



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

213 061

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

G 01 N 11/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2469 116

(22) 31.12.82

(44) 29.08.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;

(72) NERRLICH, MANFRED,DIPL.-ING.;RICHTER, REINHARD,DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.;KUEHNE, HARRO;DD;

(54) ANORDNUNG ZUR AUTOMATISIERTEN BESTIMMUNG DES SCHMELZVERHALTENS

(57) Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur automatisierten Bestimmung des Schmelzverfahrens von Produkten, die keinen physikalisch exakt definierten Schmelzpunkt besitzen. Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Anordnung zur Schmelzpunktbestimmung mit hoher Meßgenauigkeit, Zuverlässigkeit, Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sowie universeller und rationeller Einsetzbarkeit. Die erfindungsgemäße Anordnung basiert auf dem Ring- und Kugelprinzip und besteht aus einem Prüfgefäß zur Aufnahme der Temperierbadflüssigkeit, der Temperaturmeßeinrichtung mit einem zur Messung, Regelung und Grenzwertfassung der Temperatur verwendeten Meßfühler, der senkrecht und symmetrisch zu den Proben angeordnet ist und durch seine räumliche Ausbildung bei der Aufheizung entstehende lokale Temperaturinhomogenitäten ausmittelt, sowie des Prüfeinsatzes einschließlich der beiden Ring- und Kugelhalterungen und Proben, einer elektrischen Heizung, einer doppelten Lichtschrankeneinheit zur optoelektronischen Erfassung der fallenden Kugeln und einem nachgeschalteten, speziell ausgelegten Schwellenwertindikator mit Filterwirkung, bestehend aus einem elektrischen Tiefpaß und einem Trigger, sowie einer elektronischen Meß-, Anzeige- und Regelungseinrichtung.

10. XII. 1982

Titel der Erfindung

Anordnung zur automatisierten Bestimmung des Schmelz-  
verhaltens

5

Anwendungsgebiet der Erfindung

10

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur automatisier-  
ten Bestimmung des Schmelzverhaltens von Bitumen, Wach-  
sen, Harzen, Plasten und ähnlichen Stoffen, die keinen  
definierten Schmelzpunkt besitzen, sondern bei Erwär-  
mung innerhalb eines Temperaturintervalls vom plastisch-  
festen in den zähflüssigen Zustand übergehen.

15

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

20

Es ist bekannt, zur Bestimmung des Schmelzverhaltens  
von bituminösen Bindemitteln für den Straßenbau und den  
Bautenschutz eine empirische Prüfmethode anzuwenden,  
die auf dem Ring- und Kugelprinzip beruht und im wesent-  
lichen standardisiert ist.

25

Bei dem als Kugelfallmethode bezeichneten Prüfverfahren  
wird das Schmelzverhalten durch Messung des Erweichungs-  
punktes charakterisiert. Als Erweichungspunkt wird die  
Temperatur definiert, bei der eine zylinderförmige Pro-  
benscheibe in einem Metallring unter der Auflast einer  
Stahlkugel unter Standardbedingungen eine bestimmte Ver-  
formung erreicht. Die Aufheizung der Probe in der Meß-

anordnung soll bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit in einer Temperierbadflüssigkeit erfolgen. Gefordert wird eine Aufheizgeschwindigkeit von  $5 \pm 0,5 \text{ K min}^{-1}$ , ohne daß angegeben wird, mit welchen technischen Mitteln diese zu gewährleisten ist.

Demzufolge werden zur Durchführung von Routineuntersuchungen nach wie vor fast ausschließlich sehr einfache Geräte eingesetzt, die nur mit einem hohen manuellen Bedienungsaufwand betrieben werden können und erhebliche objektive und subjektive Fehlerquellen zulassen. Es ist daher erforderlich, mindestens eine Doppelbestimmung vorzunehmen und das Ergebnis durch eine arithmetische Mittelbildung zu erreichen, wobei ein verbleibender relativer Prüffehler von 5 % die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht deutlich verbessert.

Auf dem Ring- und Kugelprinzip basierende Anordnungen zur automatisierten Bestimmung des Erweichungspunktes arbeiten mit analoger elektrischer Temperaturmessung und elektrischer Probenaufheizung. Lokale Temperaturinhomogenitäten in der Badflüssigkeit während der Probenaufheizung sollen durch Rühren der Flüssigkeit weitgehend vermieden werden. Der Einsatz elektromechanischer Anzeigegeräte mit der für die Erfassung des gesamten Temperaturbereiches von 0 bis 200 °C notwendigen Feineinteilung führt zu verminderter Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse, da einer entsprechend feinen Skaleneinteilung auf dem Meßinstrument Grenzen gesetzt sind und mit zunehmender Einsatzdauer unter verschärften Industriebedingungen infolge erhöhten Schadstoffgehaltes der Luft mechanische Verschleißerscheinungen am Meßgerät auftreten.

Die Erfassung des Meßwertes für den Erweichungspunkt wird bei bekannten Ring- und Kugelautomaten optoelektronisch vorgenommen, indem durch die fallende Stahlkugel eine Lichtschranke ausgelöst wird. Die Einstellung der Lichtschranke auf die jeweilige Badflüssigkeit, beispielsweise

Wasser und/oder Glycerin, kann wahlweise erfolgen. Beim Ablauf der Messungen sind Fehlauslösungen nicht auszuschliessen, die durch die Ausbildung von Schlieren und Gas- oder Dampfblasen in der Temperierbadflüssigkeit oder durch den Einfluß kurzzeitiger Helligkeitsschwankungen der Umgebung infolge Fremdlicht oder der zum Meßsystem gehörenden Lichtquelle verursacht werden können.

Um mit den bekannten automatischen Geräten eine hinreichende Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu erzielen, müssen hier ebenfalls Doppelbestimmungen vorgenommen werden. Dementsprechend ist die konstruktive Gestaltung der Meßsysteme aufwendig ausgelegt; für die Temperaturregelung der Temperierbadflüssigkeit sowie für die Erfassung des Erweichungspunktes zweier Proben werden jeweils getrennte Temperaturmeßfühler verwendet. Die beiden erhaltenen Temperaturmeßwerte sind jedoch nur bedingt miteinander vergleichbar, da einerseits die eingesetzten elektrischen Temperaturmeßfühler unterschiedliche Temperatur-Widerstands-Kennlinien aufweisen und andererseits infolge der räumlichen Anordnung der Meßfühler in jedem Falle verschiedene Temperaturzonen innerhalb der Badflüssigkeit erfaßt werden.

#### 25 Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Anordnung zur automatisierten Bestimmung des Schmelzverhaltens von Produkten, die keinen physikalisch exakt definierten Schmelzpunkt besitzen, mit hoher Meßgenauigkeit, Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bereitzustellen, die unter Labor- und Industriebedingungen universell und rationell einsetzbar ist.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch Anwendung geeigneter Mittel der Mikroelektronik und Meßtechnik eine auf dem Ring- und Kugelprinzip mit optoelektronischer Abtastung der fallenden Kugel basierende Meßanordnung zu schaffen, mit deren Hilfe ohne zwangsläufige Verwendung eines Rührers eine exakte Erfassung genauer und reproduzierbarer Meßwerte für den Erweichungspunkt zweier Proben unter weitestgehender Ausschaltung aller Fehlerquellen und Störeinflüsse möglich ist.

Überraschenderweise wurde die Aufgabe mit einer Anordnung gelöst, die im wesentlichen dadurch charakterisiert ist, daß der Lichtschrankeneinheit zur optoelektronischen Erfassung der fallenden Kugel ein Schwellenwertindikator mit Filterwirkung, bestehend aus einem elektrischen Tiefpaß und einem Trigger, nachgeschaltet ist und daß zur Messung, Regelung und Grenzwertenerfassung der Temperatur nur ein Temperaturmeßfühler verwendet wird, der in der Temperierbadflüssigkeit senkrecht und symmetrisch zu den Proben angeordnet ist und durch seine räumliche Ausbildung bei der Aufheizung entstehende lokale Temperaturinhomogenitäten ausmittelt.

Die erfindungsgemäße Anordnung zur automatisierten Bestimmung des Schmelzverhaltens basiert auf dem Ring- und Kugelprinzip; sie besteht aus einem Prüfgefäß zur Aufnahme der Temperierbadflüssigkeit, wie beispielsweise Wasser und/oder Glycerin oder Silikonöle, der elektrischen Temperaturmeßeinrichtung mit einem besonders angeordneten und ausgebildeten Meßfühler sowie des Prüfeinsatzes einschließlich der beiden Ring- und Kugelhalterungen und Proben, einer das Prüfgefäß aufheizenden elektrischen Heizung mit geringer thermischer Trägheit, einer doppelten Lichtschrankeneinheit zur optoelektronischen Erfassung der beiden fallenden Kugeln und einem nachgeschalteten, speziell

ausgelegten Schwellenwertindikator sowie einer elektronischen Meß-, Anzeige- und Regelungseinrichtung.

5 Erfindungsgemäß ist der doppelten Lichtschrankeneinheit zur optoelektronischen Erfassung der Schmelzpunkttemperaturen, die durch die Abwärtsbewegungen der durch die erweichten Proben fallenden Prüfkugeln signalisiert werden, ein Schwellenwertindikator mit Filterwirkung nachgeordnet. Dieser besteht aus einem Tiefpaß mit einer Zeitkonstante  
10 von 0,1 bis 1 s und einem nachgeschalteten Trigger mit großer Hysterese und einem Verhältnis zwischen Ein- und Ausschaltpegel im Bereich von 3 : 1 bis 6 : 1. Der Schwellenwertindikator mit Filterwirkung bewirkt, daß die durch Störeinflüsse, wie Blasen- oder Schlierenbildung in der  
15 Temperierbadflüssigkeit und zufällige Helligkeitsschwankungen, hervorgerufene unbeabsichtigte und unkontrollierte Betätigung der Lichtschranken vermieden wird. Weiterhin wird erfindungsgemäß zur Messung, Regelung und Grenzwertfassung der Temperatur nur ein Meßfühler verwendet, der in der Temperierbadflüssigkeit senkrecht und  
20 symmetrisch zu den Proben angeordnet ist, wobei die Länge der aktiven Zone des Meßfühlers, der die Temperatur der umgebenden Badflüssigkeit aufnimmt und somit indirekt die Proben-temperatur erfaßt, die Höhe der zylinderförmigen  
25 Probenscheiben in der Metallringhalterung um das 1,2- bis 2-fache der Probenstärke in beiden Richtungen gleichmäßig überschreitet. Die sich bei dynamischem Betrieb, d. h. während des Aufheizvorganges bemerkbar machende thermisch bedingte Trägheitswirkung des Meßfühlers auf das Meßergebnis wird durch einen einstellbaren Kompensationsstrom aus-  
30 geglichen. Der verwendete Temperaturmeßfühler mittelt durch seine räumliche Ausbildung bei der Aufheizung der Temperierbadflüssigkeit entstehende lokale Temperaturinhomogenitäten  
35 aus, so daß sich bei einer Empfindlichkeit von 0,1 K eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,2$  K ergibt. Der Meßfühler dient gleichzeitig der Temperaturmessung und -regelung und lie-

fert darüber hinaus auch das Signal für die Temperaturgrenzwertschaltung als Sicherheitstechnik im Störfall, indem nach Verdampfen oder Auslaufen der Temperierbadflüssigkeit bei Bruch des Prüfgefäßes der weitere Temperaturanstieg berührungslos von der elektrischen Heizung durch Wärmestrahlung und -störung über die Luft auf den Meßfühler übertragen wird oder indem der Meßfühler in der Badflüssigkeit eine vorgegebene Grenzwerttemperatur erfaßt.

10

Die erfindungsgemäße Anordnung gestattet es, die Vorzüge der Anwendung von Mitteln der Mikroelektronik, die hier insbesondere zur digitalen Temperaturmessung vorteilhaft einsetzbar sind, voll auszuschöpfen. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Proben temperaturerfassung in Verbindung mit der zur Probenaufheizung verwendeten elektrischen Heizung mit geringer thermischer Trägheit sowie mit der in bekannter Weise erfolgenden elektronischen Temperaturregung wird eine gewünschte lineare Probenaufheizgeschwindigkeit erhalten, die unabhängig von Änderungen der Wärmekapazität und der Füllmenge der Temperierbadflüssigkeit konstant bleibt. Veränderte Wärmekapazitäten ergeben sich aus dem Einsatz unterschiedlicher Badflüssigkeiten in Abhängigkeit von der Höhe des zu erwartenden Schmelzpunktes; die festgelegte Füllmenge verringert sich im Verlaufe einer Messung durch Verdunsten oder Verdampfen der Badflüssigkeit.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anordnung ist es möglich, anstelle der üblichen Doppelbestimmungen während eines Meßvorganges das Schmelzverhalten unterschiedlicher Probesubstanzen zu bestimmen, da die automatisierte Messung mit sehr hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erfolgt.

30

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Diese Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung liegt die nach TGL 21 274 standardisierte Bestimmung des Erweichungspunktes nach dem Ring- und Kugelprinzip zugrunde.

Als Prüfgefäß wird ein niedriges 600 ml fassendes Becherglas verwendet, das bis zu einer Höhe von 95 mm mit technischem Glycerin als Temperierbadflüssigkeit gefüllt ist. Im Becherglas befindet sich weiterhin das standardgemäße Gestell zur Aufnahme von zwei Proben einschließlich der Ring- und Kugelhalterungen. Als Probesubstanz dient eine durch Blasen von Bitumen hergestellte Vergußmasse für Akkumulatoren, deren Erweichungspunkt erwartungsgemäß über 110 °C liegt. Den erfindungsgemäß angeordneten Temperaturmeßfühler stellt ein Platinwiderstandsthermometer Pt 100 mit elektronischer Linearisierung der Pt 100-Kennlinie dar, das sich in der Mitte zwischen den beiden Proben befindet. Die Höhe der zylinderförmigen Probenscheiben beträgt 6,4 mm; die aktive Zone des Meßfühlers ist 25 mm lang und überschreitet die Probenstärke in beiden Richtungen in gleichem Maße.

Das Becherglas mit Glycerin, Prüfeinsatz und Meßfühler steht auf einer Keramikplatte, die rillenförmige Vertiefungen zur Aufnahme der elektrischen Heizspirale enthält. Zur Reduzierung der Regelschwankungen wird eine offene elektrische Widerstandsheizung mit geringer thermischer Trägheit verwendet. Bei der geforderten Aufheizgeschwindigkeit von  $5 \text{ K min}^{-1}$  beträgt die Abweichung höchstens  $\pm 0,2 \text{ K}$ .

Die optoelektronische Erfassung der Bewegung der beiden Prüfkugeln, die durch die Erweichung der bituminösen Probenscheiben ausgelöst wird, erfolgt mittels einer doppelten Lichtschrankeneinheit, die als Lichtquellen zwei Soffittenlampen 12 V/0,1 A enthält, deren Helligkeit stufenlos gesteuert werden kann. Als Lichtempfänger dienen zwei

Fototransistoren, deren Fotostrom zunächst einem ein-  
stufigen Verstärker zugeleitet wird. An diesen Verstär-  
ker schließt sich erfindungsgemäß ein passiver elektri-  
scher Tiefpaß an, dem ein mit einem Operationsverstärker  
5 realisierter Trigger nachgeschaltet ist. Die Zeitkonstan-  
te des Tiefpasses hat bei der Prüfung bituminöser Stoffe  
unter Berücksichtigung der Verringerung der Fallgeschwin-  
digkeit der Prüfkugel infolge des Einflusses der ihr an-  
haftenden bituminösen Probensubstanz und der Temperier-  
10 badflüssigkeit einen Wert von 0,2 s. Der Trigger besitzt  
eine Hysterese von 4,5 V; das Verhältnis zwischen Ein-  
und Ausschaltpegel des Triggers beträgt 4 : 1.  
Die Schmelzpunkttemperaturmessung und -speicherung wird  
durch das Ansprechen der Lichtschranke ausgelöst und er-  
15 folgt digital mit einer Auflösung von 0,1 K.  
Der in der Anordnung eingesetzte elektrische Temperatur-  
meßfühler liefert gleichzeitig das Signal für die digi-  
tale elektronische Temperaturmessung der beiden Proben,  
für die elektronische Heizungsregelung sowie für die elek-  
20 tronische Temperaturgrenzwertschaltung als Sicherheits-  
technik im Störfall.

Erfindungsanspruch

1. Anordnung zur automatisierten Bestimmung des Schmelz-  
verhaltens, basierend auf dem Ring- und Kugelprinzip,  
bestehend aus einem Prüfgefäß zur Aufnahme der Tempe-  
rierbadflüssigkeit, der elektrischen Temperaturmeßein-  
richtung sowie des Prüfeinsatzes einschließlich der  
beiden Ring- und Kugelhalterungen und Proben, einer  
elektrischen Heizung, einer doppelten Lichtschrankenein-  
heit zur optoelektronischen Erfassung der fallenden  
Kugeln sowie einer elektrischen Meß- und Steuerungsein-  
richtung, gekennzeichnet dadurch, daß der Licht-  
schrankeneinheit ein Schwellenwertindikator mit Fil-  
terwirkung, bestehend aus einem elektrischen Tiefpaß  
mit einer Zeitkonstante von 0,1 bis 1 s und einem Trig-  
ger mit großer Hysterese und einem Verhältnis zwischen  
Ein- und Ausschaltpegel im Bereich von 3 : 1 bis 6 : 1,  
nachgeschaltet ist und der Temperaturmeßfühler der  
elektrischen Temperaturmeßeinrichtung in der Temperier-  
badflüssigkeit senkrecht und symmetrisch zu den Proben  
angeordnet ist, wobei die Länge der aktiven Zone des  
Meßfühlers die Höhe der zylinderförmigen Probenscheiben  
um das 1,2- bis 2-fache der Probenstärke in beiden Rich-  
tungen gleichmäßig überschreitet, und durch seine räum-  
liche Ausbildung bei der Aufheizung der Temperierbad-  
flüssigkeit entstehende Temperaturinhomogenitäten aus-  
mittelt.
2. Anordnung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der  
verwendete Temperaturmeßfühler gleichzeitig der Tempe-  
raturmessung, der Temperaturregelung sowie der Tempe-  
raturgrenzwertenerfassung für die Sicherheitstechnik im  
Störungsfall dient.