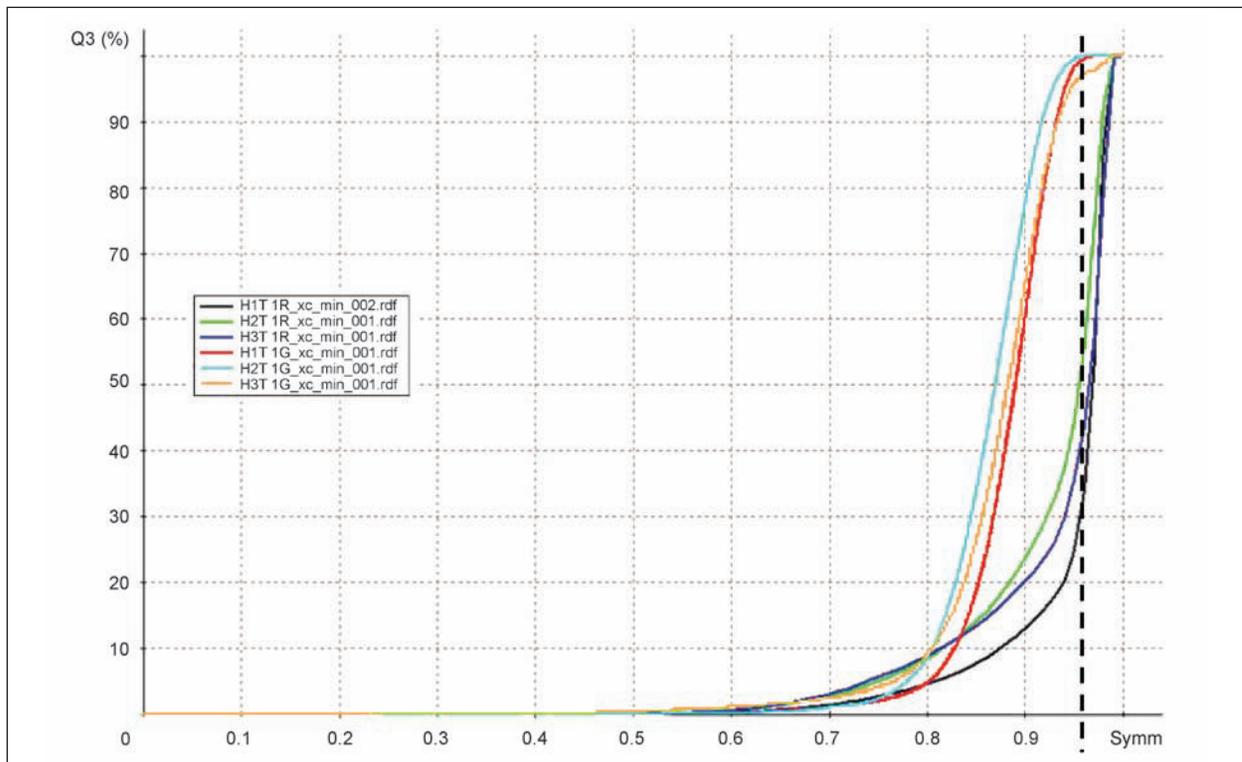


Bild 79: Verlauf des Parameters SYMM für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstrommittelprodukte von H1, H2 und H3

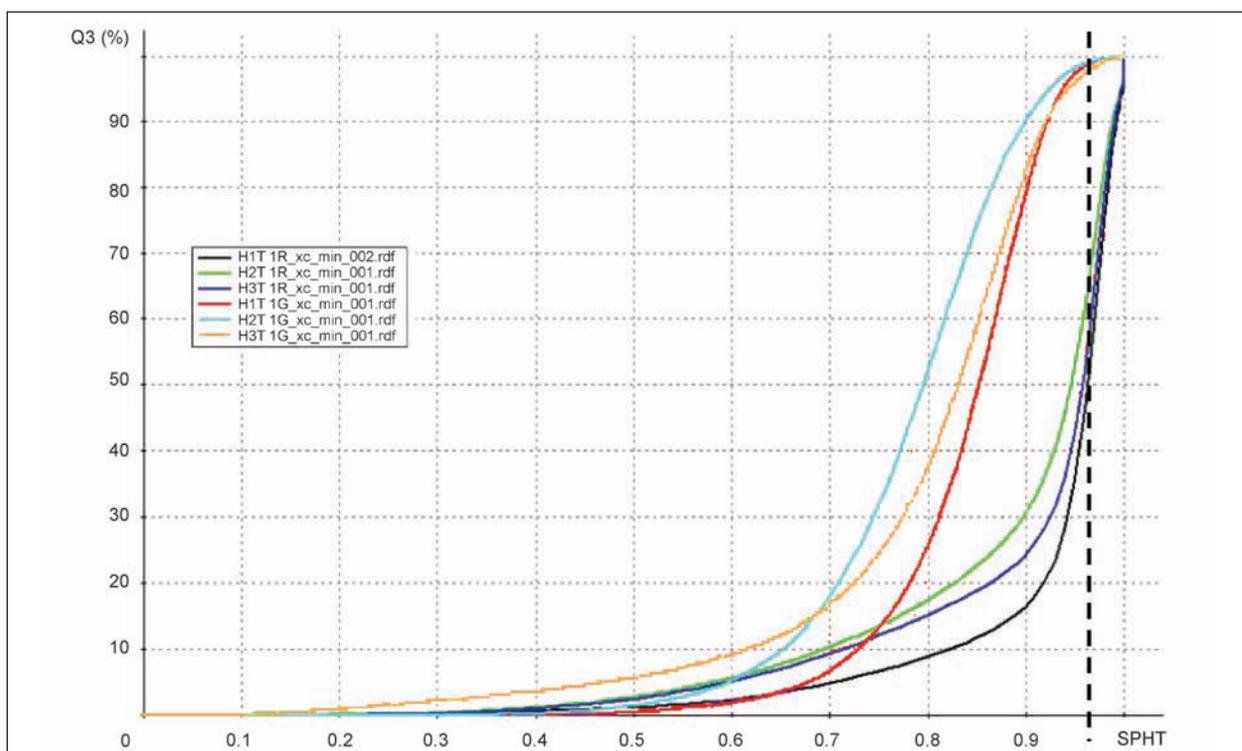


Bild 80: Verlauf des Parameters SPHT für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstrommittelprodukte von H1, H2 und H3

lativ gering und die der angezeigten Überschneidungen noch nicht optimal gering, sodass dieser Parameter nicht für die weiteren Betrachtungen mit dem Ziel einer Differenzierung des Nachstreumittel-

gemisches herangezogen wurde. In ähnlicher Weise wurden auch die weiteren möglichen Form- und Transparenzparameter vergleichend diskutiert.

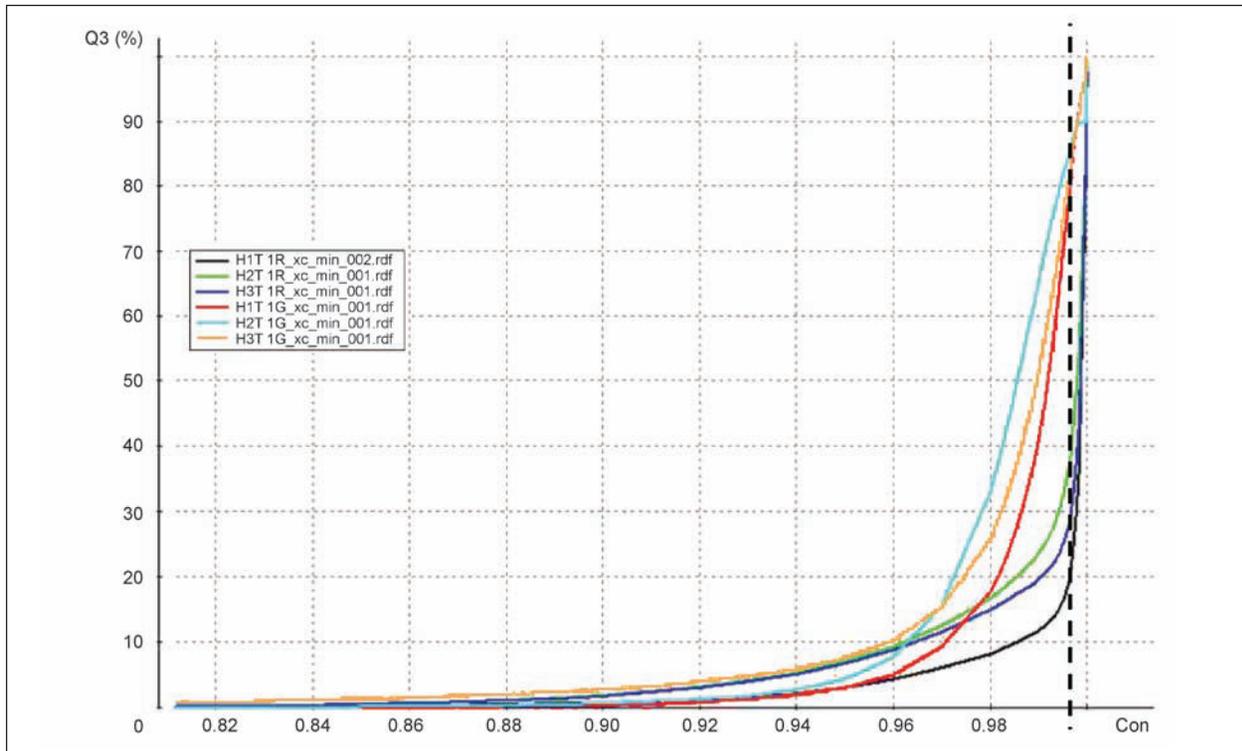


Bild 81: Verlauf des Parameters CONV für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3

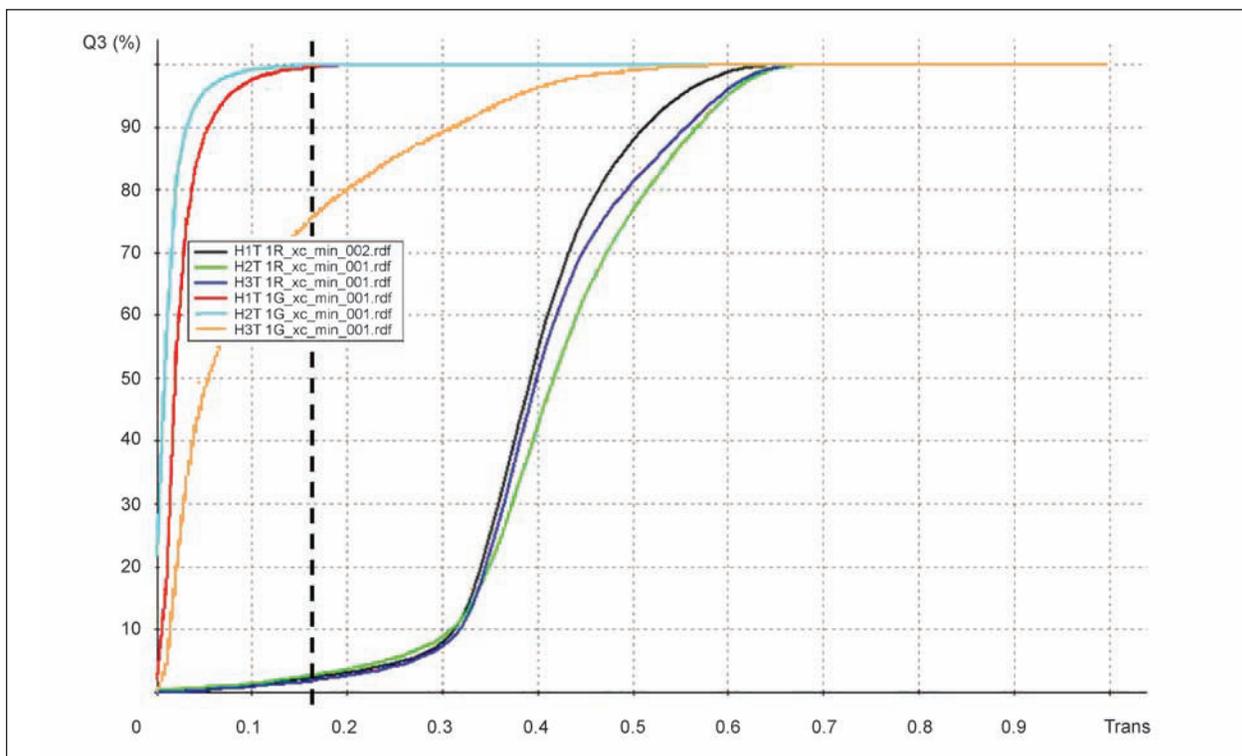


Bild 82: Verlauf des Parameters Trans für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3

Demnach ist aus den Verläufen und Wertebereichen der Formparameter im Vergleich zwischen Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge nur bedingt Potenzial zur Differenzierung

aufgrund der doch relativ großen Überschneidungen zu erwarten. Jedoch zeigen die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien qualitativ typische und ähnliche Verläufe, die aufgrund der festzustellen-

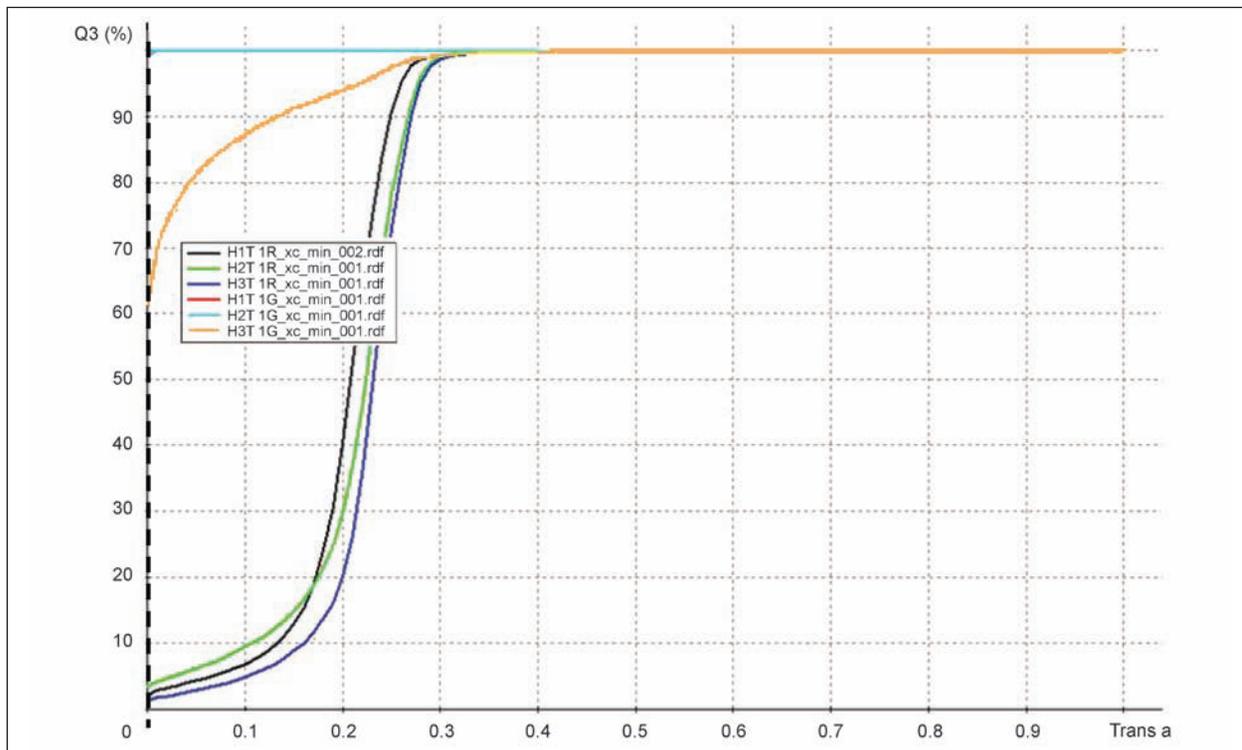


Bild 83: Verlauf des Parameters Trans a für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3

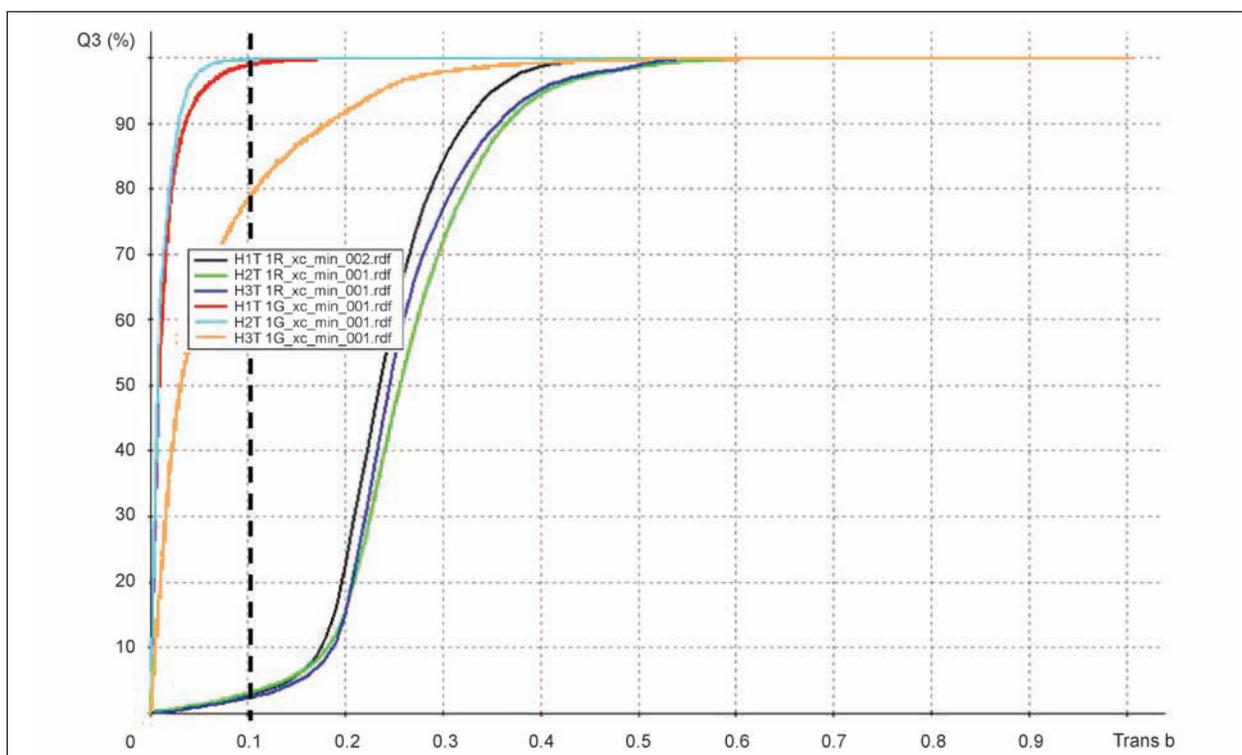


Bild 84: Verlauf des Parameters Trans b für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3

den Schwankungsbreiten der Wertebereiche auch gütekennzeichnendes Potenzial aufzeigen.

Bereits aus den Ergebnissen der grafischen Verteilung der Parameter aus der Einzelauswertung der Nachstreumittelgemische bezüglich der Fehlerkategorien gemäß EN 1423 (s. hierzu z. B. auch Bild 75) deutet sich an, dass mittels der Parameter Trans, Trans a oder Trans b besser geeignete Differenzierungsparameter zur Verfügung stehen könnten.

Insbesondere der Parameter Trans a (Bild 83) weist im Verlauf der Graphen zwischen Reflexpartikel und Griffigkeitsmittel große Spreizungen auf bzw. zeigt für H1T1G und H2T1G keine Transparenz an (H1T1G mit 99,3 % Anteil an Partikeln mit Trans a = 0; H2T1G mit 99,7 % Anteil an Partikeln mit Trans a = 0). Dieser Parameter wird im Folgenden für den Versuch einer rechnerischen Differenzierung von Nachstreumittelgemischen des Typs 1 herangezogen. Darüber hinaus ist der Verlauf von H3T1G nur so zu interpretieren, dass dieses Griffigkeitsgemenge einen etwa 38 % großen Anteil an Partikeln mit transparenten Eigenschaften aufweist. Analysiert man den Verlauf von Trans a am Schwellenwertkriterium Trans a > 0 etwas genauer (Bild 85), so fällt auf, dass auch die untersuchten Reflexpartikelgemenge H1T1R bis H3T1R offensichtlich intransparente Partikel aufweisen (H1T1R mit 97,9 % Anteil

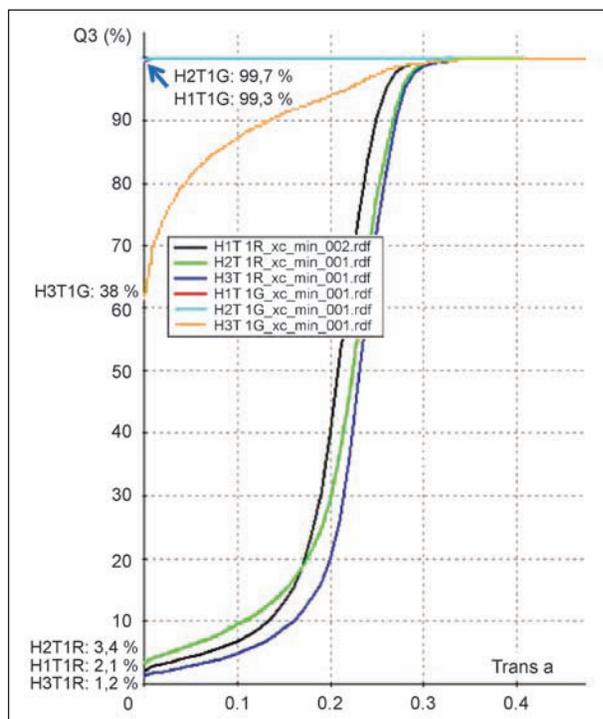


Bild 85: Verlauf des Parameters Trans a für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3 und jeweilige Partikelanteile mit Trans a = 0

an Partikeln mit Trans a > 0; H2T1R mit 96,6 % Anteil an Partikeln mit Trans a > 0; H3T1R mit 98,8 % Anteil an Partikeln mit Trans a > 0).

Diese Zusammenhänge sollen in einem ersten Schritt dazu verwendet werden, um die Gemischzusammensetzung von weitestgehend definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen unter Aufstellung eines Gleichungssystems zu ermitteln und aus dem Vergleich zur vorliegenden Einwaage der Mischungszusammensetzung die generelle Validierung des dargestellten Differenzierungsansatzes zu erhalten.

Anschließend erfolgt die entsprechende Kennzeichnung der handelsüblich bereitgestellten Nachstreumittelgemenge-Proben, die nach Auszeichnung alle mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 ausgeliefert werden sollen.

Die Verteilung und Wertebereiche der definiert zusammengesetzten Mischungen von Reflexpartikelgemenge H1T1R zu Griffigkeitsmittelgemenge H1T1G im Mischungsverhältnis 2,5:1 bzw. 3:1 und 3,5:1 sind in Bild 86 aufgeführt.

Aus dem Verlauf ist eine Abstufung der Partikelanteile mit Trans a = 0 zu erkennen, die logisch die generellen Mischungsverhältnisse wiedergibt (mit zunehmendem Gehalt an Reflexpartikeln sinkt der Anteil an Partikeln mit Trans a = 0). Jedoch deutet die nicht ganz äquidistante Abstufung auf entmischende oder separierende Effekte beim Zusammenmischen hin.

- H1T1N_{def.} 2,5:1 enthält 32,2 % Partikel mit Trans a = 0 (67,8 % mit Trans a > 0),
- H1T1N_{def.} 3:1 enthält 29,5 % Partikel mit Trans a = 0 (70,5 % mit Trans a > 0),
- H1T1N_{def.} 3,5:1 enthält 25,0 % Partikel mit Trans a = 0 (75,0 % mit Trans a > 0),
- H1T1N_{def.} 2,5:1 enthält 71,4 % H1T1R und 28,6 % H1T1G,
- H1T1N_{def.} 3:1 enthält 75 % H1T1R und 25 % H1T1G,
- H1T1N_{def.} 3,5:1 enthält 77,8 % H1T1R und 22,2 % H1T1G.

Aufgrund der festgestellten Anteile in H1T1R und H1T1G mit Trans a = 0 ergibt sich folgende Gleichung zur Ermittlung eines rechnerischen Anteils an Partikeln mit Trans a als Zielwert für den Anteil

an Partikeln im definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemisch mit Parameter Trans a > 0:

- $H1T1R + H1T1G = H1T1N_{def.} MV 2,5:1,$
- $0,714 \times 97,9 + 0,286 \times 0,7 =$
SOLL-Anteil Partikel mit Trans a > 0,
- $0,714 \times 97,9 + 0,286 \times 0,7 =$
70,1 % SOLL-Anteil Partikel mit Trans a > 0.

Aus der Analyse des Trans-a-Verlaufes in Bild 86 oder mittels Camsizer®-Auswertung (Software-Option: Berechne alle Partikel der Messprobe mit Trans a > 0) ist der Anteil der tatsächlich erfassten Partikel mit Trans a > 0 als IST-Wert aufgeführt. Aus dem Vergleich kann eine Differenz quantifiziert werden.

Mithilfe des IST-Wertes wird es mittels nachfolgender Gleichung möglich, das „reale“ durch den Camsizer® ermittelte Mischungsverhältnis anzugeben. Nachfolgend ist diese Berechnung für die Beispiele $H1T1N_{def.}$ aufgeführt.

- Ableitung von Zielwerten für Camsizer®-Bewertung und Genauigkeit – aus Beziehung:

$$97,9 \times H1T1R + 0,7 \times H1T1G = \text{IST} \times (H1T1R + H1T1G)$$

$$x,xx H1T1R = y,yy H1T1G$$

$$x,xx/y,yy H1T1R = H1T1G \rightarrow \mathbf{MV}$$

Die entsprechenden Ergebnisse zeigen Abweichungen von den avisierten Mischungsverhältnissen (s. Tabelle 58).

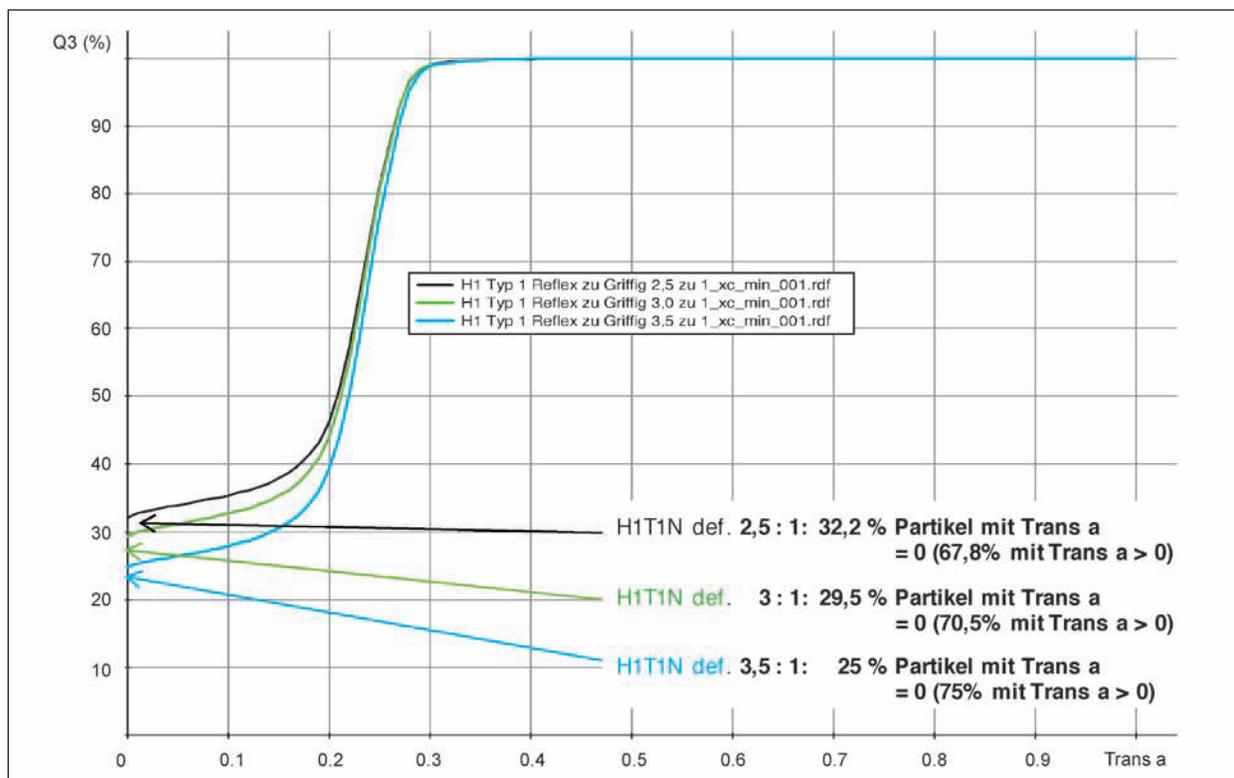


Bild 86: Verlauf des Parameters Trans a für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge $H1T1N_{def.}$

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
$H1T1N_{def.} 2,5:1$	$H1T1R + H1T1G:$ $0,714 \times 97,9 + 0,286 \times 0,7$	70,1	67,8	-2,3	2,2:1
$H1T1N_{def.} 3,0:1$	$H1T1R + H1T1G:$ $0,75 \times 97,9 + 0,25 \times 0,7$	73,6	70,5	-3,1	2,5:1
$H1T1N_{def.} 3,5:1$	$H1T1R + H1T1G:$ $0,778 \times 97,9 + 0,222 \times 0,7$	76,3	75	-1,3	3,2:1

Tab. 58: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für Ausgangsmaterialien und definierte Nachstreumittelproben H1

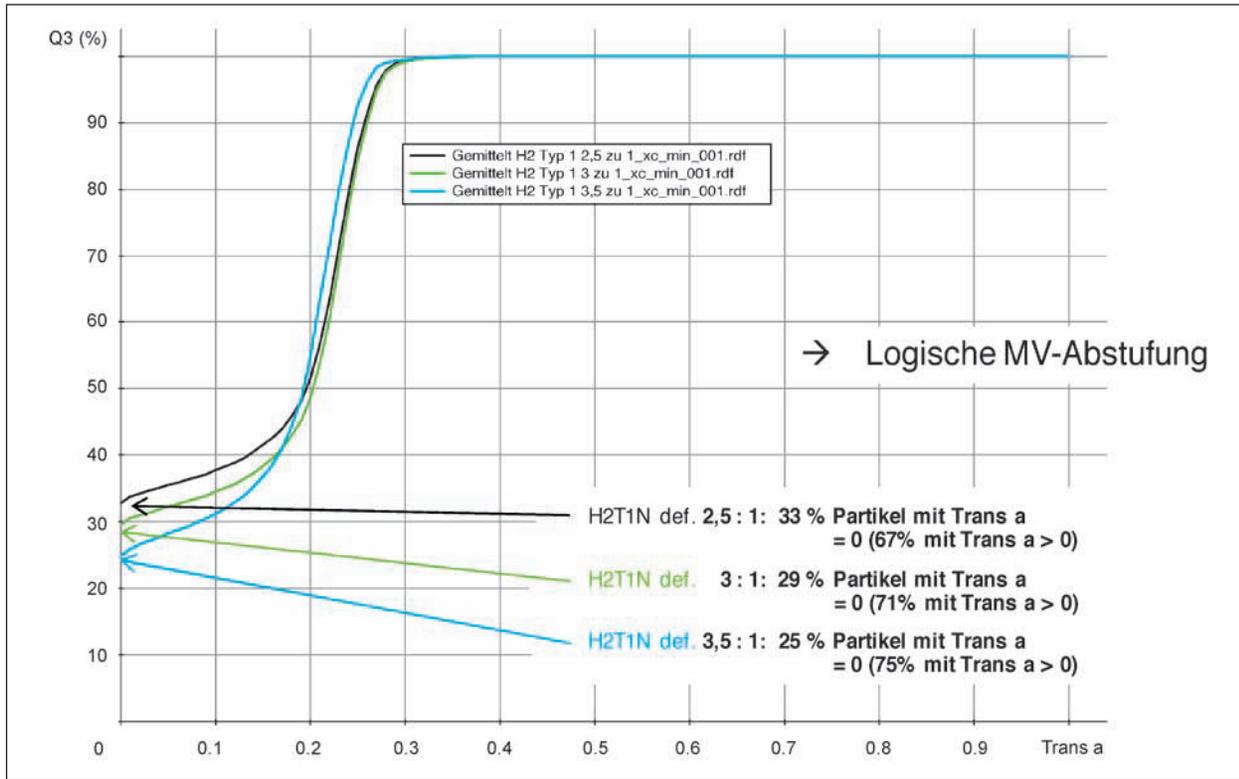


Bild 87: Verlauf des Parameters Trans a für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge H2T1N_{def.}

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H2T1N _{def.} 2,5:1	H2T1R + H2T1G: 0,714 x 96,6 + 0,286 x 0,3	69,1	67	-2,1	2,3:1
H2T1N _{def.} 3,0:1	H2T1R + H2T1G: 0,75 x 96,6 + 0,25 x 0,3	75,2	71	-1,5	2,8:1
H2T1N _{def.} 3,5:1	H2T1R + H2T1G: 0,778 x 96,6 + 0,222 x 0,3	75,2	75	-0,2	3,4:1

Tab. 59: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für Ausgangsmaterialien und definierte Nachstreumittelproben H2

Die entsprechenden Ergebnisse zum erfassten Mischungsverhältnis sind für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge mit den Produkten des Typs 1 der Hersteller H2 und H3 aufgeführt (Bild 87 bis 88).

Im Ergebnis der Untersuchungen und Auswertungen ist festzustellen, dass sowohl eine visuelle als auch eine quantifizierbare Differenzierung mit der geschilderten Auswertevariante möglich ist. Festzustellen ist allerdings auch, dass der Camsizer® i. d. R. etwas zu wenig Partikel mit Trans a > 0 erfasst. Bei den hier untersuchten Proben des Typs 1 werden durch die Camsizer®-Messung und -Auswertung bis zu 3 % weniger Partikel mit Trans a > 0 angezeigt. Umgerechnet auf das Mischungsverhältnis bedeutet dies eine Verschiebung des Mi-

schungsverhältnisses um bis zu 0,5-Anteile zu lasten des Reflexpartikelanteils. Ursachen für diese Verschiebung können bei Fehlern in der Mischungszusammensetzung, aber auch bei den derzeit gegebenen Auflösungsvermögen der Kameras und einer daraus folgenden systematischen Abweichung bei der Ermittlung der Grauwertverteilung in den vermessenen Partikeln vermutet werden. Vor einer weiteren detaillierteren Untersuchung dieses Effektes ist unter den derzeitigen Bedingungen offensichtlich die Genauigkeit des ermittelten Mischungsverhältnisses im ungünstigsten Fall mit -0,5 beim Anteil der Reflexpartikel einzuschätzen.

Im Weiteren erfolgt eine Übertragung dieser Auswertemethodik auf die herstellereits bereitgestellten handelsüblichen Nachstreumittelgemische (Bild

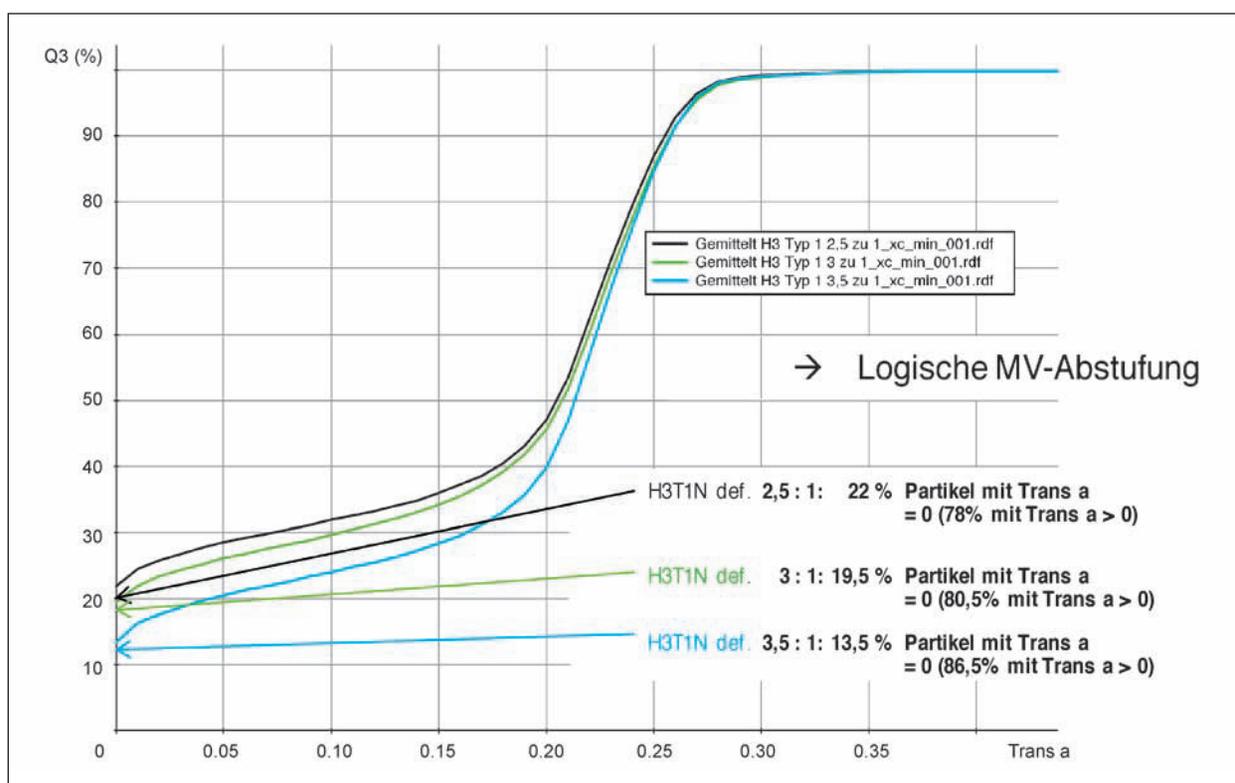


Bild 88: Verlauf des Parameters Trans a für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge H3T1N_{def.}

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H3T1N _{def.} 2,5:1	H3T1R + H3T1G: 0,714 x 98,8 + 0,286 x 38	81,4	78	-3,4	1,9:1
H3T1N _{def.} 3,0:1	H3T1R + H3T1G: 0,75 x 98,8 + 0,25 x 38	83,6	80,5	-3,1	2,3:1
H3T1N _{def.} 3,5:1	H3T1R + H3T1G: 0,778 x 98,8 + 0,222 x 38	85,3	86,5	+1,2	4:1

Tab. 60: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für Ausgangsmaterialien und definierte Nachstreumittelproben H3

89 bis 94). Dazu wurden Camsizer®-Messungen aus mindestens 3 Untersuchungen an H1T1N zu einem gemittelten Datensatz zusammengefasst. Zusätzlich erfolgte eine nochmalige separate Vermessung an einer weiteren Nachstreumittelprobe in 04/2011. Zuerst wurden die Ergebnisse über Verlauf und Größenordnung des Parameters Trans a den entsprechenden Ergebnissen für die definiert in der BAM zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen mit Mischungsverhältnissen 2,5:1, 3:1 und 3,5:1 gegenübergestellt (s. Bild 89).

Die H1T1N-Proben zeigen im Vergleich der insgesamt 5 durchgeführten Messungen sehr gute Übereinstimmung. Verlauf und Abstufung erscheinen logisch. Sie zeigen darüber hinaus ähnlichen qualitativen Verlauf, ordnen sich aber im Partikelanteil

mit Trans a > 0 oberhalb der der definierten Mischung Mischungsverhältnis 2,5:1 ein.

In der weiteren Auswertung werden an der Schwellenwertgrenze Trans a = 0 die Anteile an Partikeln mit Trans a < 0 und Trans a > 0 ermittelt. Gleichzeitig sind in Bild 90 zum Vergleich die rechnerischen Zielwerte für das durch den Hersteller für dieses Produkt avisierte Mischungsverhältnis sowohl für eine volumenbezogene als auch massebezogene Mischungsrezeptur aufgeführt.

Der nach Camsizer®-Auswertung ermittelte Partikelanteil mit Trans a = 0 ergibt sich zu 35 %. Die rechnerischen Zielwerte für eine 3:1-Mischungszusammensetzung von Reflexpartikeln:Griffigkeitspartikeln wird deutlich verfehlt, was als Mangel an

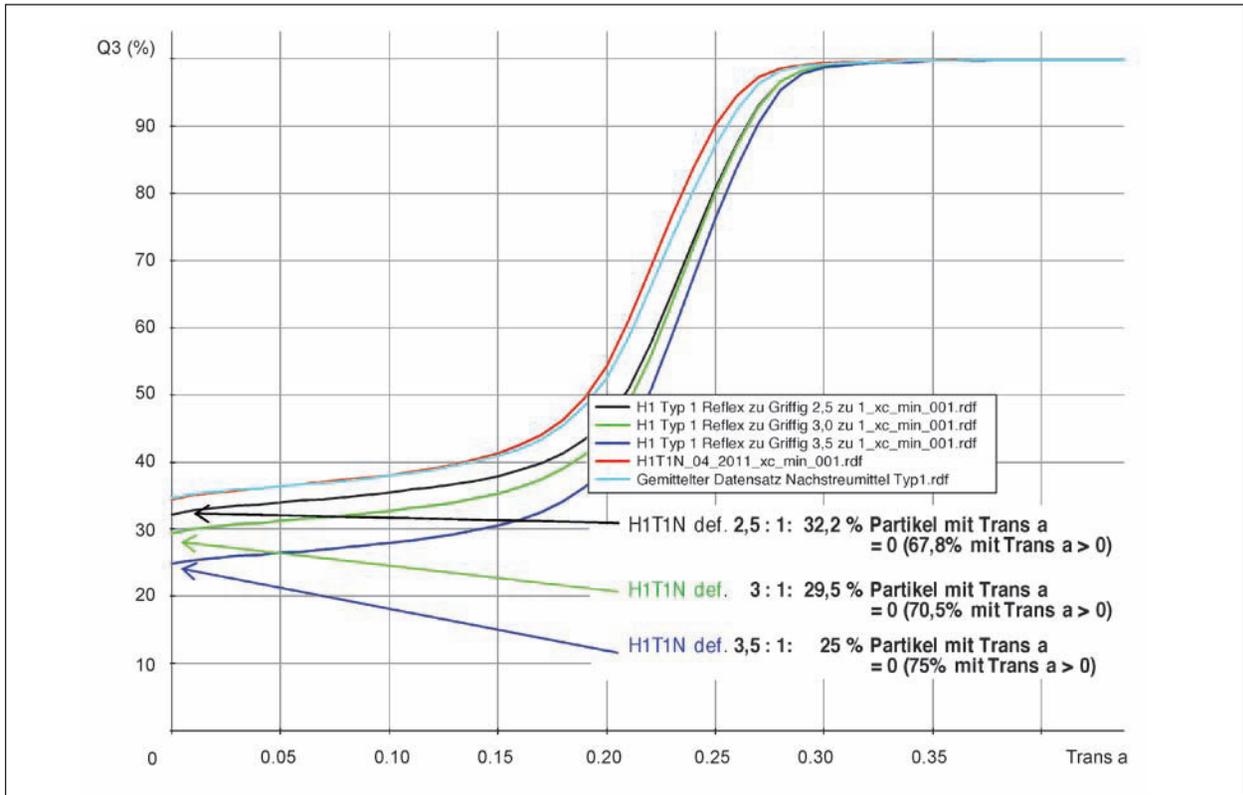


Bild 89: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H1T1N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H1T1N

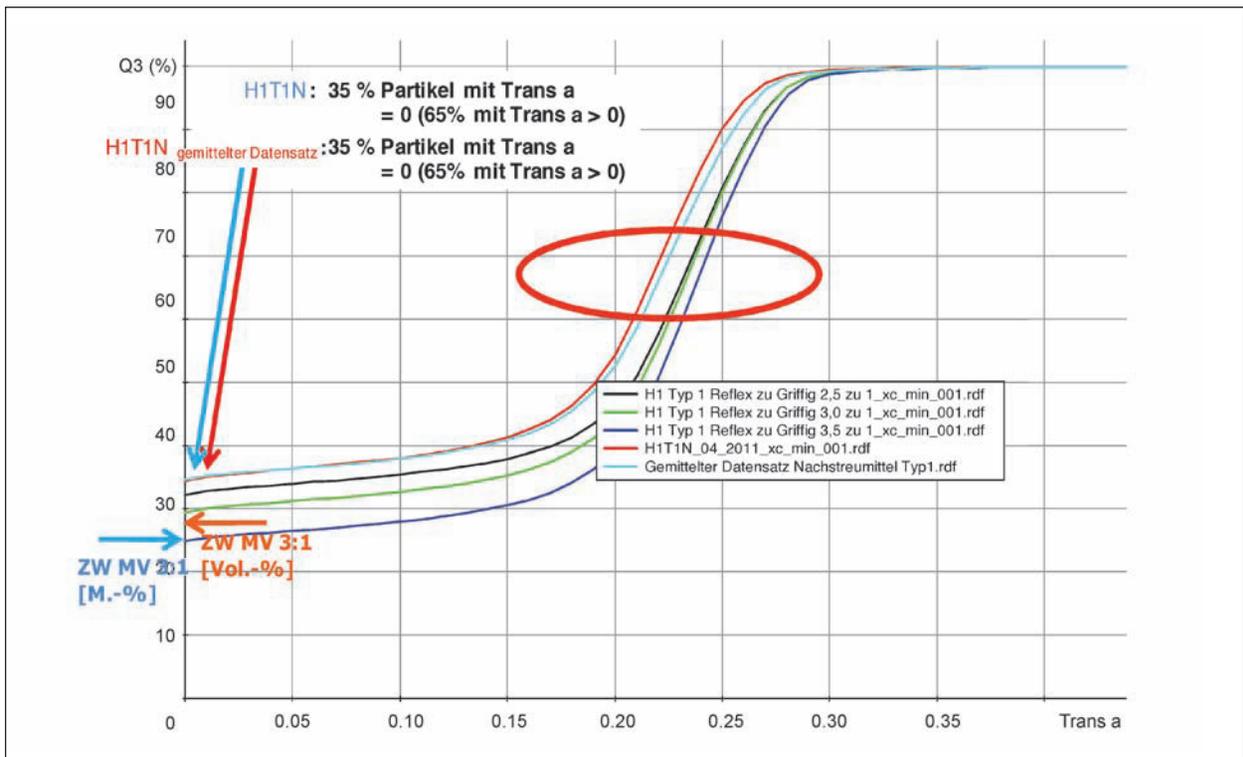


Bild 90: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H1T1N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H1T1N

Reflexpartikeln interpretiert wird. Auch ist eine grundsätzliche Parallelverschiebung der Kurvenlage zu niedrigeren Trans-a-Werten festzustellen,

was entweder hinsichtlich Schwankungen der Glasqualität oder Einflüssen aus der Beschichtungsqualität interpretiert werden kann.

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H1T1N _{def.} 2,5:1	H1T1R + H1T1G: 0,714 x 97,9 + 0,286 x 0,7	70,1	67,8	-2,3	2,2:1
H1T1N _{def.} 3,0:1	H1T1R + H1T1G: 0,75 x 97,9 + 0,25 x 0,7	73,6	70,5	-3,1	2,5:1
H1T1N _{def.} 3,5:1	H1T1R + H1T1G: 0,778 x 97,9 + 0,222 x 0,7	76,3	75	-1,3	3,2:1
H1T1N gem. Datensatz H1T1N 04_2011	s. o.		65		1,9:1

Tab. 61: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für definierte Nachstreumittelproben sowie das gelieferte Nachstreumittelprodukt H1T1N

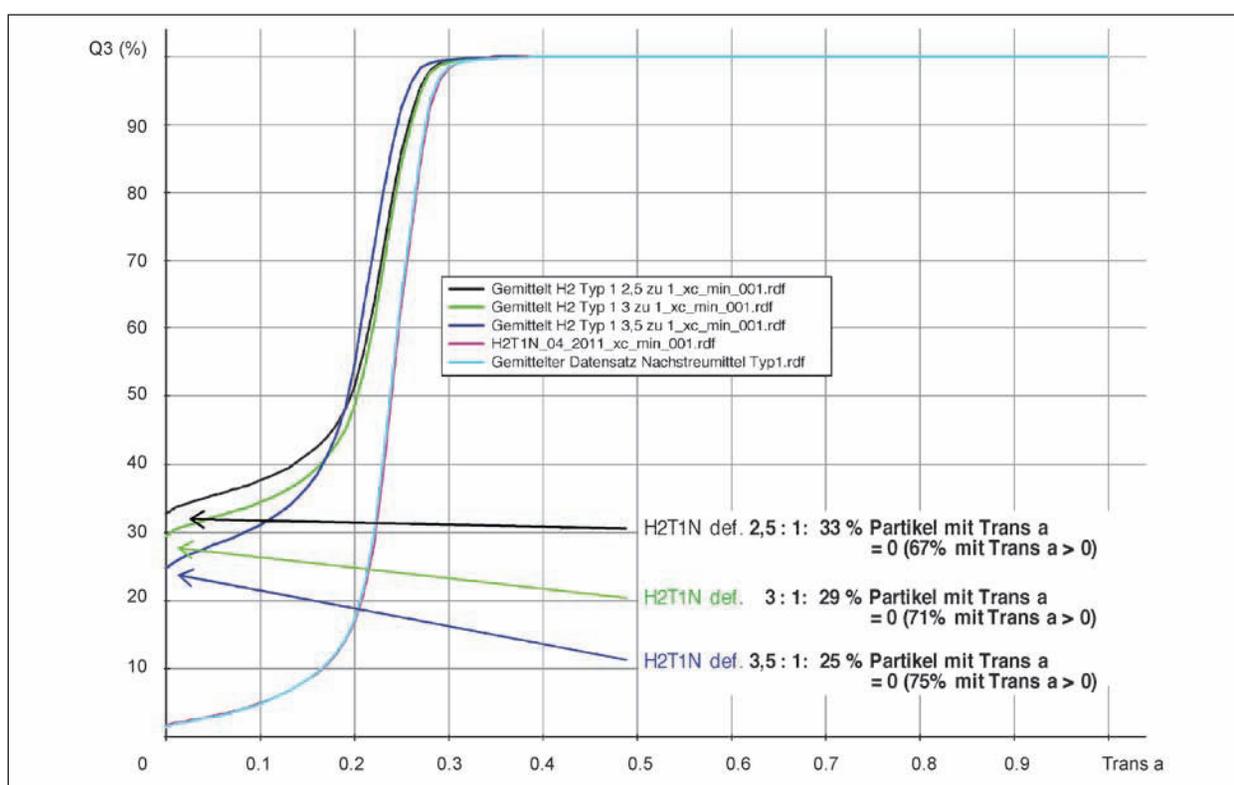


Bild 91: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H2T1N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H2T1N

Entsprechend der nachfolgend aufgeführten Auswertung des Gleichungssystems für den Zusammenhang der Trans-a-Werte bei der Schwellenwertgrenze Trans a = 0 (hier dargestellt am Beispiel der Ausgangsmaterialien und des fertigen Nachstreumittelgemisches für H1T1N) wird das tatsächlich im Ergebnis der Camsizer®-Messung und Auswertung ermittelte Mischungsverhältnis Reflexpartikel:Griffigkeitspartikel in den Produkten HXT1N ermittelt.

- Ermittlung MV am bereitgestellten H1T1N-Produkt – aus Beziehung:

$$97,9 \times \text{H1T1R} + 0,7 \times \text{H1T1G} = \text{IST} \times (\text{H1T1R} + \text{H1T1G})$$

$$x,xx \text{ H1T1R} = y,yy \text{ H1T1G}$$

$$x,xx/y,yy \text{ H1T1R} = \text{H1T1G} \rightarrow \text{MV}$$

Für die Messproben H1T1N im Vergleich zu den definiert zusammengesetzten Proben ergeben sich die in Tabelle 61 aufgeführten Werte.

Für die weiteren Produkte der Hersteller H2 und H3 ergeben sich die Zwischenergebnisse und Auswertungen (in Bild 91 und 92 dargestellt).

Bereits aus der Darstellung wird deutlich, dass in den untersuchten Nachstreumittelgemengen des Herstellers offensichtlich kein Griffigkeitsmittel enthalten ist. Der Camsizer® bestätigt also auch mit-

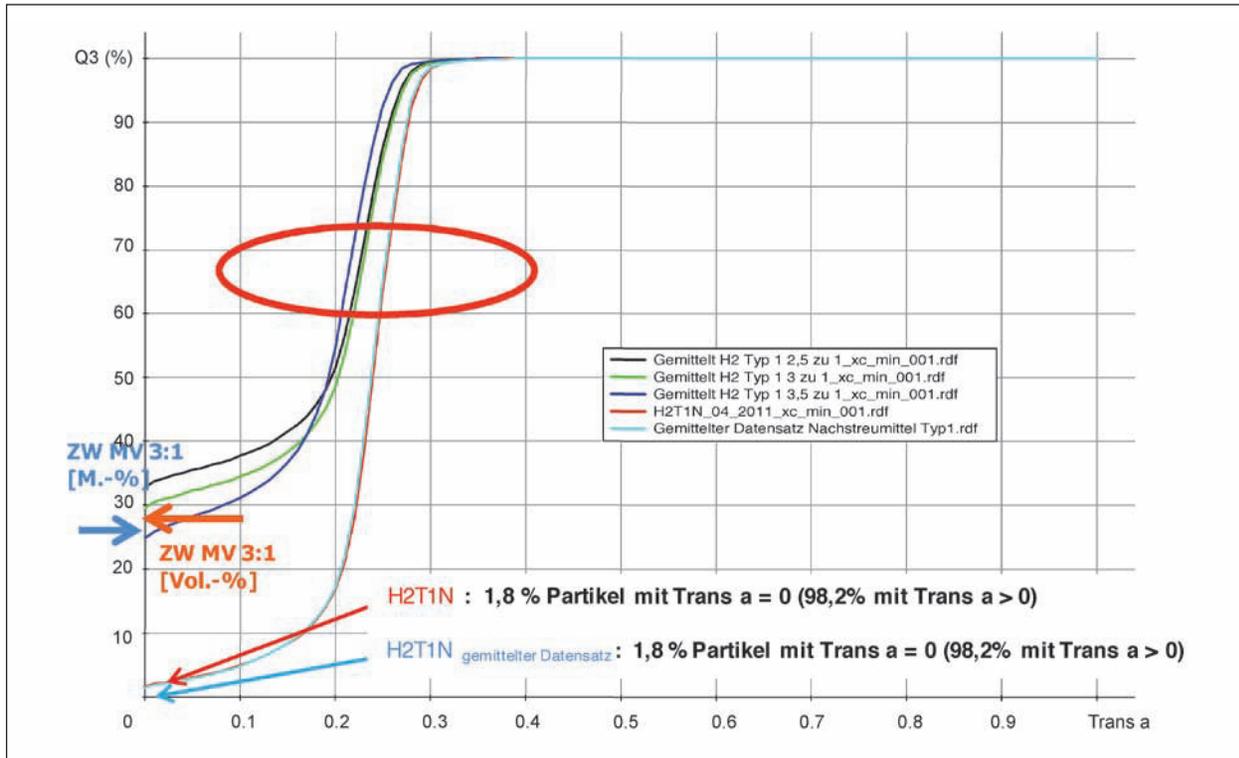


Bild 92: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H2T1N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H2T1N

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H2T1N _{def.} 2,5:1	H2T1R + H2T1G: 0,714 x 96,6 + 0,286 x 0,3	69,1	67	-2,1	2,3:1
H2T1N _{def.} 3,0:1	H2T1R + H2T1G: 0,75 x 96,6 + 0,25 x 0,3	75,2	71	-1,5	2,8:1
H2T1N _{def.} 3,5:1	H2T1R + H2T1G: 0,778 x 96,6 + 0,222 x 0,3	75,2	75	-0,2	3,4:1
H2T1N _{gem. Datensatz} H2T1N _{04_2011}	s. o.		98		Kein H2T1G!

Tab. 62: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für definierte Nachstreumittelproben sowie das gelieferte Nachstreumittelprodukt H2T1N

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H3T1N _{def.} 2,5:1	H3T1R + H3T1G: 0,714 x 98,8 + 0,286 x 38	81,4	78	-3,4	1,9:1
H3T1N _{def.} 3,0:1	H3T1R + H3T1G: 0,75 x 98,8 + 0,25 x 38	83,6	80,5	-3,1	2,3:1
H3T1N _{def.} 3,5:1	H3T1R + H3T1G: 0,778 x 98,8 + 0,222 x 38	85,3	86,5	+1,2	4:1
H3T1N _{gem. Datensatz}	s. o.		79,7		2,2:1
H3T1N _{04_2011}	s. o.		80,5		2,3:1

Tab. 63: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für definierte Nachstreumittelproben sowie das gelieferte Nachstreumittelprodukt H3T1N

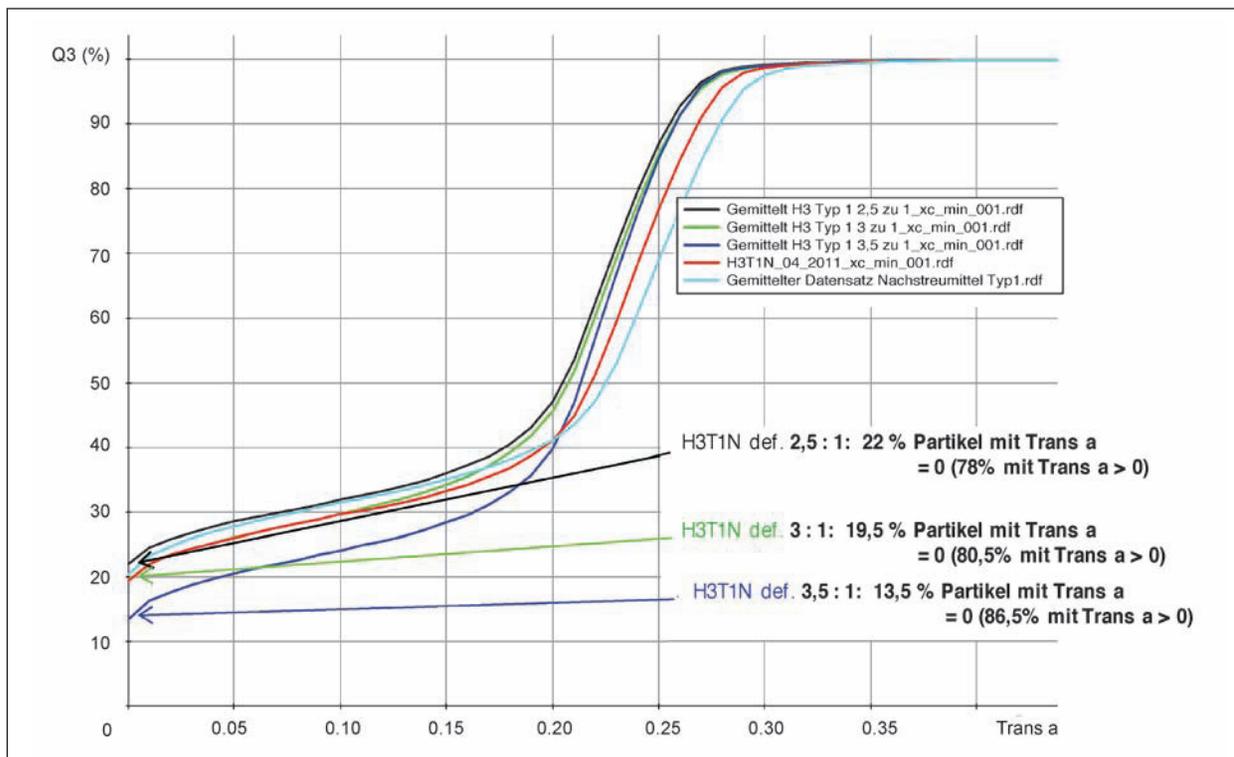


Bild 93: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H3T1N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H3T1N

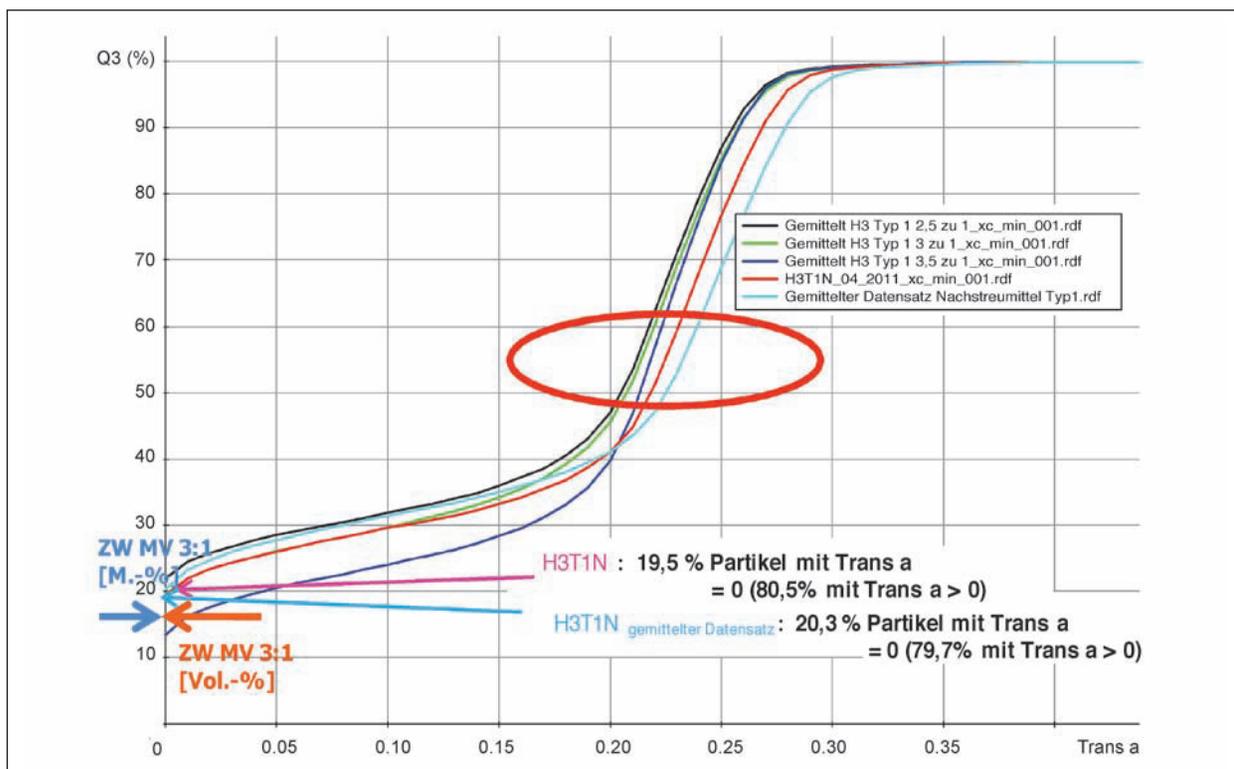


Bild 94: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H3T1N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H3T1N

tels der Form- bzw. Transparenzparameterbetrachtung und der entsprechenden Auswertetools die Ergebnisse der granulometrischen Untersuchungen (s. Tabelle 62).

Die Lage der untersuchten Nachstreumittelgemische H3T1N bei Trans a = 0 ordnet sich zwischen den Graphen für H3T1N_{def.} Mischungsverhältnis 2,5:1 und 3:1 ein (s. Tabelle 63). Die rechnerischen

Produkt	MV SOLL	MV gemessen	MV korrigiert (IST)	Bemerkung
H1T1N	3:1	1,9:1	$\leq 2,4:1$	Deutlich zu wenig R
H2T1N	3:1	–	–	Fehlprodukt
H3T1N	3:1	2,2 bzw. 2,3:1	$\leq 2,7$ bzw. 2,8:1	Zu wenig R

Tab. 64: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für die gelieferten Nachstreumittelprodukte des Typs 1

Zielwerte werden nicht erreicht, was auf einen zu geringen Anteil an Reflexpartikeln schließen lässt. Auch bei diesen Proben ist eine Spreizung bzw. Parallelverschiebung der Trans-a-Werte im Bereich Trans a 0,20 bis 0,25 feststellbar.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Veränderungen des Mischungsverhältnisses zwischen Reflexpartikeln:Griffigkeitspartikeln durch Relativvergleich sicher nachweisbar sind. Liegen die Ausgangsmaterialien ebenfalls untersucht vor, ist auch Quantifizierung des Mischungsverhältnisses möglich. Wie die bisherigen Untersuchungen zeigten, scheint ein hohes Maß an Wiederholpräzision möglich. Dabei ist aufgrund der Voruntersuchungen an definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen zu beachten, dass aufgrund der festgestellten Ergebnisse tendenziell etwas zu wenig Partikel mit Trans a > 0 durch den Camsizer® erkannt werden. Die Gründe dafür sind durch weiterführende Untersuchungen aufzuklären. Dies bedeutet jedoch, dass das wahre Mischungsverhältnis um bis zu 0,5 zuungunsten des Anteils an Reflexpartikeln verschoben sein kann. Zieht man diese maximal festgestellte Differenz als Korrekturwert heran, ergeben sich die in Tabelle 64 aufgeführten Mischungsverhältnisse.

Daraus wird deutlich, selbst unter Berücksichtigung einer Korrektur, dass offensichtlich keines der untersuchten Muster mit einem Mischungsverhältnis 3:1 zusammengesetzt war, wobei das Produkt H3T1N zwar einen signifikanten, jedoch nur relativ geringen Abstand aufweist. Ein Produkt konnte als Fehlprodukt klar identifiziert werden.

4.3.5 Auswertung der Camsizer®-Ergebnisse für Typ-2-Materialien

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Kombinationsauswertung mittels Camsizer®-Software für jedes Typ-2-Material der repräsentativen Proben-

gesamtheit im Rahmen dieses Vorhabens aufgeführt. Die gewählten grafischen Parameterkombinationen ergeben sich aus der Auswertung der jeweils grafisch aufgestellten Parameterverläufe ähnlich Bild 74 und 75. Maßgebende Kriterien sind mögliche, sich zwischen den Qualitätskategorien ergebende, Abgrenzungen von Form- oder Transparenzparametern (siehe Grenz-Strichlinien in Bild 74 und 75) sowie eine möglichst große Spreizung des Wertebereiches der Parameter.

Alle weiteren Auswertekombinationen sind das Ergebnis iterativer rechnerischer Optimierungen, deren Plausibilität sich aus der Differenz zum jeweiligen konventionell ermittelten Zielwert für jede Probe (siehe Tabelle 40) ergibt. Das Minimum der Differenz ist das Kriterium jeder Parameterkombination und zugehöriger Schwellenwertdefinition und letztendlich auch das Validierungskriterium der Camsizer®-Methodik und des Camsizer®-Potenzials zur Erfüllung der Zielstellungen I bis IV.

Die Vorgehensweise bei den Untersuchungen und Auswertungen für die Abklärung des Leistungspotenzials der Camsizer®-Methodik bezüglich der Zielstellungen I, II, III und IV für Proben des Fahrbahnmarkierungstyps 2 entspricht derjenigen für die Proben des Typs 1. Insofern wird für Detailfragen auf die Ausführungen des Kapitels 4.3.4 sowie auf [23] verwiesen.

4.3.5.1 Zielstellung Ia: Detektion von formfehlerbehafteten Reflexpartikeln im Reflexkörpergemenge

Zuerst wurde auch für die Messproben des Typs 2 für jede Formfehlerkategorie der EN 1423 bei der qualitativen Partikelbewertung eine Vielzahl von Partikel je Kategorie (ca. ~ 30 bis 50 Stck.) optisch vermessen und somit die Spannweite der Parameter je Kategorie ermittelt. Zusätzlich wurden weitere Proben mit besonderen Qualitäten (z. B. besonders runde Partikel; undurchsichtig; Fremdkörper) extra vermessen, um weitere Betrachtungen z. B. zu Grenzwerten/Abgrenzungen durchführen zu kön-

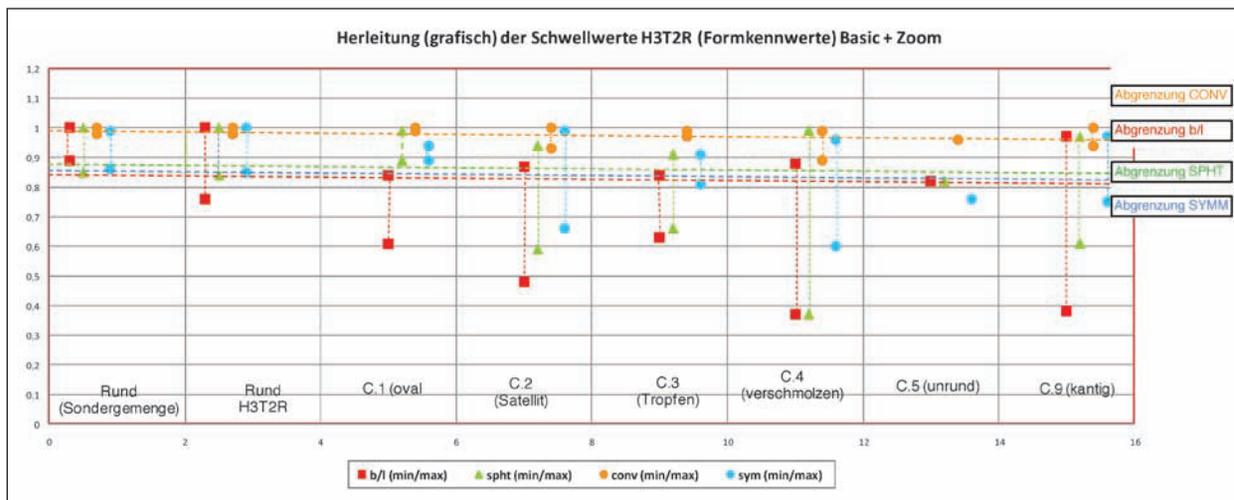


Bild 95: Verlauf der Formkennwerte in den entsprechenden Fehlerkategorien (H3T2R)

nen (Bild 95). Mit diesen Ergebnissen wurde eine grafische Verteilung erstellt.

In gleicher Weise und aus den gleichen Gründen wie in Kapitel 4.3.4.1 wurde die Parameterkombination b/l, SPHT und SYMM mit ihren Schwellenwerten $b/l > 0,83$, $SPHT > 0,86$ und $SYMM > 0,85$ (für H3T2R) das Kombinationskriterium in UND-Verknüpfung zur Detektion des Anteils qualitätsgerechter Partikel im Reflexpartikelgemenge H3T2R. Der Anteil fehlerhafter Partikel im Gemenge gemäß Camsizer®-Auswertemethodik (CW), also der Vergleichswert für den mikroskopisch ermittelten Zielwert jeden Produkts, ergab sich zu:

$CW = 100 \%$ (Anteil anforderungsgerechter Partikel (Ergebnis Camsizer®-Auswertung)).

Anschließend wird mit dem ermittelten CW-Wert für den Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel die Differenz zum ZW-Wert (Zielwert) aus der konventionellen mikroskopischen Untersuchung gebildet:

Δ (Abweichung vom Zielwert) = $ZW - CW$.

Nimmt Δ einen negativen Wert an, bedeutet dies, dass der mittels Camsizer®-Methodik (Parameterkombination mit den jeweiligen Schwellenwerten) gefundene Anteil nicht anforderungsgerechter Partikel zu hoch ist. Ergibt die Differenz ein positives Vorzeichen, ist der Anteil der durch die Camsizer®-Methodik ausgewerteten Anteile anforderungsgerechter Partikel vergleichsweise zu hoch ausgefallen.

Aus der Betrachtung der Parameterspreizungen in der Grafik ist jedoch auch klar ersichtlich, dass sich keine scharfen und damit eindeutigen Abgrenzungen der Wertebereiche in den jeweiligen Fehler-

kategorien von den Wertebereichen der Parameter für anforderungsgerechte Partikel ergeben (beschränkte Sensitivität zur Separierung). Somit kann auch bei diesen Proben des Typs 2 die grafische Ableitung von Schwellenwerten der Parameter nicht das Optimum, sondern bestenfalls ein Ansatz für eine weiterführende mathematische Optimierung der Schwellenwertgrenzen sein. Vom grafisch gefundenen Parameter- und Schwellenwertansatz ausgehend erfolgten deshalb dann in weiteren Schritten iterative Optimierungen mit dem Ziel der größtmöglichen Angleichung an den konventionell gefundenen Anteil fehlerhafter Partikel.

Aus der Analyse der sich grafisch ergebenden Schwellenwertkombination sowie zweier daran anknüpfender rechnerisch optimierter Schwellenwertkombinationen (Ansatzkriterium: minimale Abweichung vom Zielwert = individuelles Produktkriterium) ergeben sich für die untersuchten Reflexpartikelgemenge des Typs 2 der Hersteller H1, H2 und H3 in Differenz zu den Zielwerten

- H1T2R – Zielwert SG Form: 2,9 %,
- H2T2R – Zielwert SG Form: 6,9 %,
- H3T2R – Zielwert SG Form: 13,2 %

die in Tabelle 65 bis 67 aufgeführten Ergebnisse.

Fazit

Daraus lassen sich sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Für jedes Produkt kann eine individuelle Formkennwertkombination (rechnerisches Optimum

1) mit b/l ; SPHT und SYMM gefunden werden. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender „Fingerabdruck“ möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt zwischen +0,2 % und -1,7 % absolut.

- Analyseansätze aus der Betrachtung der Modalverteilung liefern keinen Lösungsansatz.
- Mit der Formparameter- und Schwellenwertkombination $b/l > 0,77$; SPHT $> 0,80$ und SYMM $> 0,80$ kann eine herstellerunabhängige Analysekombination gefunden werden, die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse zwischen +2,2 % und -1,8 % absolut aufweist.

Das heißt, dass eine Parametereauswertung eines im Camsizer® unter softwareseitiger Aktivierung der Ermittlung aller Form- und Transparenzkennwerte eines Messwertdatensatzes mit der Vorgabe: Rechnerische Ermittlung aller Partikel im untersuchten Reflexpartikelgemenge mit einem $b/l > 0,77$ und einer SPHT $> 0,80$ und einer SYMM $> 0,80$ (d. h. „Zeige alle Partikel, die günstiger geformt sind als $b/l > 0,77$ und mit einer SPHT $> 0,80$ und einer SYMM $> 0,80$) für die hier untersuchten repräsentativen Proben von Reflexpartikelgemengen des Typs 2 einen Anteil an formfehlerbehafteten Partikeln (CW = 100 % minus Camsizer®-Auswerteergebnis für die ermittelten günstiger geformten Partikel) ergibt, der je nach Produkt maximal +2,2 % bis -1,8 % vom Zielwert im Ergebnis der mi-

H1T2R	b/l	SPHT	SYMM	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,90	0,87	0,90	-1,0
Camsizer® – $d_{m1} = 1.100 \mu\text{m}$	0,97	0,98	0,95	-61,2
Camsizer® – $d_{50} = 1.080 \mu\text{m}$	0,97	0,98	0,95	-61,2
Rechnerisches Optimum 1	0,87	0,85	0,9	0,1
Rechnerisches Optimum 2	0,88	0,86	0,9	-0,3

Tab. 65: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H1T2R

H2T2R	b/l	SPHT	SYMM	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,87	0,85	0,90	0,2
Camsizer® – $d_{m1} = 1.090 \mu\text{m}$	0,95	0,97	0,95	-58,4
Camsizer® – $d_{50} = 990 \mu\text{m}$	0,95	0,97	0,95	-58,4
Rechnerisches Optimum 1	0,87	0,86	0,9	0,2
Rechnerisches Optimum 2	0,86	0,85	0,9	0,5

Tab. 66: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H2T2R

H3T2R	b/l	SPHT	SYMM	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,83	0,86	0,85	-10,4
Camsizer® – $d_{m1} = 650 \mu\text{m}$	0,9	0,93	0,96	-31,6
Camsizer® – $d_{m2} = 440 \mu\text{m}$	0,95	0,95	0,95	-38,7
Camsizer® – $d_{50} = 300 \mu\text{m}$	0,92	0,92	0,95	-27
Rechnerisches Optimum 1	0,76	0,8	0,8	-1,7
Rechnerisches Optimum 2	0,77	0,8	0,8	-1,8

Tab. 67: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H3T2R

kroskopischen Analyse entfernt ist. Bezogen auf die vorliegenden Proben mit relativ geringen Zielwerten ergeben sich ziemlich ausgeprägte Streuungen.

Bezieht man diese Werte aber auf die zulässigen Fehleranteile von max. 20 %, so erscheint die derzeit zu berücksichtigende Streuung – vor allem unter Berücksichtigung der derzeit in der Praxis zu akzeptierenden Spannweiten – als eine deutliche Verbesserung und deutlicher Verfahrensvorteil auch aufgrund des höheren Präzisionspotenzials. Statistisch belastbarere Abschätzungen zum Präzisionsvergleich beider Verfahren müssen jedoch weiterführenden statistisch optimierten Untersuchungen vorbehalten sein.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

4.3.5.2 Zielstellung Ib: Detektion von reflexionsfehlerbehafteten Reflexpartikeln im Reflexkörpergemenge

Beispielhaft wird nachfolgend die praktizierte Verfahrensweise zur Ableitung geeigneter Parameterkombinationen und zugehöriger Schwellenwerte aus der grafischen Darstellung der Parameter-

spannweite je Reflexionskategorie für die Probe H1T2R erläutert.

Zuerst wurde für jede Reflexions-Fehlerkategorie der EN 1423 bei der qualitativen Partikelbewertung eine Vielzahl von Partikel je Kategorie (ca. ~ 30 bis 50 Stck.) optisch vermessen und somit die Spannweite der Parameter je Kategorie ermittelt. Zusätzlich wurden weitere Proben mit besonderen Qualitäten (z. B. besonders runde Partikel; undurchsichtig; Fremdkörper) extra vermessen, um weitere Betrachtungen z. B. zu Grenzwerten/Abgrenzungen durchführen zu können. Mit diesen Ergebnissen wurde eine grafische Verteilung erstellt (Bild 96):

Aus der Analyse der sich grafisch ergebenden Schwellenwertkombination sowie zweier daran anknüpfender rechnerisch optimierter Schwellenwertkombinationen (Ansatzkriterium: minimale Abweichung vom Zielwert = individuelles Produktkriterium) ergeben sich für die untersuchten Reflexpartikelgemenge des Typs 2 der Hersteller H1, H2 und H3 in Differenz zu den Zielwerten

- H1T2R – Zielwert SG Reflexion: 8,6 %,
- H2T2R – Zielwert SG Reflexion: 13,0 %,
- H3T2R – Zielwert SG Reflexion: 6,3 %

die in Tabelle 68 bis 70 dargestellten Ergebnisse.

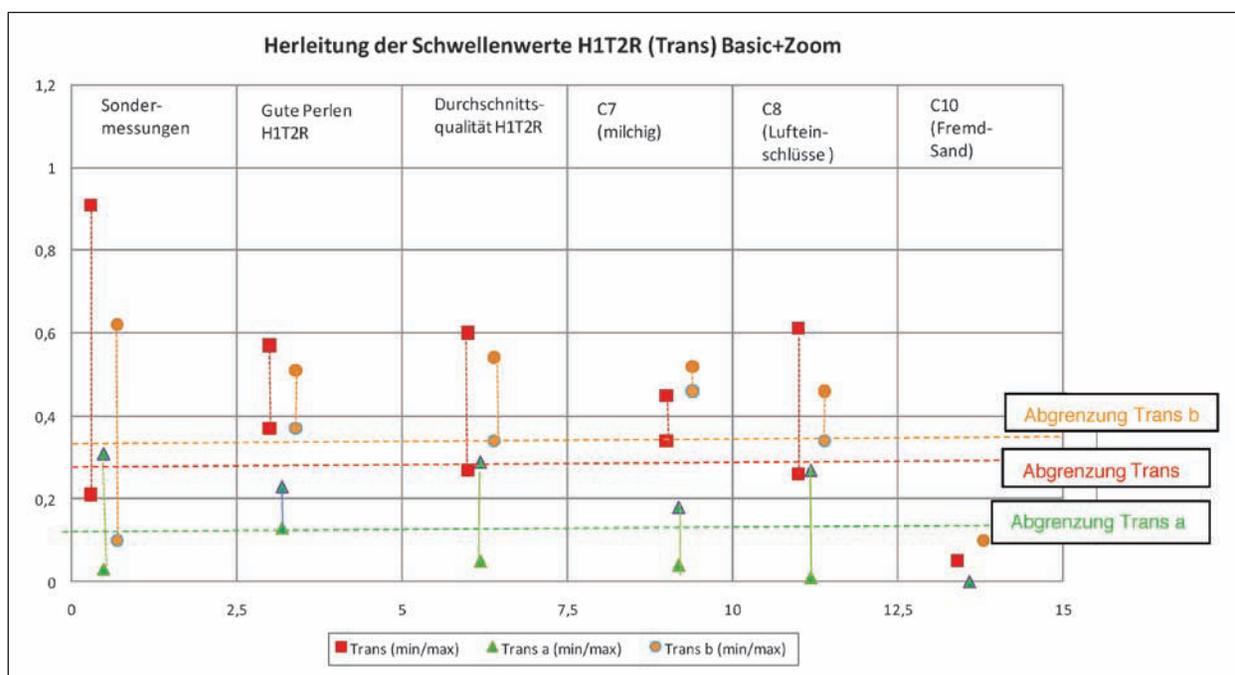


Bild 96: Verlauf der Transparenzkennwerte in den entsprechenden Fehlerkategorien (H1T2R)

H1T2R	Trans	Trans a	Trans b	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,3	0,16	0,36	-42
Camsizer® – $d_{m1} = 1.100 \mu\text{m}$	0,4	0,18	0,42	-75,6
Camsizer® – $d_{50} = 1.080 \mu\text{m}$	0,4	0,18	0,41	-74
Rechnerisches Optimum 1	0,25	0,1	0,18	-0,3
Rechnerisches Optimum 2	0,2	0,1	0,18	-0,3

Tab. 68: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H1T2R

H2T2R	Trans	Trans a	Trans b	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,28	0,13	0,18	10,2
Camsizer® – $d_{m1} = 1.100 \mu\text{m}$	0,45	0,21	0,45	-74,3
Camsizer® – $d_{50} = 990 \mu\text{m}$	0,45	0,21	0,45	-52,2
Rechnerisches Optimum 1	0,2	0,2	0,16	-0,7
Rechnerisches Optimum 2	0,25	0,2	0,16	-0,7

Tab. 69: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H2T2R

H3T2R	Trans	Trans a	Trans b	Abweichung vom Zielwert in % absolut
Grafisch	0,3	0,18	0,15	-9,5
Camsizer® – $d_{m1} = 650 \mu\text{m}$	0,38	0,2	0,22	-60,6
Camsizer® – $d_{m2} = 1.060 \mu\text{m}$	0,4	0,4	0,21	-93,7
Camsizer® – $d_{50} = 600 \mu\text{m}$	0,35	0,21	0,20	-43
Rechnerisches Optimum 1	0,2	0,1	0,16	0,1
Rechnerisches Optimum 2	0,2	0,1	0,15	0,9

Tab. 70: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H3T2R

Fazit

Daraus lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Für jedes Produkt kann eine individuelle Reflexionskennwertkombination (rechnerisches Optimum 1) mit Trans; Trans a und Trans b gefunden werden. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender Fingerabdruck möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt zwischen +0,1 % und -0,7 % absolut.
- Analyseansätze aus der Betrachtung der Modalverteilung liefern keinen Lösungsansatz.
- Mit der Reflexionsparameter- und Schwellenwertkombination $\text{Trans} > 0,28$; $\text{Trans a} > 0,13$ und

$\text{Trans b} > 0,18$ kann eine herstellerunabhängige Analysekombination gefunden werden, die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse zwischen +10,2 % und -6,7 % absolut aufweist.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

Eine hohe Streuung bei der Analyse transparentfehlerbehafteter Partikel ist festzustellen. Setzt man die grundsätzliche Eignung der Transparenzparameter für die entsprechende Ansprache derartiger Produkte voraus, so ist dies derzeit nur mit der bei Typ-2-Reflexpartikelgemengen im Ergebnis der

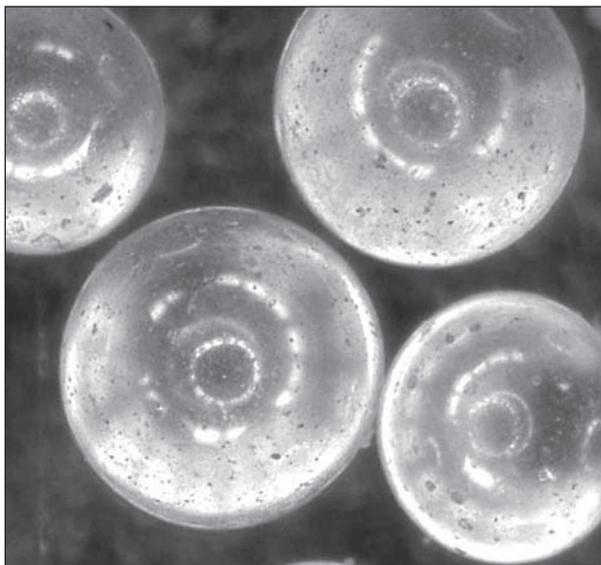


Bild 97: Typ-2-Reflexpartikel mit Lufteinschlüssen

mikroskopischen Analyse festgestellten Dominanz der Fehlerkategorie Lufteinschlüsse zu erklären (beispielhaft Bild 97), für die nachgewiesenermaßen die Auswertesoftware und die Camsizer®-Messwerterfassung derzeit nicht optimiert ist. Nach Aussagen der Firma Retsch ist dieses Problem jedoch durch softwareseitige Weiterentwicklung programmiertechnisch lösbar, sodass die begründete Erwartungshaltung besteht, diesen Transparenzfehler auch durch den Camsizer® detektieren zu können.

Damit lässt sich aus Sicht der Bearbeiter aus den hier untersuchten repräsentativen Proben des Typs 2 einschätzen, dass mit geeigneten Formparameterkombinationen und den aufgeführten Schwellenwerten formfehlerbehaftete Reflexpartikel des Typs 2 aus einem Reflexpartikelgemenge detektiert und quantifiziert werden können.

Eine entsprechend sichere Analyse von reflexionsfehlerbehafteten Partikeln in separater Analyse mit einer Reflexionsparameterkombination und entsprechenden Schwellenwerten mithilfe der Camsizer®-Methodik und der darin implementierten Software-Analytik zeigt derzeit noch zu große Streuungen auf. Eine zielgerichtete Weiterentwicklung der Auswertetechnik insbesondere bezüglich einer Adaption zur Erfassung von Lufteinschlüssen wird als wünschenswert für eine entsprechende Verfahrensertüchtigung angesehen.

4.3.5.3 Zielstellung II: Detektion von Formfehlern und Reflexionsfehlern (aller fehlerbehafteter Partikel) im Reflexpartikelgemenge

Basierend auf den entsprechenden Ergebnissen und unter Berücksichtigung der aus der Analyse entsprechend Zielstellung Ia (Detektion formfehlerbehafteter Reflexpartikel) und Zielstellung Ib (Detektion reflexionsfehlerbehafteter Reflexpartikel) gefundenen Erkenntnisse über den Verlauf und die Größe sowie Spannweite der Wertebereiche der Parameter erfolgte unter der Maßgabe der Zielstellung II: Kann der Camsizer® alle fehlerbehafteten Reflexpartikel (Form- und Reflexionsfehler) eines Reflexpartikelgemenges des Typs 2 mit einem Auswerteansatz im Vergleich zum konventionell mittels Mikroskops detektieren Fehleranteil (Zielwert) finden? eine softwaregestützte rechnerische Analyse mittels Parameterstudie. Es galt, eine optimale Parameterkombination und dazugehörige Schwellenwerte unter Berücksichtigung der derzeit noch auf 3 Parameter limitierten Auswerteooption der Camsizer®-Software mittels UND-Verknüpfung zu finden. Aufgrund der signifikanten Aussagequalität des Parameters b/l war dieser gesetzt. Variiert wurde die mögliche Kombinationen von b/l mit SPHT, CONV, SYMM, Trans, Trans a und Trans b. Aus den vorhergehenden Ergebnissen der ZW K Ia und Ib war klar, dass eine geeignete Parameterkombination auch mindestens einen reflexionskennzeichnenden Parameter enthalten muss. Darüber hinaus wurde die Größe der Schwellenwerte variiert (siehe hierzu die je Produkt aufgeführten Tabellen). Ausgangs- und Orientierungspunkt waren die Ergebnisse aus der Analyse ZW K Ia und ZW K Ib. Aus Bild 98 wird jedoch deutlich, dass offensichtlich neben dem Parameter b/l auch der Parameter SPHT relativ deutlich ausgeprägtes Differenzierungspotenzial zwischen anforderungsgerechten und nicht-anforderungsgerechten Reflexpartikeln aufweist.

Auch der Verlauf der Transparenzkennwerte (beispielhaft Bild 99) deutet – wie auch für die Reflexpartikel des Typs 1 gefunden – auf entsprechendes Differenzierungs- bzw. Abgrenzungspotenzial für die Transparenzfehler hin.

In Tabelle 71 bis 73 sind die Ergebnisse der Parameterstudie (Zeile: ZW K II: Berechnung Form + Reflexion). Mit Pfeil hervorgehoben ist die optimale produktindividuelle Kombination für diesen Untersuchungsansatz (Zielstellung II) aufgeführt. Vergleichsweise und als Orientierung sind die jeweils

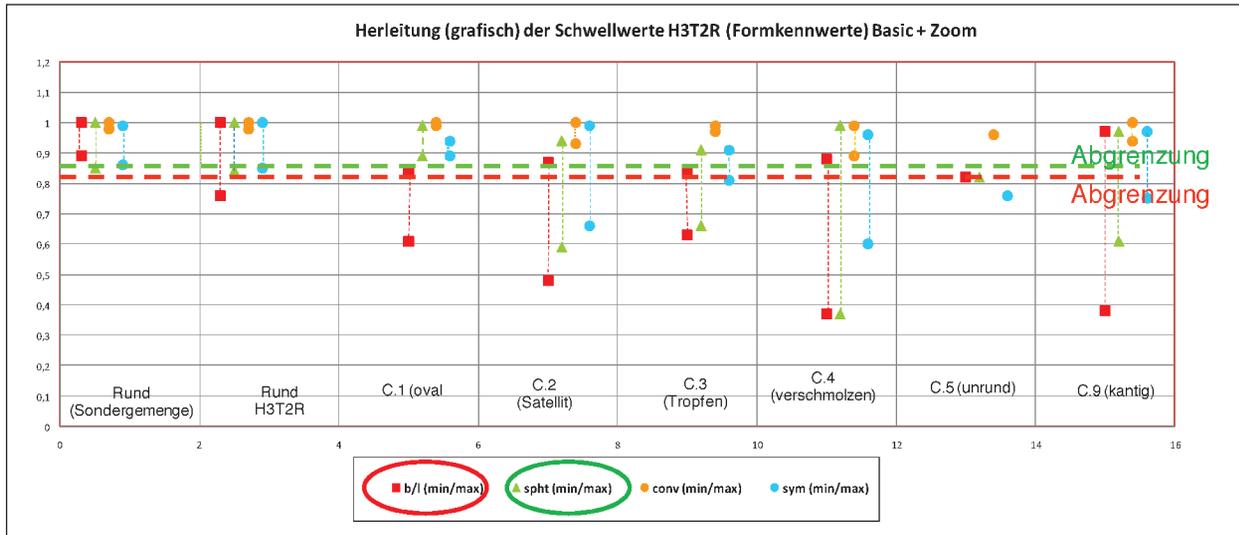


Bild 98: Verlauf der Reflexionskennwerte in den Fehlerkategorien (hier: H3T2R)

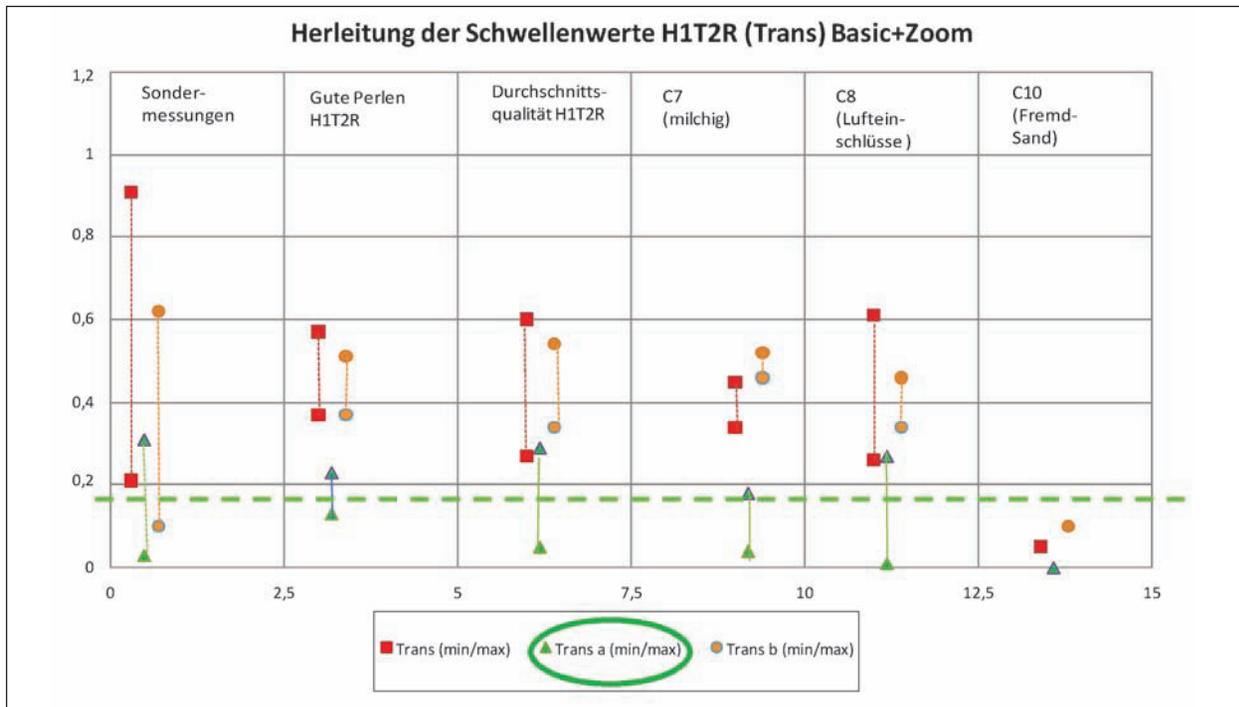


Bild 99: Verlauf der Transparenzkennwerte in den Fehlerkategorien (hier: H1T2R)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW [%]
	0,9	0,87	0,97	0,9	0,3	0,16	0,36	
ZWK I: Berechnung -Form	0,87	0,85		0,9				0,1
	0,88	0,86		0,9				-0,3
ZWK I: Berechnung -Reflexion					0,25	0,1	0,18	-0,3
ZWK II: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,86	0,85			0,32			-0,1
	0,86		0,98		0,32			0,1
	0,85			0,9	0,32			0
H1T2R	0,89	0,85				0,12		0
	0,89		0,98			0,2		0
	0,89			0,9		0,12		0

← In Anlehnung an Typ I Auswertung

Tab. 71: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H1T2R (Zielstellung II)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW (%)
ZWK I: Berechnung -Form	0,87	0,85	0,98	0,9	0,28	0,13	0,18	
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,87	0,86		0,9				0,2
	0,86	0,85		0,9				0,5
ZW K II: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,87	0,86			0,36			0,1
	0,87		0,98		0,36			0,1
	0,87			0,91	0,36			0
	0,89	0,86				0,2		0,2
	0,89		0,98			0,2		0,2
	0,89			0,92		0,2		0

H2T2R

In Anlehnung an Typ I Auswertung

Tab. 72: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H2T2R (Zielstellung II)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	Abw. ZW (%)
ZWK I: Berechnung -Form	0,83	0,86	0,98	0,85	0,3	0,05	0,15	
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,76	0,8		0,8				-1,7
	0,77	0,8		0,8				-1,8
ZW K II: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,83	0,85			0,2			-0,1
	0,83		0,98		0,2			0,1
	0,83			0,85	0,2			0,1
	0,83	0,85				0,05		-0,2
	0,83		0,98			0,05		0,1
	0,83			0,85		0,05		0,1

H3T2R

In Anlehnung an Typ I Auswertung

Tab. 73: Ergebnisse der Camsizer®-Auswertung für H3T2R (Zielstellung II)

Ansatz	Parameterkombination	H1T2R ZW 88,5	H2T2R ZW 80,1	H3T2R ZW 80,5
Gleicher Ansatz wie Typ I	b/l: 0,85 SPHT: 0,85 Trans a: 0,15	Δ -11,5	Δ -13,9	Δ -4,7
Externe Erfahrungen	b/l: 0,77 CONV: 0,95 Trans: 0,2	Δ +9,7	Δ +15,4	Δ +3,6
Ansprache der vorherrschenden Reflexfehler (Luftenschlüsse) (s. Ergebnis Ziel Ib)	b/l: 0,85 Trans: 0,25 Trans a: 0,13	Δ -2,6	Δ +14	Δ -3,6
Kleinste ZW-Abweichung bei allen Produkten	b/l: 0,87 SPHT: 0,85 Trans: 0,32	Δ -0,4	Δ -8,6	Δ -9,5

Tab. 74: Parametervariationen zur Ansprache fehlerhafter Reflexpartikel in einem Reflexpartikelgemenge des Typs 2

optimalen Kennwertkombinationen und Schwellenwerte für die Zielstellung Ia und Ib im oberen Teil der Tabelle aufgeführt. Die Vorgehensweise erfolgte in enger Anlehnung an die entsprechenden Ergebnisse bei den Proben des Typs 1.

- H1T2R – Zielwert SG Form + Reflexion: 11,5 %,
- H2T2R – Zielwert SG Form + Reflexion: 19,9 %,
- H3T2R – Zielwert SG Form + Reflexion: 19,5 %.

Grundlage der Berechnung der Abweichungen vom Zielwert, sind nachfolgend aufgeführte Ergebnisse der konventionellen mikroskopischen Analyse (Zielwerte):

Fazit

Aus den gefundenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Für jedes Produkt können eine individuelle Kennwertkombination und dazugehörige Schwellenwerte gefunden werden. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender Fingerabdruck möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt nicht mehr als +0,2 % bzw. -0,2 % absolut.
- Als geeignet hat sich die Parameterkombination b/l; SPHT und Trans a erwiesen.
- Mit der Reflexionsparameter- und Schwellenwertkombination $b/l > 0,85$, $SPHT > 0,85$ und $Trans a > 0,15$ kann eine herstellerunabhängige Analysekombination gefunden werden. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse betragen jedoch zwischen +13,9 % und -11,5 % absolut.

Andere Parameterkombinationen, die sich von den erfolgreichen Erfahrungen bei einer derartigen Analyse bei den Proben des Typs 1 entfernen, deuten zwar eine Minimierung der Streuungen an, liegen jedoch immer noch sehr weit vom Zielwert entfernt. Nach dem jetzigen Stand kann hier nur vermutet werden, dass die um den Faktor 2 bis 3 gegenüber den Formfehlern vorherrschenden Transparenzfehler durch die bisherige Technik und Auswertemethodik noch nicht ausreichend angesprochen und erfasst werden können. Hier ist offensichtlich technische Nachbesserung erforderlich.

Damit lässt sich anhand der Ergebnisse der hier untersuchten repräsentativen Proben des Typs 2 einschätzen, dass mit einer Form- und Transparenzparameterkombination und den aufgeführten Schwellenwerten sich der Anteil fehlerbehafteter Reflexpartikel in einem Reflexpartikelgemenge mithilfe der Camsizer®-Methodik und der darin implementierten Software-Analytik noch nicht ausreichend genau detektieren und quantifizieren lässt.

4.3.5.4 Zielstellung III: Differenzierung anforderungsgerechter Reflexperlen in einem Nachstreumittelgemenge

Unter der Maßgabe dieser Zielstellung III war der Frage nachzugehen: Kann der Camsizer® alle fehlerbehafteten Reflexpartikel (Form- und Reflexionsfehler) in einem fertigen Nachstreumittelgemisch detektieren?

Dazu waren auch an den Probematerialien des Typs 2 umfangreiche Voruntersuchungen erforderlich. Grundlage der Nachweisführung sollten definiert zusammengesetzte Nachstreumittelgemische sein, um des Weiteren unter Ausnutzung der konventionell mikroskopisch ermittelten Bezugswerte für die jeweiligen Anteile fehlerbehafteter Reflexpartikel eine Grundlage bzw. Bezug für einen entsprechenden Plausibilitätsnachweis zu haben. Entsprechende definierte Bezugsmischungen waren nicht verfügbar, sodass auf der Basis der herstellerseits jeweils bereitgestellten Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge für jedes Produkt Nachstreumittel in definierten Verhältnissen durch die Forschungsbearbeiter zusammengestellt wurden. In Absprache mit dem Betreuungsgremium sowie unter Berücksichtigung der Informationen durch die Hersteller und der Camsizer®-Messmethodik sollten gemäß der dargestellten Weise bei der Produktion auch die Nachstreumittelgemenge mit definiertem Volumenverhältnis Reflexpartikel:Griffigkeitsmittel zusammengesetzt werden. Zur Vergleichbarkeit mit der durchgehend praktizierten Messmethodik wurden Mischungszusammensetzung von jeweils etwa 120 g Messprobe im Mischungsverhältnis Reflexpartikel:Griffigkeitspartikel 2,5:1; 3:1 sowie 3,5:1 auf der Basis der ermittelten Dichtewerte für die jeweiligen Ausgangsmaterialien zusammengesetzt. Es war Vorstellung der Bearbeiter, durch diese relativ enge Spreizung einen praxisgerechten Korridor für mögliche Streu-

Ziel	Material	Dichte	Einwaage	Masseverhältnis	Volumenverhältnis
2,5:1	z. B. H1T2R	2,497	61,56 g	1,58:1	2,5:1
	z. B. H1T2G (Edelkorund)	3,955	39,00 g		
3:1	z. B. H2T2R	2,604	99,431 g	3,31:1	3:1
	z. B. H2T2G (Christobalit)	2,357	30,00 g		
3,5:1	z. B. H3T2R	2,510	66,772 g	2,22:1	3,5:1
	z. B. H3T2G	3,950	30,00 g		

Tab. 75: Herstellung definierter Nachstreumittelgemengeproben des Typs 2

ungen des praktischen Mischungsverhältnisses nachzustellen.

In Tabelle 75 ist die Herstellung definierter Mischungen für die Hersteller aufgeführt.

Im Ergebnis der aufwändigen mikroskopischen Untersuchungen der BAM zur normgerechten Ermittlung des Anteils fehlerhafter Reflexpartikel ergaben sich die folgenden Ergebnisse:

- H1T2R – Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Reflexpartikelgemenge: 11,5 %,
- H2T2R – Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Reflexpartikelgemenge: 19,9 %,
- H3T2R – Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Reflexpartikelgemenge: 19,5 %.

Diese Ergebnisse wurden verwendet, um den Anteil form- und transparenzfehlerfreier Reflexpartikel im jeweiligen definierten Nachstreumittelgemisch als Zielwert für die Validierung des entsprechenden Camsizer®-Auswertepotenzials durch UND-verknüpfte softwaregestützte Auswertung der Camsizer®-Messwerte zu ermitteln. So ergibt sich beispielsweise für die Probe H1T1N_{def.} mit Mischungsverhältnis 3:1 folgender Zielwert:

H1T2N_{def.} mit Mischungsverhältnis 3:1

- Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im Ausgangsmaterial H1T2R: 11,5 %,
- MV 3:1 heißt 75 % Reflexpartikelgemenge:25 % Griffigmittel,
- 11,5 % fehlerhafter Reflexpartikel in einem Anteil von 75 % Reflexpartikelgemenge im definierten Nachstreumittelgemisch heißt:
 - 8,6 % fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemisch Mischungsverhältnis 3:1,

- 66,4 % anforderungsgerechter Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemisch Mischungsverhältnis 3:1.

Die Zielwerte für alle definierten Nachstreumittelproben des Typs 2 sind in Tabelle 76 aufgeführt.

Diese Zielwerte galt es unter Anwendung der derzeit verfügbaren Auswertoptionen der Camsizer®-Methodik mit möglichst geringer Differenz zu den Zielwerten wiederzufinden, um den Nachweis der entsprechenden Leistungsfähigkeit zu erbringen. Auf der Grundlage der unter Zielstellung II gefundenen Parameterkombinationen und Schwellenwerte war klar, dass der Analyseansatz für die softwaregestützte Auswertung als Kombination von Form- und Transparenzkennwerten zu erfolgen hat. Unklar war, ob die Transparenzfehler in der bei Typ-1-Proben bewährten Kombination auch bei den Typ-2-Proben in vollem Umfang erfassbar sind.

Auf der Grundlage der in Zielstellung I gefundenen separaten Parameterkombinationen und Schwellenwerte sowie der unter Zielstellung II gefundenen

Definierte Proben		SG Form + Transparenz ZW Gute Partikel (%)
H1T2N _{def.}	2,5:1	63,2
H1T2N _{def.}	3,0:1	66,4
H1T2N _{def.}	3,5:1	68,8
H2T2N _{def.}	2,5:1	57,2
H2T2N _{def.}	3,0:1	60,1
H2T2N _{def.}	3,5:1	62,3
H3T2N _{def.}	2,5:1	57,5
H3T2N _{def.}	3,0:1	60,4
H3T2N _{def.}	3,5:1	62,6

Tab. 76: Zielwerte des Anteils anforderungsgerechter Reflexpartikel in definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	MV: 2,5 / 1	MV: 3 / 1	MV: 3,5 / 1
	0,9	0,87	0,97	0,9	0,3	0,16	0,36	ZW 63,2	ZW 66,4	ZW 68,8
ZWK I: Berechnung -Form	0,87	0,85		0,9				6,9	5,8	6,4
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,88	0,86		0,9				6,5	6	6
					0,25	0,1	0,18	-0,8	-2,3	0,5
ZW K III: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,86	0,85			0,32			-2	-3,4	-1,7
	0,86		0,98		0,32			-2	-3,4	-1,6
	0,85			0,9	0,32			-1,9	-3,3	-1,6
	0,89	0,85				0,12		-2,7	-4,2	-2,5
	0,89		0,98			0,12		-2,7	-4,2	-2,5
	0,89			0,9		0,12		-2,7	-4,2	-2,5

H1T2N_{def.}

← Optimum → vorherrschende Luftpfeilschlüsse

Tab. 77: Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemenge H1T2N_{def.} (Mischungsverhältnis 2,5:1; 3:1; 3,5:1)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	MV: 2,5 / 1	MV: 3 / 1	MV: 3,5 / 1
ZWK I: Berechnung -Form	0,87	0,85	0,98	0,9	0,28	0,13	0,18	ZW 57,2	ZW 60,1	ZW 62,3
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,87	0,86		0,9				3,2	3,7	3,1
ZW K III: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,86	0,85		0,9				3,6	4,2	3,5
H2T2N_{def.}					0,2	0,2	0,16	0,1	0,9	0,7
	0,87	0,86			0,36			-4,9	-5,7	-6,1
	0,87		0,98		0,36			-4,9	-5,7	-6,1
	0,87			0,91	0,36			-5	-5,8	-6,2
	0,89	0,86				0,2		-3,7	-4,6	-4,5
	0,89		0,98			0,2		-3,7	-4,6	-4,5
	0,89			0,92		0,2		-3,7	-4,6	-4,7

← Optimum
→ vorherrschende Lufteinschlüsse

Tab. 78: Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemenge H2T2N_{def.} (MV 2,5:1; 3:1; 3,5:1)

	b/l	SPHT	CONV	SYMM	Trans	Trans a	Trans b	MV: 2,5 / 1	MV: 3 / 1	MV: 3,5 / 1
ZWK I: Berechnung -Form	0,83	0,86	0,98	0,85	0,3	0,05	0,15	ZW 57,5	ZW 60,4	ZW 62,6
ZWK I: Berechnung -Reflexion	0,76	0,8		0,8				4,9	4,7	7,7
ZW K III: Berechnung Form + Reflexion (Reflexperlen)	0,76	0,8		0,8				4,8	3,8	6,9
H3T2N_{def.}					0,2	0,1	0,16	3,1	2,7	1,6
	0,83	0,85			0,2			-4,9	-7,2	-2,4
	0,83		0,98		0,2			-4,8	-7	-2,3
	0,83			0,85	0,2			-4,9	-7,1	-2,3
	0,83	0,85				0,05		-5,1	-7,5	-3,8
	0,83		0,98			0,05		-5	-7,4	-3,9
	0,83			0,85		0,05		-5,1	-7,5	-3,8

← Optimum
→ vorherrschende Lufteinschlüsse

Tab. 79: Anteil fehlerhafter Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemenge H3T2N_{def.} (MV 2,5:1; 3:1; 3,5:1)

kombinierten Parameterkombinationen und Schwellenwerte in iterativer Weise wurde nach der Parameterkombination und den dazugehörigen Schwellenwerten gesucht, die eine höchstmögliche Übereinstimmung zwischen Zielwert des Anteils anforderungsgerechter Reflexpartikel im definierten Nachstreumittelgemisch und Ergebnis der Camsizer®-Auswertung liefern (s. Tabelle 77 bis 79).

Fazit

Aus den gefundenen Ergebnissen lässt sich folgende Schlussfolgerung ableiten:

Für jedes Produkt kann eine individuelle Kennwertkombination gefunden werden. Das Optimum in Bezug auf die Zielwerte ist mit einer Parameterkombination aus 3 Transparenzparametern erreichbar. Dies ist offensichtlich der Dominanz der Transparenzfehler bei den Typ-2-Reflexpartikelgemengen geschuldet. Damit ist ein individueller qualitätsbeschreibender Fingerabdruck möglich. Die Abweichungen zum jeweiligen produktbezogenen Zielwert aus der mikroskopischen Analyse beträgt nicht mehr als -2,3 % bis +3,1 % absolut. Setzt man vglb. zu Typ 1 das Kriterium b/l; SPHT; Trans a an, sind Abweichungen zum jeweiligen Zielwert bis zu 5 % zu erwarten.

Für eine herstellerunabhängige Ansprache wurde eine Parameterkombination aus einem Formparameter (b/l) und 2 Transparenzparametern (Trans und Trans a) unter Berücksichtigung der vorherrschenden Transparenzfehler mit folgenden Schwellenwerten adaptiert:

- b/l: > 0,80,
- Trans: > 0,20,
- Trans a: > 0,03.

Das heißt, dass eine Parameterauswertung eines im Camsizer® unter softwareseitiger Aktivierung der Ermittlung aller Form- und Transparenzkennwerte eines Messwertdatensatzes mit der Vorgabe: Rechnerische Ermittlung aller Partikel im untersuchten Nachstreumittelgemenge definierter Zusammensetzung mit einem b/l > 0,80 und einem Trans > 0,20 und einem Trans a > 0,03 (d. h. „Zeige alle Partikel, die eine günstigere Form als b/l 0,80 sowie eine günstigere Transparenz als Trans > 0,20 und Trans a > 0,03 aufweisen“) für die hier untersuchten repräsentativen Proben von Nachstreumittelgemengen des Typs 2 einen Anteil an anforderungsgerechten Partikeln (CW = Camsizer®-Auswertungsergebnis für die ermittelten günstigen form- und transparenten Partikel) ergibt, der je nach Produkt maximal +5,4 % bzw. -4,5 % vom Zielwert

Mischungsverhältnis Volumenanteile Reflex:Griffig	Anteil qualitätsgerechter Perlen im definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemisch		
	Hersteller 1 SOLL → IST	Hersteller 2 SOLL → IST	Hersteller 3 SOLL → IST
2,5:1	63,2 % → 68,6 %	57,2 % → 54,5 %	57,5 % → 55 %
3:1	66,4 % → 71,2 %	60,1 % → 63,6 %	60,4 % → 55,9 %
3,5:1	68,8 % → 74,0 %	62,3 % → 65,8 %	62,6 % → 61,1 %

Tab. 80: Ergebnis der Camsizer®-Mess- und -Auswertemethodik im Vergleich zum SOLL-Wert der Nachstreumittelzusammensetzung (hier: Proben mit definierten Mischungsverhältnissen des Typs 2)

Abweichung vom ZW bei Mischungsverhältnis 3:1* bei gelieferten Industriegebinde des Nachstreumittelgemisches	
H1T2N	SOLL: 66,4 % → IST: 79,4 % bzw. 77 % (+13 bzw. 10,6 % → zu viel Reflex)
H2T2N	SOLL: 60,1 % → IST: 94,7 % (+34,7 %)
H3T2N	SOLL: 60,4 % → IST: 63,6 % (+3,2 % → zu viel Reflex)
* MV laut Hersteller 3:1	

Tab. 81: Ergebnis der Camsizer®-Mess- und -Auswertemethodik zum Anteil qualitätsgerechter Reflexpartikel in der Nachstreumittelprobe (hier: Proben aus industriell gefertigten Nachstreumittelgemischen des Typs 2)

(etwa 8 % relativ) im Ergebnis der mikroskopischen Analyse entfernt ist. Dies bedeutet für die gefundenen Anteile anforderungsgerechter Reflexpartikel im Nachstreumittelgemisch (IST-Wert) bezogen auf den mithilfe der Ergebnisse der mikroskopischen Analyse abgeleiteten Zielwert (SOLL-Wert) Abweichungen, die in Tabelle 80 aufgeführt sind.

Die Durchführung einer solchen Auswertung für eine Camsizer®-Messung mittels Parameter- und Schwellenwertkombination ist exemplarisch in einer eigenen Arbeitsanweisung in der Anlage beschrieben.

Eine Plausibilitätsuntersuchung mit den Auswerteparametern und Schwellenwerten $b/l > 0,80$ und $Trans > 0,20$ und $Trans a > 0,03$ an einer zufallsbedingt entnommenen Messprobe der durch die Hersteller bereitgestellten Nachstreumittelgemenge-Produkte des Typs 2 ergab die in Tabelle 81 dargestellten Ergebnisse.

Demnach wird für die untersuchten Einzelproben ein jeweils erhöhter Anteil anforderungsgerechter Reflexpartikel in den Proben detektiert, was auf zu viel Reflexpartikel im Nachstreumittelgemisch schließen lassen könnte. Hier erfolgt jedoch die maßgebende Beurteilung unter Zielstellung IV. Die Probe H2T2N ist ein Ausreißer; hier bestätigen die Camsizer®-Untersuchungen die bereits in der granulometrischen Analyse gefundene fehlerhafte Zusammensetzung des Nachstreumittelgemisches (Griffigkeitsmittel fehlt).

Zusammenfassend lässt sich anhand der Ergebnisse der hier untersuchten definiert zusammengesetzten Proben des Typs 2 einschätzen und erwarten, dass mit einer Form- und Transparenzparameterkombination und den aufgeführten Schwellenwerten sich der Anteil anforderungsgerechter Reflexpartikel in einem Nachstreumittelgemenge mithilfe der Camsizer®-Methodik und der darin implementierten Software-Analytik detektieren und quantifizieren lässt.

4.3.5.5 Zielstellung IV: Differenzierung von Reflexpartikeln und Griffigkeitskörpern im Nachstreumittelgemisch

Unter der Maßgabe dieser Zielstellung IV war der Frage nachzugehen: Kann der Camsizer® in einem fertigen Nachstreumittelgemisch des Typs 2 zwischen Reflexpartikeln und Griffigkeitsmitteln differenzieren?

Wiederum waren umfangreiche Voruntersuchungen zur Ableitung von Differenzierungsschwellen zwischen Reflexpartikelgemengen und Griffigkeitsmittelgemengen erforderlich. Auch bei den Typ-2-Produkten musste die Suche nach differenzierenden Parametern und entsprechenden Schwellenwerten, wie nachfolgend gezeigt wird, in einer anderen Vorgehensweise als unter den Zielstellungen I bis III erfolgen. Dazu bildete eine vergleichende Betrachtung der Parameterverläufe von bereitgestellten Reflexpartikelgemengen und Griffigkeitsmittelgemengen (Ausgangsmaterialien) der hier be-

trachteten repräsentativen Nachstreumittelprodukte des Typs 2 die Grundlage (siehe Bilder 100 bis 108). Ziel war es, Form- und/oder Transparenzparameter zu finden, deren Verlauf über den Wertebereich im Vergleich Bereiche zeigt, die vorzugsweise von einer Mischungskomponente (Reflexpartikel oder Griffigkeitsmittel) dominiert werden. Dieses Schwellenwertkriterium soll dann im Weiteren die Grundlage für eine rechnerische Rückrechnung des gegebenen Mischungsverhältnisses Reflexpartikel:Griffigkeitspartikel im bereitgestellten Nachstreumittelgemisch sein. Voraussetzung ist, dass die Beiträge der Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge zum Schwellenwertkriterium des ausgewählten Parameters einzeln bekannt sind, wozu Camsizer®-Messungen der Ausgangsmaterialien durchgeführt wurden.

Die aufgezeichneten Parameterverläufe der bereitgestellten Ausgangsmaterialien H1T2R, H2T2R, H3T2R sowie H1T2G, H2T2G und H3T2G wurden nach geeigneten – möglichst differenzierenden – Schwellenwertkriterien bewertet, um auf diese Weise den geeigneten Form- und/oder Transparenzparameter herauszuarbeiten (siehe Bilder 100 bis 108).

Nach visueller Analyse wurden jeweils mögliche differenzierenden Schwellen (Strichlinie) eingetragen. In Bild 100 wurde als Schwellenwert b/l 0,97 gewählt, weil offensichtlich die hier untersuchten Griffigkeitsmittel des Typs 2 keine entsprechenden Partikel in dieser Qualität aufweisen. Auffallend ist, dass H1T2R und H2T2R offensichtlich besonders gut geformte Partikel enthalten, während H3T2R offensichtlich anders aufgebaut ist. Mehr als 30 % der Partikel dieses Reflexgemenges sind ungünstiger geformt als b/l : 0,9. Auch H3T2G zeigt eine im Vergleich zu niedrigeren b/l -Werten verschobene Partikelqualität, während die Ausgangsmaterialien der Hersteller H1 und H2 relativ identische Verläufe zeigen.

Auch aus den weiteren Formparameterverläufen sind entsprechende Schlussfolgerungen abzuleiten, die die o. a. Interpretation stützen. Die Formparameter erweisen sich insgesamt als ungünstig für die Festlegung eines differenzierenden Schwellenwertes. Sie sind jedoch aufgrund Verlaufs und Lage im Diagramm geeignet, produktkennzeichnende Güte zu erfassen und darzustellen.

Ähnlich wie bei den Ergebnissen für die Proben des Typs 1 deuten die Transparenzparameter klarere

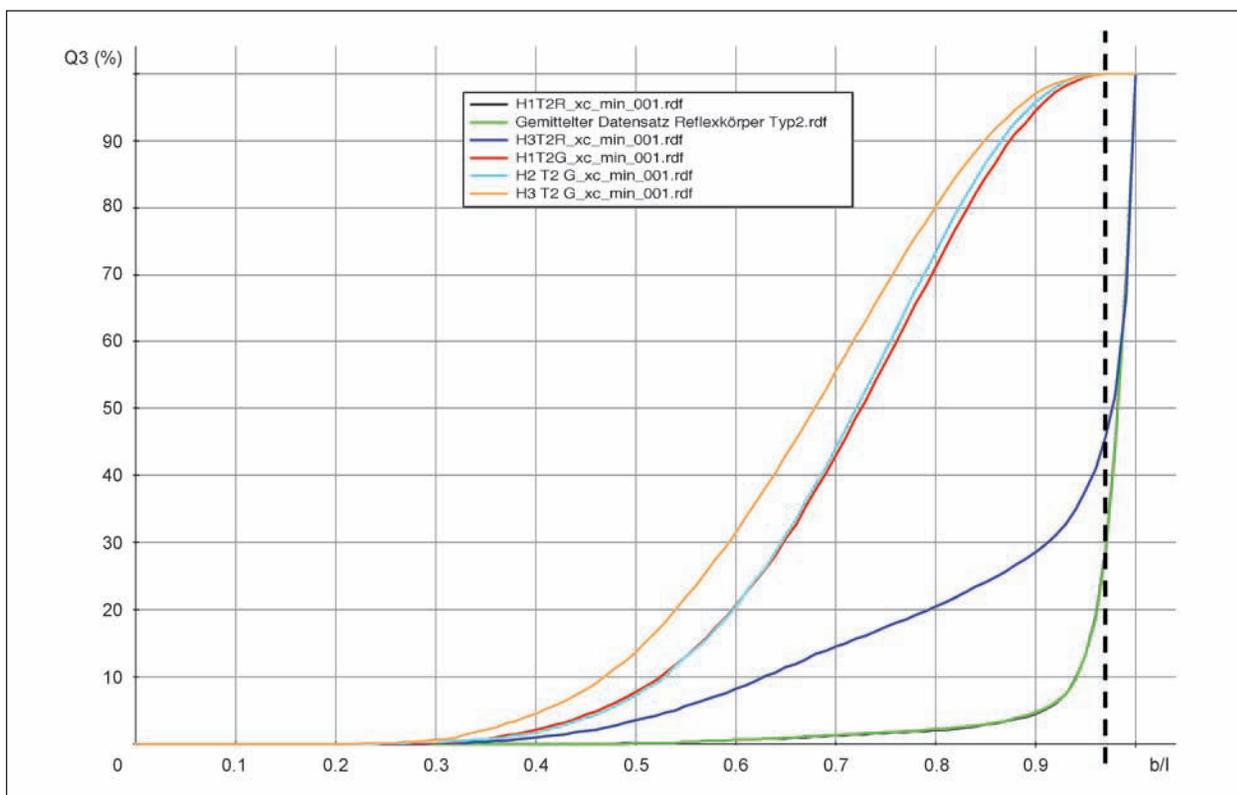


Bild 100: Verlauf des Parameters b/l für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte Typ 2 von H1, H2 und H3

Spreizungen in Lage und Verlauf an. Bereits aus den Ergebnissen der grafischen Verteilung der Parameter aus der Einzelauswertung der Nachstreu-

mittelgemische bezüglich der Fehlerkategorien gemäß EN 1423 (siehe hierzu z. B. auch Bild 96) deutet sich an, dass mittels der Parameter Trans,

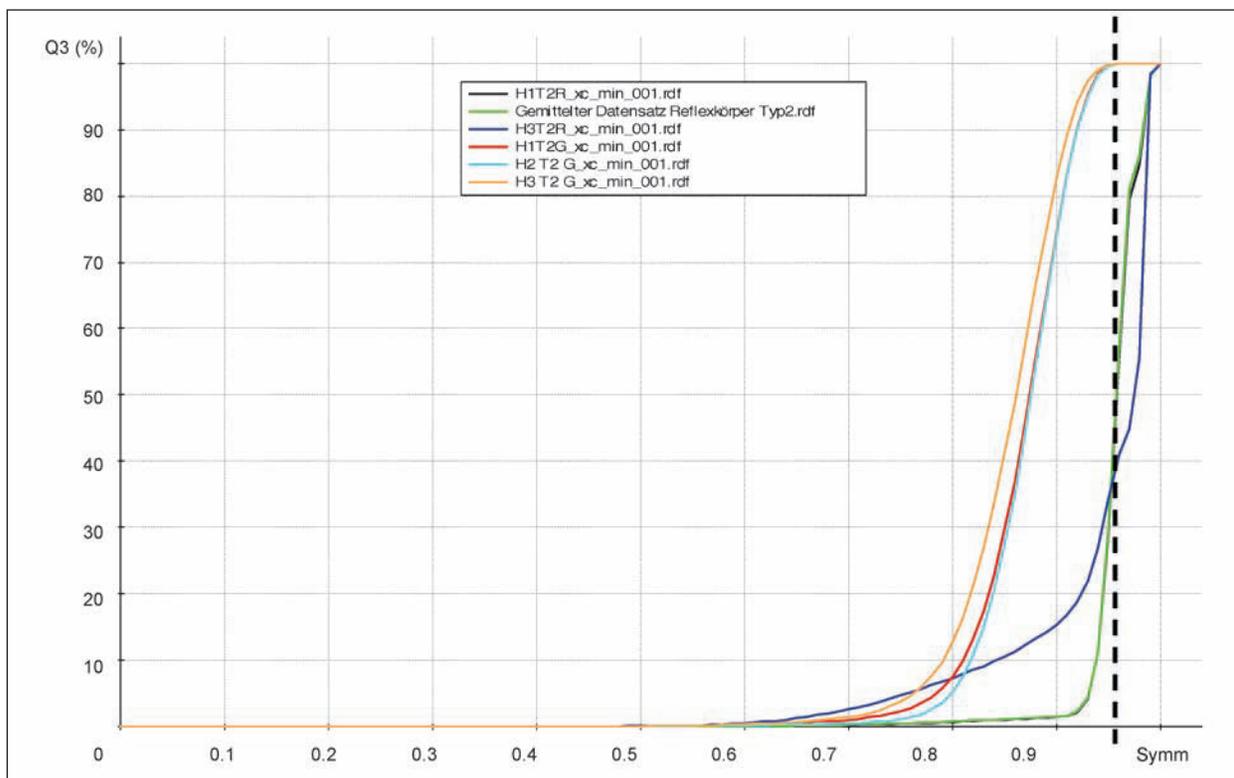


Bild 101: Verlauf des Parameters SYMM für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstremittelprodukte von H1, H2 und H3

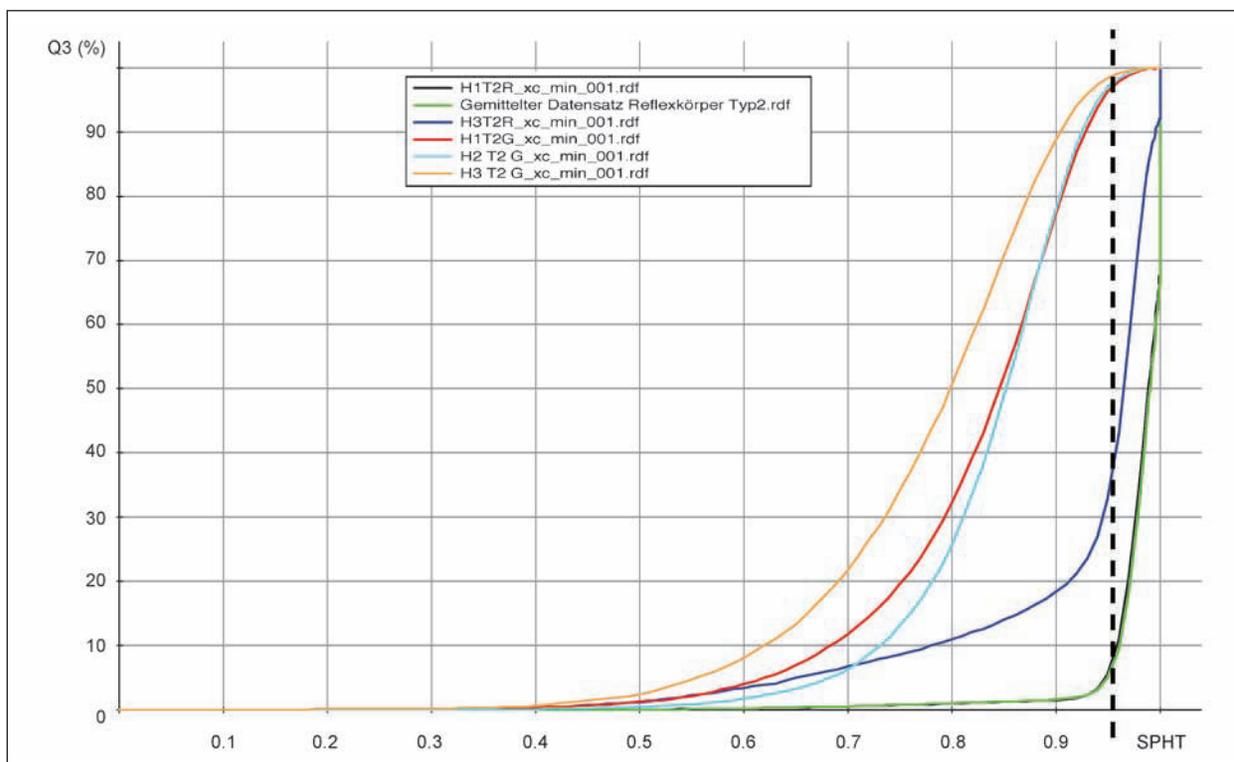


Bild 102: Verlauf des Parameters SPHT für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstremittelprodukte von H1, H2 und H3

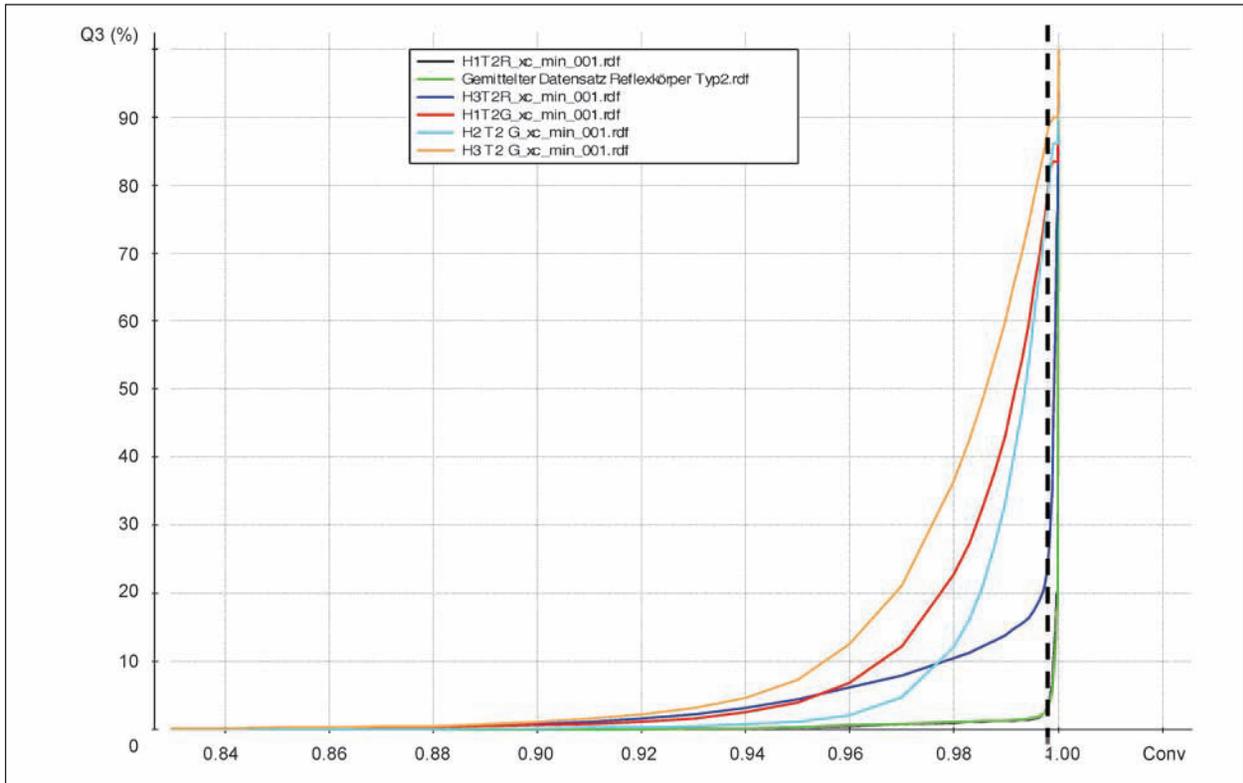


Bild 103: Verlauf des Parameters CONV für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstrommittelprodukte von H1, H2 und H3

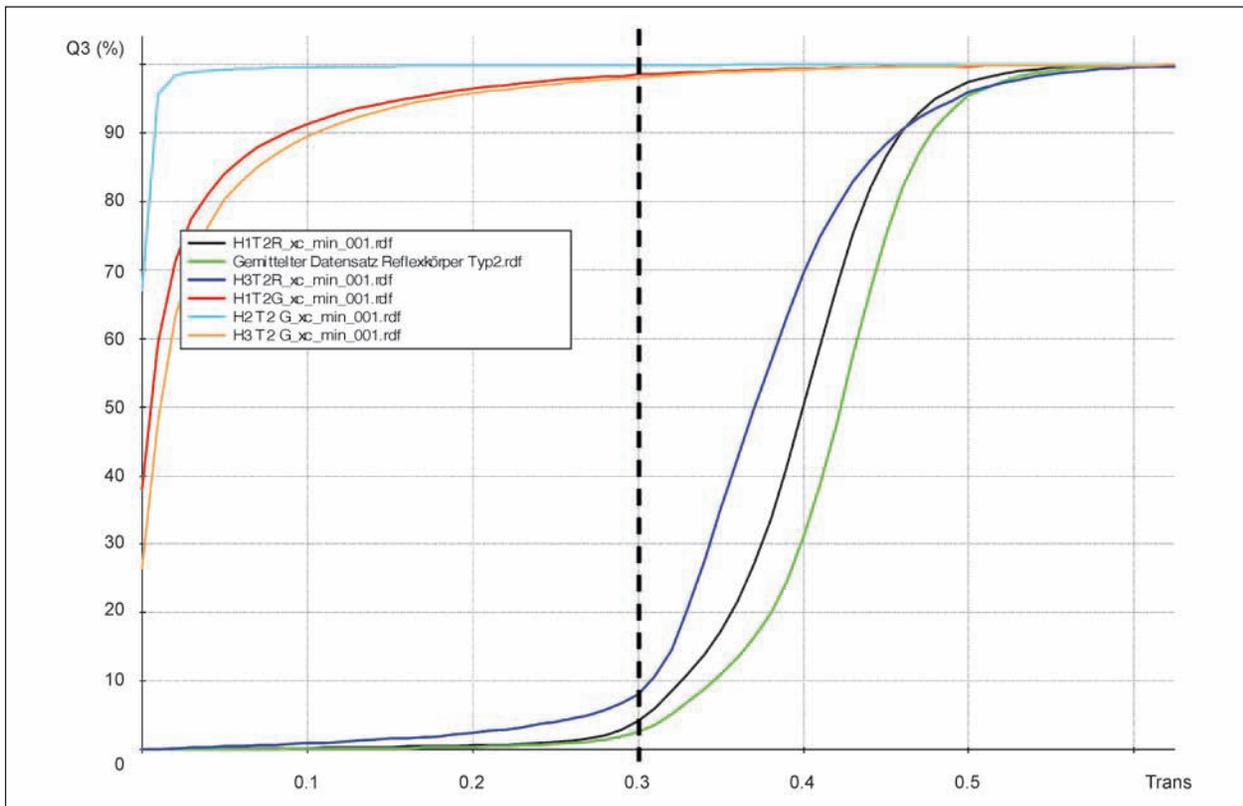


Bild 104: Verlauf des Parameters Trans für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstrommittelprodukte von H1, H2 und H3

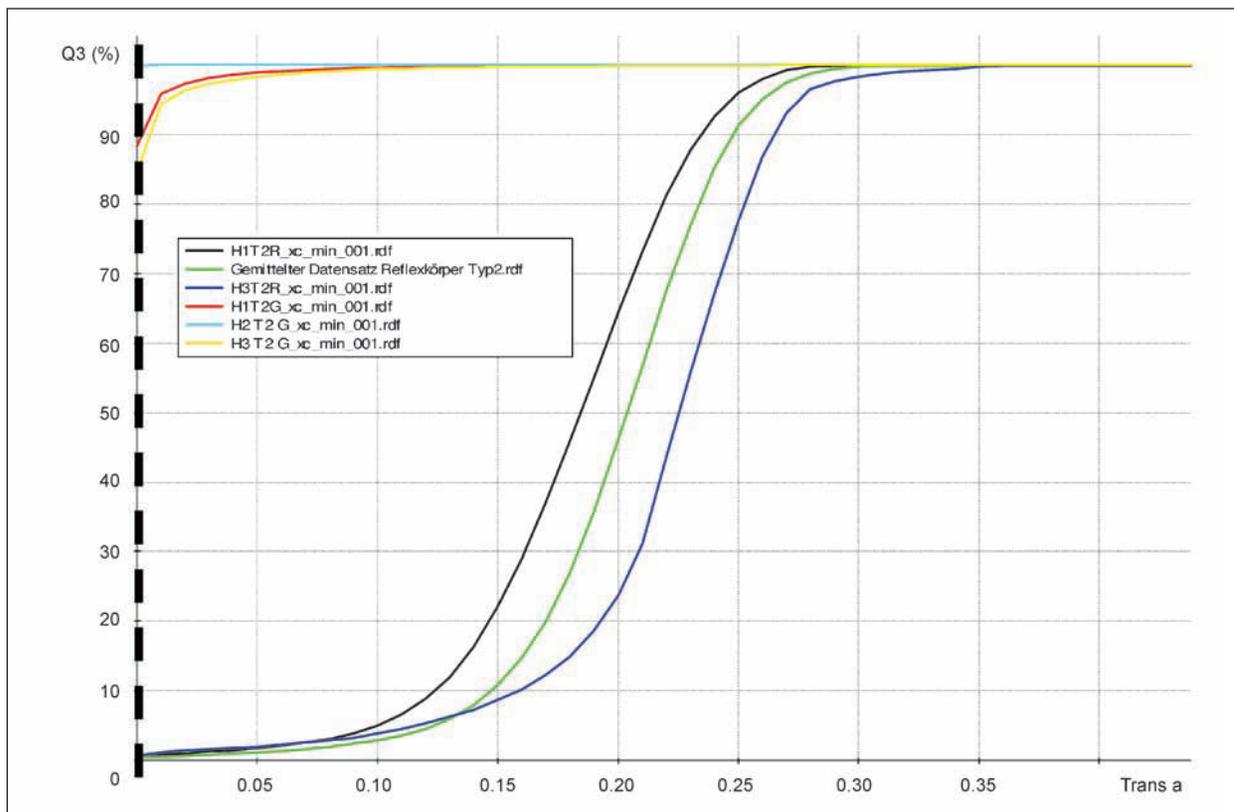


Bild 105: Verlauf des Parameters Trans a für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstreumittelprodukte von H1, H2 und H3

Trans a oder Trans b besser geeignete Differenzierungsparameter zur Verfügung stehen können. Formparameter sprechen nicht auf verschiedene Mischungsverhältnisse an.

Insbesondere der Parameter Trans a (Bild 105) weist im Verlauf der Graphen zwischen Reflexpartikel und Griffigkeitsmittel große Spreizungen auf bzw. zeigt für H2T2G keine transparenten Partikel an. Für H1T2G und H3T2G sind jeweils etwa 10 % der Partikel des Griffigkeitsgemenges mit Trans-a-Werten bis etwa 0,10 festzustellen. Insgesamt fällt auf, dass H1T2G und H3T2G ausgeprägte Transparenzbeiträge aufweisen, was ein besonderes Merkmal für die verwendeten Griffigkeitsmittel ist. Währenddessen weisen die untersuchten Typ-2-Reflexpartikelgemenge mindestens 95 % Anteile von Partikeln mit Trans a > 0,10 auf. Deshalb wird dieser Parameter im Folgenden für den Versuch einer rechnerischen Differenzierung von Nachstreumittelgemischen des Typs 2 herangezogen. Ansonsten zeigen die Graphen für die untersuchten Reflexpartikelgemenge zwar qualitativ alle den gleichen Verlauf, weisen jedoch offensichtlich typische Lagen im Koordinatensystem auf, was auf unterschiedliche Qualitäten der Transparenzeigenschaften hindeutet. Hier bietet sich für die Zukunft noch

Aufklärungspotenzial über mögliche Zusammenhänge z. B. zum Brechungsindex, Herstelltechnologie, Beschichtungsmaterial, Beschichtungsqualität usw.

Der besondere Verlauf von Parameter Trans b ist der spezifischen Partikelgrößenverteilung der HxT2R-Produkte geschuldet, die dazu führt, dass die Partikel teilweise durch die Zoom-Kamera, aber auch teilweise durch die Basic-Kamera detektiert und vermessen werden. Jedoch ist derzeit die Vergleichbarkeit der unterschiedlich ermittelten Parameter noch nicht gegeben, sodass von einer weiteren bewertenden Diskussion Abstand genommen wird.

Wesentlich ist aber an dieser Stelle der nochmalige Hinweis, vor einer Auswertung die Partikelgrößenverteilung zu betrachten und insbesondere die Parameterauswertung auf vergleichbarer Grundlage durchzuführen.

Betrachtet man die Schwellenwert-Differenzierungsgrenze Trans a > 0 für die Quantifizierung der Partikelanteile jedes Gemenges, die oberhalb dieser Grenze detektiert werden (Bild 107), so weisen alle Partikel in H2T2G keine Werte (0 %) Trans a

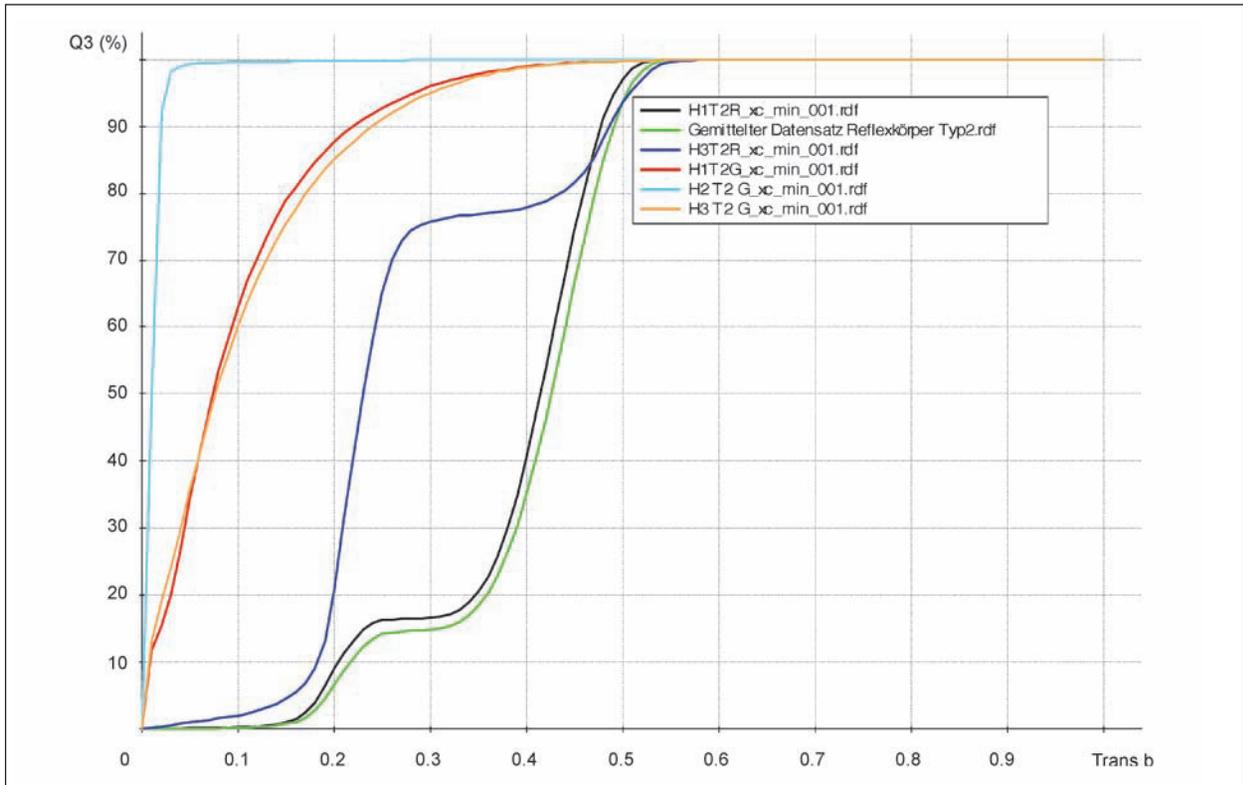


Bild 106: Verlauf des Parameters Trans b für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstrommittelprodukte von H1, H2 und H3

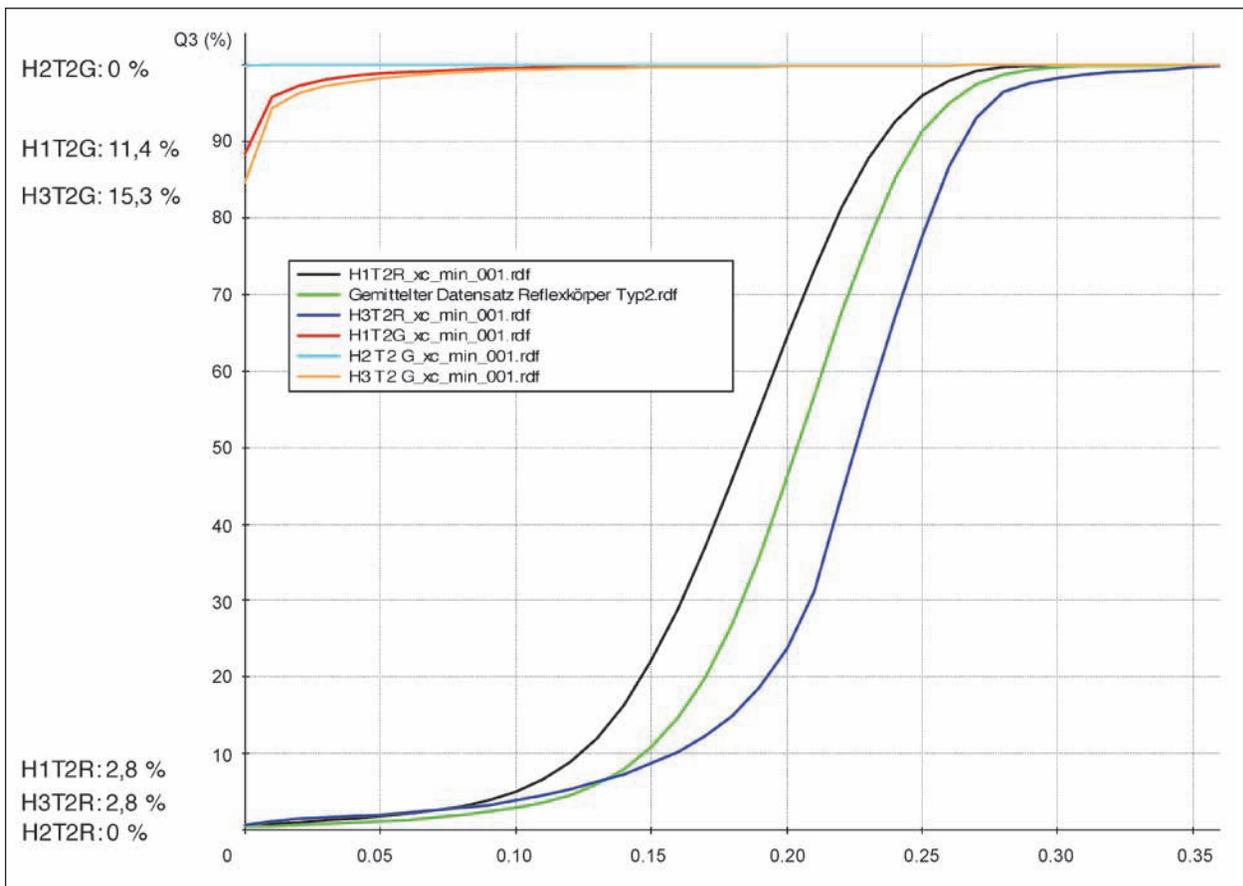


Bild 107: Verlauf des Parameters Trans a für die Griffigkeits- und Reflexpartikelgemenge der Nachstrommittelprodukte von H1, H2 und H3 und jeweilige Partikelanteile mit Trans a = 0

> 0 auf bzw. 100 % dieser Partikel sind nach diesem Kriterium intransparent. Währenddessen werden alle Partikel in H2T2R (100 %) mit $\text{Trans } a > 0$ vermessen; 0 % weisen $\text{Trans } a = 0$ auf. Bei H1T2G und H3T2G weisen jeweils 11,4 % bzw. 15,3 % der Partikel $\text{Trans } a$ -Werte größer 0 auf. Die Reflexpartikelgemenge H1T2R und H3T2R zeigen jeweils 97,2 % Anteile von Partikeln mit $\text{Trans } a > 0$.

Diese Zusammenhänge werden nachfolgend zuerst dazu verwendet, um die Gemischzusammensetzung von weitestgehend definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen des Typs 2 unter Aufstellung eines Gleichungssystems zu ermitteln und aus dem Vergleich zur vorliegenden Einwaage der Mischungszusammensetzung die generelle Validierung des dargestellten Differenzierungsansatzes zu erhalten.

Anschließend erfolgt die entsprechende Kennzeichnung der handelsüblich bereitgestellten Nachstreumittelgemenge-Proben des Typs 2, die nach Auszeichnung alle mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 ausgeliefert werden sollen.

Die Verteilung und Wertebereiche der definiert zusammengesetzten Mischungen von Reflex-

partikelgemenge H1T2R zu Griffigkeitsmittelgemenge H1T2G im Mischungsverhältnis 2,5:1 bzw. 3:1 und 3,5:1 sind in Bild 108 aufgeführt.

Aus dem Verlauf ist eine Abstufung der Partikelanteile mit $\text{Trans } a = 0$ zu erkennen, die logisch die generellen MV wiedergibt (mit zunehmendem Gehalt an Reflexpartikeln – also zunehmendem Mischungsverhältnis – sinkt der Anteil an Partikeln mit $\text{Trans } a = 0$). Im Gegensatz zu den entsprechenden Darstellungen für die definiert zusammengesetzten Typ-1-Gemische deutet die hier festzustellende Äquidistanz der Abstände darauf hin, dass mögliche Entmischungs- oder Separierungserscheinungen nicht relevant sind.

- H1T2N_{def.} 2,5:1 enthält 29,6 % Partikel mit $\text{Trans } a = 0$ (70,4 % mit $\text{Trans } a > 0$),
- H1T2N_{def.} 3:1 enthält 26,6 % Partikel mit $\text{Trans } a = 0$ (73,4 % mit $\text{Trans } a > 0$),
- H1T2N_{def.} 3,5:1 enthält 23,1 % Partikel mit $\text{Trans } a = 0$ (76,9 % mit $\text{Trans } a > 0$),
- H1T1N_{def.} 2,5:1 enthält 71,4 % H1T2R und 28,6 % H1T2G,

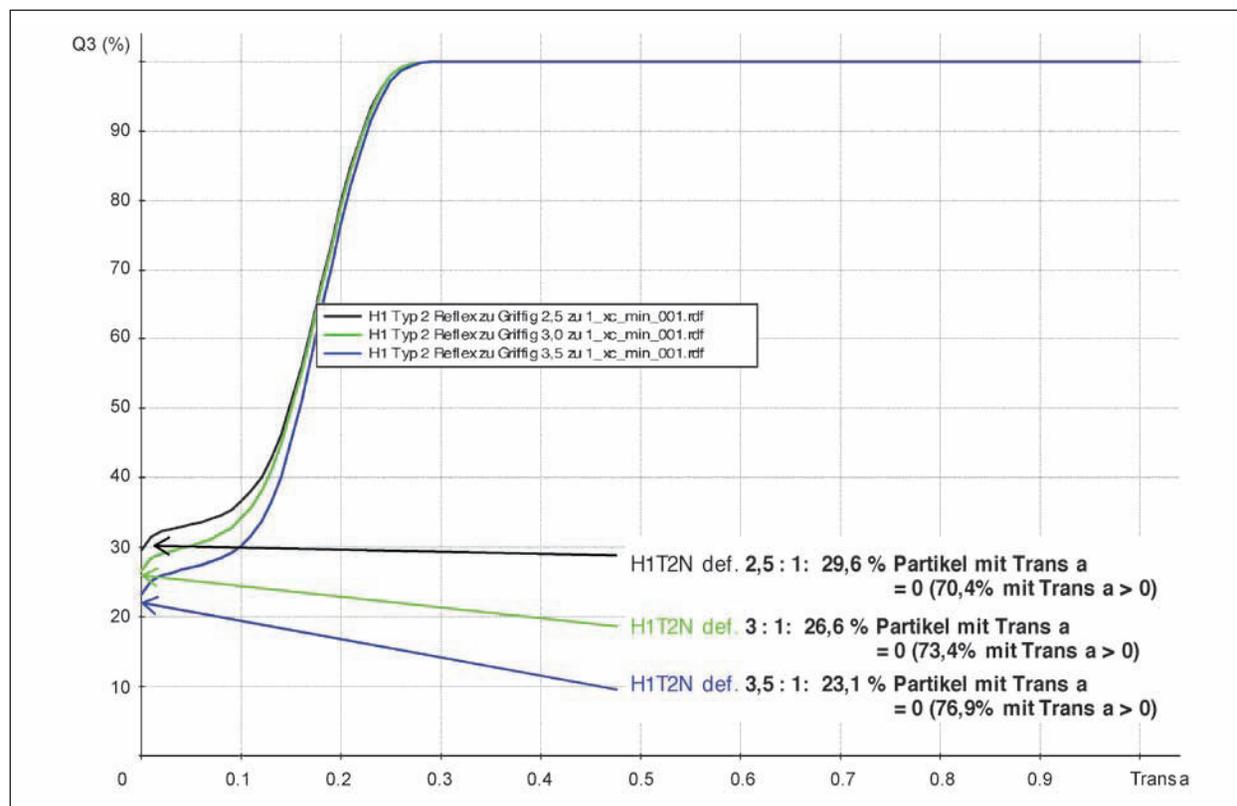


Bild 108: Verlauf des Parameters $\text{Trans } a$ für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge H1T2N_{def.}

- H1T1N_{def.} 3:1 enthält 75 % H1T2R und 25 % H1T2G,
- H1T1N_{def.} 3,5:1 enthält 77,8 % H1T2R und 22,2 % H1T2G.

Aufgrund der festgestellten Anteile in H1T2R und H1T2G mit Trans a = 0 ergibt sich folgende Gleichung zur Ermittlung eines rechnerischen Anteils an Partikeln mit Trans a als Zielwert für den Anteil an Partikeln im definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemisch mit Parameter Trans a > 0:

$$\begin{aligned} & \text{H1T2R} + \text{H1T2G} = \\ & \text{H1T2N}_{\text{def.}} \text{ MV } 2,5:1, \\ & 0,714 \times 97,2 + 0,286 \times 11,4 = \\ & \text{SOLL-Anteil Partikel mit Trans a} > 0, \\ & 0,714 \times 97,2 + 0,286 \times 11,4 = \\ & 72,7 \% \text{ SOLL-Anteil Partikel mit Trans a} > 0. \end{aligned}$$

Aus der Analyse des Trans-a-Verlaufes in Bild 108 ist der Anteil der tatsächlich erfassten Partikel mit Trans a > 0 als IST-Wert aufgeführt. Aus dem Vergleich kann eine Differenz quantifiziert werden.

Mithilfe des IST-Wertes wird es mittels nachfolgender Gleichung möglich, das reale durch den Camsizer[®] ermittelte Mischungsverhältnis anzugeben. Nachfolgend ist diese Berechnung für die Beispiele H1T2N_{def.} aufgeführt.

- Ableitung von Zielwerten für Camsizer[®]-Bewertung und Genauigkeit – aus Beziehung:

$$\begin{aligned} & 97,2 \times \text{H1T2R} + 11,4 \times \text{H1T2G} = \\ & \text{IST} \times (\text{H1T2R} + \text{H1T2G}) \\ & x,xx \text{ H1T2R} = y,yy \text{ H1T2G} \\ & x,xx/y,yy \text{ H1T2R} = \text{H1T2G} \rightarrow \text{MV} \end{aligned}$$

Die entsprechenden Ergebnisse (Tabelle 82) zeigen Abweichungen von den avisierten Mischungsverhältnissen.

Die entsprechenden Ergebnisse zum erfassten Mischungsverhältnis für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge mit den Produkten des Typs 2 der Hersteller H2 und H3 sind in Bild 109 und 110 aufgeführt.

Im Ergebnis der Untersuchungen und Auswertungen ist auch für die Proben des Typs 2 festzustellen, dass sowohl eine visuelle als auch eine quantifizierbare Differenzierung mit der geschilderten Auswertevariante möglich ist. Festzustellen ist allerdings auch, dass der Camsizer[®] i. d. R. etwas zu wenig Partikel mit Trans a > 0 erfasst. Bei den hier untersuchten Proben des Typs 2 werden durch die Camsizer[®]-Messung und -Auswertung bis zu 3 % weniger Partikel mit Trans a > 0 angezeigt, was zu Verschiebungen des detektierten Mischungsverhältnisses um bis zu minus 0,5-Anteile zulasten des Reflexpartikelanteils führt. Ursachen für diese Verschiebung können bei Fehlern in der Mischungszusammensetzung, aber auch bei den derzeit gegebenen Auflösungsvermögen der Kameras und einer daraus folgenden systematischen Abweichung bei der Ermittlung der Grauwertverteilung in den vermessenen Partikeln vermutet werden. Vor einer weiteren detaillierteren Untersuchung dieses Effektes ist unter den derzeitigen Bedingungen offensichtlich die Genauigkeit des ermittelten Mischungsverhältnisses im ungünstigsten Fall mit -0,5 beim Anteil der Reflexpartikel einzuschätzen. Abweichend davon verhalten sich die H2T2N_{def.}-Proben, wo Differenzen bis 7 % ermittelt werden. Die Ursache für diesen Effekt konnte im Verlauf der Bearbeitung leider nicht geklärt werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass technologische Ursachen beim Mischprozess und der Probenahme infrage kommen.

Im Weiteren erfolgt eine Übertragung dieser Auswertemethodik auf die herstellenseits bereitgestellten handelsüblichen Nachstreumittelgemische des Typs 2. Dazu wurden Camsizer[®]-Messungen aus

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H1T2N _{def.} 2,5:1	H1T2R + H1T2G: 0,714 x 97,2 + 0,286 x 11,4	72,7	70,4	-2,3	2,2:1
H1T2N _{def.} 3,0:1	H1T2R + H1T2G: 0,75 x 97,2 + 0,25 x 11,4	73,6	75,8	-2,4	2,6:1
H1T2N _{def.} 3,5:1	H1T2R + H1T2G: 0,778 x 97,2 + 0,222 x 11,4	78,2	76,9	-1,3	3,2:1

Tab. 82: Mittels Camsizer[®]-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für Ausgangsmaterialien und definierte Nachstreumittelproben des Typs 2 für Hersteller H1

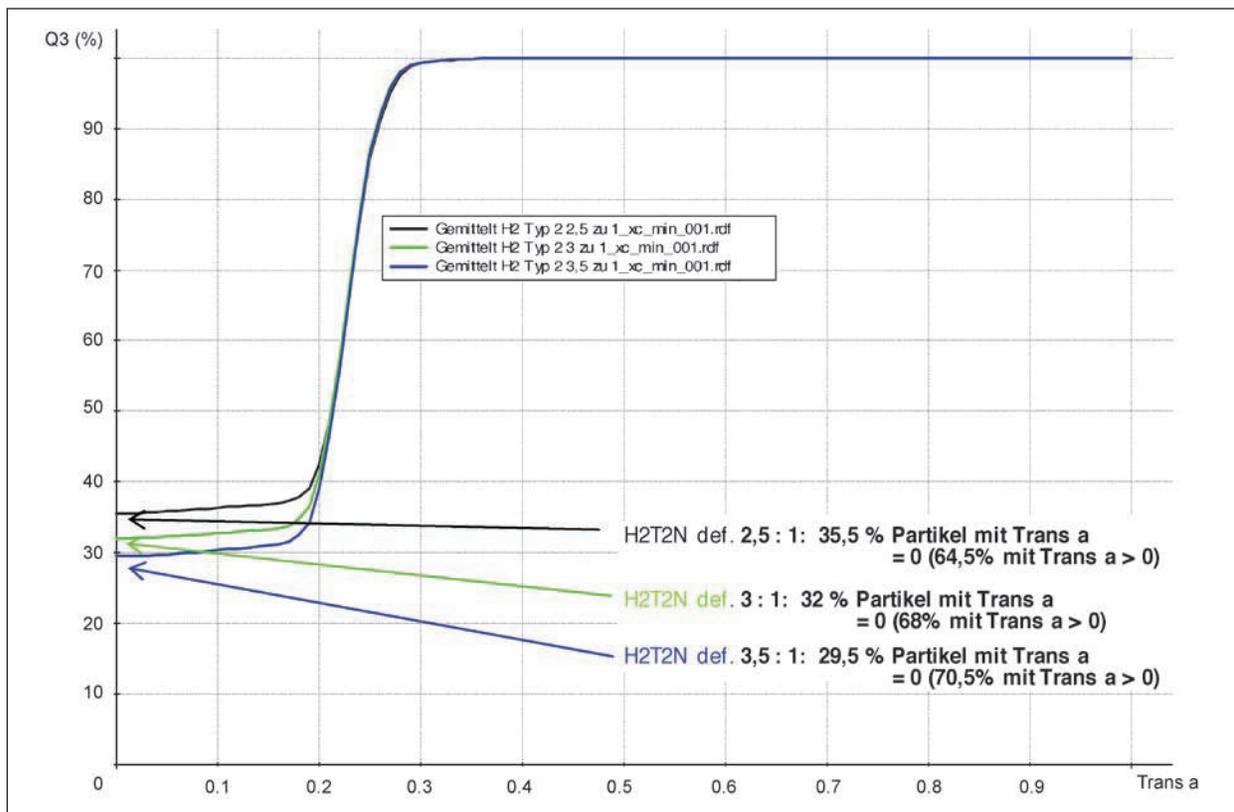


Bild 109: Verlauf des Parameters Trans a für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge H2T2N_{def.}

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H2T2N _{def.} 2,5:1	H2T2R + H2T2G: 0,714 x 100 + 0,286 x 0	71,4	64,5	-6,9	1,8:1
H2T2N _{def.} 3,0:1	H2T2R + H2T2G: 0,75 x 100 + 0,25 x 0	75	68	-7	2,1:1
H2T2N _{def.} 3,5:1	H2T2R + H2T2G: 0,778 x 100 + 0,222 x 0	77,8	70,5	-7,3	2,4:1

Tab. 83: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für Ausgangsmaterialien und definierte Nachstreumittelproben des Typs 2 für Hersteller H2

mindestens 3 Untersuchungen an H2T2N zu einem gemittelten Datensatz zusammengefasst. Zusätzlich erfolgte eine nochmalige separate Vermessung an weiteren Nachstreumittelprobe in 09/2011. Die ermittelten Ergebnisse über Verlauf und Größenordnung des Parameters Trans a wurden den entsprechenden Ergebnissen für die definiert in der BAM zusammengesetzten Nachstreumittelgemische mit Mischungsverhältnis 2,5:1, 3:1 und 3,5:1 gegenübergestellt (Bild 111-113).

Die H1T2N-Proben (Bild 111) zeigen im Vergleich der insgesamt 7 durchgeführten Messungen sehr gute Übereinstimmung und damit hohe Wiederholpräzision. Verlauf und Abstufung erscheinen logisch. Sie zeigen darüber hinaus gleichen quali-

tativen Verlauf wie die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge, ordnen sich aber im Partikelanteil mit Trans a > 0 oberhalb der definierten Mischung 3,5:1 ein. Das heißt, der Anteil an detektierten Partikeln mit Trans a > 0 liegt über dem, der für die Mischung Mischungsverhältnis 3,5:1 detektiert wurde, offensichtlich ein Indiz für zu viele Reflexpartikel in der Probe. In der weiteren Auswertung werden aus der Darstellung an der Schwellenwertgrenze Trans a = 0 die Anteile an Partikeln mit Trans a < 0 und Trans a > 0 ermittelt.

Der nach Camsizer®-Auswertung ermittelte Partikelanteil mit Trans a = 0 ergibt sich zu 19,5 % bzw. 17,6 und 17,5 %. Der rechnerische Zielwert für eine

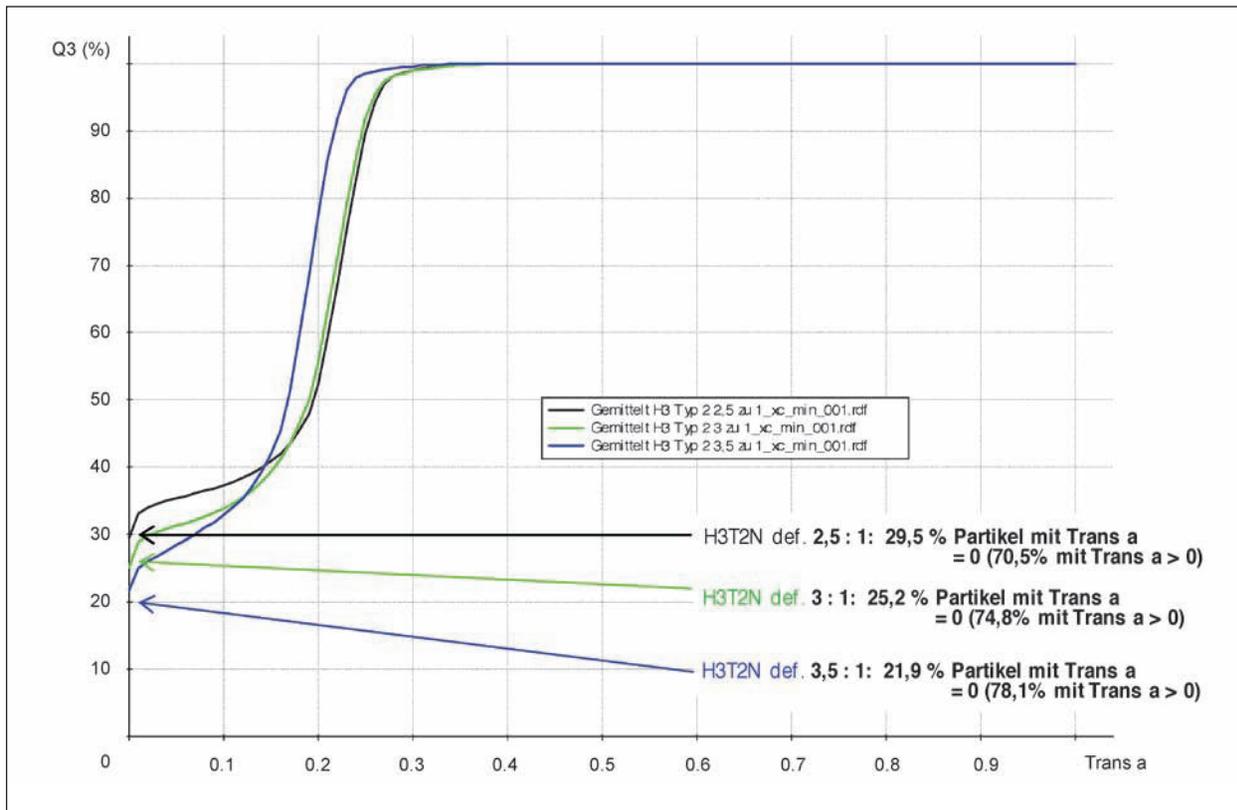


Bild 110: Verlauf des Parameters Trans a für die definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemenge H3T2N_{def.}

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H3T2N _{def.} 2,5:1	H3T2R + H3T2G: 0,714 x 97,2 + 0,286 x 15,3	73,8	70,5	-3,3	2,1:1
H3T2N _{def.} 3,0:1	H3T2R + H3T2G: 0,75 x 0,25 + 0,25 x 15,3	76,7	74,8	-1,9	2,7:1
H3T2N _{def.} 3,5:1	H3T2R + H3T2G: 0,778 x 97,2 + 0,222 x 15,3	78,4	78,1	-0,3	3,3:1

Tab. 84: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für Ausgangsmaterialien und definierte Nachstreumittelproben des Typs 2 für Hersteller H3

3:1-MV-Zusammensetzung von Reflex:Griffig von 24,2 % mit Trans a = 0 wird deutlich unterschritten, was auf Überschuss an Reflexpartikeln zurückgeführt wird.

Entsprechend der nachfolgend aufgeführten Auswertung des Gleichungssystems für den Zusammenhang der Trans-a-Werte bei der Schwellenwertgrenze Trans a = 0 (hier dargestellt am Beispiel der Ausgangsmaterialien und des fertigen Nachstreumittelgemisches für H1T2N) wird das tatsächlich im Ergebnis der Camsizer®-Messung und -Auswertung ermittelte Mischungsverhältnis Reflex:Griffig in den Produkten HXT1N ermittelt.

- Ermittlung MV am bereitgestellten H1T2N-Produkt – aus Beziehung:

$$97,2 \times H1T2R + 11,4 \times H1T2G = \text{IST} \times (H1T2R + H1T2G)$$

$$x,xx \text{ H1T2R} = y,yy \text{ H1T2G}$$

$$x,xx/y,yy \text{ H1T2R} = \text{H1T2G} \rightarrow \text{MV}$$

Es ergeben sich für die Messproben H1T2N im Vergleich zu den definiert zusammengesetzten Proben die in Tabelle 85 dargestellten Ergebnisse.

Für die weiteren Typ-2-Produkte der Hersteller H2 und H3 ergeben sich die im Folgenden genannten Zwischenergebnisse und Auswertungen.

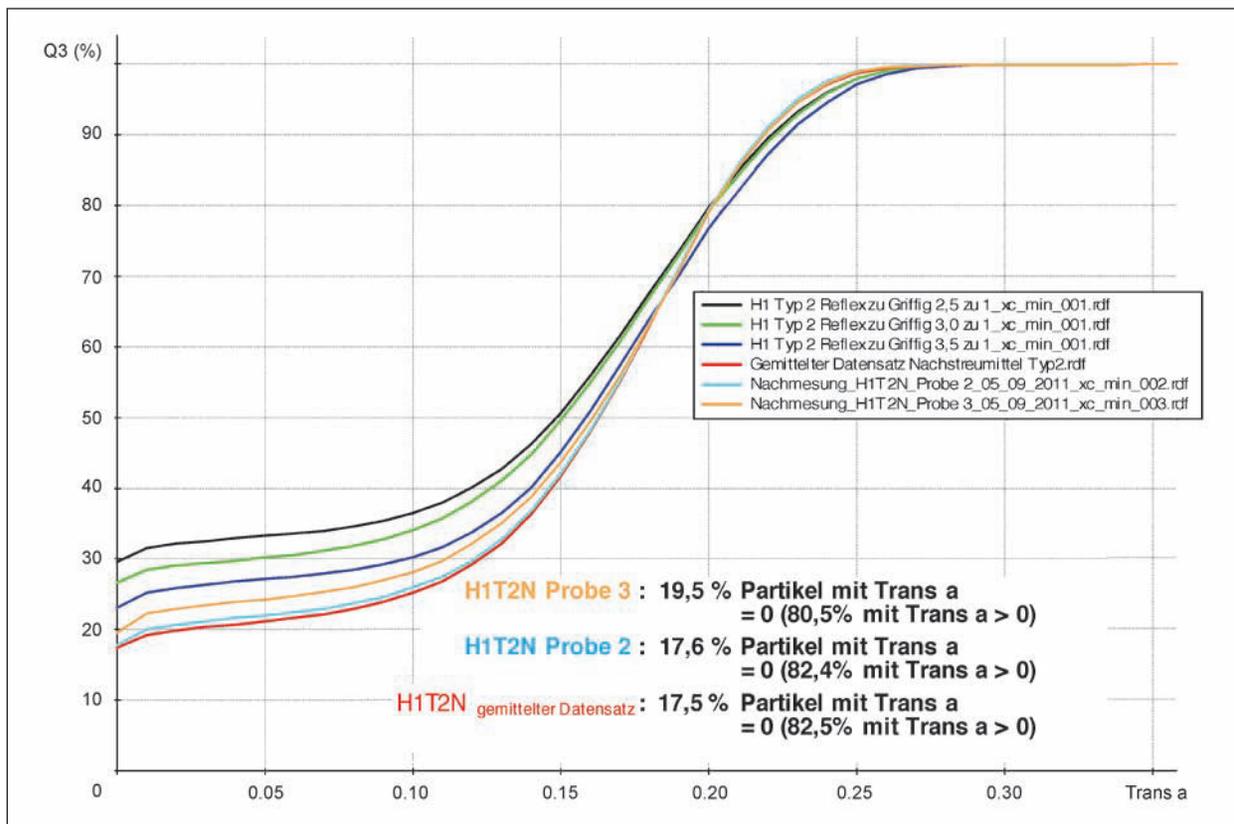


Bild 111: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H1T2N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H1T2N

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H1T2N _{def.} 2,5:1	H1T2R + H1T2G: 0,714 x 97,2 + 0,286 x 11,4	72,7	70,4	-2,3	2,1:1
H1T2N _{def.} 3,0:1	H1T2R + H1T2G: 0,75 x 97,2 + 0,25 x 11,4	75,8	73,4	-2,4	2,6:1
H1T2N _{def.} 3,5:1	H1T2R + H1T2G: 0,778 x 97,2 + 0,222 x 11,4	78,2	76,9	-1,3	3,2:1
H1T2N gem. Datensatz			82,5		4,8:1
H1T2N Probe 3	s. o.		82,4		4,8:1
H1T2N Probe 2			80,5		4,2:1

Tab. 85: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für definierte Nachstreumittelproben sowie das gelieferte Nachstreumittelprodukt H1T2N

Aus Bild 112 wird deutlich, dass in den untersuchten Nachstreumittelgemengen des Typs 2 des Herstellers offensichtlich kein Griffigkeitsmittel enthalten ist. Der Camsizer® bestätigt also auch mittels der Form- bzw. Transparenzparameterbetrachtung und der entsprechenden Auswertetools die Ergebnisse der granulometrischen Untersuchungen. Die untersuchten Partikel zeigen sehr gute Reproduzierbarkeit.

Die Lage der untersuchten Nachstreumittelgemische H3T2N bei Trans a = 0 (Bild 113) ordnet sich

deutlich unterhalb des Graphen für H3T2N_{def.} Mischungsverhältnis 3,5:1 ein. Der Anteil an Partikeln mit Trans a = 0 liegt zwischen 15 und 17 % und zeigt damit hohe Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit an. Die Ursache für die Spreizung der Kurven bei den definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemengen ist derzeit nur durch Entmischungen oder verschiedene Reflexpartikelqualitäten bei der Mischungserstellung erklärbar. Hier ist weitere Untersuchungstätigkeit notwendig, um ggf. die Substanz derartiger Verschiebung für weitere Qualitätskennzeichnungen zu erschließen.

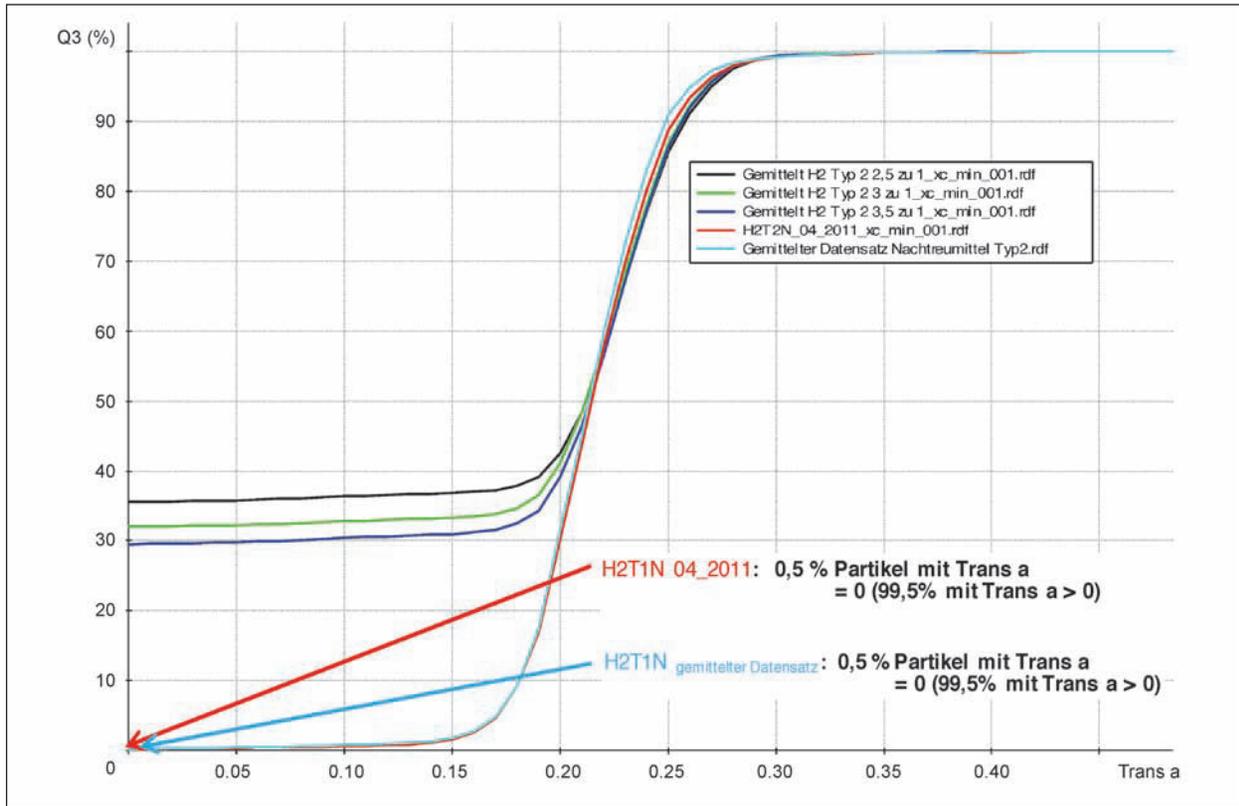


Bild 112: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H2T2N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H2T2N

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H2T2N _{def.} 2,5:1	H2T2R + H2T2G: 0,714 x 100 + 0,286 x 0	71,4	64,5	-6,9	1,8:1
H2T2N _{def.} 3,0:1	H2T2R + H2T2G: 0,75 x 100 + 0,25 x 0	75	68	-7	2,1:1
H2T2N _{def.} 3,5:1	H2T2R + H2T2G: 0,778 x 100 + 0,222 x 0	77,8	70,5	-7,3	2,4:1
H2T2N _{gem. Datensatz} H2T2N _{04_2011}	s. o.		99,5		Kein H2T2G !

Tab. 86: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für definierte Nachstreumittelproben sowie das gelieferte Nachstreumittelprodukt H2T2N

Definierte Proben	ZW Trans a	SOLL (ZW)	IST	Δ (%)	Δ (MV)
H3T2N _{def.} 2,5:1	H1T2R + H1T2G: 0,714 x 97,2 + 0,286 x 11,4	73,8	70,5	-3,3	2,1:1
H3T2N _{def.} 3,0:1	H1T2R + H1T2G: 0,75 x 97,2 + 0,25 x 11,4	76,7	74,8	-1,9	2,7:1
H3T2N _{def.} 3,5:1	H1T2R + H1T2G: 0,778 x 97,2 + 0,222 x 11,4	78,4	78,1	-0,3	3,3:1
H3T2N _{gem. Datensatz}	s. o.		83		4,8:1
H3T2N _{Nachm. Probe 1}	s. o.		83,6		5:1
H3T2N _{Nachm. Probe 3}	s. o.		85,1		5,8:1

Tab. 87: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für definierte Nachstreumittelproben sowie das gelieferte Nachstreumittelprodukt H3T2N

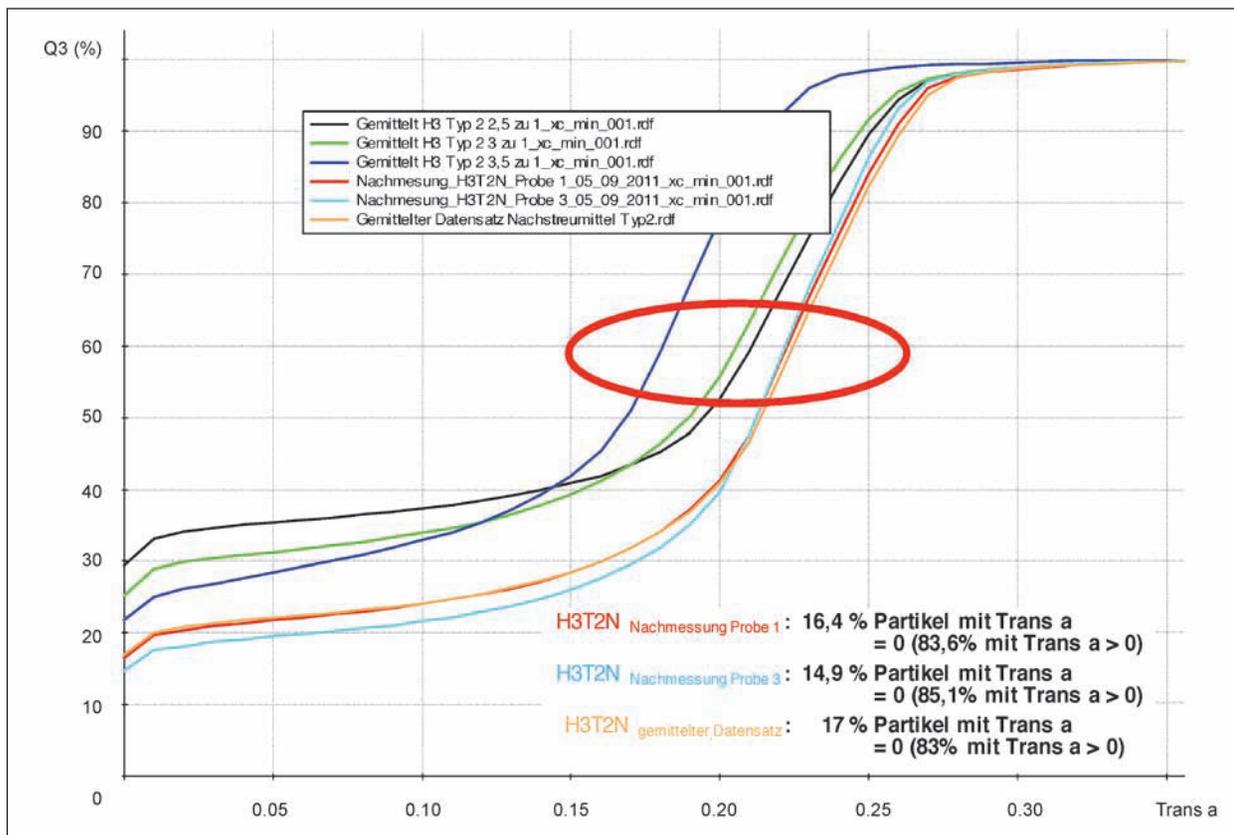


Bild 113: Vergleich des Verlaufs von Trans a für H3T2N_{def.} zu Messproben aus handelsüblichen Gebinden H3T2N

Produkt	MV SOLL	MV _{gemessen}	MV _{korrigiert (IST)}	Bemerkung
H1T2N	3:1	4,8:1	6,2:1	zu viel R
H2T2N	3:1	–	–	Fehlprodukt
H3T2N	3:1	5:1	6,3:1	zu viel R

Tab. 88: Mittels Camsizer®-Methodik über Trans-a-Bewertung ermittelte Mischungsverhältnisse für die gelieferten Nachstreumittelprodukte des Typs 2

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Veränderungen des Mischungsverhältnisses zwischen Reflexpartikel:Griffigkeitspartikel auch für Typ-2-Produkte durch Relativvergleich sicher nachweisbar sind. Liegen die Ausgangsmaterialien ebenfalls untersucht vor, ist auch Quantifizierung des Mischungsverhältnisses möglich. Wie die bisherigen Untersuchungen zeigten, scheint ein hohes Maß an Wiederholpräzision möglich. Dabei ist aufgrund der Voruntersuchungen an definiert zusammengesetzten Nachstreumittelgemischen zu beachten, dass aufgrund der festgestellten Ergebnisse tendenziell etwas zu wenig Partikel mit Trans a > 0 durch den Camsizer® erkannt werden. Die Gründe dafür sind durch weiterführende Untersuchungen aufzuklären. Dies bedeutet jedoch, dass das wahre Mischungs-

verhältnis um bis zu 0,5 zuungunsten des Anteils an Reflexpartikel verschoben sein kann. Zieht man diese maximal festgestellte Differenz als Korrekturwert heran, ergeben sich Mischungsverhältnisse, die in Tabelle 88 aufgeführt sind.

Bereits aus den rechnerisch ermittelten Mischungsverhältnissen wird ein zu großer Anteil an Partikeln mit Trans > 0 klar ersichtlich. Unter Berücksichtigung einer Korrektur, die aus den Voruntersuchungen an definierten Nachstreumittelgemischen ermittelt wurde, wird dieser Effekt zu hohen Anteils an Partikel mit Trans a > 0 noch verschärft. Offensichtlich ist keines der untersuchten Produktmuster an Nachstreumitteln des Typs 2 mit einem effektiven Mischungsverhältnis 3:1 zusammengesetzt. Ein Produkt H2T2N konnte als Fehlprodukt klar identifiziert werden.

Zur generellen Plausibilitätskontrolle wurden Laboruntersuchungen an H1T2N- und H3T2N-Proben unter Ausnutzung von Flotationseffekten infolge der großen Dichteunterschiede zwischen Griffigkeitsmittel und Reflexgemenge durchgeführt (s. Tabelle 89).

Dazu wurde mithilfe von Natriumpolywolframat und entionisiertem Wasser eine Lösung mit einer Dichte von 2,9 bis 3,0 g/cm³ hergestellt. Anschließend

Material	Dichte
z. B. H1T2R	2,497
z. B. H1T2G (Edelkorund)	3,955
z. B. H2T2R	2,604
z. B. H2T2G (Cristobalit)	2,357
z. B. H3T2R	2,510
z. B. H3T2G (Edelkorund)	3,950

Tab. 89: Dichtekennzeichnung der Ausgangsmaterialien der Typ-2-Produkte

wurden jeweils Proben der bereitgestellten handelsüblichen Nachstreumittelgemische mit einer Einwaage von etwa 150 g unter Rühren auf die Oberfläche aufgebracht (Bild 114).

Aufgrund der Dichtedifferenz zwischen Reflexpartikel und Griffigkeitsmittel erfolgt eine entsprechende Phasenseparation durch Absinken der höherdichten Griffigkeitspartikel. Am Ende dieser Separation werden die jeweiligen Partikel an der Oberfläche (Dichte < 2,9-3,0 g/cm³) sowie auf dem Grund des Gefäßes (Dichte > 2,9-3,0 g/cm³) zurückgewonnen, gesäubert, getrocknet und gewogen. Auf diese Weise kann eine Differenzierung zwischen Reflex- und Griffigkeitspartikeln erfolgen.

Die ermittelten Ergebnisse (Tabelle 90) bestätigen die Auswertungen der Camsizer®-Analyse bezüglich der dort festgestellten zu hohen Anteile an Reflexpartikeln in den herstellereits bereitgestellten Nachstreumittelgemischen. Ein Mischungsverhältnis von 3:1 konnte weder massebezogen noch volumenbezogen nachgewiesen werden.



Bild 114: Phasenseparation durch Schwimm-/Sink-Verfahren

Probe	Zurückgewonnene Massen	Dichte	MV (Massenbezogen)	MV (Volumenbezogen)
H1T2N	R: 134,699 g	2,497 g/cm ³	2,9:1	4,6:1
	G: 46,227 g	3,955 g/cm ³		
H1T2N	R: 272,138 g	2,497 g/cm ³	3,0:1	4,7:1
	G: 91,402 g	3,955 g/cm ³		
H3T2N	R: 132,251 g	2,510 g/cm ³	3,4:1	5,3:1
	G: 40,906 g	3,950 g/cm ³		
H3T2N	R: 138,316 g	2,510 g/cm ³	3,4:1	5,4:1
	G: 40,540 g	3,950 g/cm ³		

Tab. 90: Ergebnisse der Phasenseparation durch Flotation

Allgemeines Fazit der granulometrischen Untersuchungen

Neben den grundsätzlichen Potenzialen des Camsizer®-Verfahrens zur granulometrischen Kennzeichnung von Reflexpartikelgemengen, Griffigkeitsgemengen und Nachstreumittelgemischen (siehe Ergebnisse der Bearbeitungsphase 2.1 im Kapitel 4.1.1) waren Untersuchungen anzustellen, um Informationen über die Leistungspotenziale der Camsizer®-Mess- und -Auswertetechnik zur Kennzeichnung der Qualität von Reflexpartikeln in Anlehnung an die Kriterien und Anforderungen der EN 1423 zu gewinnen. Darüber hinaus war der Frage nachzugehen, inwieweit und auf welche Art und Weise diese Untersuchungsmethodik Informationen zum Aufbau des zusammengesetzten Nachstreumittelgemisches liefern kann. Diesem Auftrag wurde in der Formulierung und Untersuchung von insgesamt 4 Zielstellungen entsprochen und getrennt für die Proben entsprechend dem Fahrbahnmarkierungstyp 1 und 2 nachgegangen. Ein Fazit der Untersuchungsergebnisse unter den o. a. Zielstellungen ist in Tabelle 91 zusammengefasst. Grundlagen der Bewertung und des Plausibilitätsnachweises waren außergewöhnlich aufwändige mikroskopische Untersuchungen, die zur Formulie-

rung von Zielwerten für die Ertüchtigung einer Camsizer®-Methodik für jede Zielstellung herangezogen wurden.

Die in den vorhergehenden Kapiteln aufgeführten Einzelergebnisse und Schlussfolgerungen sind in Tabelle 91 zusammengefasst.

Im Ergebnis der bisherigen Untersuchungen an den bereitgestellten repräsentativen Materialausschnitt von Reflexpartikelgemengen, Griffigkeitsmittelgemengen und den daraus hergestellten Nachstreumittelgemischen des Markierungstyps 1 und 2 hat sich Folgendes gezeigt:

- Die Camsizer®-Methodik liefert Form- und Transparenzkennwerte, die in einer Weise verknüpft werden können, dass mit den dadurch rechnerisch erhaltenen Auswertungen von Camsizer®-Messungen ein Bezug zu den Qualitätskriterien der EN 1423, getrennt nach Form- und Reflexionsfehlern, hergestellt werden kann (Zielstellung Ia und Ib).
- Die Camsizer®-Methodik liefert Form- und Transparenzkennwerte, die in einer Weise verknüpft werden können, dass mit den dadurch rechnerisch erhaltenen Auswertungen von Cam-

	Typ I	Typ II
Zielstellung I (Fehler im Reflexpartikelgemenge) ▪ Ia: Formfehler von Reflexpartikeln	Individuale Kriterium b/l; SPHT, SYMM Unabhängiges Kriterium b/l > 0,8; SPHT > 0,85; SYMM > 0,85	Individuale Kriterium b/l; SPHT, SYMM Unabhängiges Kriterium b/l > 0,77; SPHT > 0,80; SYMM > 0,80
	Individuale Kriterium Trans, Trans a, Trans b Unabhängiges Kriterium Trans > 0,2; Trans a > 0,1; Trans b > 0,16	Individuale Kriterium Trans, Trans a, Trans b Unabhängiges Kriterium Trans > 0,28; Trans a > 0,13; Trans b > 0,18
Zielstellung II (Gesamtfehler im Reflexpartikelgemenge)	Individuale Kriterium b/l; SPHT; Trans a Unabhängiges Kriterium b/l > 0,85; SPHT > 0,85 Trans a > 0,15	Individuale Kriterium b/l; SPHT; Trans a Unabhängiges Kriterium -
	Individuale Kriterium b/l; SPHT; Trans bzw. Trans a Unabhängiges Kriterium b/l > 0,85; SPHT > 0,85 Trans a > 0,15	Individuale Kriterium Trans; Trans a, Trans b oder b/l; SPHT; Trans a Unabhängiges Kriterium b/l > 0,80; Trans > 0,20 Trans a > 0,03
Zielstellung IV (MV des Nachstreumittelgemisches) (Anteil Griffigkeitspartikel im Nachstreumittelgemisch)	Unabhängiges Kriterium Trans a > 0	Unabhängiges Kriterium Trans a > 0

Tab. 91: Fazit der Untersuchungen zu Zielstellung I bis IV

sizer®-Messungen von Reflexpartikelgemengen des Typs 1 ein Bezug zu den Qualitätskriterien der EN 1423 in Form eines integralen Fehlers aus Form- und Reflexionsfehlern hergestellt werden kann (Zielstellung II).

- Die Camsizer®-Methodik liefert Form- und Transparenzkennwerte, die in einer Weise verknüpft werden können, dass es mit den dadurch rechnerisch erhaltenen Auswertungen von Camsizer®-Messungen an Nachstreumittelgemischen möglich erscheint, fehlerhafte Partikel entsprechend den Qualitätskriterien der EN 1423 integral zu erfassen (Zielstellung III).
- Die Camsizer®-Methodik liefert Transparenzkennwerte, die in einer Weise ausgewertet werden können, dass die Ermittlung des Mischungsverhältnisses R:G im Nachstreumittelgemisch möglich erscheint. Voraussetzung ist die Einzelanalyse der entsprechenden Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge (Zielstellung IV).
- Die derzeit verfügbaren Informationen zur Abschätzung von erreichbaren Präzisionen unter Wiederholbedingungen geben Anlass, für eine hohe erreichbare Genauigkeit.

4.4 Ergebnisse der Bearbeitungsphase 3: Methodenentwicklung zur Identifikation der Beschichtung von Reflexionskörpern in Nachstreumittelgemischen

Da sich im Verlaufe der Bearbeitung für eine zielführende Umsetzung der inhaltlichen Aufgabenstellung eine deutliche Erweiterung des anfänglich ausgedruckten Methodeninstrumentariums als notwendig erwiesen hat, wurden die vielfältigen methodischen Ansätze in einer nunmehr deutlich erweiterten Herangehensweise wie folgt strukturiert (vgl. auch Bild 7):

- visueller Analyseansatz,
- thermoanalytischer Analyseansatz,
- spektroskopischer Analyseansatz,
- spektrometrischer Analyseansatz,
- chromatografischer Analyseansatz.

Zusätzlich erfolgten erste Untersuchungen zur grundsätzlichen Eignungsüberprüfung eines oberflächenenergetischen Analyseansatzes:

- Oberflächenenergetischer Analyseansatz.

4.4.1 Ergebnisse des visuellen Analyseansatzes (I)

Mittels eines visuellen Analyseansatzes unter Anwendung einfacher Verfahren gemäß EN 1423 sollte ein grundlegender Plausibilitätsnachweis über das Vorhandensein einer Oberflächenbeschichtung geführt werden. Unter Ausnutzung von Auftriebseigenschaften wurden homogenisierte repräsentative Probenanteile der als beschichtet gekennzeichneten Nachstreumittelgemenge des Typs 1 und Typs 2 aller Hersteller unter flachem Eintrittswinkel auf die Oberfläche eines Glasgefäßes mit darin enthaltener wässriger Lösung aufgegeben. Vergleichend dazu wurde dieselbe Prozedur an den bereitgestellten Reflexperlen im unbeschichteten Zustand sowie den Griffigkeitsmitteln durchgeführt. Eine längere Verweildauer an der Oberfläche bzw. verzögertes Absinkverhalten sind als Hinweise für das Vorhandensein einer Beschichtung zu bewerten (Bild 115).

Fazit

Im Ergebnis dieser Tests wurde bei allen Proben der verschiedenen Nachstreumittelgemenge ein verändertes bzw. verzögertes Absinkverhalten im Vergleich zu den Reflexpartikeln im Ausgangszustand angezeigt, was auf das Vorhandensein einer



Bild 115: Visueller Plausibilitätsnachweis auf Oberflächenbeschichtung

Oberflächenbeschichtung schließen lässt. Damit war ein Plausibilitätskriterium zur Bewertung aller nachfolgend adaptierten Analyseverfahren erstellt.

4.4.2 Ergebnisse des thermoanalytischen Analyseansatzes (II)

Der thermoanalytische Analyseansatz wurde mit dem Ziel gewählt, aus dem differierenden thermischen Zersetzungsverhalten der Glasbasis im Vergleich zum silico-organischen Beschichtungsmaterial qualitative Nachweiskriterien wie z. B. typische Abbautemperaturen abzuleiten und darüber hinaus möglicherweise über den festzustellenden Masseverlust auch eine Vorstellung über die Quantität der eingesetzten Beschichtungsmaterialien zu erhalten. Dazu wurde die Aussagefähigkeit von Pyrolyse-Verfahrensansätzen (Veraschung) und thermogravimetrischen Ansätzen untersucht. Mithilfe zusätzlich nachgeordneter Kopplungsverfahren TG-MS und TG-FTIR wurde der Versuch unternommen, aus den thermogravimetrischen Untersuchungsansätzen weitere analytische Aussagen für eine Strukturaufklärung zu erhalten. Der thermoanalytische Methodenansatz bzw. die gewählte Methodenkombination (Bild 116) gründet auf den erfolgreichen und aussagekräftigen Voruntersuchungen an den bereitgestellten Coating-Materialien im Ausgangszustand, die insbesondere auch nützliche Informationen zum weiteren chemisch-analytischen Methodenansatz lieferten.

Fazit

Im Ergebnis aller auf Nachstreumittelgemenge angewandeter thermoanalytischer Verfahren und Kopplungsansätze konnte keines den aus den Vorversuchen geweckten Erwartungen entsprechen. Es musste festgestellt werden, dass die Messbereiche bzw. das Auflösungsvermögen der derzeit verfü-

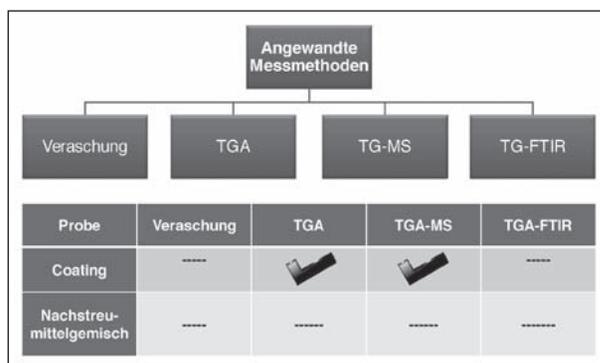


Bild 116: Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse des thermoanalytischen Untersuchungsansatzes

baren Thermowaagen nicht geeignet sind, signifikante Masseverluste zu detektieren. Ebenso konnten unter Ausnutzung der zulässigen Einwaage keine charakteristischen Massezahlen oder sonstige strukturaufklärende Informationen mithilfe angekoppelter Analyseverfahren abgeleitet werden, da offensichtlich die erforderlichen Nachweisgrenzen nicht erreicht wurden. Im Rückschluss für die Beurteilung nachfolgender Methodenansätze ist daher von einer äußerst geringen Coating-Konzentration in stabiler – vermutlich – kovalenter Bindung zur Glasoberfläche auszugehen. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse und deren Diskussion sind in [21, 22] und [23] beschrieben.

4.4.3 Ergebnisse des spektroskopischen Analyseansatzes (III)

Die unter diesem Analyseansatz subsummierten Untersuchungsmethoden der IR-Spektroskopie (Bild 117) hatten – basierend auf der erfolgreichen Strukturaufklärung der Coating-Materialien im Ausgangszustand – eine analytische Identifikation der organischen Reste (R') der Silane (funktionelle Gruppe) zum Ziel. Durch Untersuchungen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen/Energieeintrag (NIR: 12.500 bis 4.000 cm^{-1} ; MIR: 4.000 bis 600 cm^{-1}), so die Vorstellung, sollten verschiedene Phänomene des Schwingungsverhaltens von Atomen bzw. Atomgruppen unter unterschiedlicher IR-Anregung mit dem Ziel eines qualitativen Nachweises (Plausibilitätsnachweis über spezifische Peaklage und Peakform) einer möglichen Beschichtung (Identifikation der organischen Reste (R') der Silane) aktiviert werden.

Unter diesem Methodenansatz kamen verschiedenste nachfolgend aufgeführte IR-Messtechniken

- Transmission (MIR),
- Reflexion (MIR, NIR)

in den aufgeführten unterschiedlichen Untersuchungsvarianten

- Transmission in KBr-Matrix (MIR),
- gerichtete Reflexion auf ebener Unterlage (MIR-Bereich),
- abgeschwächte Totalreflexion (ATR im MIR-Bereich),
- diffuse Reflexion (DRIFTS im NIR-Bereich und MIR-Bereich)

zur Anwendung (s. Bild 117).

Trotz positiver Voruntersuchungen an den Coating-Materialien selbst ergaben die Untersuchungen in Transmissions-Messtechnik keine verwertbaren Spektren. Auch Untersuchungen in der Messtechnik Reflexion im MIR-Bereich (abgeschwächte Totalreflexion ATR) ergaben keine differenzierbaren Ergebnisse und blieben deshalb in gleicher Weise erfolglos (siehe hierzu Zwischenbericht [23]).

Die alternativ angewendete Messtechnik der Reflektionsmessung unter Verwendung der in der BAM vorhanden NIR-Pulver-Messsonde zeigte in der Variante Diffuse Reflexion (DRIFTS) im NIR-Bereich – insbesondere im Bereich oberhalb 4.000 bis

6.500 cm^{-1} – große Streuungen unter Wiederholbedingungen (Bild 118).

Peaklage und Spektrenverlauf ließen jedoch andeutungsweise mögliches Potenzial zur Unterscheidung von beschichteten und unbeschichteten Reflexpartikeln erkennen. Eine Untersuchungsserie mit repräsentativen Proben der als beschichtet bereitgestellten Nachstreumittelgemenge des Typs 1 (H1T1N; H2T1N; H3T1N) ließ eine Differenzierung von H2T1N (beschichtet) und H2T1N (unbeschichtet) sowie für H3T1N (beschichtet) und H3T1N (unbeschichtet) erkennen. Alle weiteren Proben zeigten durch die Clusterlage im Ergebnis der chemometrischen Auswertung (Bild 119) keine signifikante Differenzierungsmöglichkeit an.

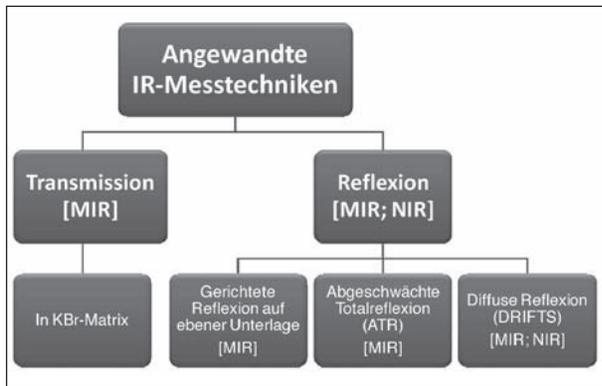


Bild 117: Schematische Strukturierung des spektroskopischen Analysenansatzes

Trotz methodentypischer aufwändiger mathematisch-statistischer Methoden der multivariaten Spektralanalyse (Chemometrie) zur Ergebnisermittlung – und der dazu erforderlichen hohen fachspezifischen Kompetenz – wurde aufgrund der ermutigenden Ergebnisse an Proben des Typs 1 beschlossen, im Berichtszeitraum weitere Untersuchungen unter optimierten technischen Randbedingungen durchzuführen.

Dazu wurden präparierte Proben im Applikationslabor der Firma Bruker in einem FT-NIR-Spektrometer MPA mit Probenraumintegrationskugel (Ulbricht-

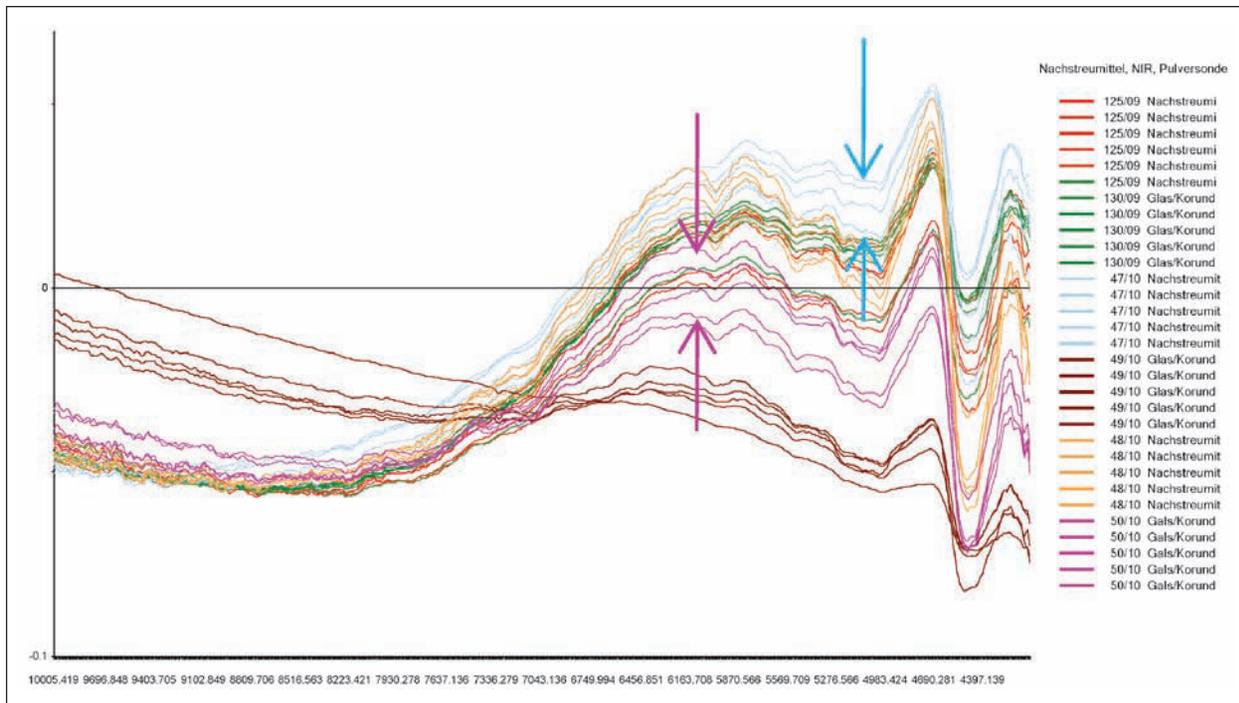


Bild 118: Spektrenlage im Ergebnis von Wiederholmessungen (Wiederholstreuungen)

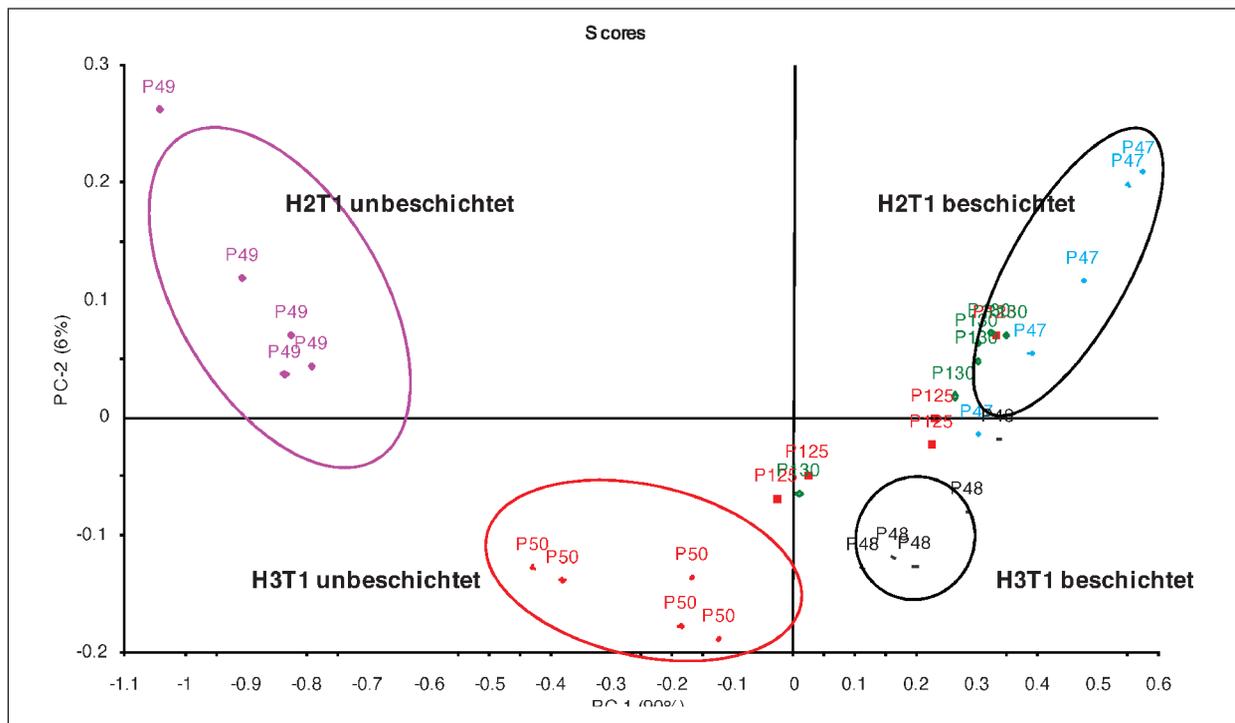


Bild 119: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse

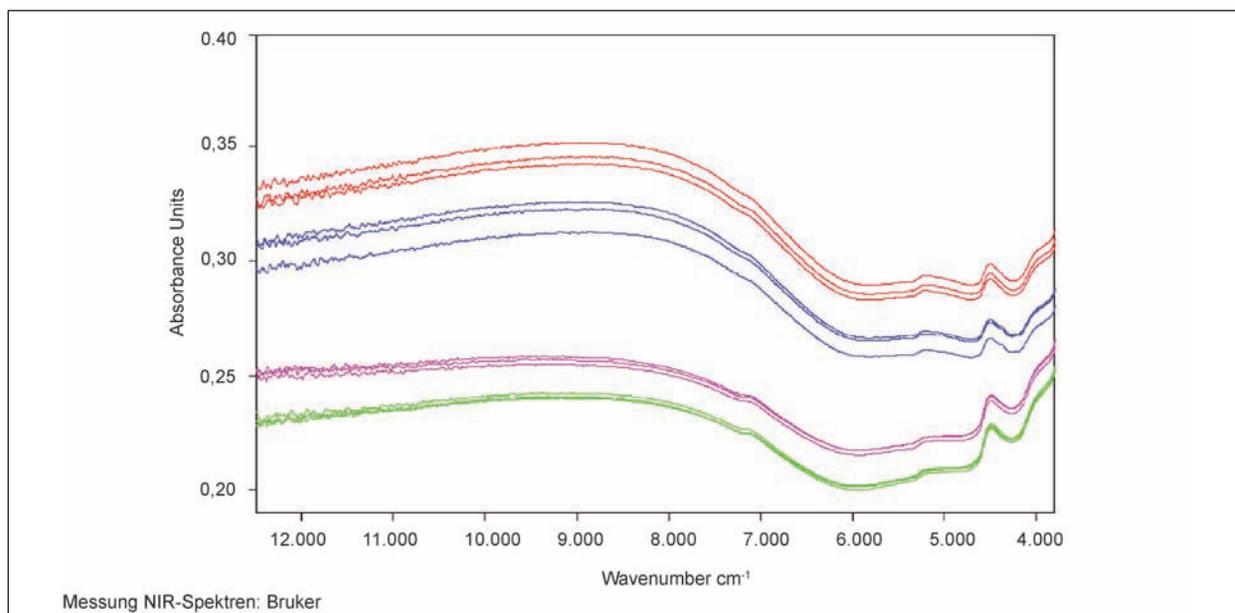


Bild 120: Spektren – FT-NIR-Spektrometer MPA mit Probenraumintegrationskugel

Kugel) untersucht und die aufgenommenen Spektren (Bild 120) nachfolgend nach dem Algorithmus der BAM ausgewertet. Der Vorteil dieser Untersuchungstechnik liegt darin, dass neben einer größeren Analysefläche Quantenverluste oder mögliche Streuungen des Reflexionsstrahls durch Anordnung der Ulbricht'schen Kugel stark reduziert werden. Diese Erwartungshaltung fand sich in den ermittelten Spektren bestätigt, da geringere Streuungen der Messungen unter Wiederholbedingungen

festzustellen waren und Überlappungen von Spektren verschiedener Probengesamtheiten nicht mehr auftraten.

Mittels dieser apparativen Optimierung war es im Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse möglich, beschichtete Nachstreumittelgemenge des Typs 1 von unbeschichteten zu unterscheiden. Die Lage der Ergebniscluster im Koordinatensystem ist für jede Probe typisch (Bild 121).

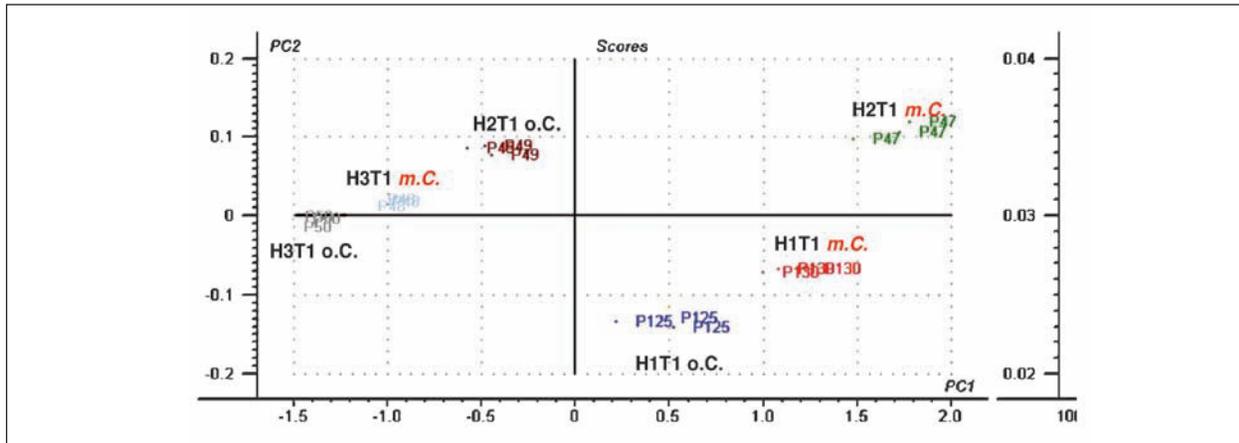


Bild 121: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse für Proben HxT1N

Probe	Spektrum	Transmission	Reflexion		
			Gerichtete Reflexion	ATR	DRIFTS
Coating	MIR		----		----
	NIR	----	----	----	----
Nachstreumittelgemisch	MIR	----	----	----	----
	NIR				

Tab. 92: Zusammenfassung der Ergebnisse des spektroskopischen Analysenansatzes

Fazit

Obwohl spektroskopische Untersuchungen am Coating-Material im angelieferten Ausgangszustand kennzeichnende Ergebnisse lieferten, konnte der methodische Ansatz an beschichteten Nachstreumittelproben aufgrund der geringen Konzentration keine sinnvollen Ergebnisse im Sinne der Aufgabenstellung liefern. Lediglich das NIR-Verfahren und das damit verbundene aufwändige indirekte Auswerteverfahren zeigten Hinweise für eine mögliche Anwendung. Das Untersuchungsverfahren ist dadurch geprägt, dass Probenahme, Probenpräparation und Messung selbst relativ einfach durchzuführen sind. Jedoch erfordert die chemometrische Auswertung der Datensätze außerordentliche spezifische Fachkompetenz. Mittels optimierter NIR-Analyse im FT-NIR-Spektrometer MPA mit Probenraumintegrationskugel konnte eine mögliche Differenzierung zwischen beschichteten und unbeschichteten Nachstreumittelgemischen des Typs 1 durch Relativvergleich bei ansonsten gleichbleibenden Materialien (Reflexpartikel; Griffigkeitspartikel) nachgewiesen werden. Damit hat diese Untersuchungs- und Auswertemethodik prinzipiell die Eig-

nung nachgewiesen, Unterschiede zu detektieren, und erscheint geeignet, als Vergleichsmethode z. B. zu einem Fingerprint im Rahmen einer Eignungsprüfung zu dienen. Obwohl Unterschiede grundsätzlich detektierbar sind, hat sich jedoch auch gezeigt, dass festgestellte Abweichungen nicht eindeutig der Änderung der Beschichtung, Änderungen im Glasmaterial oder im Griffigkeitsmittel zuzuordnen sind. Eine derartige Differenzierung ist mit dem jetzigen Stand der Methodik nicht möglich. Will man die prozessanalytischen Vorteile des Verfahrens weiter entwickeln, sind hierzu weitere umfangreiche Untersuchungen zur Entwicklung eines spezifischen Verfahrens erforderlich.

4.4.4 Ergebnisse des spektrometrischen Analyseansatzes (IV)

Die Methodik dieses Analyseansatzes besteht darin, mittels Oberflächenanalyse mögliche Beschichtungen zu identifizieren. Die Flugzeit- (TOF-) Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) ist eine Methode mit sehr hoher Nachweisempfindlichkeit für diesen Analyseansatz. Durch Herauslösen von Atomen und Molekülfragmenten aus den ersten zwei Atomlagen der Oberfläche infolge Ionenbeschusses ist es möglich, qualitative Informationen über eine mögliche Beschichtung (Identifizierung, Schichtdicke) zu erhalten. Dazu erfolgten sowohl Untersuchungen mit verschiedenen Analysenquellen unterschiedlichen Energieeintrages und damit unterschiedlicher Empfindlichkeit (Gallium-Ga+-Ionen bzw. Bismut-Bi+-Ionen) als auch in unterschiedlichen Untersuchungsmodi

- Oberflächen-Screening,
- Tiefenprofil-Screening.

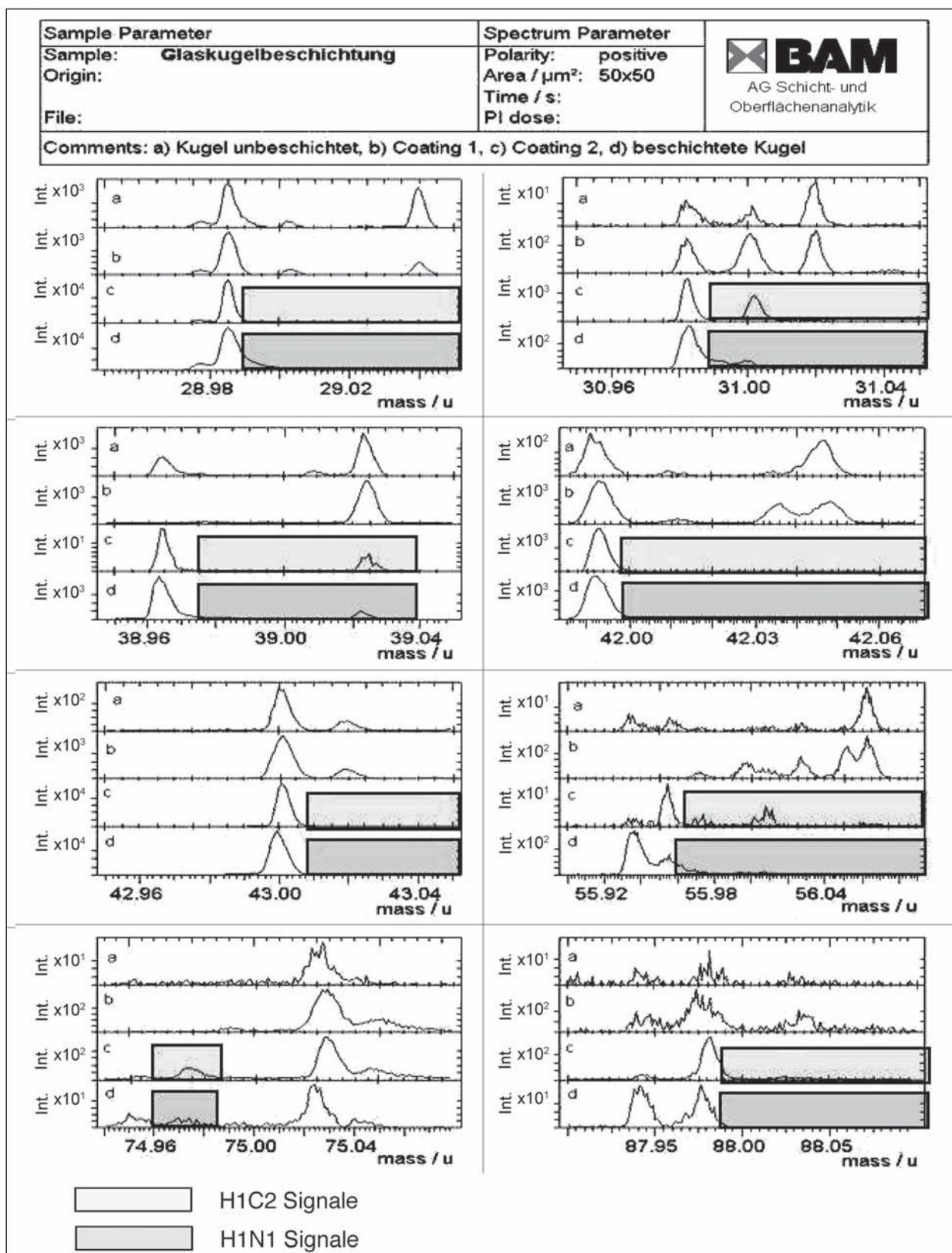


Bild 122: Auswertemethodik dargestellt am Beispiel H1T1N

Die bereits im vorherigen Zwischenbericht anhand der Proben H1T1N, H1T1R, H1C1, H1C2, H1C3 sowie an den Proben H3T1N, H3T1R, H3C1 im Modus Oberflächenscreening dargelegten

Untersuchungen und Ergebnisse wurden nunmehr auf alle restlichen repräsentativen Materialien dieses Vorhabens übertragen (Bild 122 bis 127). Mithilfe eines Relativvergleiches der Spek-

- trennintensität über der Massenzahl (Peakmuster) von
- unbeschichteter Reflexperle,
 - bereitgestellter Variation an Coating-Materialien im Ausgangszustand,
 - vermeintlich beschichteter Reflexperle

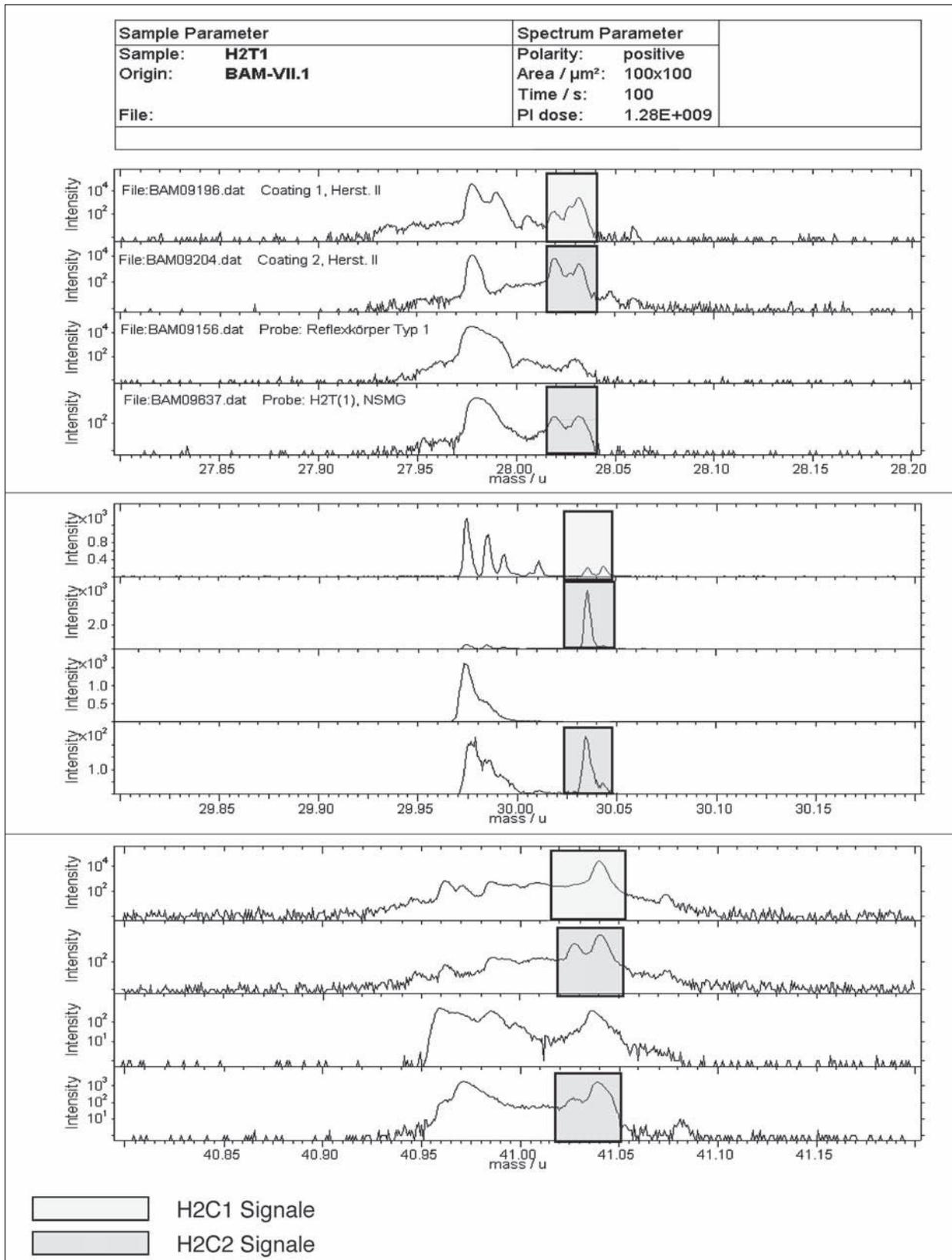


Bild 123: Auswertemethodik dargestellt am Beispiel H2T1N

wird auf beschichtungstypische Signale geschlossen. Darüber hinaus lassen die Peakmuster dieser Proben einen Rückschluss auf das verwendete

Coating-Material zu. Teilweise waren – vermutlich aufgrund der schwankenden Beschichtungstechnologie und Beschichtungshomogenität – bis zu einer

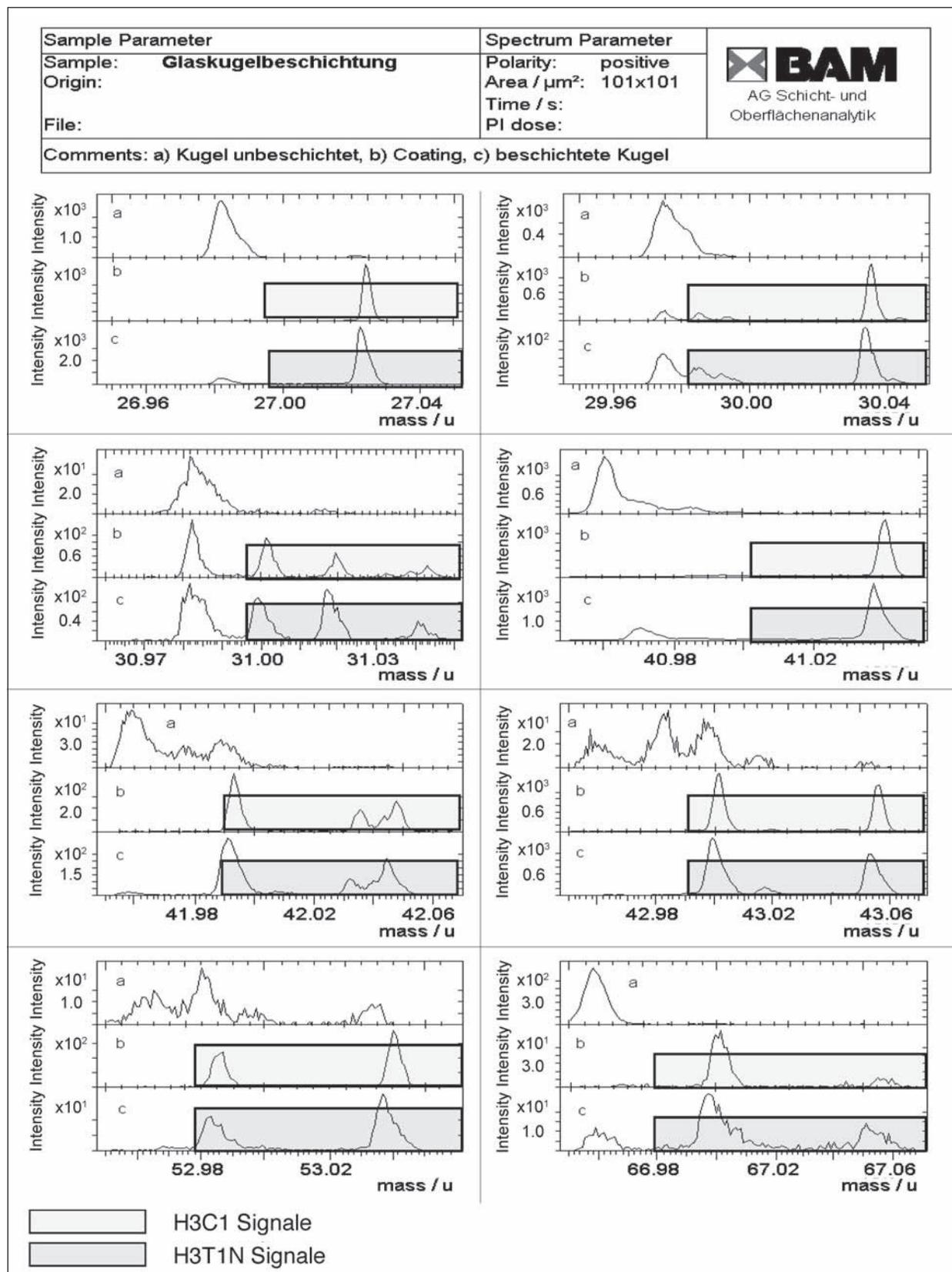


Bild 124: Auswertemethodik dargestellt am Beispiel H3T1N

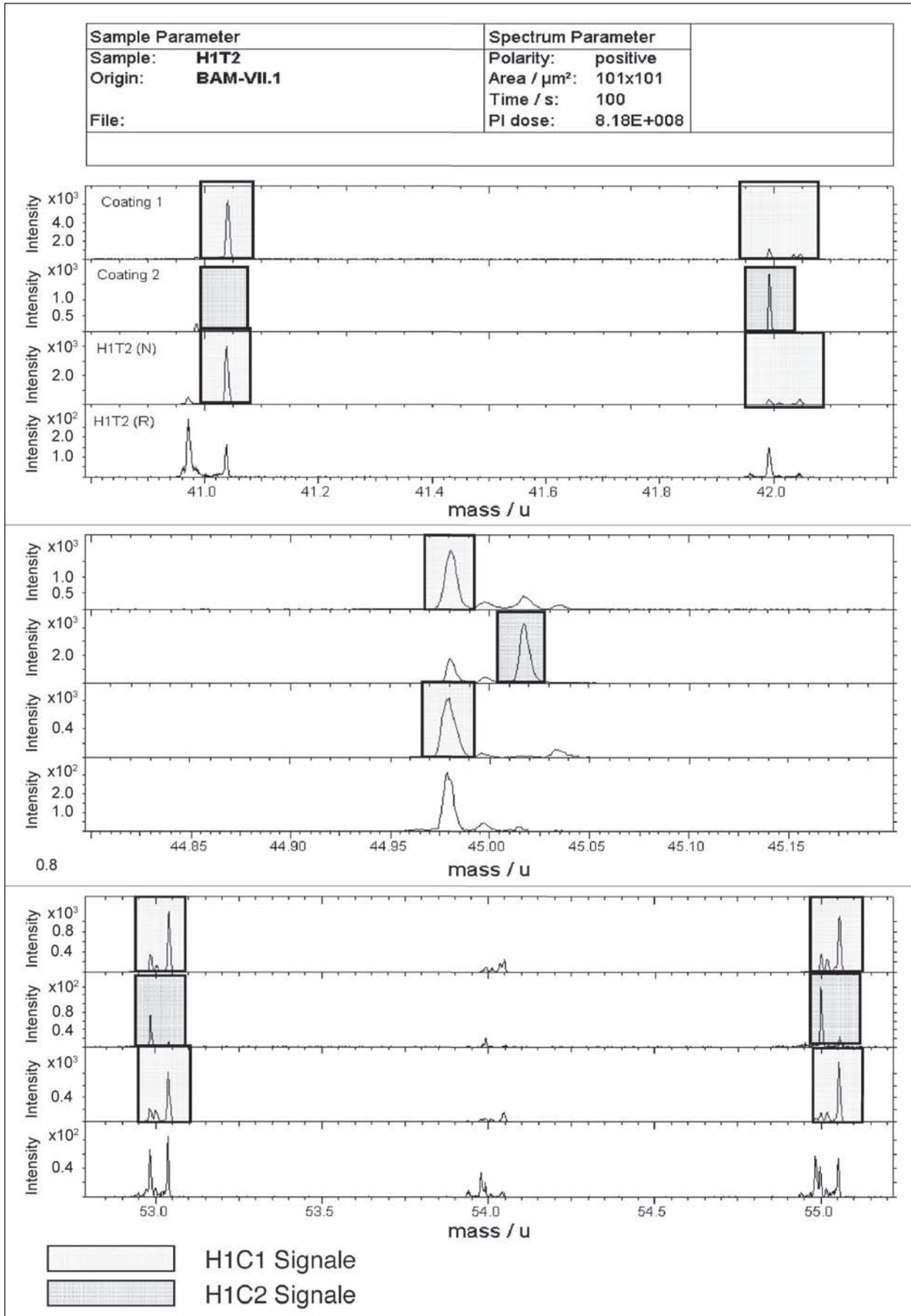


Bild 125: Auswertemethodik dargestellt am Beispiel H1T2N

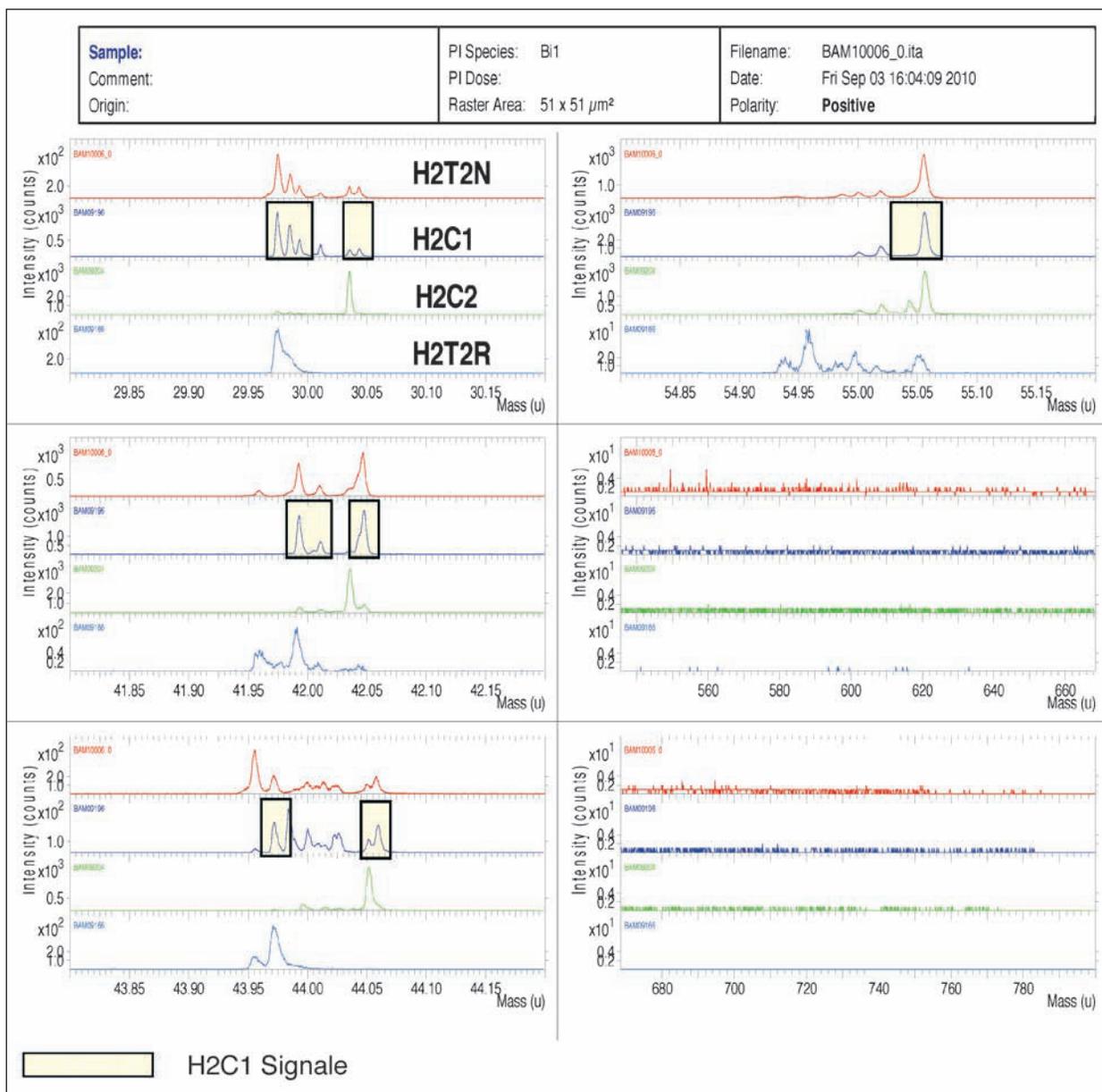


Bild 126: Auswertemethodik dargestellt am Beispiel H2T2N

Beschichtungsdetektion Untersuchungen von bis zu fünf Perlen erforderlich. Die Aussage eines qualitativen Nachweises ist durch drei Wiederholmessungen abgesichert.

Aus dem dargestellten Auswertebispiel in Bild 122 ergibt sich direkt, dass das Nachstrommittelgemenge H1T1N im Vergleich mit den Spektren der dazugehörigen Reflexpartikel sowie den durch den Hersteller 1 zugeordneten Coatingmaterialien im Ausgangszustand eine Beschichtung aufweist, welche offensichtlich dem Coating H1C2 zuzuordnen ist.

Aus dem dargestellten Auswertebispiel in Bild 123 ergibt sich direkt, dass das Nachstrommittelgemenge

H2T1N im Vergleich mit den Spektren der dazugehörigen Reflexpartikel sowie den durch den Hersteller 2 zugeordneten Coatingmaterialien im Ausgangszustand eine Beschichtung aufweist, welche offensichtlich dem Coating H2C2 zuzuordnen ist.

Aus dem dargestellten Auswertebispiel in Bild 124 ergibt sich direkt, dass das Nachstrommittelgemenge H3T1N im Vergleich mit den Spektren der dazugehörigen Reflexpartikel sowie dem durch den Hersteller 3 zugeordneten Coatingmaterial im Ausgangszustand eine Beschichtung aufweist, welche offensichtlich dem Coating H3C1 zuzuordnen ist.

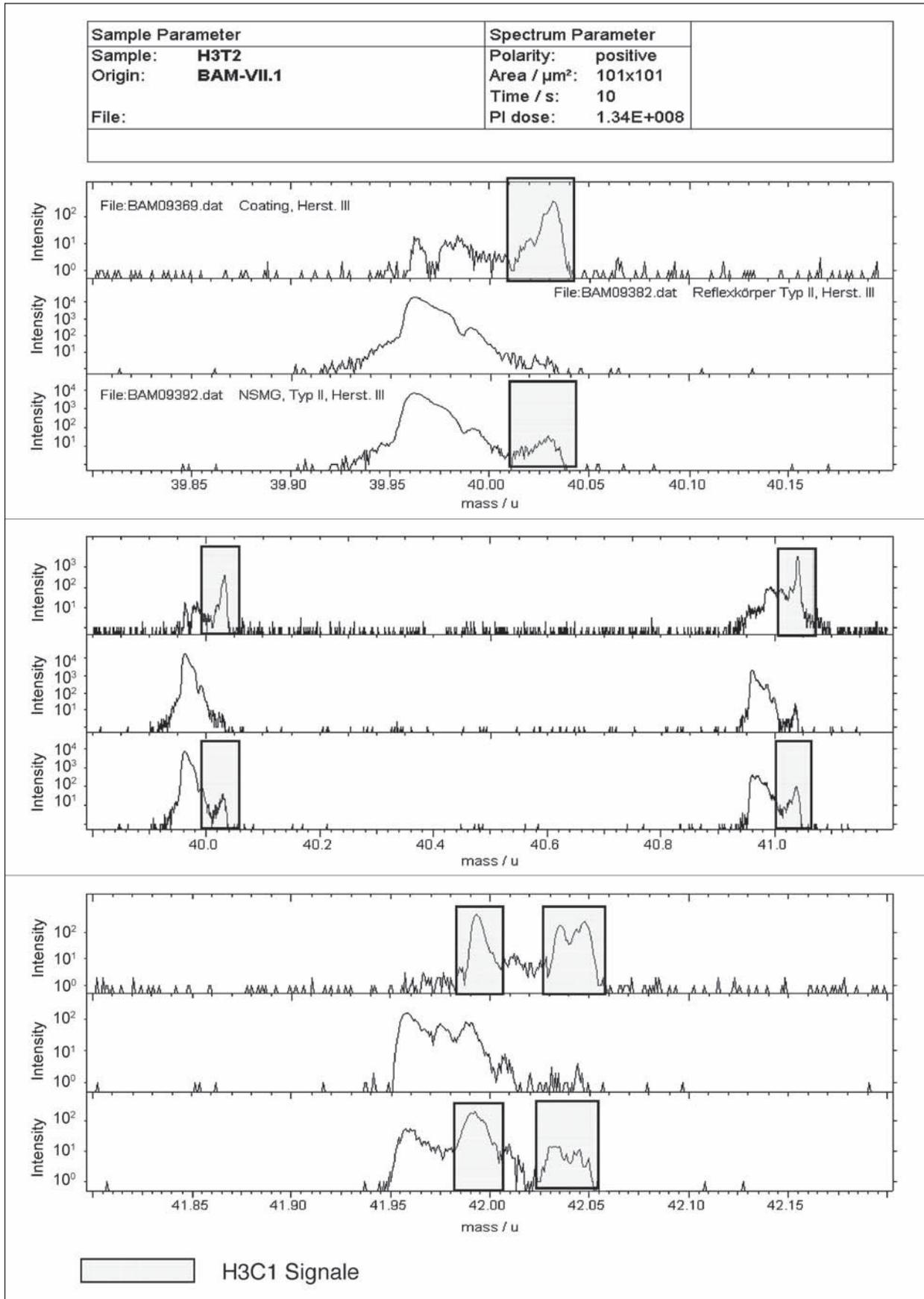


Bild 127: Auswertemethodik am Beispiel H3T2N

Aus dem dargestellten Auswertbeispiel in Bild 125 ergibt sich direkt, dass das Nachstreumittelgemenge H1T2N im Vergleich mit den Spektren der dazugehörigen Reflexpartikel sowie den durch den Hersteller 1 zugeordneten Coatingmaterialien im Ausgangszustand eine Beschichtung aufweist, welche offensichtlich dem Coating H1C1 zuzuordnen ist.

Aus dem dargestellten Auswertbeispiel in Bild 126 ergibt sich direkt, dass das Nachstreumittelgemenge H2T2N im Vergleich mit den Spektren der dazugehörigen Reflexpartikel sowie den durch den Hersteller 2 zugeordneten Coatingmaterialien im Ausgangszustand eine Beschichtung aufweist, welche offensichtlich dem Coating H2C1 zuzuordnen ist.

Aus dem dargestellten Auswertbeispiel in Bild 127 ergibt sich direkt, dass das Nachstreumittelgemenge H3T2N im Vergleich mit den Spektren der dazugehörigen Reflexpartikel sowie dem durch den Hersteller 3 zugeordneten Coatingmaterial im Ausgangszustand eine Beschichtung aufweist, welche offensichtlich dem Coating H3C1 zuzuordnen ist.

Im weiterhin durchgeführten Untersuchungsmodus Tiefenscreening (exemplarisch Bild 128) wurden

auf der Grundlage der Untersuchungen an den Coating-Materialien repräsentative Peaks ausgewählt, die auf dem unbeschichteten Reflexpartikel nicht oder nur sehr schwach nachgewiesen worden sind. Die Verfolgung dieser Peaks über das Tiefenscreening mittels alternierend durchgeführten Schichtabtrags (Ar+-Beschuss) und nachfolgender Analyse mit Ga+- oder Bi+-Ionen liefert mithilfe einer Referenz-Abtragrate von $\sim 0,1$ nm/sec ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$) ein orientierendes Maß zur Abschätzung der Schichtdicke des Coatings. Die Untersuchungen zur Abschätzung einzelner Schichtdicken erfolgten an jeweils separaten Perlen.

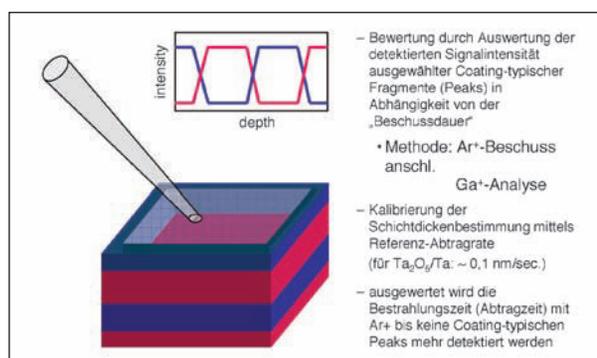


Bild 128: Schematische Darstellung der TOF-SIMS-Methodik „Tiefenscreening“

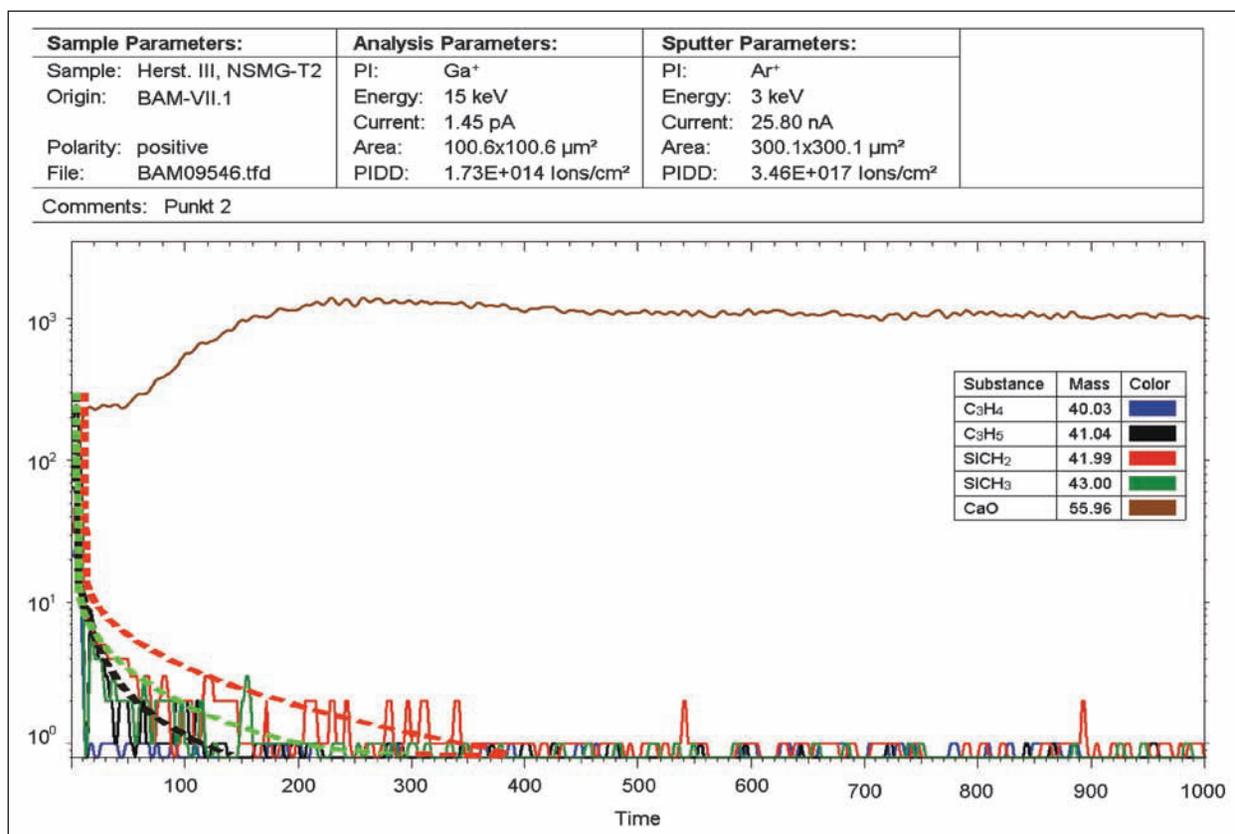


Bild 129: Typischer Signalverlauf zur Ableitung der Beschichtungsdicke (hier: H3T2N)

Probe	Beschichtung nachgewiesen	Beschichtungstyp	Beschichtungsdicke
H1T1N	Ja	Coating 2 (H1C2)	20 nm; 18 nm; 17 nm; 16 nm i. M. ~ 17 nm
H2T1N	Ja	Coating 2 (H2C2)	0,8 nm; 1,5 nm; 3,6 nm i. M. ~ 2 nm
H3T1N	Ja	Coating 1 (H3C1)	6 nm; 19 nm; 21 nm i. M. ~ 15 nm
H1T2N	Ja	Coating 1 (H1C1)	14 nm; 22 nm; (74) nm i. M. ~ 18 nm
H2T2N	Ja	Coating 1 (H2C1)	1,2 nm; 6 nm; 2,5 nm; 9 nm; 12 n i. M. ~ 6 nm
H3T2N	Ja	Coating 1 (H3C1)	15 nm; 35 nm; 32 nm i. M. ~ 27 nm

Tab. 93: Ergebnisse der TOF-SIMS-Analyse an den bereitgestellten repräsentativen Proben

Die im zurückliegenden Berichtszeitraum abgeschlossenen Untersuchungen mit dem TOF-SIMS-Analyseverfahren zeigen in der Zusammenfassung die in Tabelle 93 aufgeführten Ergebnisse.

Fazit

Eine qualitative Bewertung von Reflexpartikeln zur Detektion einer möglichen Oberflächenbeschichtung im Sinne einer Ja-/Nein-Entscheidung ist an den untersuchten Proben sowohl des Typs 1 als auch des Typs 2 möglich. Darüber hinaus erscheint es möglich, aus der Analyse der Molekülfragmente auch eine Aufklärung bzw. Zuordnung des eingesetzten Coating-Materials bei Vorliegen von entsprechenden Musterergebnissen abzuleiten. Damit konnte ein eindeutiges Analyseverfahren im Sinne der diesbezüglichen Aufgabenstellung auf der Grundlage der bereitgestellten repräsentativen Proben erarbeitet und validiert werden.

Aus den Untersuchungsergebnissen im Untersuchungsmodus Tiefenscreening ist es darüber hinaus sowohl für die repräsentativen Proben des Typs 1 als auch für jene des Typs 2 möglich, Angaben zur Beschichtungsqualität bzw. zur vorhandenen Schichtdicke abzuleiten. Insgesamt deuten die ermittelten Ergebnisse auf eine sehr schwankende und inhomogene Beschichtungsqualität hin. Nicht jede Glasperle ist beschichtet bzw. die festgestellte Beschichtung ließ sich auch nicht durchgehend auf den untersuchten Partikeln nachweisen. Damit weist dieses Untersuchungsverfahren nicht nur analytische, sondern auch technologisch interpretierbare Aussagefähigkeit auf.

Das Untersuchungsverfahren ist höchstauflösend. Die Methodik erfordert spezifischen apparativen

Einsatz und zugehörige Fachkompetenz. Probenauswahl und Probenpräparation sind jedoch relativ unaufwändig. Eine standardisierte Arbeitsanweisung sowohl für eine qualitative Untersuchung als auch für ein Tiefenscreening ist in der Anlage aufgeführt.

4.4.5 Ergebnisse des chromatografischen Analyseansatzes (V)

Auch dieser Analyseansatz beinhaltet die versuchsweise Anwendung mehrerer chromatografischer Verfahren (hier: Verfahren der Gemischauffrennung mit nachfolgender qualitativer Analyse des Substanzgemisches mittels verschiedenartiger Detektoren unter Ausnutzung einer unterschiedlichen Verteilung der Einzelbestandteile zwischen einer stationären und einer gasförmigen mobilen Phase (Gaschromatografie)), welche wiederum auch in verschiedenen Messmodi

- Flüssiginjektions-GC/FID (nur am Coating-Ausgangsmaterial),
- Flüssiginjektions-GC/MS (nur am Coating-Ausgangsmaterial),
- Thermodesorptions-GC/MS,
- Hochtemperatur-Thermodesorptions-GC/FID,
- Hochtemperatur-Thermodesorptions-GC/MS,
- Headspace-GC/MS

mit dem Ziel eines analytischen Nachweises von Oberflächenbeschichtungen auf die zu untersuchende Materialbasis (Nachstrommittelgemische) zu adaptieren waren. Im Folgenden werden die abschließenden Ergebnisse der Analyseverfahren

Hochtemperatur-Thermodesorptions-GC/MS und Headspace-GC/MS vorgestellt und abschließend verglichen.

4.4.5.1 Analysemethodik Headspace-GC/MS (HS-GC/MS)

Das Analyseverfahren zielt auf die Abspaltung der organofunktionellen Gruppe der Silane ab. Die Kombination aus säure- und basen-katalysierter Desorption bei 70 °C im Headspace-Vial mit anschließender gaschromatografischer Trennung und massenspektrometrischer Detektion erwies sich dabei als zuverlässiges sowie zeit- und kostengünstiges Verfahren.

4 g der zu analysierenden Probe (beschichtetes Nachstreumittelgemenge oder Blindwert) wurden für die folgenden Untersuchungen, gravimetrisch kontrolliert, in ein 12 ml ND20-Headspace-Vial gewogen. In dieses wurde anschließend das Extraktionsmittel (2 ml Natronlauge [c = 4 mol/l] oder Phosphorsäure [w = 10 %]) gegeben. Nach Zugabe des Extraktionsmittels wurde das Vial schnellstmöglich mit einer ND20-Bördel-Kappe unter Zuhilfenahme einer Bördel-Zange verschlossen und in die Probenhalterung des Headspace-GC/MS-Systems überführt.

Die Analysendauer für eine Probe beträgt etwa 20 Minuten (Probenvorbereitung im Agitator) sowie zuzüglich etwa 17 Minuten für die chromatografische Trennung und anschließende Analyse (Laufzeit des GC/MS-Systems).

Das Verfahren wird als Relativverfahren angewendet, d. h., zum qualitativen Nachweis einer Beschichtung werden vorab eine beschichtete sowie eine nicht beschichtete Probe des zu analysierenden Nachstreumittelgemenges als Referenz vermessen. Eine standardisierte Beschreibung der Mess- und Auswerteprozedur ist in der Anlage aufgeführt.

In den Bildern 130 bis 135 sind jeweils im Relativvergleich die Chromatogramme für die beschichteten Nachstreumittelgemenge, die unbeschichteten Reflexkörper im Ausgangszustand sowie die jeweils verwendeten Griffigkeitsmittel aufgeführt.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse wurde sowohl für Typ-1- als auch für Typ-2-Material eine Überprüfung des Verfahrens durchgeführt. Dazu wurden die vorhandenen Proben anonymisiert (Probe 1 bis Probe x) abgefüllt, anschließend mit dem Headspace-GC/MS-Verfahren analysiert und die Proben zugeordnet (Hersteller X Typ Y; Beschichtung Ja/Nein).

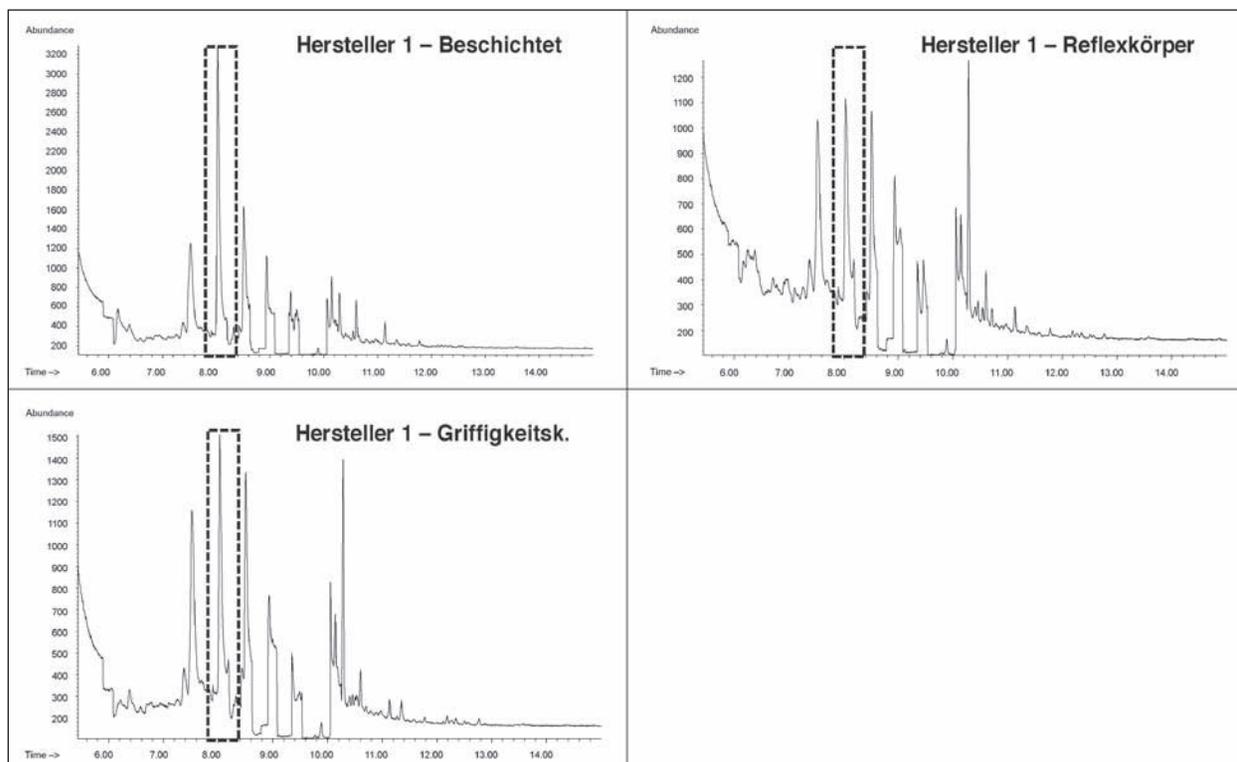


Bild 130: Nachweis einer Oberflächenbeschichtung durch Relativvergleich (hier: H1T1)

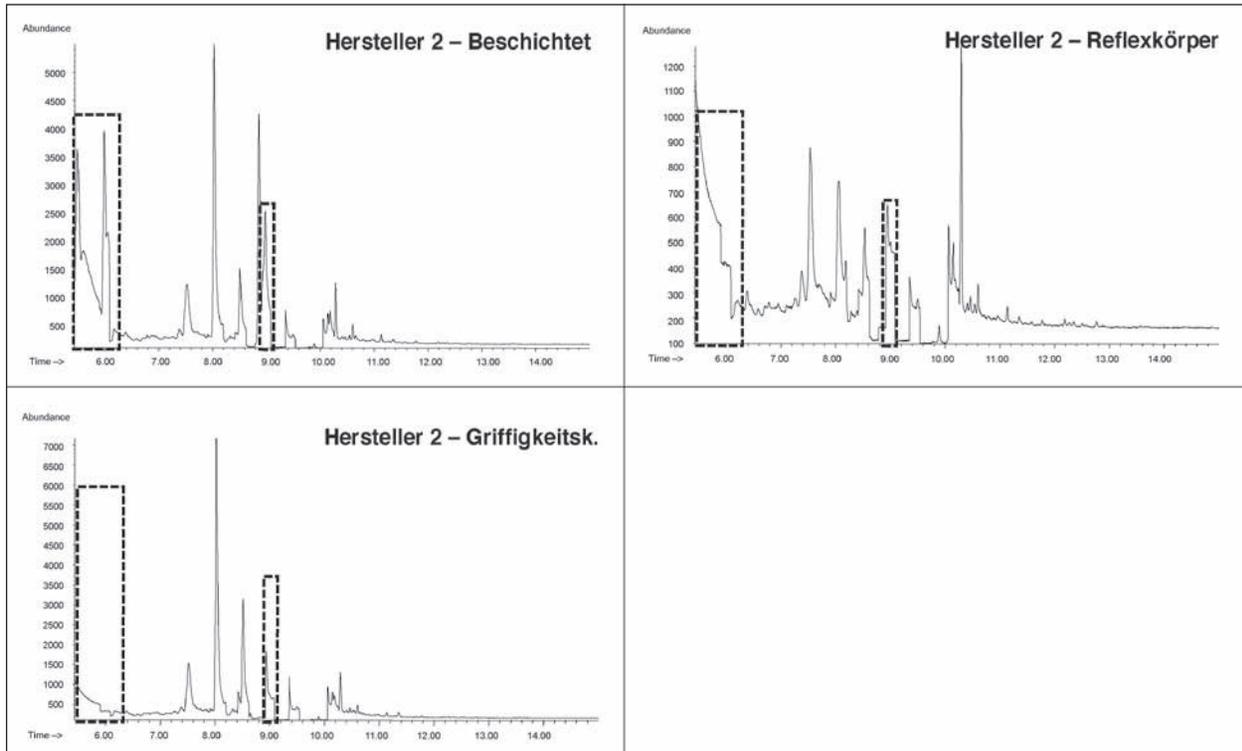


Bild 131: Nachweis einer Oberflächenbeschichtung durch Relativvergleich (hier: H2T1)

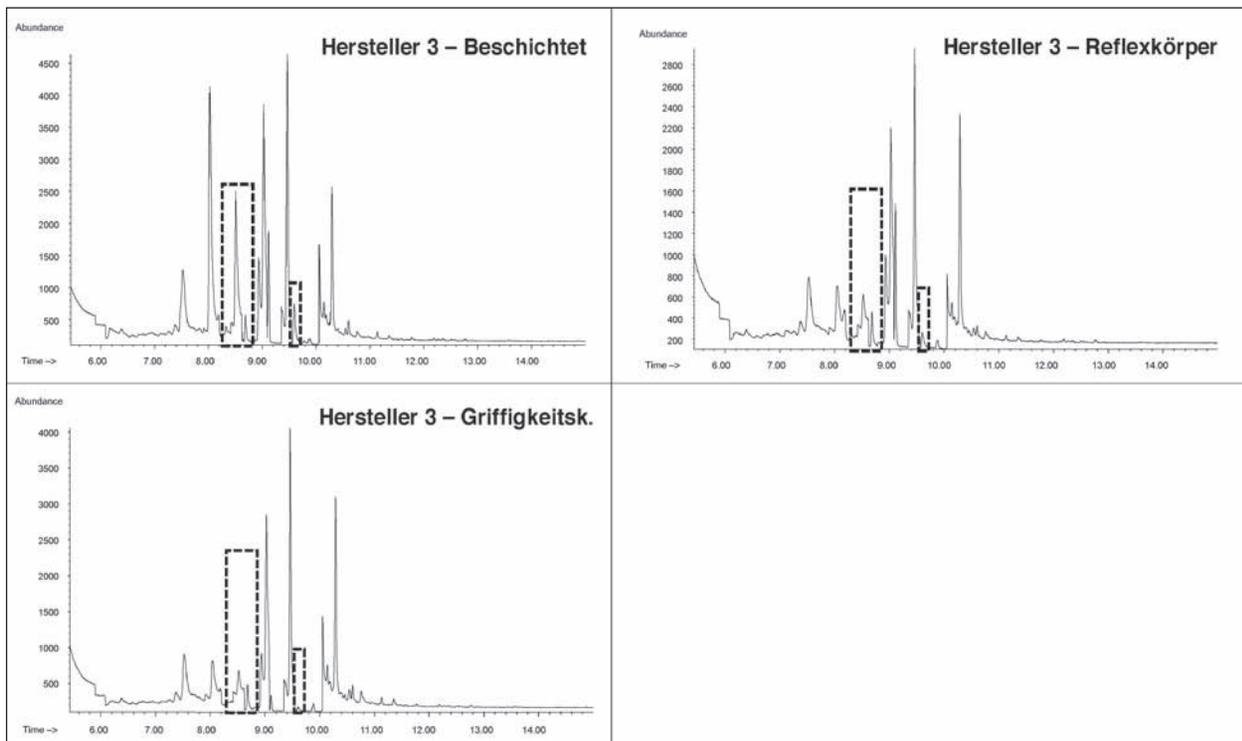


Bild 132: Nachweis einer Oberflächenbeschichtung durch Relativvergleich (hier: H3T1)

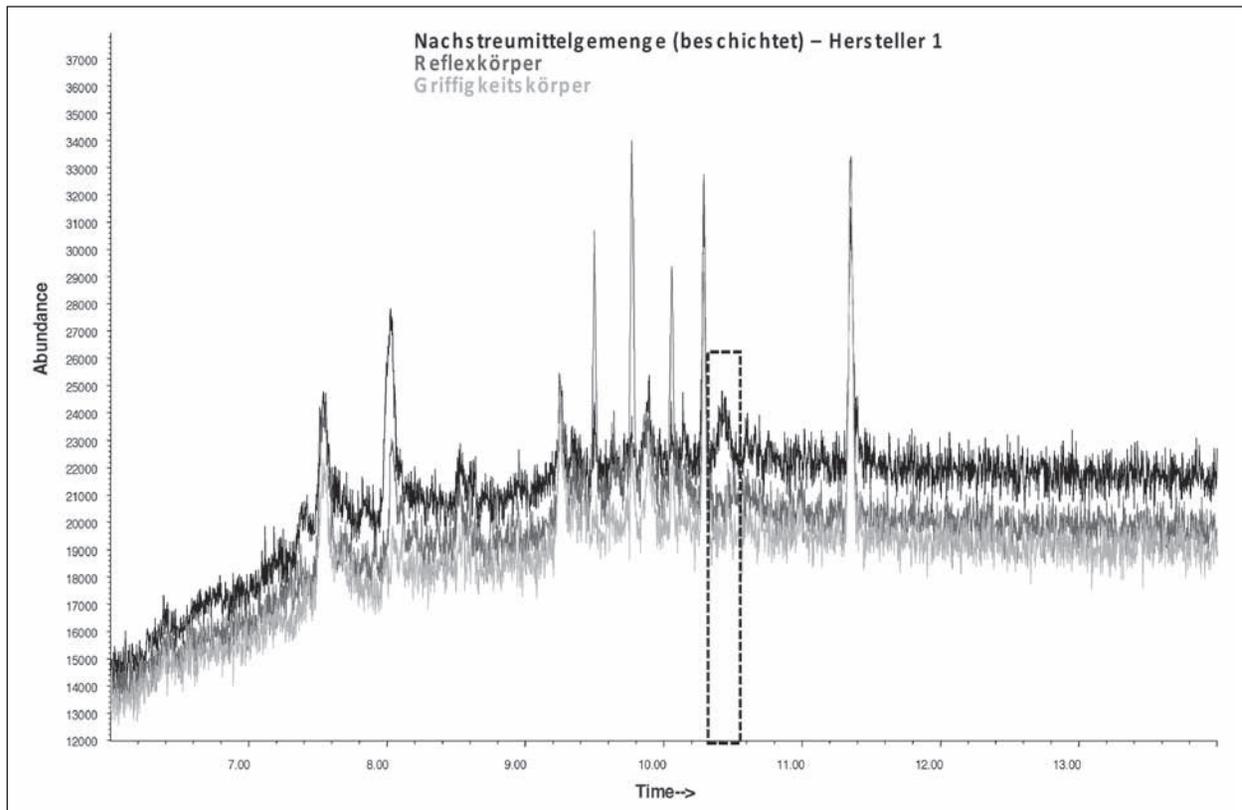


Bild 133: Nachweis einer Oberflächenbeschichtung durch Relativvergleich (hier: H1T2)

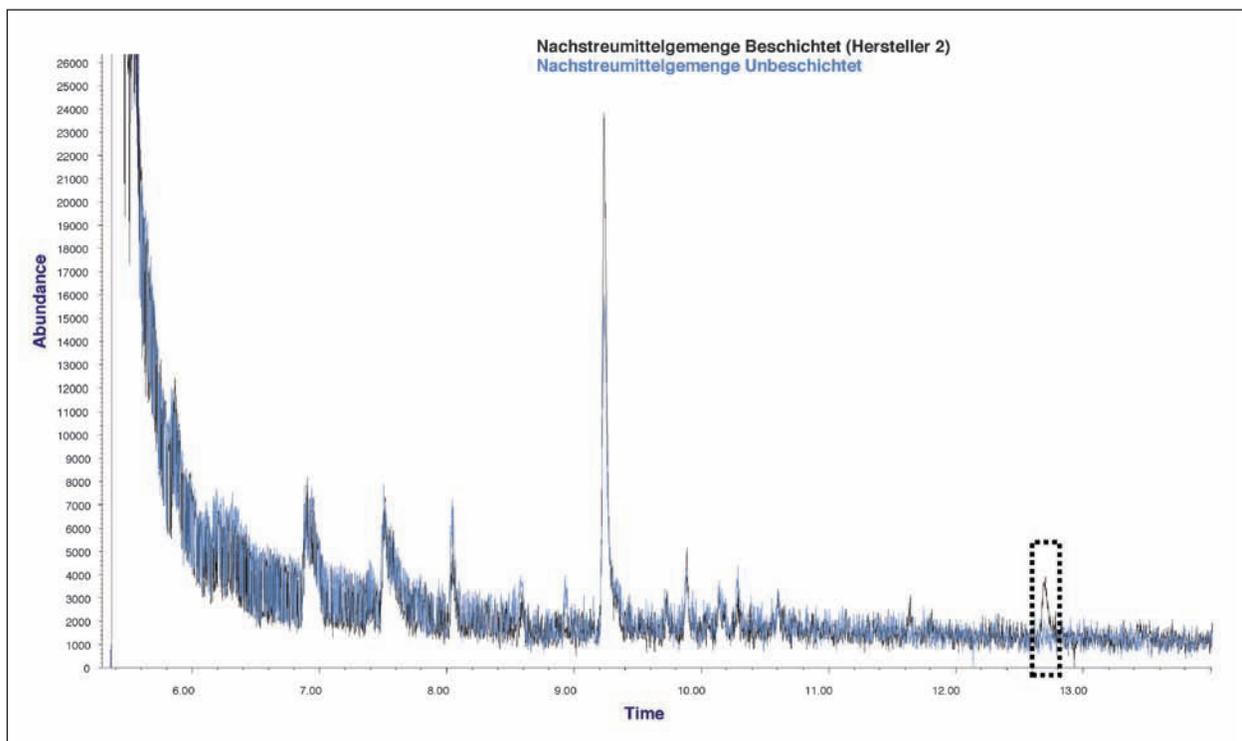


Bild 134: Nachweis einer Oberflächenbeschichtung durch Relativvergleich (hier: H2T2)

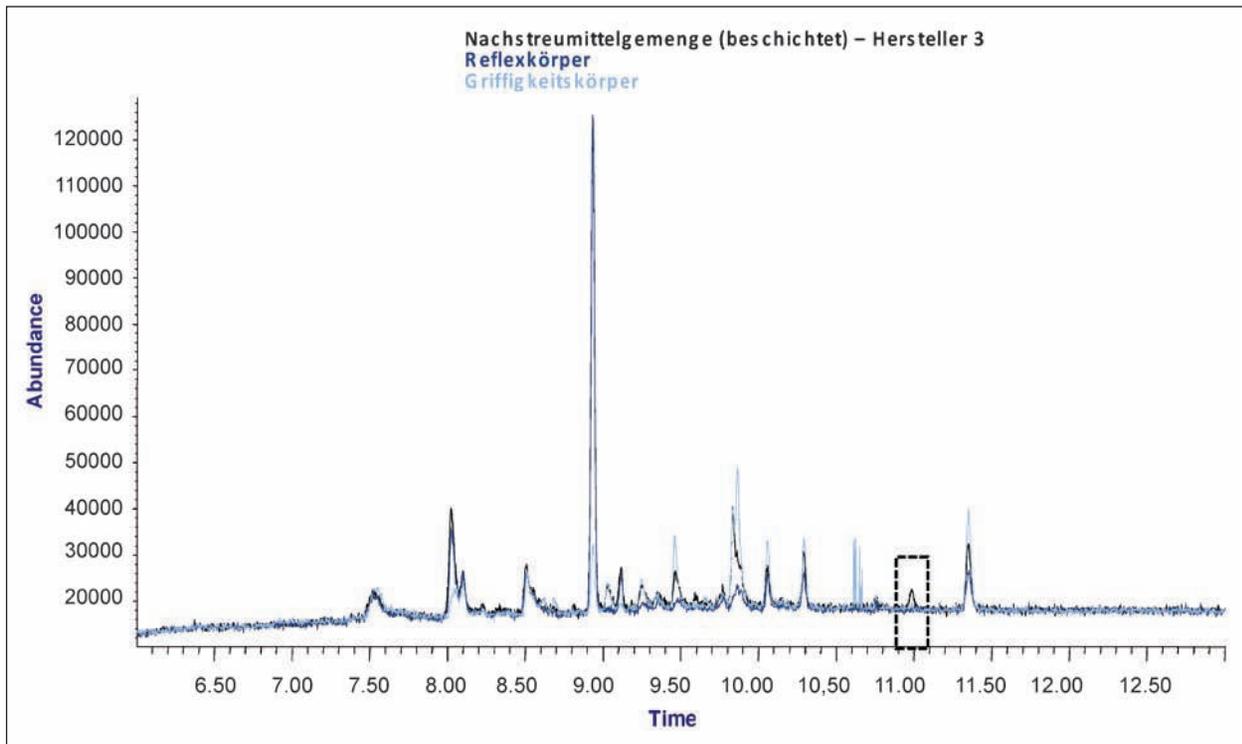


Bild 135: Nachweis einer Oberflächenbeschichtung durch Relativvergleich (hier: H3T2)

Fazit

Es ist gelungen eine Headspace-GC/MS-basierte Messmethode, die die Detektion einer Oberflächenbeschichtung im Sinne einer Ja-/Nein-Entscheidung ermöglicht, für die zur Verfügung gestellten repräsentativen Proben zu entwickeln.

Alle gezeigten Chromatogramme weisen ein oder mehrere für das Coating spezifische Signale zu einer charakteristischen Retentionszeit t_R auf. Es ist zu klären ob, und wenn ja inwieweit, das eingesetzte Glasmaterial zu Veränderungen der vom Coating stammenden Signale führen kann. Denkbar wären hier beispielsweise Effekte während der Bindung des Coatings an das Trägermaterial, die zu anderen Desorptionsprodukten führen. Des Weiteren ist es durch weitere, eindeutig einem Hersteller zuzurechnende Signale, die nach bisherigen Erkenntnissen aus dem Glas stammen, möglich, die zu vermessende Probe einem Hersteller zuzuordnen. Um eine entsprechende Zuordnung durchführen zu können, muss das verwendete Glas-Ausgangsmaterial der zu vermessenden Probe identisch mit der bei der Urmusterprüfung eingereichten Probe sein.

Damit konnte ein eindeutiges Analyseverfahren im Sinne der diesbezüglichen Aufgabenstellung auf

der Grundlage der bereitgestellten repräsentativen Proben erarbeitet werden. Für das Headspace-GC/MS-Verfahren wurde eine entsprechende Verfahrensanweisung erstellt (siehe Anlage), die die Grundlagen, Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Analysen beinhaltet.

4.4.5.2 Analysemethodik Hochtemperatur-Thermodesorption-GC/MS (HTD-GC/MS)

Voruntersuchungen der BAST [31] sowie entsprechende gemeinsame Untersuchungen von BAST und BAM zur Adaption auf die hier vorliegenden repräsentativen Materialmuster im HTD-GC/FID-Untersuchungsmodus ergaben erfolgversprechende Hinweise auf eine mögliche analytische Verfahrenslösung im Sinne der Aufgabenstellung. Als Voraussetzung für eine Verfahrensvalidierung ergaben sich aus den o. a. Voruntersuchungen folgende Aufgabenstellungen:

- Begrenzung der R_t -Schwankungen,
- Erhöhung der Signalintensität und -selektivität durch empfindlichere Detektortechnik.

Aus diesen Gründen standen die Untersuchungen im Hochtemperatur-Thermodesorptions-GC/MS-

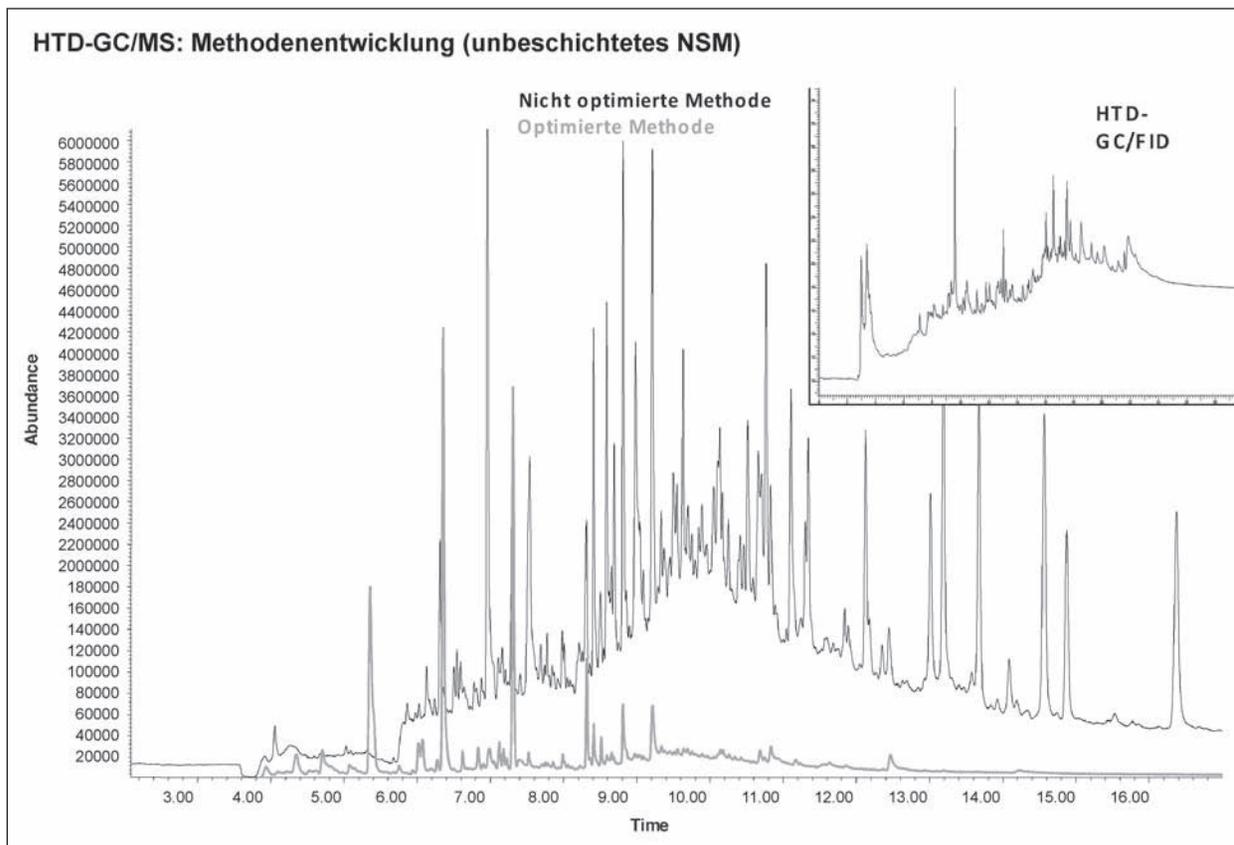


Bild 136: Auswirkung der Verfahrensoptimierung auf Signalqualität

Modus im besonderen Interesse. Diese Untersuchungen erfolgten an der entsprechend umgebauten GC/MS-Apparatur der BAM.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen aus den bereits vorher durchgeführten HTD-GC/FID-Untersuchungen mithilfe der unikalen BAST-Apparatur war es die erste Aufgabe, eine adaptierte Messmethodik zu entwickeln. Diese sollte vor allen Dingen der im HTD-GC/FID-Modus festzustellenden erhöhten Basislinie (Säulenbluten infolge thermischer Zersetzung des Säulenmaterials) sowie der eingeschränkten Verfahrenselektivität entgegenwirken, um somit das deutlich erhöhte Informationspotenzial dieser Verfahrenskopplung auszuschöpfen.

Im Verlauf von Voruntersuchungen erfolgten einige Optimierungen, deren Ergebnisse in Bild 136 exemplarisch aufgeführt sind:

- Einsatz einer optimierten GC-Säule (Länge, Durchmesser, Säulenmaterial),
- Veränderung des GC-Temperierprogramms zu niedrigeren Temperaturen,

- Optimierung der HTD-Einheit durch
 - Verringerung der Ausheizzeit,
 - Erhöhung der Ausheiztemperatur.

4 g der zu analysierenden Probe (beschichtetes Nachstrommittelgemenge oder Blindwert) wurden für die Analyse in das Desorptionsrohr der HTD-Einheit gewogen. Das Desorptionsrohr wurde anschließend wieder in die HTD-Einheit eingebaut und die Verschraubungen auf Dichtigkeit überprüft.

Die Analysendauer für eine Probe beträgt etwa 30 Minuten für die Probenvorbereitung (HTD-Einheit) und etwa 17 Minuten für die chromatografische Trennung und anschließende Analyse (Laufzeit des GC/MS-Systems).

Die zu kennzeichnenden repräsentativen Materialproben im Rahmen dieses Vorhabens stellen sich im Ergebnis dieser Analysemethodik durch Relativvergleich der Chromatogramme zwischen bereitgestelltem beschichtetem Nachstrommittelgemisch und vergleichbar zusammengesetztem Nachstrommittelgemisch, jedoch mit unbeschichteten Reflexpartikeln in den Bildern 137 bis 142 dar.

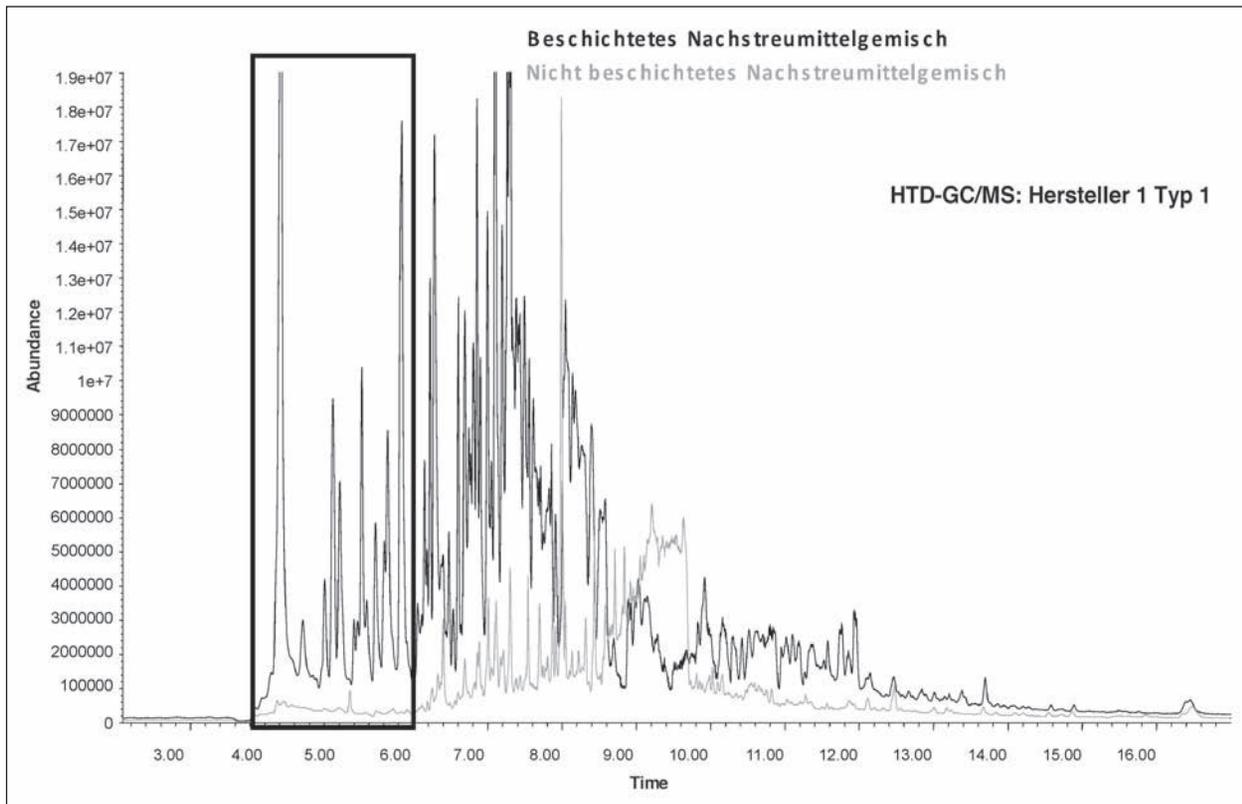


Bild 137: Nachweis der Beschichtung am Beispiel H1T1N

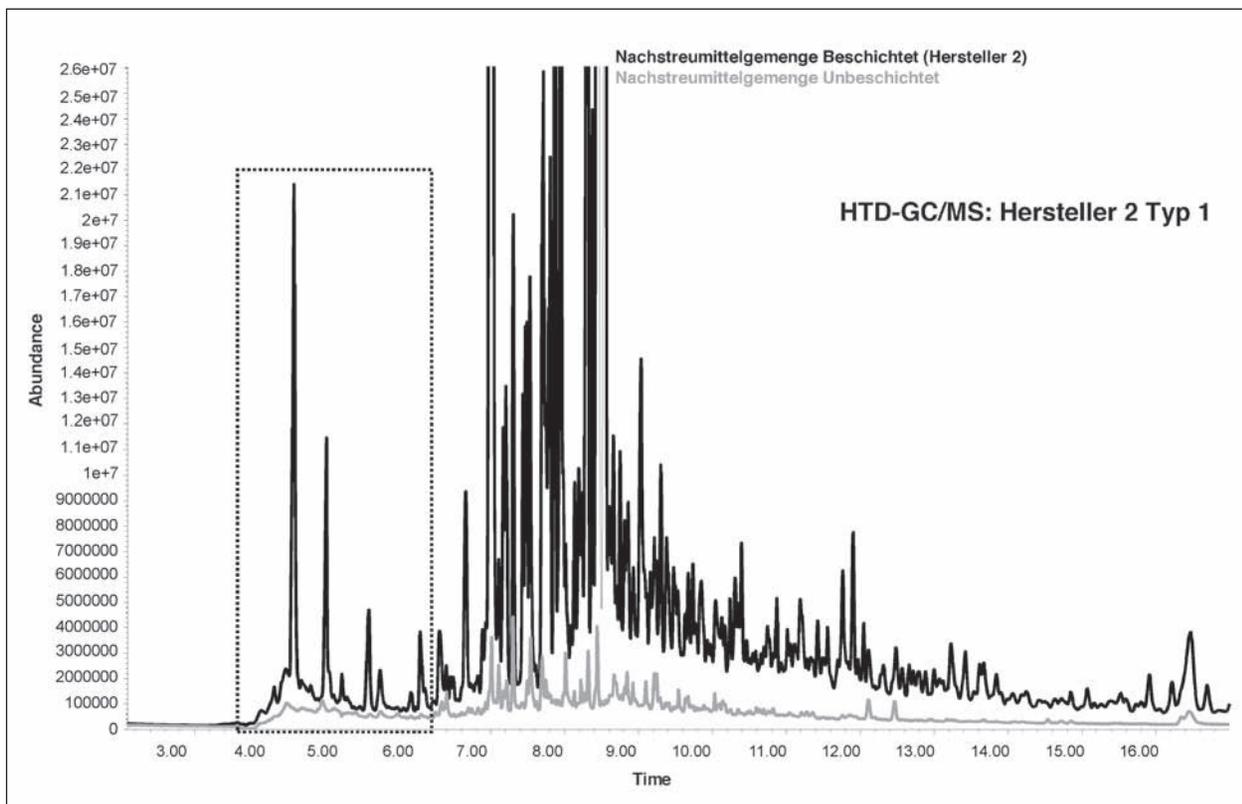


Bild 138: Nachweis der Beschichtung am Beispiel H2T1N

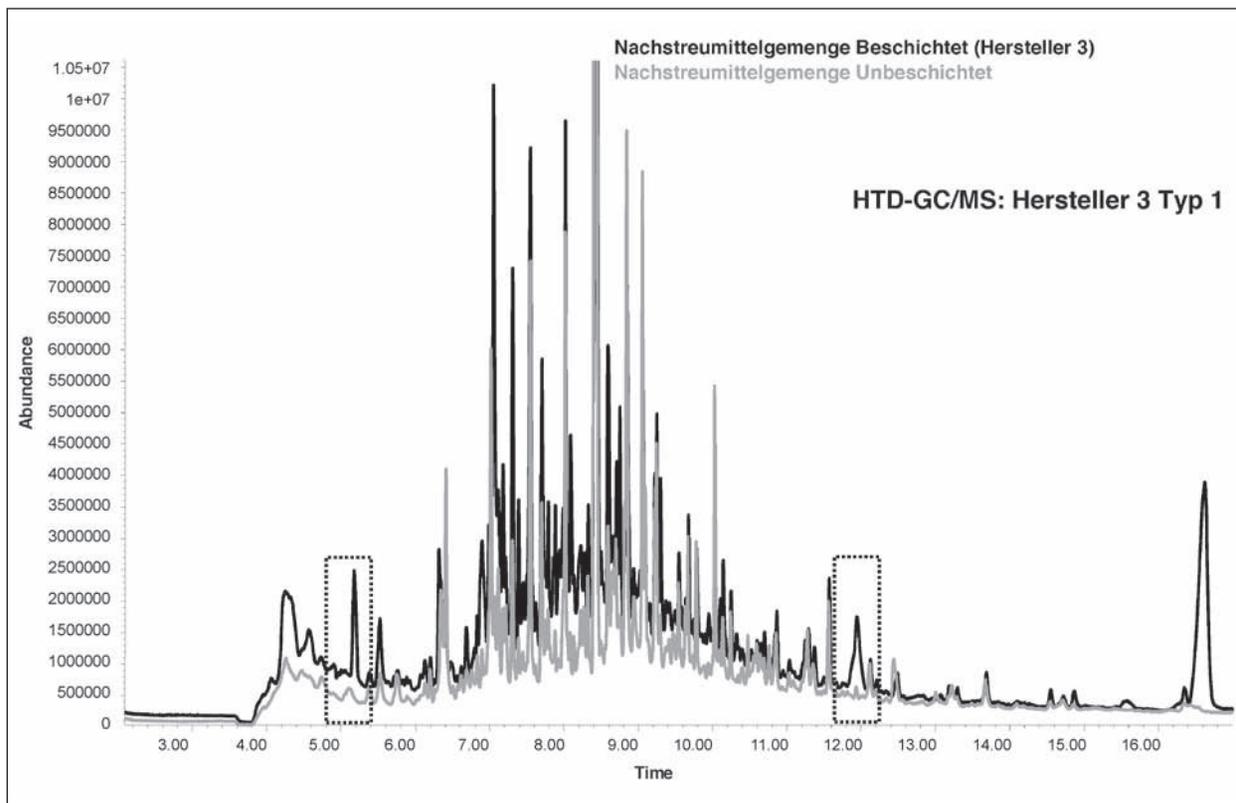


Bild 139: Nachweis der Beschichtung am Beispiel H3T1N

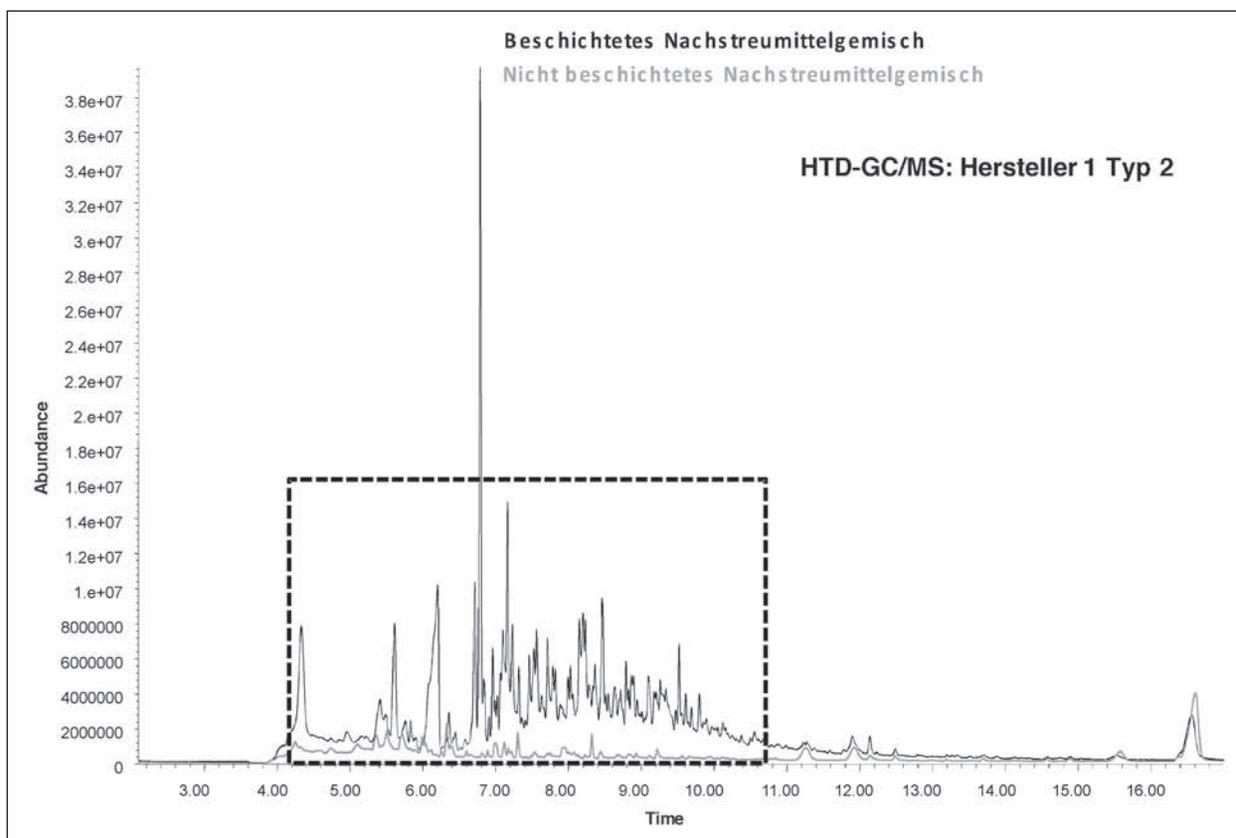


Bild 140: Nachweis der Beschichtung am Beispiel H1T2N

Demnach unterscheiden sich Peakverlauf und Peakhöhe von der beschichteten Nachstreumittelprobe von der unbeschichteten insbesondere im Retentionszeitspektrum zwischen vier und sechs Minuten, welche einer Beschichtung zuzuordnen sind.

Auch die Typ-2-Materialien lassen sich anhand von diversen Signalen eindeutig als beschichtet identifizieren. Bei Hersteller 3 sind aus dem Signalverlauf im Retentionszeitbereich 12,6 bis 14,5 Minuten beschichtungsbedingte Signale im Vergleich zum un-

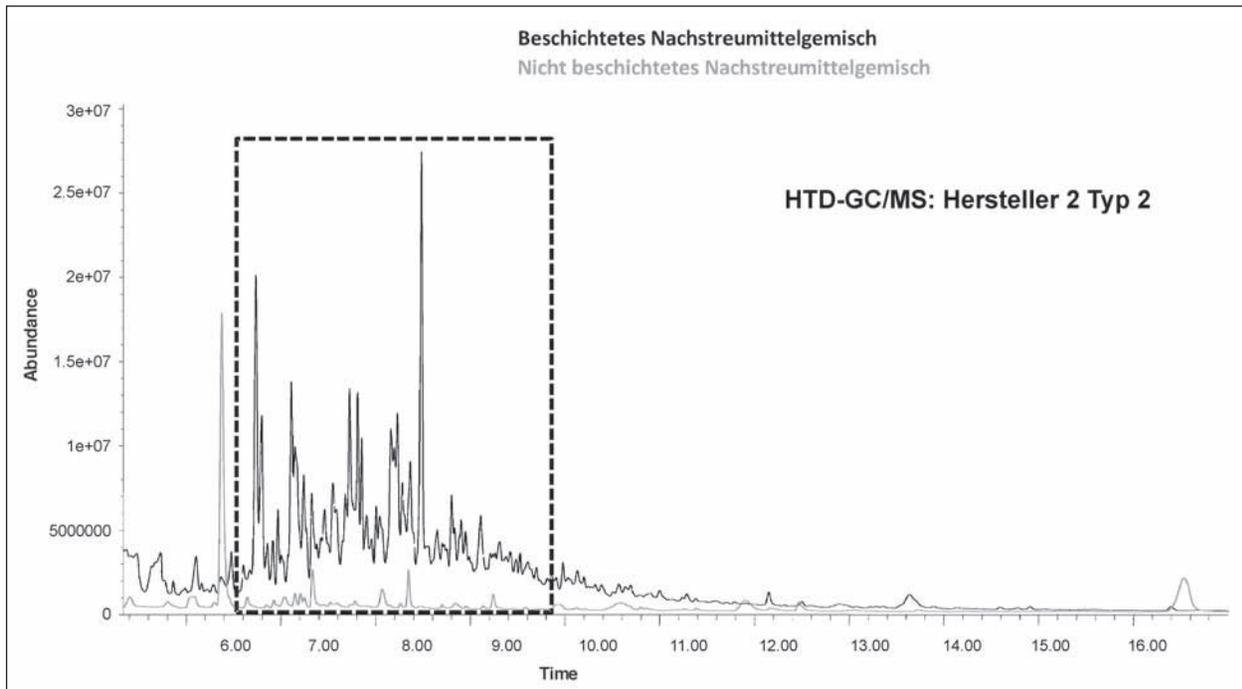


Bild 141: Nachweis der Beschichtung am Beispiel H2T2N

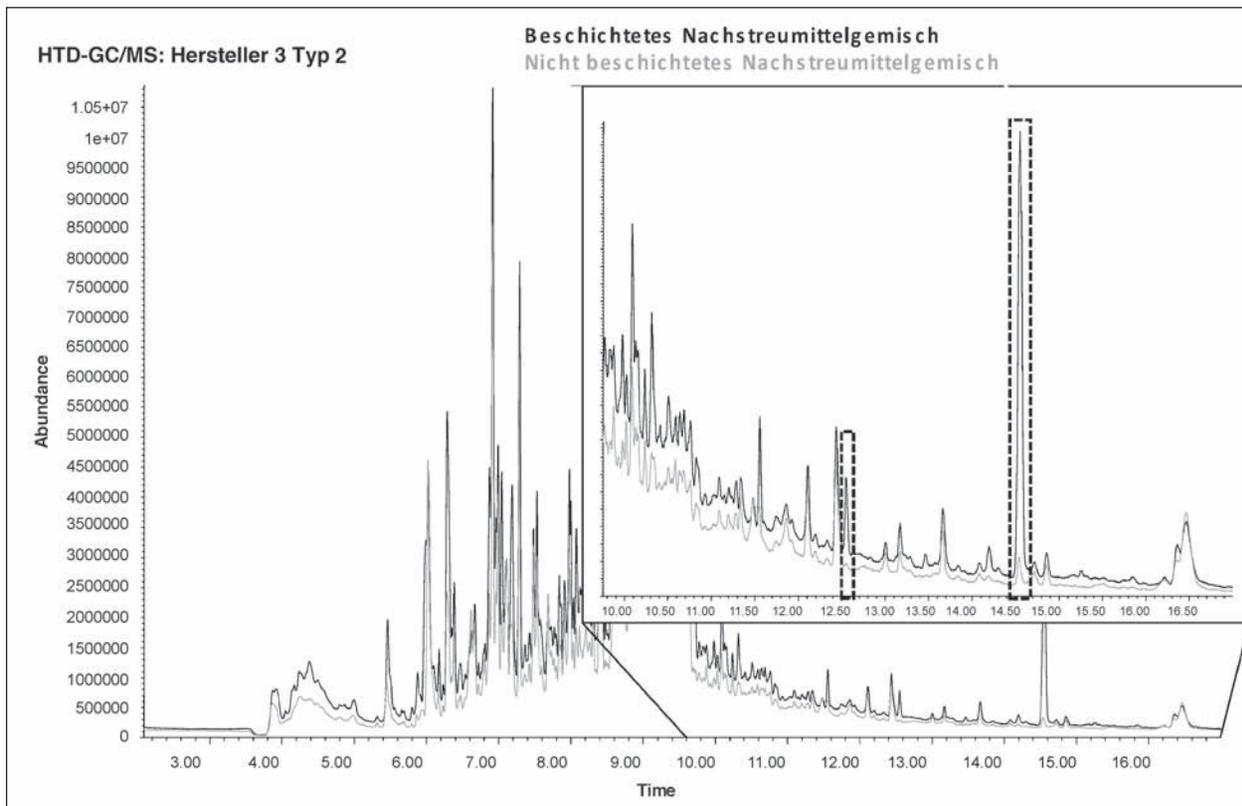


Bild 142: Nachweis der Beschichtung am Beispiel H3T2N

beschichteten Nachstreumittelgemenge detektierbar. Das vormals mittels HTD-GC/FID-Methodik nicht eindeutig aufklärbare Material ist nunmehr eindeutig zu analysieren.

Fazit

Unter Hochtemperatur-Desorptionsaktivierung mit nachgeordnet angekoppelter Analysemethodik ist es grundsätzlich möglich, Oberflächenbeschichtungen an den hier vorliegenden Materialien zu detektieren.

Als besonders geeignet erweist sich die HTD-GC/MS-Kopplung. Im Ergebnis der Untersuchungen im HTD-GC/MS-Untersuchungsmodus konnte der Nachweis der Detektion einer möglichen Beschichtung durch Relativvergleich an den zu Verfügung stehenden repräsentativen Proben des Typs 1 und des Typs 2 erbracht werden. Damit ist eine Aussage „Beschichtung: ja“ oder „Beschichtung: nein“ im Sinne der Aufgabenstellung möglich.

Es ist ersichtlich, dass im Vergleich zur TOF-SIMS- oder Headspace-GC/MS-Analytik zumeist eine weitaus größere Diversität (strukturelle Vielfalt) an coating-spezifischen Signalen zu detektieren ist. Dies lässt auf eine Bildung diverser Derivate während des thermischen Desorptionsprozesses schließen. Dementsprechend hat sich eine Fingerprint-Analyse als geeignetes Verfahren zur Ja-/Nein-Entscheidung herausgestellt.

Für das HTD-GC/MS-Verfahren wurde eine entsprechende Verfahrensanweisung erstellt (siehe Anlage), die die Grundlagen, Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Analysen beinhaltet.

4.5 Abschließender Vergleich der erarbeiteten chemisch-analytischen Analyseansätze

Im Folgenden sollen die erarbeiteten spektrometrischen und chromatografischen Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung sowie ihrer Vor- und Nachteile erörtert werden (Tabelle 94).

Keiner der Analysenansätze für die vorliegenden Proben zeigt ein jeweils auf alle hier verwendeten Coatings zutreffendes, also universelles Signal. Dementsprechend sind die erarbeiteten Analyseansätze Relativverfahren, das heißt, es werden für eine Zuordnung vorab Referenzproben von beschichtetem und nicht beschichtetem Nachstreumittel (GC/MS-Verfahren) respektive eine Referenz des Coatings (TOF-SIMS) benötigt. Alle der genannten Verfahren setzen auf die Analyse des funktionellen Restes des Coating-Materials, nutzen dabei jedoch verschiedene Methoden zur Abspaltung:

- Säure-/Base-Aufschluss (Headspace-GC/MS),
- thermische Aktivierung (HTD-GC/MS),
- energetische Aktivierung, hier Ionenbeschuss (TOF-SIMS).

Da sich einfachere Methoden, wie beispielsweise das Extrahieren des Coatings mit organischem Lösemittel oder die thermische Desorption bei Temperaturen bis 330 °C, als ungeeignet herausstellten, ist von einer kovalenten Bindung des eingesetzten Coatings an den Glaskörper auszugehen.

Die hoch empfindliche und hoch auflösende TOF-SIMS-Methodik ermöglicht einen direkten Rückschluss auf das verwendete Coating und ist auch in

	Ja/Nein	Zuordnung d. Coatings	Auswertemethodik	Handling	Technische Voraussetzung	Personelle Voraussetzung
TOF-SIMS	✓	✓	Relativverfahren	=	X	=
HTD-GC/MS	✓	X	Relativverfahren	=	=	✓
HS-GC/MS	✓	Nur zum Hersteller	Relativverfahren	✓	✓	✓
✓ funktioniert (gut)/gute Eigenschaften = durchschnittliche Eigenschaften X funktioniert nicht/schlechte Eigenschaften						

Tab. 94: Vergleichende Gegenüberstellung geeigneter chemisch-analytischer Verfahren zur Ansprache der Oberflächenbeschichtungen

der Lage, weitergehende Informationen zur Beschichtungsqualität, beispielsweise zur Schichtdicke und zur Homogenität des Coatings, zu liefern.

Die beiden GC/MS-Verfahren basieren auf einem ähnlichen Verfahrensprinzip, unterscheiden sich jedoch in der Durchführung sowie systembedingten Vor- und Nachteilen.

So benötigen beide Verfahren eine Detektion mittels Massenspektrometrie, um auch bei Proben mit geringer Coating-Konzentration (Typ-2-Material) für eine zur Ja-/Nein-Entscheidung ausreichend hohe Empfindlichkeit liefern zu können. Dafür benötigen beide Verfahren keine Probenvorbereitung, sind einfach in der Handhabung und dementsprechend schnell auf andere Laboratorien und/oder Mitarbeiter zu übertragen.

Die Headspace-GC/MS erreicht im Vergleich zur Hochtemperatur-Thermodesorptions-GC/MS geringere Intensitäten an coating-spezifischen Signalen. Als Vorteil kann die Möglichkeit zur Automatisierung des Verfahrens mittels Autosamplers sowie die heutzutage gute Verfügbarkeit und Verbreitung von Headspace-GC/MS-Kopplungen in diversen Laboratorien genannt werden.

4.6 Ergebnisse eines oberflächenanalytischen Untersuchungsansatzes (VI) – elektrokinetische Untersuchungen (OF-Potenzial)

Verfahrensprinzip

Grundsätzlich ist die Idee, elektrokinetische Effekte zur Detektion gecoateter und ungecoateter Reflexperlen zu untersuchen, auf der Tatsache begründet, dass eine Oberflächenbehandlung (Coating) zu einer gezielten Änderungen der Festkörperoberflächeneigenschaften (oberflächenenergetischen Eigenschaften) führt und diese mittels einer Analyse des OF-Potenzials, als beschreibende Größe der Oberflächenchemie, verifizierbar gemacht werden können (Bild 143). Das hier zur Anwendung kommende physikalische Grundprinzip basiert auf einer sich an einer Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einer umgebenden Flüssigkeit ausbildenden Oberflächenladung, die in Gegenwart einer wässrigen Lösung entsteht, wenn reaktive (funktionelle) Gruppen einer hydrophilen Oberfläche dissoziieren oder negative Ionen an hydrophobe Oberflächen adsorbieren. Durch Variation

des pH-Werts der wässrigen Phase wird das Gleichgewicht von Dissoziation und Adsorption beeinflusst und eine Aussage über das chemische Verhalten der Oberfläche möglich.

Da aufgrund der theoretisch zu erwartenden Ergebnisse dieses Verfahren – neben den im vorhergehenden Kapitel genannten und diskutierten Analysemethoden – durchaus erfolgversprechend war, sollte im Rahmen des Forschungsvorhabens an ersten orientierenden Untersuchungen der grundsätzliche Nachweis zum Beweis der o. g. These geführt werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellten Untersuchungen in erster Linie eine grundsätzliche Plausibilitätsprüfung zur Anwendbarkeit des Verfahrens für die Aufgabenstellung im Rahmen des Forschungsvorhabens darstellen soll. Daher wurden die für die Untersuchungen verwendeten Messbedingungen (Druck, Probenumfang etc.) auf der Grundlage von bislang vorliegenden Erfahrungswerten angesetzt und stellen in keinster Weise optimierte Versuchsbedingungen dar, die in Bezug auf Reproduzierbarkeitsaussagen und die Fehlerdiskussion der hier vorgestellten Ergebnisse noch zu validieren wären.

Die Untersuchungen zum Nachweis eines Oberflächencoatings an Reflexperlen wurden in der BAM mittels eines Zeta-Potenzialmessgerätes „Surpass“ der Fa. Anton Paar in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe 6.3 „Beständigkeit von Polymeren“ durchgeführt (Bild 144).



Bild 143: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung auf einer Oberfläche (Quelle: www.anton-paar.de)

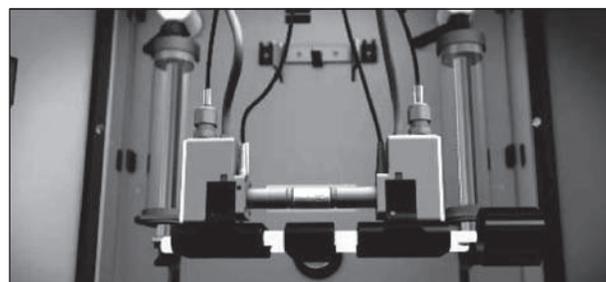


Bild 144: Messeinsatz zur Messung des OF-Potenzials an Feststoffen „Surpass“ (Quelle: www.anton-paar.de)

Das Messprinzip zur Ermittlung des Zeta-Potenzials makroskopischer Feststoffoberflächen beruht hier auf einer Messung des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms. Dabei werden die untersuchten Glasperlen jeweils in einer permeablen Schicht angeordnet und während der Messung mit der Flüssigkeit (im Falle der hier durchgeführten Untersuchungen mittels einer NaCl-Elektrolytlösung) durchströmt. Der Differenzdruck wird hierbei durch ihre Packungsdichte¹ bestimmt. Diese kann durch das angezeigte Durchflussverhalten reproduzierbar eingestellt werden.

Die Untersuchungen erfolgten unter den folgenden Randbedingungen:

Probemenge: 2 ml bis 9 ml Glasperlen

Untersuchte Proben:

Hersteller 1

H1T1R: Entnahme der Fraktion < 0,6 mm aus Probenlieferung nach Siebung,

H1T1N: manuelles Aussortieren von Reflexperlen nach Siebung der Fraktion < 0,6 mm aus dem Nachstreumittelgemisch,

H1T2R: Entnahme der Fraktion < 0,6 mm aus Probenlieferung nach Siebung,

H1T2N: manuelles Aussortieren von Reflexperlen nach Siebung der Fraktion < 0,6 mm aus dem Nachstreumittelgemisch.

Hersteller 2

H2T1R: Entnahme der Fraktion < 0,6 mm aus Probenlieferung nach Siebung,

H2T1N: manuelles Aussortieren von Reflexperlen nach Siebung der Fraktion < 0,6 mm aus dem Nachstreumittelgemisch,

H2T2R: Entnahme der Fraktion < 0,6 mm aus Probenlieferung nach Siebung,

H2T2N: manuelles Aussortieren von Reflexperlen nach Siebung der Fraktion < 0,6 mm aus dem Nachstreumittelgemisch.

Hersteller 3

H3T1R: Entnahme der Fraktion < 0,6 mm aus Probenlieferung nach Siebung,

H3T1N: manuelles Aussortieren von Reflexperlen nach Siebung der Fraktion < 0,6 mm aus dem Nachstreumittelgemisch,

H3T2R: Entnahme der Fraktion < 0,6 mm aus Probenlieferung nach Siebung,

H3T2N: manuelles Aussortieren von Reflexperlen nach Siebung der Fraktion < 0,6 mm aus dem Nachstreumittelgemisch.

Partikelgröße – < 0,6 mm (gewählte Größe – wäre in weiteren Schritten zu optimieren)

Titration: konzentrierte NaCl-Lösung,

Tritrationsschritte = f (Durchflussrate und Differenzdruck: gewählte Größe – wäre in weiteren Schritten zu optimieren).

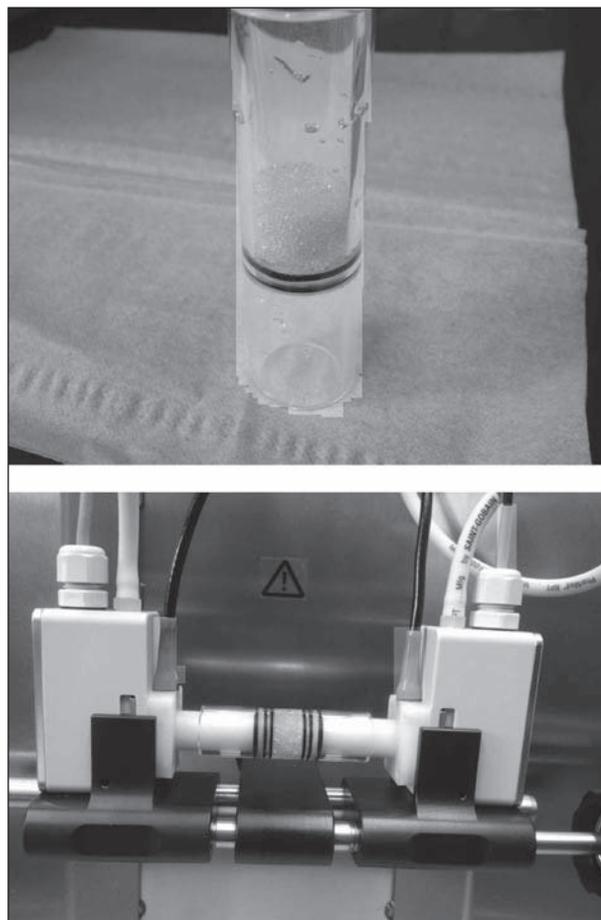


Bild 145: Probe von Reflexperlen in der Messzelle

¹ Parameter wurden im Rahmen der Untersuchungen gewählt und stellen keine optimierten Versuchsbedingung dar (siehe vorherige Ausführungen und weiterer Text).

Ergebnisse

Die Messungen des Zeta-Potenzials an beschichteten bzw. unbeschichteten Glaskugeln wurden bei verschiedenen Salzkonzentrationen durchgeführt, um die Oberflächenpotenziale der Partikel anhand der Gouy-Chapman-Näherung zu berechnen.

Laut der Näherung gilt die Gleichung (1) bei niedrigeren Potenzialwerten und Salzkonzentrationen:

$$\ln\left(\tanh\left(\frac{Ze\Psi}{4kT}\right)\right) = \ln\left(\tanh\left(\frac{Ze\Psi_0}{4kT}\right)\right) - \kappa x \quad (1)$$

Z Valenz der Gegenionen

e Elektronladung

Ψ Potenzial in Abstand x von der Oberfläche

k Boltzman-Konstante

T Temperatur

κ die reziproke Debye-Länge

Aus den elektrokinetischen Messungen ergibt sich das Zeta-Potenzial, dessen Wert sich auf die Scherschicht (Position x von der Oberfläche) bezieht.

Beim Fit der so experimentell erhaltenen Ergebnisse über

$$\ln\left(\tanh\left(\frac{Ze\Psi}{4kT}\right)\right)$$

als Funktion von κ ergibt sich der Wert

$$\ln\left(\tanh\left(\frac{Ze\Psi_0}{4kT}\right)\right)$$

als Achsenabschnitt. Bild 146 zeigt die sich ergebenden experimentellen Abhängigkeiten und die Verläufe der entsprechenden Fits.

Über die Rückrechnung (Gleichung (1)) werden die im Folgenden dargestellten resultierenden OF-Potenziale ermittelt, die einen konkreten Wert der Oberflächenladung der Reflexperlen darstellen und vergleichend gegenübergestellt werden können (Bild 147 und 154).

Ergebnisse (s. Bild 147)

- Das Messverfahren ist geeignet, eindeutige Unterschiede zwischen den gecoateten und ungecoateten Reflexperlen zu identifizieren.
- Durch das Coating kommt es zu einer Verschiebung des Oberflächenpotenzials der ungecoateten Reflexperlen (H1T1R) vom negativen Ladungsbereich hin zu einem positiven Oberflächenpotenzial (was u. a. auch hydrophobe Eigenschaften der gecoateten Perlen vermuten lässt).
- Bei einer Quantifizierung der OF-Ladungseigenschaften des Coatings (im Rahmen der Untersuchungen nicht erfolgt) wäre eine direkte Zuordnung zur Höhe/Lage des resultierenden Po-

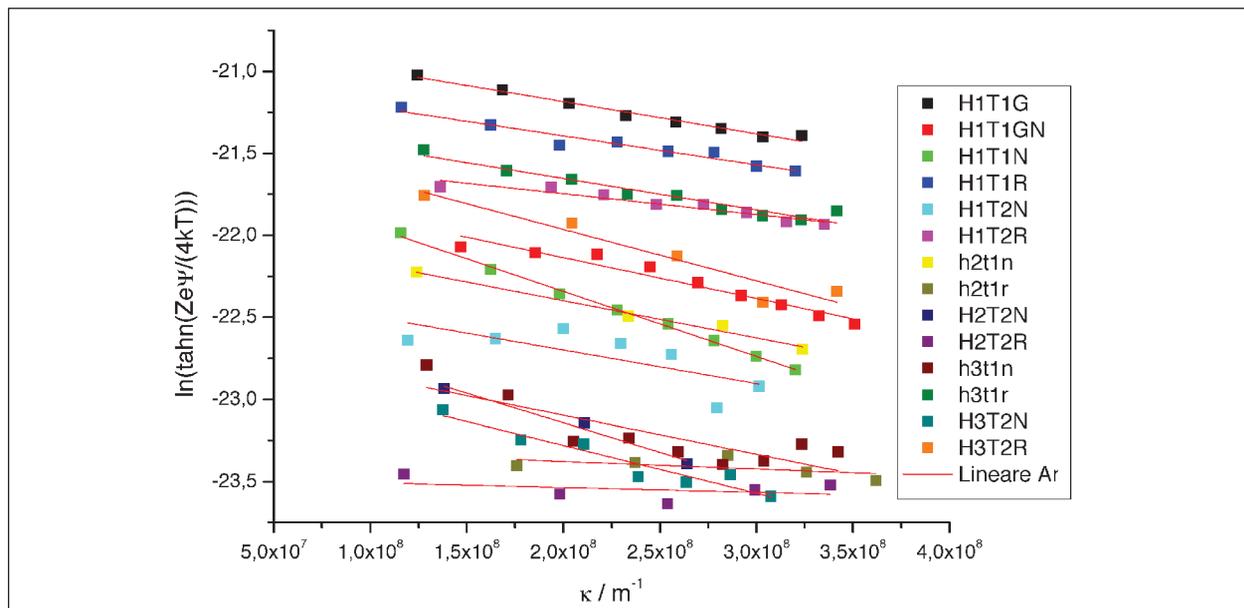


Bild 146: Darstellung der FITs der untersuchten Proben

tenzials der gecoateten Perle denkbar (weitergehende Untersuchungen wären notwendig)

Ergebnisse (s. Bild 148)

- Das Messverfahren ist geeignet, eindeutige Unterschiede zwischen den gecoateten und ungecoateten Reflexperlen zu identifizieren.
- Durch das Coating kommt es zu einer eindeutigen Verschiebung des Oberflächenpotenzials der ungecoateten Reflexperlen (H1T1R) im negativen Ladungsbereich hin zu einem geringeren negativen Oberflächenpotenzial. Somit ist das Verfahren auch für Reflexperlen Typ 2 des Herstellers 1 geeignet, ungecoatete von gecoateten Perlen eindeutig zu separieren.
- Die zu erwartende Verschiebung in den Bereich eines positiven OF-Potenzials (wie bei Typ 1) konnte hier nicht festgestellt werden, was durch folgende Effekte erklärt werden könnte, die im Rahmen der orientierenden Untersuchungen

nicht weiter untersucht wurden, jedoch durch weitere systematische Untersuchungen erklärt werden könnten:

- Es wurde ein anderes Coating verwendet als für Typ 1 (siehe auch Ergebnisse TOF-SIMS), daher andere resultierende OF-Eigenschaften.
- Die untersuchten Perlen waren nicht vollständig mit einem Coating versehen, sodass es zu überlagernden Effekten der OF-Potenziale (ungeoatet/geoatet) kommt.
- Die Untersuchungsparameter (z. B. Probenmenge und resultierende Druckdifferenz) waren noch nicht optimal.
- Bei der manuellen Trennung der gecoateten Perlen vom Nachstreumittelgemisch ist es nicht zu einer vollständigen Separierung gekommen, sodass sich in der untersuchten Probe – neben gecoateten Reflexperlen – auch Griffigkeitsmittel befanden, was gleichfalls zu geänderten OF-Effekten führen kann.

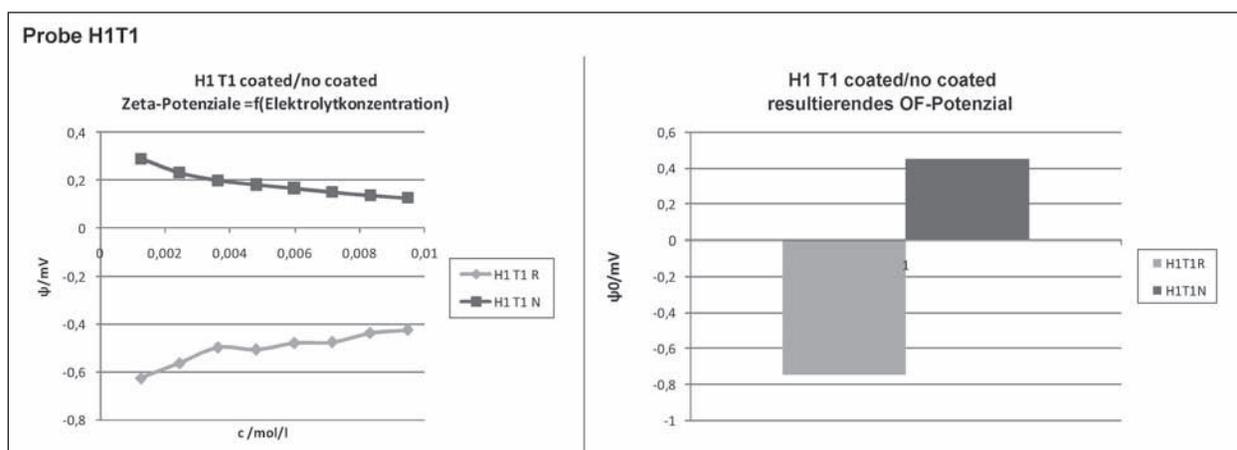


Bild 147: Untersuchungsergebnisse H1T1R und H1T1N

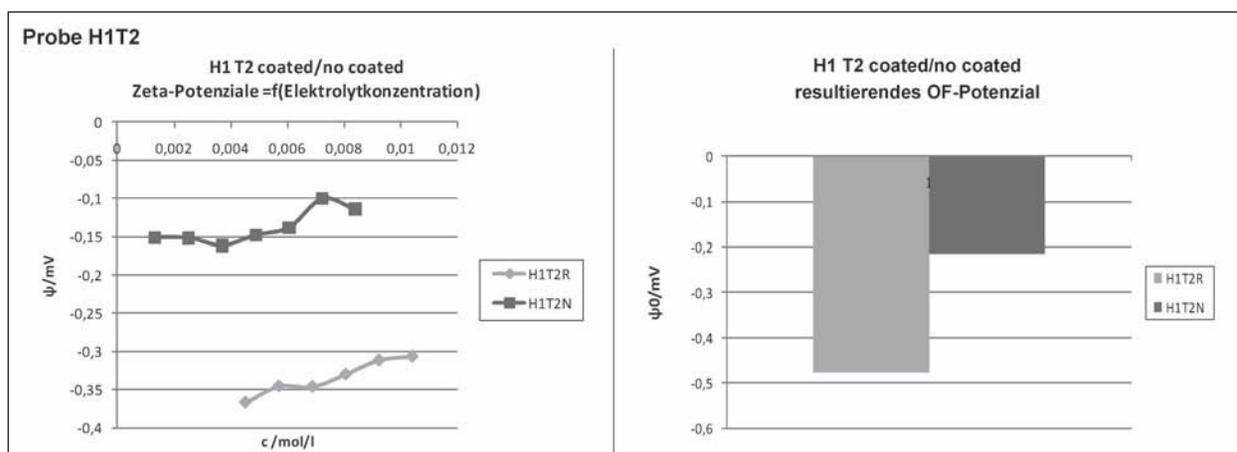


Bild 148: Untersuchungsergebnisse H1T2R und H1T2N

Welcher dieser möglichen Effekte tatsächlich maßgebend ist kann jedoch erst im Rahmen weiterführender Untersuchungen ermittelt werden.

Zuordnung zur Höhe/Lage des resultierenden Potentials denkbar.

Ergebnisse (s. Bild 149)

- Das Messverfahren ist geeignet, eindeutige Unterschiede zwischen den gecoateten und ungecoateten Reflexperlen zu identifizieren.
- Durch das Coating kommt es zu einer Verschiebung des Oberflächenpotenzials der ungecoateten Reflexperlen (H2T1R) vom negativen Ladungsbereich hin zu einem positiven Oberflächenpotenzial (was u. a. auch hydrophobe Eigenschaften der gecoateten Perlen vermuten lässt).
- Bei einer Quantifizierung der OF-Ladungseigenschaften des Coatings (im Rahmen der Untersuchungen nicht erfolgt) wäre eine direkte

Ergebnisse (s. Bild 150)

- Das Messverfahren ist geeignet, eindeutige Unterschiede zwischen den gecoateten und ungecoateten Reflexperlen zu identifizieren.
- Durch das Coating kommt es zu einer Verschiebung des Oberflächenpotenzials der ungecoateten Reflexperlen (H2T1R) vom negativen Ladungsbereich hin zu einem positiven Oberflächenpotenzial (was u. a. hydrophobe Eigenschaften der gecoateten Perlen vermuten lässt).
- Bei einer Quantifizierung der OF-Ladungseigenschaften des Coatings (im Rahmen der Untersuchungen nicht erfolgt) wäre eine direkte Zuordnung zur Höhe/Lage des resultierenden Potentials denkbar.

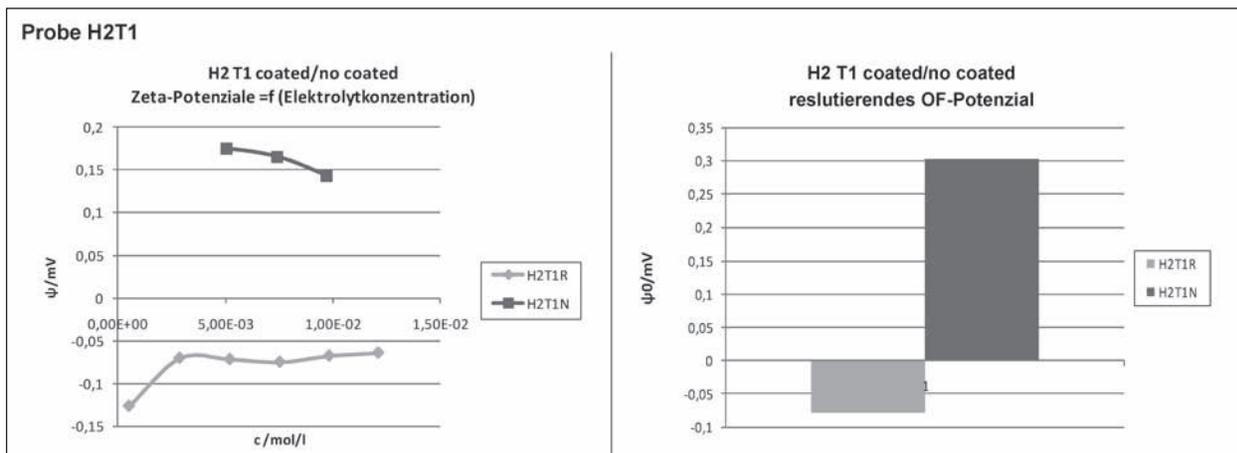


Bild 149: Untersuchungsergebnisse H2T1R und H2T1N

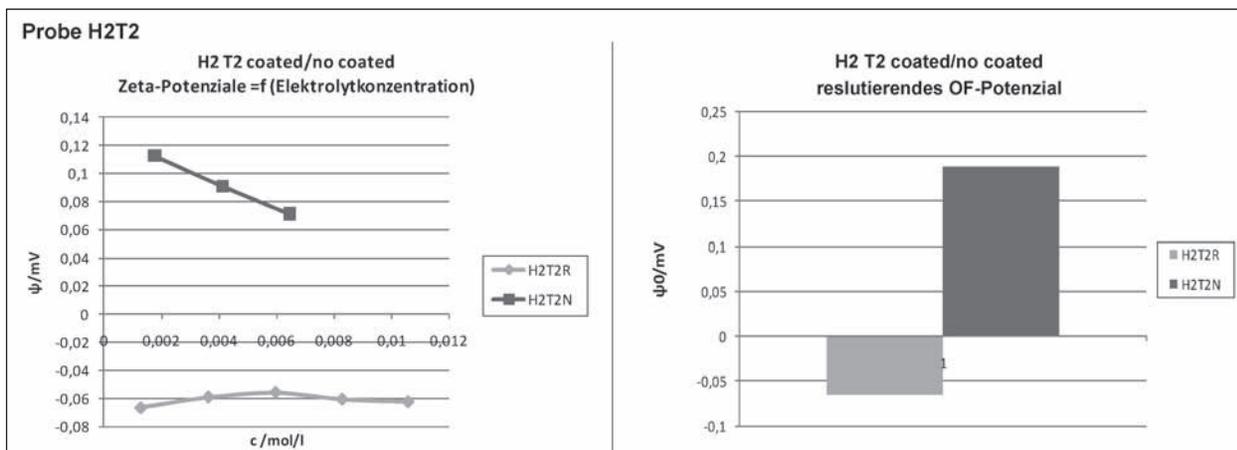


Bild 150: Untersuchungsergebnisse OF-Potenziale H2T2R und H2T2N und resultierendes Oberflächenpotenzial (Sternschicht)

Ergebnisse (s. Bild 151)

- Das Messverfahren ist geeignet, eindeutige Unterschiede zwischen den gecoateten und ungecoateten Reflexperlen zu identifizieren.
- Durch das Coating kommt es zu einer eindeutigen Verschiebung des Oberflächenpotenzials der ungecoateten Reflexperlen (H3T1R) im negativen Ladungsbereich hin zu einem geringeren negativen Oberflächenpotenzial. Somit ist das Verfahren auch für Reflexperlen Typ 2 des Herstellers 3 geeignet, ungecoatete von gecoateten Perlen eindeutig zu separieren.

Ergebnisse (s. Bild 152)

- Das Messverfahren ist geeignet, eindeutige Unterschiede zwischen den gecoateten und ungecoateten Reflexperlen zu identifizieren.
- Durch das Coating kommt es zu einer eindeutigen Verschiebung des Oberflächenpotenzials

der ungecoateten Reflexperlen (H3T2R) zu geringeren OF-Ladungen.

- Bei einer Quantifizierung der OF-Ladungseigenschaften des Coatings (im Rahmen der Untersuchungen nicht erfolgt) wäre eine direkte Zuordnung zur Höhe/Lage des resultierenden Potentials denkbar.
- Die gegenüberstellenden Ergebnisse aus Tabelle 95 bestätigen die Ergebnisse der TOF-SIMS, dass es sich bei beiden Typen des Herstellers 3 um identische Coatings handelt, da die resultierenden OF-Ladungen in einem engen Bereich liegen.

Weitere Fragestellungen

In Auswertung der Ergebnisse stellte sich die Frage, ob aus den erhaltenen Ergebnissen weitere Erkenntnisse gewonnen werden können, die in Bezug auf eine Charakterisierung/Identifizierung

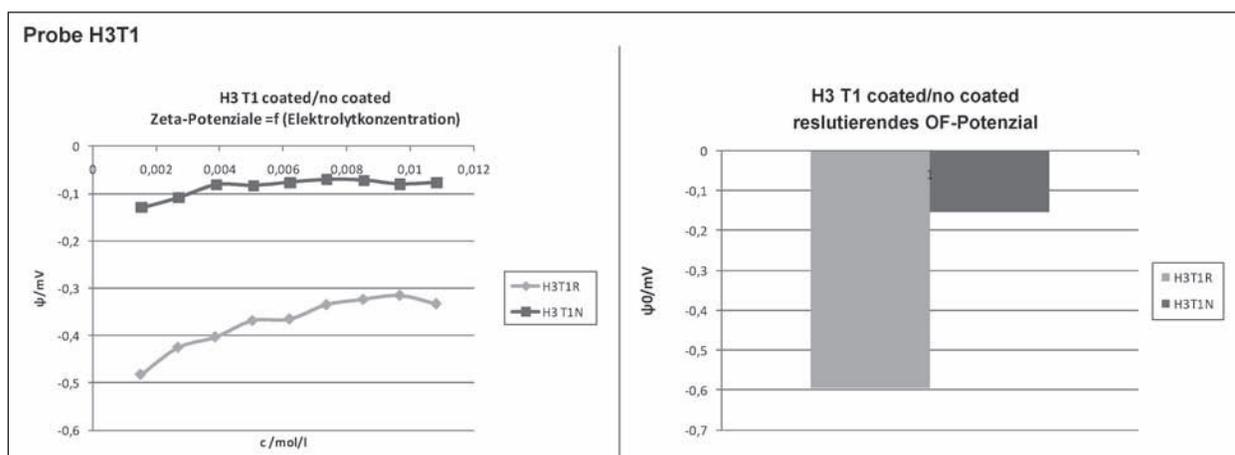


Bild 151: Untersuchungsergebnisse H3T1R und H3T1N

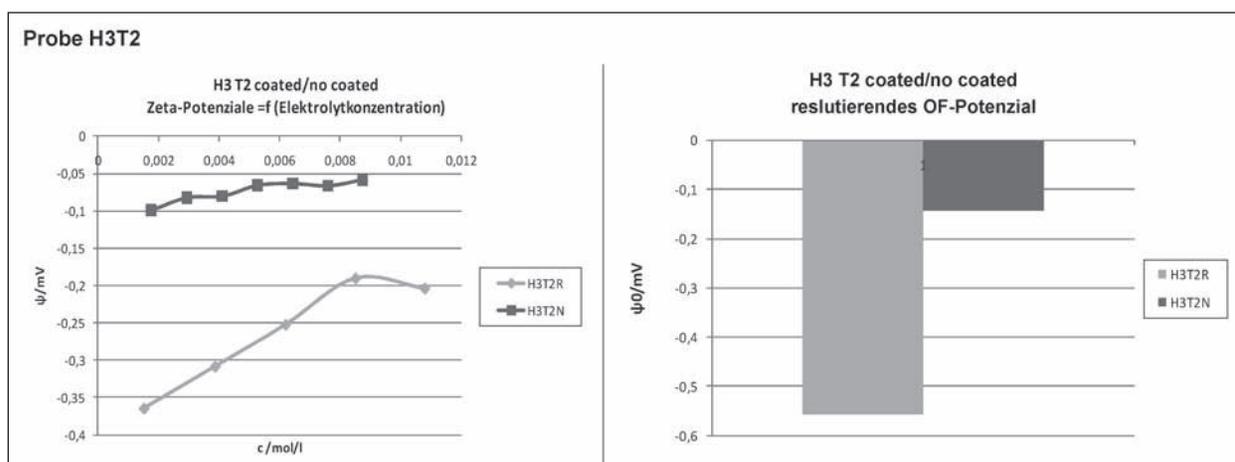


Bild 152: Untersuchungsergebnisse H3T2R und H3T2N

	Bezeichnung	Ergebnisse TOF-SIMS	Ergebnisse „Surpass“	Aussage zum Coating
Hersteller 1	H1 T1 R			Coating H1T1N ≠ H1T2N
	H1 T1 N	H1C2 (coating – 17 nm)	Coating nachgewiesen	
	H1 T2 R			
	H1 T2 N	H1C1 (coating – 16 nm)	Coating nachgewiesen	
Hersteller 2	H2 T1 R			Coating H2T1N ≠ H2T2N
	H2 T1 N	H2C2 (coating – 6 nm)	Coating nachgewiesen	
	H2 T2 R			
	H2 T2 N	H2C1 (coating- 6 nm)	Coating nachgewiesen	
Hersteller 3	H3 T1 R			Coating H3T1N = H3T2N
	H3 T1 N	H3C1 (coating – 15 nm)	Coating nachgewiesen	
	H3 T2 R			
	H3 T2 N	H3C1 (coating – 27 nm)	Coating nachgewiesen	

Tab. 95: Gegenüberstellung Ergebnisse TOF-SIMS- und OF-Potenzial für den Nachweis Coating/Coatingtyp

der Reflexperlen genutzt werden können. Unter Beachtung des Faktes, dass die Versuchsparameter weiter optimiert werden müssen und dass im Rahmen der Untersuchungen keine systematischen Analysen und Reproduzierbarkeitsuntersuchungen vorgenommen werden konnten, lassen sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse jedoch folgende Thesen ableiten, deren Beweis jedoch nur im Rahmen weiterführender systematischer Untersuchungen geführt werden könnte.

These 1: Das OF-Potenzial könnte ein geeignetes Verfahren zur Identifikation (Fingerprint) von unbehandelten Reflexperlen sein.

Begründung:

Die orientierenden Ergebnisse zeigen in Bild 153 und 154, dass sich abgrenzbare Unterschiede zwischen den einzelnen Herstellern darstellen lassen können (was auf unterschiedliche Glaszusammensetzungen schließen lassen könnte), jedoch für Typ-1- und Typ-2-Produkte eines Herstellers (mit Ausnahme Herstellers 1) sich die Ergebnisse in einem engen Streubereich befinden, was auf jeweils gleiche Glaszusammensetzungen schließen lassen könnte. Die Gründe für die doch größere Abweichung der gemessenen OF-Potenziale unbe-

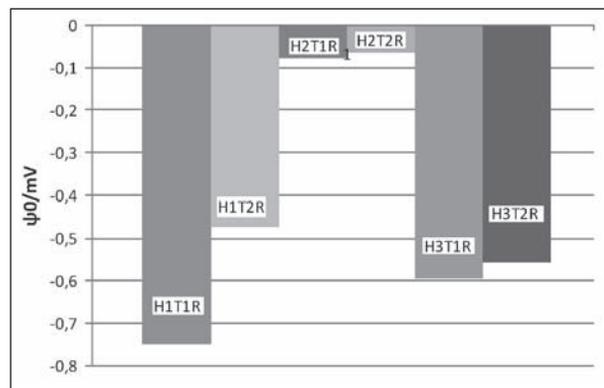


Bild 153: Untersuchungsergebnisse OF-Potenzial H1-H3 Typ 1 und 2 für ungecoatete Reflexperlen

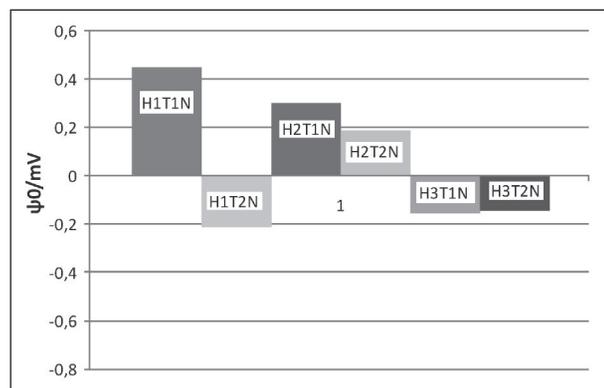


Bild 154: Untersuchungsergebnisse OF-Potenzial H1-H3 Typ 1 und 2 für gecoatete Reflexperlen

handelter Reflexperlen des Herstellers 1 lassen sich jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eindeutig erklären. Vermutet werden könnte, dass es sich um unterschiedliche Glaszusammensetzungen handelt, jedoch können auch andere Begründungen, wie z. B. weiter zu optimierende Verfahrensparameter bei der Prüfung (Druck, Menge etc.) eine Begründung sein. Hier wären weitere Untersuchungen notwendig. Unabhängig wären jedoch die absoluten Werte des OF-Potenzials als Identifikationskennwert festlegbar (noch zu validieren).

These 2: Das OF-Potenzial könnte zur Identifikation (Fingerprint) der gecoateter Perlen in Abhängigkeit des Coatings geeignet sein.

Begründung:

Obwohl im Rahmen der Untersuchungen keine Analyse des OF-Potenzials des Coatings erfolgte, können aus den vorliegenden Ergebnissen der Messungen die mittels des TOF-SIMS erhaltenen Ergebnisse zur Zuordnung von Coatings zu den Messproben grundsätzlich bestätigt werden (siehe auch Tabelle 95).

Fazit

Zusammenfassend lassen sich auf Grundlage der bisherigen orientierenden Untersuchungen folgende Schlussfolgerungen und Empfehlungen ableiten:

- Die Eignung des elektrokinetischen Messverfahrens zur Identifizierung von ungecoateten und gecoateten Reflexperlen konnte unter den gewählten, jedoch noch nicht optimierten Messbedingungen für alle untersuchten Proben nachgewiesen werden.
- Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass eine Zuordnung der Coatings zum resultierenden Oberflächenpotenzial gecoateter Reflexperlen möglich wäre. Hierfür wären jedoch weitere Untersuchungen (z. B. zur Abschätzung der Fehlertoleranzen) notwendig. Da das Verfahren in der Praxis auch als unterstützendes Verfahren zur Findung optimaler Grenzflächeneigenschaften eingesetzt wird, wäre ein Einsatz zur Optimierung des Coatingprozesses im industriellen Herstellungsprozess durchaus erfolgversprechend.

- Reproduzierbarkeitsuntersuchungen zur Findung optimaler Messbedingungen sind zur Validierung der Ergebnisse durchzuführen. Hierfür wären jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Aufgrund der theoretisch zu erwartenden und durch die orientierenden Untersuchungen bestätigten Ergebnisse kann erwartet werden, dass auch Griffigkeitsmittel und Nachstreugemische aufgrund ihres OF-Potenzials mit diesem Verfahren charakterisiert werden können. Somit könnte die Messung von OF-Eigenschaften (Sternpotenzial/Zetapotenzial) in den verschiedenen normativen Anforderungsbereichen (Identifikation, Qualitätssicherung) Anwendung finden.

Ein weiterer möglicher Anwendungsbereich wäre eine Detektion der Änderung der OF-Eigenschaften unter Einwirkung von Alterungs- und Beständigkeitsaspekten (Veränderung von elektrokinetischen Eigenschaften aufgrund Änderungen des Chemismus der Oberflächenbeschichtung nach UV-Bearbeitung bzw. derer unter Chemikalienbeständigkeit etc.)

5 Zusammenfassung

Nachstreumittelgemische von Fahrbahnmarkierungen und die dazu verwendeten Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge sind sicherheitsrelevante Bestandteile der Straßenausstattung, deren anforderungsgerechte Qualität ein wesentliches Güte Merkmal der Verkehrsfläche darstellt. Zur Sicherstellung ausreichender Funktionalität und Dauerhaftigkeit bestehen im aktuellen Regelwerk Anforderungen an die Partikelgrößenverteilung sowie die Form-, Transparenz- und Oberflächeneigenschaften dieser Beistoffe. Derzeit erfolgt eine Kennzeichnung dieser Materialien mittels aufwändiger siebanalytischer und mikroskopischer Verfahren. Zur Ansprache der Beschichtungsqualität muss auf simple empirische Tests zurückgegriffen werden. Allen Verfahren ist darüber hinaus gemeinsam, dass die Aussagefähigkeit aufgrund aufwandbedingt geringer Messproben eingeschränkt ist.

Ein Ziel dieser Forschungsarbeit war es, neue Ansätze für eine qualitativ und quantitativ verbesserte und erweiterte messtechnische Kennzeichnung von granulometrischen, aber auch transparenzkennzeichnenden Eigenschaften der eingesetzten

Ausgangsmaterialien sowie des fertigen Nachstreumittelgemisches durch die Adaption eines neuartigen digital-optischen Messverfahrens (Camsizer®-Verfahren) zur Partikel- und Haufwerksanalyse zu erarbeiten.

Ein weiteres Forschungsziel bestand darin, chemisch-analytische Verfahren mit Potenzial zur Analyse bzw. Identifikation von Beschichtungen auf Reflexpartikeln zu entwickeln bzw. bewährte Verfahren, Methoden oder Methodenkopplungen an diese Problematik zu adaptieren.

Beide Untersuchungsansätze dienen dem Ziel, Anregungen für eine Weiterentwicklung des Untersuchungsinstrumentariums innerhalb des technischen Regelwerkes ZTV M mit dem Ziel einer erhöhten Qualitäts- und Gütesicherheit zu erarbeiten.

Aufgrund der breit gespannten Aufgabenstellung wurden Lösungskonzepte und Methodenvorschläge für die aufgeworfenen umfangreichen Fragestellungen in insgesamt drei Bearbeitungsphasen entwickelt. Grundlage zur Erarbeitung und Validierung dieser Lösungen stellten jeweils 3 Nachstreumittelgemische und deren Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsgemenge für Fahrbahnmarkierungen des Typs 1 sowie in entsprechender Weise für Fahrbahnmarkierungen des Typs 2 dar. Die entsprechenden Produkte wurden nach Maßgabe größtmöglicher Repräsentativität für die derzeit im Bundesfernstraßenbereich eingesetzten Systeme gemeinsam im Betreuungsgremium ausgewählt und festgelegt.

Es konnte gezeigt werden, dass das ausgewählte neuartige digital-optische Messverfahren großes Potenzial zur granulometrischen Kennzeichnung der hier zur Verfügung stehenden Proben aufweist. Zur Analyse der Partikelgrößenverteilung erweist sich das Verfahren als schnell und präzise, es bietet erweiterte Auswertemöglichkeiten in hoher Auflösung. Zusammenfassend lässt sich nach den derzeitigen Erfahrungen feststellen, dass die Korngrößenverteilung $Q_3(x)$ und insbesondere die Kornklassenbelegung $p_3(x_1; x_2)$ sowie auch die Auswertung der Messdaten bezüglich der Verteilungsdichte $q_3(x)$ signifikante qualitative, aber auch quantitative Bewertungskenngrößen und Aussagen zur Kennzeichnung liefern. Die vorgestellten Ergebnisse und Auswertungen zeigen, dass die verschiedenen Typen und Produkte der Hersteller von Nachstreumittelgemengen bzw. deren Ausgangsmaterialien eigene typische Verläufe und Kennwerte zeigen und dadurch mit dieser Methodik grundsätzlich

vergleichsweise besser differenzierbar erscheinen. Die Rückführbarkeit bzw. Übertragbarkeit der Ergebnisse an eine Korngrößenverteilung mittels Siebverfahrens (Bezug zum Schiedsverfahren) ist herstellbar. Deutlich kommt der Einfluss der Gewinnung und Vorbereitung der Messproben zum Ausdruck. Hier ist zu empfehlen, vollständige Liefergebände komplett bis zum gewählten Messprobenvolumen (Einwaage) einzuengen und aufzubereiten, um somit eventuellen verfälschenden Einflüssen (z. B. Entmischungs- bzw. Separationstendenzen) möglichst weitgehend vorzubeugen. Aus jedem Liefergebände sollten im Zuge der Probengewinnung mindestens 3 Messproben gewonnen werden. Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigten, erscheint im Vergleich zum Siebverfahren höhere Präzision möglich. An dieser Stelle muss jedoch auf das aufgabenbedingt begrenzte statistische Aussagepotenzial entsprechend ausgewerteter Untersuchungsergebnisse für eine Abschätzung der Präzision unter Wiederhol- und Vergleichbedingungen hingewiesen werden. Eine statistisch belastbare Absicherung der Abschätzung der hier festgestellten Wiederhol- und Vergleichpräzision muss weiteren Untersuchungen mit Ringversuchscharakter vorbehalten sein. Deshalb wird zum jetzigen Stand der Erkenntnisse empfohlen, jede Messprobe mindestens mittels Doppelbestimmung zu kennzeichnen.

Mithilfe quantifizierbarer Form- und Transparenzparameter bietet die Camsizer®-Methodik zusätzlich aber auch weiterführende Optionen zur form- und transparenzbezogenen Gütekennzeichnung in Anlehnung an die Kriterien der DIN EN 1423. Dazu waren differenzierende Schwellenwerte für die Parameter zu finden. Unsere Untersuchungsergebnisse zeigten: Es ist möglich, für jedes Nachstreumittelgemenge bzw. die entsprechenden Ausgangsmaterialien individuelle Gütekennzahlen mit Bezug zu den Anforderungen der EN 1423 (Anteil fehlerbehafteter Partikel) zur eindeutigen Identifikation durch Auswertung von Parameterkombination unter Maßgabe von Schwellenwertkriterien festzustellen. Grundlage der diesbezüglichen Untersuchungen stellten eine aufwändige Quantifizierung der geometrischen und reflektorischen Gütekatoren entsprechend den Anforderungskriterien der EN 1423 für jede Probengesamtheit dar. Diese stellten die Zielwerte als Plausibilitätskriterium der erarbeiteten Parameterkombinationen dar. Aus dem Vergleich der Schwellenwerte der Parameterkombination ist der Schluss zulässig, dass es möglich erscheint, neben individuellen Kennzeichnungskriterien auch

produktunabhängige bzw. typbezogene Parameterkombinationen abzuleiten.

Es war einerseits möglich, für jedes untersuchte Nachstreumittelgemenge der Typen I und II bzw. die entsprechenden Ausgangsmaterialien individuelle Gütekriterien aus dem grafischen Verlauf der Parameter zur eindeutigen Identifikation (qualitativer Fingerprint) festzulegen. Erfolgt dies im Rahmen der Eignungsprüfungen, ist darüber hinaus auch eine genaue Zuordnung von Gebrauchsverhalten und optischer bzw. granulometrischer Partikelqualität möglich. Es ist festzustellen, dass aus den gefundenen Ergebnissen zusätzliche aufwandsreduzierte und reproduzierbarere Messoptionen für gebrauchorientierte Fingerprints abzuleiten sind, die im Zuge der Weiterentwicklung des entsprechenden technischen Regelwerkes die Gütesicherheit erhöhen können.

Daneben wurden Schwellenwert-Kombinationen von Form- und/oder Transparenzparametern abgeleitet, die eine quantitative Reproduktion des Anteils fehlerbehafteter Partikel, die jeweils in konservativer Untersuchungsmethodik gefunden wurden, unter Berücksichtigung quantifizierter Abweichungen reproduzierten. Auf diese Weise wurde versucht, einen direkten Bezug der optischen Auswertemethoden des Camsizer®-Verfahrens zur Methodik der EN 1423 herzustellen. Unter Ausnutzung der derzeit bereits verfügbaren Auswertemethoden des Camsizer®-Verfahrens konnten in Entsprechung zu den Kriterien der DIN EN 1423 sowohl Form- als auch Reflexionsfehler im Reflexpartikelgemenge und darüber hinaus sogar im Nachstreumittelgemenge detektiert werden, welche die jeweils konservativ gefundenen Anteile fehlerbehafteter Partikel unter Berücksichtigung quantifizierter Abweichungen reproduzierten. Dabei lassen die gefundenen Ergebnisse den Schluss zu, dass es möglich erscheint, neben individuellen Kennzeichnungskriterien auch produktunabhängige typbezogene Parameterkombinationen zu finden. Jedoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass für eine endgültige Festlegung typabhängiger allgemeiner Parameterkombinationen weitere Untersuchungen aus der Vielzahl der insgesamt verfügbaren Produkte erforderlich sind, um die Festlegung durch eine entsprechend statistisch abgesicherte Datenbasis abzusichern. Hierzu werden weiterführende Forschungsarbeiten angeregt.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen zur Differenzierung von Nachstreumittelgemischen be-

züglich deren Zusammensetzung aus Reflexpartikel und Griffigkeitsmittelgemengen ist es mithilfe der derzeit zur Verfügung stehenden Form- und Transparenzparameter weiterhin möglich, für jedes Nachstreumittelgemisch einen Gemisch identifizierenden qualitativen Fingerprint zu ermitteln. Eine entsprechende Ergänzung des Programmes der Eignungsprüfungen macht damit zusätzlich eine direkte Zuordnung zum zugehörigen Gebrauchsverhalten möglich. Mit dieser Methodik steht ein qualitatives Kriterium zur Bewertung der Gleichmäßigkeit von Nachstreumittelgemischen zur Verfügung.

Die Untersuchungen an den gelieferten handelsüblichen Nachstreumittelgemengen zeigen unter Berücksichtigung von vorhergehenden Untersuchungen an so genannten „definiert“ zusammengesetzten Reflexpartikel und Griffigkeitsmittelgemischen darüber hinaus das Potenzial, Nachstreumittelgemenge bezüglich der Zusammensetzung (insbesondere bzgl. des Anteils an Reflexpartikeln zu Griffigkeitsmitteln) virtuell zu separieren. Durch die einzelne vergleichende Auswertung der Verläufe sowohl der formbezogenen sowie der transparenzbezogenen Kennwerte zeigte sich anhand der hier untersuchten Proben, dass zum einen offensichtlich nicht von einheitlichen, sondern von jeweils herstellerbezogenen unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und auch Mischungskompositionen der fertigen Nachstreumittelgemische auszugehen ist. Zum anderen wurde deutlich, dass von den derzeit verfügbaren Auswerteparametern lediglich der transparenz kennzeichnende Parameter Trans a für eine derartige Differenzierung herangezogen werden kann. Damit steht prinzipiell auch die Möglichkeit zur Verfügung, vorliegende Nachstreumittelgemische auf ihre Mischungszusammensetzung hin quantitativ differenzierend zu untersuchen. Auf der Grundlage der Kennzeichnung von Trans a lassen sich Veränderungen des Mischungsverhältnisses zwischen Anteilen an Reflexpartikel und Griffigkeitspartikel sicher nachweisen. Liegen die Verläufe von Trans a auch für die Ausgangskomponenten des Nachstreumittelgemisches vor, so scheint auch eine hinreichend genaue Quantifizierung des gegebenen Mischungsverhältnisses als Güteparameter möglich (derzeit zu akzeptierende Schwankungsbreite des Mischungsverhältnisses $\pm 0,5$). Die Erkenntnisse sprechen zusätzlich für eine fixierende Kennzeichnung der Qualität der Ausgangsmaterialien eines Nachstreumittelproduktes im Verlauf der Eignungsprüfungen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass den abgeleiteten Aussagen – auch zur Abschätzung möglicher typenunabhängiger Parameterkriterien – Ergebnisse zugrunde liegen, die teilweise durch Relativvergleich zwischen den Ergebnissen der Einzeluntersuchung aller beteiligten Materialphasen (Ausgangsmaterial: Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge) und dem fertigen Produkt Nachstreumittelgemenge abgeleitet wurden. Mit dem derzeitigen Wissensstand wird deshalb empfohlen, bei integrierten Untersuchungen mit dem Camsizer®-Verfahren sowohl die Ausgangsmaterialien (Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge) als auch das entsprechende Nachstreumittelprodukt einzeln unter Erfassung aller Form- und Transparenzparameter zu kennzeichnen. Dies dient nicht zuletzt auch dem Aufbau eines quantifizierten entsprechenden Erfahrungshintergrundes, der dann Grundlage für die Ableitung von Parameterkombinationen und/oder Schwellenwerten mit allgemeingültigerer Aussagekraft sein kann.

Insgesamt haben die Untersuchungsergebnisse mithilfe derzeit gegebener Optionen der angewendeten Untersuchungsmethodik ihr Potenzial zur Weiterentwicklung des derzeitigen Qualitätssiche-

rungsinstrumentariums hin zu objektiveren Beurteilungskriterien mit verbesserter Repräsentativität und direkter Rückführbarkeit zu Gebrauchseigenschaften nachgewiesen. Vor dem Hintergrund der aufwandsreduzierten und gleichzeitig präziseren Untersuchungsmethodik sowie unter besonderer Berücksichtigung der praktisch festzustellenden Spannweite der hier untersuchten Qualitäten dieser Ausgangsmaterialien kann eine Erweiterung der Gütesicherungsmaßnahmen auf die analytische Kennzeichnung der Ausgangsmaterialien Reflexpartikelgemenge und Griffigkeitsmittelgemenge ein wirksames methodisches Instrument bei der Weiterentwicklung des Gütesicherungsinstrumentariums innerhalb des technischen Regelwerkes sein (s. Tabelle 96).

Die adaptierten Untersuchungsverfahren und -methoden auf der Grundlage der Camsizer®-Methodik haben aber auch gezeigt, dass das Verfahren durchaus noch weiterführendes Kennzeichnungspotenzial aufweist. So sollte es durch entsprechende technische Weiterentwicklung der Software möglich sein, unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätsfragestellungen für Nachstreumittelgemenge und deren Ausgangsmaterialien die Detektion insbesondere von Transparenzfehlerbe-

	Typ I	Typ II
Zielstellung I (Fehler im Reflexpartikelgemenge) ▪ Ia: Formfehler von Reflexpartikeln	Individuale Kriterium b Δ ; SPHT, SYMM Unabhängiges Kriterium b Δ > 0,8; SPHT > 0,85; SYMM > 0,85	Individuale Kriterium b Δ ; SPHT, SYMM Unabhängiges Kriterium b Δ > 0,77; SPHT > 0,80; SYMM > 0,80
	Individuale Kriterium Trans, Trans a, Trans b Unabhängiges Kriterium Trans > 0,2; Trans a > 0,1; Trans b > 0,16	Individuale Kriterium Trans, Trans a, Trans b Unabhängiges Kriterium Trans > 0,28; Trans a > 0,13; Trans b > 0,18
Zielstellung II (Gesamtfehler im Reflexpartikelgemenge)	Individuale Kriterium b Δ ; SPHT; Trans a Unabhängiges Kriterium b Δ > 0,85; SPHT > 0,85 Trans a > 0,15	Individuale Kriterium b Δ ; SPHT; Trans a Unabhängiges Kriterium -
Zielstellung III (Anforderungsgerechte Reflexperlen im Nachstreumittelgemisch)	Individuale Kriterium b Δ ; SPHT; Trans bzw. Trans a Unabhängiges Kriterium b Δ > 0,85; SPHT > 0,85 Trans a > 0,15	Individuale Kriterium Trans; Trans a, Trans b <i>oder</i> b Δ ; SPHT; Trans a Unabhängiges Kriterium b Δ > 0,80; Trans > 0,20 Trans a > 0,03
Zielstellung IV (MV des Nachstreumittelgemisches) (Anteil Griffigkeitspartikel im Nachstreumittelgemisch)	Unabhängiges Kriterium Trans a > 0	Unabhängiges Kriterium Trans a > 0

Tab. 96: Nachgewiesenes Aufklärungspotenzial der angewendeten Untersuchungsmethodik bezüglich Kornform- und Transparenzkennzeichnung

hafteten Partikel (hier insbesondere von Luftein-schlüssen) zu verbessern und eindeutiger zu gestalten. Darüber hinaus bietet die Auswerteroutine des Verfahrens Optimierungspotenzial. So lässt z. B. die Erweiterung möglicher Parameter- und Schwellenwertkombinationen im Rahmen der softwaregestützten logischen Auswertung (UND- bzw. ODER-Kombination) von bisher 3 verknüpfbaren Größen auf eine höhere Anzahl Kombinationsmöglichkeiten eine verbesserte Produktkennzeichnung sowie aber insbesondere eine weitere signifikante Präzisionsoptimierung zu erwarten. Entsprechende Rückmeldungen der Forschungsnehmer an den Gerätehersteller konnten gegeben werden.

Weiterhin ist anzuregen, weiterführende Untersuchungen anzustellen, um das Potenzial des Verfahrens zur Kennzeichnung der Glasqualität (z. B. bezüglich des Brechungsindex) aufzuklären. Hier erscheint eine gezielte Parameterstudie zum Verhältnis unterschiedlicher Glassorten und Brechungsindizes zu den Transparenzkennwerten der Camsizer®-Methodik als sinnvoll. Ebenso ergab sich im Zuge der Bearbeitung die Frage nach der Untersuchung des Einflusses einer Beschichtung bzw. der Beschichtungsqualität auf die Transparenzkennwerte. Auch die gezielte Untersuchung der Spannweite der Form- und Transparenzparameter und deren Zuordnung zu kategorisierten Eigenschaften und Qualitäten konnte hier nur ansatzweise – insbesondere auch aufgrund des Fehlens geeigneten Probenmaterials definierter Eigenschaften – durchgeführt werden. Hier kann vorhandenes gerätetechnisches Potenzial mit entsprechender Unterstützung durch weiterführende Forschungsarbeit zusammen mit der herstellenden Industrie für erweiterte gütesichernde Kennzeichnung aktiviert und erschlossen werden.

Im Ergebnis der bisherigen Untersuchungen (siehe auch Tabelle 96) an den exemplarisch zur Verfügung stehenden Reflexpartikelgemengen, Griffigkeitsmittelgemengen und daraus hergestellten Nachstreumittelgemengen hat sich zusammenfassend für die hier verabredete granulometrische Untersuchungsmethodik Folgendes gezeigt:

- Zielstellung Ia und Ib
Die Camsizer®-Methodik liefert Form- und Transparenzkennwerte, die in einer Weise verknüpft werden können, dass mit den dadurch rechnerisch erhaltenen Auswertungen von Camsizer®-Messungen ein Bezug zu den Qualitätskriterien der EN 1423, getrennt nach Form- und Reflexionsfehlern, hergestellt werden kann.

- Zielstellung II
Die Camsizer®-Methodik liefert Form- und Transparenzkennwerte, die in einer Weise verknüpft werden können, dass mit den dadurch rechnerisch erhaltenen Auswertungen von Camsizer®-Messungen von Reflexpartikelgemengen des Typs 1 ein Bezug zu den Qualitätskriterien der EN 1423 in Form eines integralen Fehlers aus Form- und Reflexionsfehlern hergestellt werden kann.
- Zielstellung III
Die Camsizer®-Methodik liefert Form- und Transparenzkennwerte, die in einer Weise verknüpft werden können, dass es mit den dadurch rechnerisch erhaltenen Auswertungen von Camsizer®-Messungen an Nachstreumittelgemengen möglich erscheint, fehlerhafte Partikel entsprechend der Qualitätskriterien der EN 1423 integral zu erfassen.
- Zielstellung IV
Die Camsizer®-Methodik liefert Transparenzkennwerte, die einen qualitativen Bewertungshintergrund für Nachstreumittelgemische darstellen. Weiterhin weisen die Ergebnisse darauf hin, dass mithilfe des Trans-a-Parameters vorliegende Nachstreumittelgemische in einer Weise ausgewertet werden können, die Rückschlüsse auf das quantitative Mischungsverhältnis Reflexpartikel zu Griffigkeitspartikel im Nachstreumittelgemisch ermöglicht. Voraussetzung ist die Einzelanalyse der entsprechenden Ausgangsmaterialien R und G.

Die erarbeiteten Erkenntnisse bezüglich des derzeit gegebenen Beurteilungs- und Differenzierungspotenzials der angewendeten Untersuchungsmethodik unter Ausnutzung der damit verbundenen höheren Objektivität und Präzision für die Qualitätsbewertung sind Anregung für eine entsprechende Berücksichtigung im Gütesicherungsinstrumentarium des zugehörigen technischen Regelwerkes.

Auf der Grundlage der bisherigen Untersuchungen – hier insbesondere auf der Basis der Erfahrungen der BAST – zur chemisch-analytischen Kennzeichnung der Oberflächenqualität bzw. -beschichtung von Reflexpartikeln wurde ein ambitionierter umfassender Analyseansatz umgesetzt. In dessen Ergebnis wurden insbesondere thermoanalytische, spektroskopische, spektrometrische und chromatografische Verfahren erarbeitet, um Coatingmaterialien im Ausgangszustand zu identifizieren und zu kennzeichnen.

Aus der Bandbreite der Untersuchungsansätze zeigte sich, dass das spektrometrische Verfahren der Flugzeit-Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) qualitative Bewertungskriterien zur Detektion einer Oberflächenbeschichtung von Nachstreumittelpartikeln liefern kann. Aus der Analyse der Molekülfragmente erscheint eine Zuordnung zum eingesetzten Coatingmaterial möglich. Damit konnte ein eindeutiges Analyseverfahren validiert werden. Darüber hinaus kann die Methodik auch Informationen zur Beschichtungsqualität bzw. zur Beschichtungsdicke liefern.

Daneben konnten mittels einer Headspace-GC/MS-basierten Messmethode sowie insbesondere unter Hochtemperatur-Desorptionsaktivierung HTD-GC/MS weitere Verfahren des chromatografischen Analyseansatzes zur Detektion von Oberflächenbeschichtungen im Sinne der Aufgabenstellung entwickelt werden.

Keiner der Analysenansätze für die vorliegenden Proben zeigt ein jeweils auf alle hier verwendeten Coatings zutreffendes, also universelles Signal. Dementsprechend sind die erarbeiteten Analyseansätze Relativverfahren, das heißt, es werden für eine Zuordnung vorab Referenzproben von beschichtetem und nicht beschichtetem Nachstreumittel (GC/MS-Verfahren) respektive eine Referenz des Coatings (TOF-SIMS) benötigt.

Alle der genannten Verfahren setzen auf die Analyse des funktionellen Restes des Coating-Materials, nutzen dabei jedoch verschiedene Methoden zur Abspaltung:

- Säure-/Base-Auflösung (Headspace-GC/MS),
- thermische Aktivierung (HTD-GC/MS),
- energetische Aktivierung, hier Ionenbeschuss (TOF-SIMS).

Zusätzlich erfolgten umfangreiche Voruntersuchungen zur Kennzeichnung des oberflächenenergetischen Zustandes derartiger Partikel, welche im Ergebnis die grundsätzliche Eignung eines elektrokinetischen Analyseansatzes zur Ermittlung des ZETA-Potenzials nachgewiesen haben. Aus Sicht der Bearbeiter ist von dieser vorteilhaften Analyseoption – sowohl vom Handling als auch bezüglich der analytischen Aussage und des damit verbundenen Einsatzspektrums (Identifikation, Quantifizierung von oberflächenenergetischem Verhalten, Gütesicherung) sowie unter Berücksichtigung des

direkten Bezuges zum Gebrauchsverhalten – ein derartiges qualitätsunterstützendes Potenzial zu erwarten, dass weiterführende Untersuchungen mit dem Ziel der Erarbeitung eines entsprechenden Untersuchungs- und Auswerteverfahrens unbedingt empfohlen werden.

Zusammenfassend wird angeregt, die vorliegenden granulometrischen und chemisch-analytischen Ergebnissen entsprechend den spezifischen Erfordernissen der Zulassungsbehörde und der Straßenbauverwaltungen kritisch zu bewerten und bei einer anfallenden Überarbeitung des technischen Regelwerkes als mögliche Methodenergänzung zu berücksichtigen.

Für die Durchführung und Auswertung der wesentlichen erarbeiteten Untersuchungsverfahren und -methoden wurden Arbeitsanweisungen als Durchführungsvorschläge erarbeitet.

6 Literatur

- [1] Fahrbahnmarkierungen; in: <http://de.wikipedia.org/wiki/Fahrbahnmarkierung>
- [2] Technische Lieferbedingungen für Markierungsmaterialien – TL M, Ausgabe 2006; FGSV-Verlag, Köln, FGSV-Nr. 375
- [3] Grundlagen der Retroreflexion – RL (Nachtsichtbarkeit) von Straßenmarkierungen erzeugt durch Glasperlen. In: www.zehntner.com
- [4] Retroreflexion; in: <http://de.wikipedia.org/wiki/Retroreflexion>
- [5] Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Markierungen auf Straßen – ZTV M, Ausgabe 2002; FGSV-Verlag, Köln, FGSV-Nr. 341
- [6] EN 1436: Straßenmarkierungsmaterialien – Anforderungen an Markierungen auf Straßen, Ausgabe Januar 2009; CEN – European Committee for Standardisation
- [7] EN 12802: Straßenmarkierungsmaterialien – Laborverfahren für die Identifikation, Ausgabe März 2000; CEN – European Committee for Standardisation
- [8] EN 13212: Straßenmarkierungsmaterialien – Anforderungen an die werkseigene Produk-

- tionskontrolle. Ausgabe Juli 2001; CEN – European Committee for Standardisation
- [9] Draft EN 13549: Straßenmarkierungsmaterialien – Probenahme und Prüfung. Ausgabe Draft September 2008; CEN – European Committee for Standardisation
- [10] EN 1423: Straßenmarkierungsmaterialien – Nachstreumittel, Ausgabe Oktober 2003; CEN – European Committee for Standardisation
- [11] EN 1424: Straßenmarkierungsmaterialien – Premixglasperlen. Ausgabe August 2003; CEN – European Committee for Standardisation
- [12] Freigabeliste für Markierungssysteme gemäß ZTV M 02. In: <http://www.bast.de/DE/Qualitaetsbewertung/Listen/Strassenausstattung/dokustrassenausstattung-start.html>
- [13] STARK; MÜLLER: Korngröße und Kornform von Recyclingsbaustoffen – schnelle und effektive Methode zur Beurteilung. In: Ratgeber Abbruch & Recycling 2004; Stein-Verlag Baden-Baden; S. 78-84
- [14] MANTICA: Wenn Präzision zählt – Simultane Größen- und Formbestimmung an Partikeln. In: GIT Labor-Fachzeitschrift; 11/2005; Seite 933-935
- [15] Retsch Technology: Altglas in neuem Glanz. In: Die Probe 30 (2007); Seite 10-11
- [16] Das patentierte Camsizer®-Messprinzip. Produktunterlage der Firma Retsch Technology. In: <http://www.igz.ch/puebersicht.asp?action=download&fileid=11331>
- [17] WAGNER: Anorganisch-organische Hybridbeschichtungen. In: Nanotechnologie 56 (2002) 11-12, S. 36-40
- [18] de WITTE; TERFVE, FLORQUIN: The identification of commercial water repellents. In: The Conservation of Stone, Preprints of the International Symposium, Bologna 27.-30.10.1981, S. 577-585
- [19] SMITH: The analytical chemistry of silicones. In: John Wiley and Sons; 1991
- [20] OTTO: Analytische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1995
- [21] RECKNAGEL; KOCH: Entwicklung von Prüfmethoden zur Separation von Reflexkörpern und Griffigkeitsmitteln in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme sowie Analyse und Identifikation der Beschichtung (Coating/Treatment) von Reflexkörpern. Methodische Basis; Probenaufbereitung; Granulometrische Voruntersuchungen; Granulometrische Identifizierung der Ausgangsbestandteile und fertigen repräsentativen Produkte als Untersuchungsgrundlage mittels Camsizers®. Dezember 2009; 2. Zwischenbericht für die BAST; 13 Seiten; 204 Anlagen
- [22] RECKNAGEL; KOCH; PROSKE: Entwicklung von Prüfmethoden zur Separation von Reflexkörpern und Griffigkeitsmitteln in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme sowie Analyse und Identifikation der Beschichtung (Coating/Treatment) von Reflexkörpern. Granulometrische Untersuchungen mittels Camsizer®; Granulometrische Untersuchungen mittels Siebung; Vergleichende statistische Betrachtungen; Konventioneller Nachweis einer Beschichtung; Vergleichende Überführung Camsizer®-Ergebnisse auf Siebergebnisse, Chemisch-analytische Untersuchungen. November 2010; 3. Zwischenbericht für die BAST; 20 Seiten; 192 Anlagen
- [23] EICHLER; RECKNAGEL; KOCH; PROSKE: Entwicklung von Prüfmethoden zur Separation von Reflexkörpern und Griffigkeitsmitteln in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme sowie Analyse und Identifikation der Beschichtung (Coating/Treatment) von Reflexkörpern. Konventionelle Kennzeichnung der Reflexperlenqualität gemäß EN 1423; Granulometrische Untersuchungen mittels Camsizers® zum Nachweis Reflexperlenqualität gemäß EN 1423 (Ermittlung Formkennwerte; Ermittlung Reflexionskennwerte); Granulometrische Untersuchungen mittels Camsizers® zum Nachweis Griffigkeitsmittelqualität (Ermittlung Formkennwerte; Ermittlung Reflexionskennwerte); Chemisch-analytische Untersuchungen; Elektrokinetische Untersuchungen. April 2011; 4. Zwischenbericht für die BAST; 131 Seiten
- [24] The Camsizer® – Particle Size and Shape Analysis with Digital Image Processing. Technical report. In: <http://www.retsch.de/de/applikationen/keramik-glas/>

- [25] Auf die Form kommt es an – Technical report. In: <http://www.retsch.de/de/applikationen/keramik-glas/>
- [26] Sympatec-Bildanalyse: Grundlagen der Partikelgrößen- und Formberechnung bei der Bildanalyse. In: <http://www.sympatec.com/DE/ImageAnalysis/Fundamentals.html>
- [27] Handbuch für das Korngrößenmesssystem Camsizer®. Retsch Technology GmbH; Rheinische Straße 43; 42781 Haan
- [28] MUNDRY: Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspäckmitteln – Analytische Studien eines Produktionsprozesses; Dissertation, 1999, Humboldt-Universität zu Berlin
- [29] Optical Sizing and Roundness Determination of Glass Beads used in Traffic Markings; National Cooperative Highway Research Program; Transportation Research Board, Azari (AMRL), Garboczi (NIST), 2010; NCHRP Project 20-07, Task 243; 23 p.
- [30] KLARE: Einführung in die Silanchemie – Diskussion der Versuche zur Charakterisierung von Silanbeschichtungen auf Glasperlen, unveröffentlichter Praktikumsbericht der BAST
- [31] SCHAEDEL; KROTMANN; HIRSCH: Untersuchung zur Charakterisierung nachbehandelter Nachstreumittel, Schlussbericht zum Projekt 96 251, 1999; Bundesanstalt für Straßenwesen
- [32] Silanes and Surfaces: Silane Coupling Agents – Connecting across Boundaries. In: http://www.gelest.com/technology_library.asp
- [33] Silanes and Surfaces: Hydrophobicity, Hydrophilicity and Coupling Agents. In: http://www.gelest.com/technology_library.asp
- [34] Bedienungsanleitung/Handbuch Korngrößenmesssystem Camsizer®, 2009; Retsch Technology; Dok.-Nr.: Camsizer V0115
- [35] TEIPEL; WINTER: Zur Relevanz der Probenentteilung für die Partikelgrößenanalyse, 2007; In: Chemie, Ingenieur, Technik, Wiley-VCH Verlag, Heft 3, S. 209-213
- [36] Probenahme und Probenentteilung, Schulungsunterlage der Fa. Retsch
- [37] PAHL; NUMRICH: Vergleichende Untersuchungen an Drehprobenteilern, 1984; In: Aufbereitungs-Technik; Verlag für Aufbereitung, Heft 11, S. 634-644
- [38] Camsizer®/Siebanalyse: Fiitung, Schulungsunterlagen der Anwenderschulung der Firma Retsch Technology, Retsch Technology GmbH; Rheinische Straße 43; 42781 Haan
- [39] DIN EN 13197: Straßenmarkierungsmaterialien – Verschleißsimulator, Ausgabe 2011; DIN – Deutsches Institut für Normung e. V.
- [40] DIN EN 1871: Straßenmarkierungsmaterialien – Markierungsfarben, Kaltplastikmassen und Heißplastikmassen, Ausgabe Draft 2008; DIN – Deutsches Institut für Normung e. V.
- [41] DIN EN 1790: Straßenmarkierungsmaterialien – Vorgefertigte Markierungen, Ausgabe 1998 bzw. Draft 2008; DIN – Deutsches Institut für Normung e. V.

Schriftenreihe

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Unterreihe „Verkehrstechnik“

2008

V 168: Nutzen und Kosten nicht vollständiger Signalisierungen unter besonderer Beachtung der Verkehrssicherheit
Frost, Schulze € 15,50

V 169: Erhebungskonzepte für eine Analyse der Nutzung von alternativen Routen in übergeordneten Straßennetzen
Wermuth, Wulff € 15,50

V 170: Verbesserung der Sicherheit des Betriebspersonals in Arbeitsstellen kürzerer Dauer auf Bundesautobahnen
Roos, Zimmermann, Riffel, Cyra € 16,50

V 171: Pilotanwendung der Empfehlungen für die Sicherheitsanalyse von Straßennetzen (ESN)
Weinert, Vengels € 17,50

V 172: Luftschadstoffe an BAB 2007
Baum, Hasskelo, Siebertz, Weidner € 13,50

V 173: Bewertungshintergrund für die Verfahren zur Charakterisierung der akustischen Eigenschaften offener Straßenbeläge
Altreuther, Beckenbauer, Männel € 13,00

V 174: Einfluss von Straßenzustand, meteorologischen Parametern und Fahrzeuggeschwindigkeit auf die PM_x-Belastung an Straßen
Düring, Lohmeyer, Moldenhauer, Knörr, Kutzner, Becker, Richter, Schmidt € 29,00
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 175: Maßnahmen gegen die psychischen Belastungen des Personals des Straßenbetriebsdienstes
Fastenmeier, Eggerdinger, Goldstein € 14,50

2009

V 176: Bestimmung der vertikalen Richtcharakteristik der Schallabstrahlung von Pkw, Transportern und Lkw
Schulze, Hübel € 13,00

V 177: Sicherheitswirkung eingefräster Rüttelstreifen entlang der BAB A24
Lerner, Hegewald, Löhe, Velling € 13,50

V 178: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2007 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen
Fitschen € 26,00

V 179: Straßenverkehrszählung 2005: Methodik
Kathmann, Ziegler, Thomas € 15,50

V 180: Verteilung von Tausalzen auf der Fahrbahn
Hausmann € 14,50

V 181: Voraussetzungen für dynamische Wegweisung mit integrierten Stau- und Reisezeitinformationen
Hülsemann, Krems, Henning, Thiemer € 18,50

V 182: Verkehrsqualitätsstufenkonzepte für Hauptverkehrsstraßen mit straßenbündigen Stadt-/Straßenbahnkörpern
Sümmermann, Lank, Steinauer, M. Baier, R. Baier, Klemps-Kohnen € 17,00

V 183: Bewertungsverfahren für Verkehrs- und Verbindungsqualitäten von Hauptverkehrsstraßen
Lank, Sümmermann, Steinauer, Baur, Kemper, Probst, M. Baier, R. Baier, Klemps-Kohnen, Jachtmann, Hebel € 24,00

V 184: Unfallrisiko und Regelakzeptanz von Fahrradfahrern
Alrutz, Bohle, Müller, Prahlow, Hacke, Lohmann € 19,00

V 185: Möglichkeiten zur schnelleren Umsetzung und Priorisierung straßenbaulicher Maßnahmen zur Erhöhung der Verkehrssicherheit
Gerlach, Kesting, Thiemeyer € 16,00

V 186: Beurteilung der Streustoffverteilung im Winterdienst
Badelt, Moritz € 17,00

V 187: Qualitätsmanagementkonzept für den Betrieb der Verkehrszentralen des Bundes
Kirschfink, Aretz € 16,50

2010

V 188: Stoffeinträge in den Straßenseitenraum – Reifenabrieb
Kocher, Brose, Feix, Görg, Peters, Schenker € 14,00

V 189: Einfluss von verkehrsberuhigenden Maßnahmen auf die PM₁₀-Belastung an Straßen
Düring, Lohmeyer, Pöschke, Ahrens, Bartz, Wittwer, Becker, Richter, Schmidt, Kupiainen, Pirjola, Stojilkovic, Malinen, Portin € 16,50

V 190: Entwicklung besonderer Fahrbahnbeläge zur Beeinflussung der Geschwindigkeitwahl
Lank, Steinauer, Busen € 29,50
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 191: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2008
Fitschen, Nordmann € 27,00
Dieser Bericht ist als Buch und als CD erhältlich oder kann ferner als kostenpflichtiger Download unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 192: Anprall von Pkw unter großen Winkeln gegen Fahrzeugrückhaltesysteme
Gärtner, Egelhaaf € 14,00

V 193: Anprallversuche an motorradfahrerfreundlichen Schutzeinrichtungen
Klöckner € 14,50

V 194: Einbindung städtischer Verkehrsinformationen in ein regionales Verkehrsmanagement
Ansorge, Kirschfink, von der Ruhren, Hebel, Johanning € 16,50

V 195: Abwasserbehandlung an PWC-Anlagen
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.
Londong, Meyer € 29,50

V 196: Sicherheitsrelevante Aspekte der Straßenplanung
Bark, Kutschera, Baier, Klemps-Kohnen € 16,00

V 197: Zählungen des ausländischen Kraftfahrzeugverkehrs auf den Bundesautobahnen und Europastraßen 2008
Lensing € 16,50

V 198: Stoffeintrag in Straßenrandböden – Messzeitraum 2005/2006
Kocher, Brose, Chlubek, Karagüzel, Klein, Siebertz € 14,50

V 199: Stoffeintrag in Straßenrandböden – Messzeitraum 2006/2007
Kocher, Brose, Chlubek, Görg, Klein, Siebertz € 14,00

V 200: Ermittlung von Standarts für anforderungsgerechte Datenqualität bei Verkehrserhebungen
Bäumer, Hautzinger, Kathmann, Schmitz, Sommer, Wermuth € 18,00

V 201: Quantifizierung der Sicherheitswirkungen verschiedener Bau-, Gestaltungs- und Betriebsformen auf Landstraßen
Vieten, Dohmen, Dürhager, Legge € 16,00

2011

V 202: Einfluss innerörtlicher Grünflächen und Wasserflächen auf die PM10-Belastung
Endlicher, Langner, Dannenmeier, Fiedler, Herrmann, Ohmer, Dalter, Kull, Gebhardt, Hartmann € 16,00

V 203: Bewertung von Ortsumgehungen aus Sicht der Verkehrssicherheit
Dohmen, Vieten, Kesting, Dürhager, Funke-Akbiyik € 16,50

V 204: Einfluss von Straßenrandbegrünung auf die PM10-Belastung
Bracke, Reznik, Mölleken, Berteilt, Schmidt € 22,00
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 205: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2009
Fitschen, Nordmann € 27,50
Dieser Bericht ist sowohl als gedrucktes Heft der Schriftenreihe als auch als CD erhältlich oder kann außerdem als kostenpflichtiger Download unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 206: Sicherheitspotenzialkarten für Bundesstraßen nach den ESN
Färber, Lerner, Pöppel-Decker € 14,50

V 207: Gestaltung von Notöffnungen in transportablen Schutzeinrichtungen
Becker € 16,00

V 208: Fahrbahnquerschnitte in baulichen Engstellen von Ortsdurchfahrten
Gerlach, Breidenbach, Rudolph, Huber, Brosch, Kesting € 17,50

V 209: Stoffeintrag in Straßenrandböden – Messzeitraum 2008/2009
Beer, Surkus, Kocher € 14,50

2012

V 210: Schmale zweibahnig vierstreifige Landstraßen (RQ 21)
Maier, Berger € 18,50

V 211: Innliegende Linkseinfädelsstreifen an plangleichen Knotenpunkten innerorts und im Vorfeld bebauter Gebiete
Richter, Neumann, Zierke, Seebo € 17,00

V 212: Anlagenkonzeption für Meistereigehöfte – Optimierung von Arbeitsabläufen
Schmauder, Jung, Paritschkow € 19,00

V 213: Quantifizierung von Verkehrsverlagerungen durch Baustellen an BAB
Laffont, Mahmoudi, Dohmen, Funke-Akbiyik, Vieten € 18,00

V 214: Vernetzungseignung von Brücken im Bereich von Lebensraumkorridoren
Schmellekamp, Tegethof
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 215: Stauprävention auf BAB im Winter
Kirschfink, Poschmann, Zobel, Schedler € 17,00

V 216: Verbesserung der Verkehrssicherheit auf einbahnig zweistreifigen Außerortsstraßen (AOSI)
Lippold, Weise, Jährig € 17,50

V 217: Verbesserung der Bedingungen für Fußgänger an Lichtsignalanlagen
Alrutz, Bachmann, Rudert, Angenendt, Blase, Fohlmeister, Häckelmann € 18,50

V 218: Empfehlungen zum richtigen Aufbringen von Tausalzungen
Hausmann € 16,00

V 219: Bewältigung großer Verkehrsmengen auf Autobahnen im Winter
Roos, Zimmermann, Schulz, Riffel € 16,50

2013

V 220: Maßnahmen zur Bewältigung der besonderen psychischen Belastung des Straßenbetriebsdienstpersonals – Pilotstudie
Pöpping, Pollack, Müller € 16,00

V 221: Bemessungsverkehrsstärken auf einbahnigen Landstraßen
Arnold, Kluth, Ziegler, Thomas € 18,50

V 222: Aktualisierung des MLuS 02 – Erstellung der RLuS
Düring, Flassak, Nitzsche, Sörgel, Dünnebeil, Rehberger € 19,50

V 223: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2010
Fitschen, Nordmann € 16,50
Dieser Bericht ist sowohl als gedrucktes Heft der Schriftenreihe als auch als CD erhältlich oder kann außerdem als kostenpflichtiger Download unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 224: Prüfung und Bewertung von Schutzeinrichtungen der Aufenthaltstufe H4b für den Einsatz auf Brücken – Teil 1 und 2
Bergerhausen, Klostermeier, Klöckner, Kübler € 19,00

V 225: Neue Technik für den Straßenbetriebsdienst – Teil 1: Neue Informations- und Kommunikationstechniken
Teil 2: Autonomes Fahren für den Straßenbetriebsdienst
Hollдорf, Häusler, Träger € 21,50

V 226: Bewertungsmodell für die Verkehrssicherheit von Landstraßen
Maier, Berger, Schüller, Heine € 18,00

V 227: Radpotenziale im Stadtverkehr
Baier, Schuckließ, Jachtmann, Diegmann, Mahlau, Gässler € 17,00

V 228: Sicherheitskenngrößen für den Radverkehr
Baier, Göbbels, Klemp-Kohnen € 15,50

V 229: Straßenverkehrszählungen (SVZ) mit mobilen Messsystemen
Schmidt, Frenken, Hellebrandt, Regniet, Mahmoudi € 20,50

V 230: Verkehrsadaptive Netzsteuerungen
Hohmann, Giuliani, Wietholt € 16,50

V 231: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2011
Fitschen, Nordmann € 28,50
Dieser Bericht ist sowohl als gedrucktes Heft der Schriftenreihe als auch als CD erhältlich oder kann außerdem als kostenpflichtiger Download unter www.nw-verlag.de heruntergeladen werden.

V 232: Reflekkörper und Griffigkeitsmittel in Nachstreumittelgemischen für Markierungssysteme
Recknagel, Eichler, Koch, Proske, Huth € 22,50

Alle Berichte sind zu beziehen im:

Carl Schünemann Verlag GmbH
Zweite Schlachtpforte 7
28195 Bremen
Tel. (0421) 3 69 03-53
Fax (0421) 3 69 03-48
www.schuenemann-verlag.de

Dort ist auch ein Kompletverzeichnis erhältlich.