

Weiterführende Untersuchungen zur Beurteilung des Adhäsionsverhaltens zwischen Bitumen und Gestein

FA 7.261

Forschungsstelle: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Verkehrswegebau (Prof. Dr.-Ing. M. Radenberg)

Bearbeiter: Radenberg, M. / Boetcher, S. / Miehling, M. / Nytus, N.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Bonn

Abschluss: August 2015

1 Einleitung und Problemstellung

Die Dauerhaftigkeit unserer Straßen hängt maßgeblich vom Haftverhalten zwischen dem Bitumen und der Gesteinskörnung ab. Seit Jahrzehnten wird das Haftverhalten unterschiedlicher Gesteine und Bitumen mit diversen Prüfverfahren untersucht. Eine Quantifizierung der Einflussfaktoren konnte bisher nicht erreicht werden, jedoch hat das Gestein nach den Ergebnissen des AiF-Forschungsprojekts IGF 16639N einen größeren Einfluss auf die Adhäsion als das Bitumen [Radenberg et al., 2014].

Die Untersuchungen von Labib (1992) zeigen, dass mithilfe von Zeta-Potenzial-Messungen – sowohl an Gestein als auch an wässrigen Bitumenemulsionen – adhäsive Wechselwirkungen zwischen beiden Asphaltkomponenten charakterisiert werden können. Entsprechend dem elektrostatischen Modell zur Beschreibung des Haftverhaltens beeinflusst eine möglichst gegensätzliche Ladung (hohe Potenzialdifferenz), zum Beispiel im Fall von positiv geladenem Kalkstein, die Adhäsion zur negativ geladenen Bitumenemulsion positiv. Bei der Bewertung der Zeta-Potenzial-Messungen ist es wichtig, das Zeta-Potenzial in Abhängigkeit von dem pH-Wert zu betrachten, da durch den pH-Wert die Ladungsverhältnisse an der Gesteinsoberfläche sowie in den Bitumenemulsionen stark verändert werden können. Allgemein konnte festgestellt werden, dass mit den meisten bituminösen Bindemitteln eine bessere Haftung an basischen Gesteinskörnungen (zum Beispiel Calciumcarbonate) erzielt werden kann als an sauren Gesteinskörnungen (zum Beispiel Quarze) [Bagampadde et al., 2003].

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieses Projekts soll die Komponente Gestein genauer untersucht werden und der Einfluss der verschiedenen Gesteinseigenschaften auf die Adhäsion quantifiziert werden. Ein Fokus der Forschungsaufgabe ist dabei, zu untersuchen, ob der Parameter Zeta-Potenzial dazu dienen kann, die Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gesteinsaggregaten zu beschreiben. Aus der Literatur geht hervor, dass niedrige Potenzialdifferenzen zwischen Bitumen und Gestein auf eine gering wirksame adhäsive Bindung/elektrostatische Wechselwirkung hindeuten und zum Beispiel bei gleichsinniger Ladung sogar zur gegenseitigen Abstoßung von Gesteinsoberfläche und Bitumenmolekülen führen. Die Untersuchungen von Labib (1992) zeigen, dass Bitumenemulsionen negative Zeta-Potenziale aufweisen.

Verwendet werden Gesteine, die im Straßenbau in Deutschland üblicherweise eingesetzt werden. Um eine möglichst gute Basis für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Gestein und Bitumen zu gewährleisten, werden dafür Gesteine mit einer möglichst großen Bandbreite bezüglich ihrer Eigenschaften (Chemismus, Mineralogie, Zeta-Potenzial etc.) ausgewählt.

Die Bitumen wurden ebenfalls so ausgewählt, dass diese ein breites Spektrum der chemischen Zusammensetzung abdecken und dadurch unterschiedliche Adhäsionseigenschaften erwarten lassen. Um den Einfluss der Viskosität jedoch gering zu halten, wurden fünf Straßenbaubitumen der Sorte 50/70 ausgewählt.

Die Beurteilung des Adhäsionsverhaltens erfolgt mit den folgenden Untersuchungsmethoden: Rolling Bottle Test, Bestimmung der Hartgrenztemperatur, Schüttelabriebversuch, Tropfenkonturanalyse und einem neu entwickelten Prüfverfahren, welches das Dynamische Scherrheometer nutzt.

Weiterhin wurden der Einfluss der Lagerungszeit der Gesteine und der Einfluss von Haftverbesserern auf das Haftverhalten zwischen Bitumen und Gestein untersucht.

3 Untersuchungsmethodik

3.1 Vorauswahl der Materialien

3.1.1 Bitumen

Bei der Auswahl der Bitumen wurde auf die Ergebnisse zur chemischen Zusammensetzung verschiedener Bitumen (Anteil Asphaltene, polare Verbindungen, Aromaten und Aliphaten) sowie den Asphaltstatus nach Zenke (Anteil schwer-, mittel- und leichtlösliche Asphaltene) aus dem AiF-Forschungsprojekt IGF 16639N [Radenberg et al., 2014] "Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinsarten" zurückgegriffen. Es wurden vier Bitumen ausgewählt, die eine möglichst große Bandbreite der chemischen Zusammensetzung abdecken. Um den Einfluss der Viskosität auf die Adhäsion zu minimieren, wurden nur Bitumen der Sorte 50/70 ausgewählt. Zusätzlich wurde ein Bitumen, welches möglichst zu 100 % aus Rohöl aus Venezuela hergestellt wurde, in die Untersuchungen mit einbezogen.

3.1.2 Gesteine

Im Rahmen der Untersuchungen zu den gesteinsseitigen Einflussfaktoren auf das Haftverhalten sollen Gesteine ausgewählt werden, die eine möglichst große Bandbreite an Eigenschaften abdecken, die im Verdacht stehen, die Haftung zwischen Bitumen und Gestein zu beeinflussen. Dazu stehen für die Untersuchungen im Fokus:

- SiO₂- und Quarzgehalt
- Zeta-Potenzial

Zunächst wurde eine Vorauswahl von insgesamt sieben Gesteinen getroffen, welche alle grundständig durch charakterisiert wurden:

- Basalt
- Diabas
- Granit
- Grauwacke
- Kalkstein
- Rhyolith
- Quarzit

Anschließend wurden auf Basis der Grundcharakterisierung für die umfangreichen und weiterführenden Untersuchungen vier Gesteine mit idealer Variationsbreite ausgewählt.

3.2 Bitumenuntersuchungen

3.2.1 Physikalische Prüfverfahren

Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Bitumen wurden folgende Prüfverfahren angewandt:

- Nadelpenetration vor und nach Alterung mit RTFOT nach DIN EN 1426,
- Erweichungspunkt Ring und Kugel vor und nach Alterung mit RTFOT nach DIN EN 1427,
- Brechpunkt nach Fraaß nach DIN EN 12593,
- Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels im Temperaturbereich -20 bis 150 °C vor und nach Alterung mit RTFOT nach DIN EN 14770,
- Bestimmung des m-Werts und der Biegekiechsteifigkeit bei -25, -16 und -10 °C nach DIN EN 14771,
- Bestimmung der Oberflächenspannung durch Kontaktwinkelmessung mit der "Pendant Drop Method" (Hängender Tropfen) bei der Äquisteifigkeitstemperatur (EST) der Bitumen.

3.2.2 Chemische Prüfverfahren

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Bitumen kamen folgende Verfahren zum Einsatz beziehungsweise wurden folgende Kennwerte bestimmt:

- Glassäulenchromatographie zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Stoffkomponenten (SARA-Fraktionierung),
- Asphaltstatus nach Zenke zur Bestimmung der Anteile der leicht-, mittel- und schwerlöslichen Asphaltenen,
- Xylolzahl,
- Paraffingehalt,
- Elementanalyse.

3.3 Gesteinsuntersuchungen

Für die Charakterisierung der Gesteine wurden folgende Untersuchungen durchgeführt beziehungsweise Kennwerte bestimmt:

- Kornverteilung nach DIN 66165-1, DIN 66165-2 und DIN EN 725-5,
- Reindichte nach der FGK-AV Heliumpyknometer,
- Rohdichte nach DIN EN 1097-6,
- Spezifische Oberfläche BET gemäß DIN ISO 9277,
- Oberflächenspannung der Gesteine mittels Tropfenkonturanalyse,
- Chemisch-mineralogische Untersuchungen:
 - Röntgenfluoreszenzanalyse nach DIN 51001 und in Anlehnung an DIN EN ISO 12677,
 - Röntgenbeugung zur qualitativen Mineralphasenanalyse und semi-quantitativen Quarzgehaltbestimmung nach DIN EN 13925-1 und
 - Bestimmung der löslichen Salze nach dem Elutionsverfahren gemäß DIN 38414-4,
 - Zeta-Potenzial nach der FGK-AV Zeta-Potenzial,
 - Oberflächenladung.

Die Messung des Zeta-Potenzials erfolgt nach der FGK-AV Zeta-Potenzial mit dem Messgerät DT1200 der Firma Dispersion Technology (DT) (elektroakustische Methode). Für die Messung müssen die Proben im Idealfall eine Korngröße von << 100 µm aufweisen, weshalb sich die Methode nur für die aufgemahlene Proben eignet. Die Partikel der Messsuspension werden über die Messelektrode mittels gepulster Ultraschallwellen in Schwingung versetzt. Das führt dazu, dass sich die Teilchen aus ihrer elektrostatischen Gleichgewichtslage verschieben – es entstehen kurzzeitig Dipole, die einen messbaren Wechselstrom erzeugen (Kolloidaler Vibrationsstrom CVI), aus dem sich schließlich das Zeta-Potenzial berechnen lässt [Oetzel, 2014].

In Ergänzung zur Messung des Zeta-Potenzials wurde die spezifische Oberflächenladung der Gesteinsproben am Particle Charge Detector (PCD03) der Firma BTG Instruments durchgeführt. Mit dem PCD können über die Methode der Rücktitration im Gegensatz zur Zeta-Potenzialmessung sowohl gemahlene als auch grobkörnige Materialien geprüft und somit Aussagen über deren Ladungsverhältnisse abgeleitet werden.

3.4 Versuche zum Haftverhalten

3.4.1 Rolling Bottle Test

Der Rolling Bottle Test wurde entsprechend DIN EN 12697-11 durchgeführt. Als Gesteinskörnung wurde die Kornklasse 5/8 mm ausgewählt, da an dieser Kornklasse genauere Ergebnisse bei den weiterführenden PCD-Messungen erwartet werden. Der Umhüllungsgrad wurde nach 6, 24 und 48 Stunden bestimmt. Die visuelle Bestimmung des Umhüllungsgrads wurde durch eine fotooptische Auswertung unterstützt.

3.4.2 Schüttelabriebversuch

Für die Schüttelabriebversuche wurde das Prüfgerät gemäß DIN EN 12274-7 verwendet.

Abweichend von der Norm wurden die Probekörper aus Gesteinskörnungen 0,5/2 mm einer Gesteinsart hergestellt. Dadurch wurde der Einfluss von Eigenfüller und anderen Staubpartikeln auf die Adhäsion ausgeschlossen.

Der Bindemittelgehalt wurde in Vorversuchen mit dem Diabas so gewählt, dass ein Hohlraumgehalt von 33 ± 1 Vol.-% erreicht wird. Bei den anderen Gesteinen wurde der Bindemittelgehalt über den Faktor α ($\alpha = \frac{2,650}{\rho_p}$) angepasst. Die gewählten Bindemittelgehalte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Bindemittelgehalte beim Schüttelabriebversuch

| Gestein | Bindemittelgehalt [M.-%] |
|-----------|--------------------------|
| Diabas | 4,8 |
| Grauwacke | 5,1 |
| Quarzit | 5,1 |
| Kalkstein | 5,1 |

3.4.3 Tropfenkonturanalyse

Zur Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein wurden Kontaktwinkelmessungen unter Verwendung des Hochtemperaturdosiersystems und der Hochtemperaturmesszelle des DSA 100 durchgeführt. Das Spreitverhalten wurde nach der Methode des "liegenden Tropfens" über einen Zeitraum von 120 Sekunden bestimmt. Aus den Messergebnissen wurde die Adhäsionsarbeit nach der modifizierten Gleichung von Young-Dupré [Van Oss et al., 1988] berechnet.

Um darüber hinaus den Einfluss von Wasser auf den Kontaktwinkel zu prüfen wurde nach der Methode von Korn [Korn, 2004] 140 °C heißes Bindemittel auf die Gesteinsoberfläche, die Zimmertemperatur hatte, getropft. Bedingt durch die hohe Temperaturdifferenz bildeten sich sehr große Kontaktwinkel aus. Zur Herstellung eines Verbunds wurden die Proben zehn Minuten lang in einem Wärmeschrank gelagert, dessen Temperatur 30 °C über dem jeweiligen Erweichungspunkt Ring und Kugel lag. Dies führte zu Kontaktwinkeln von ca. 30°. Nach dem fünfminütigen Auskühlen der Proben wurden diese in warmes Wasser gelegt, welches auf eine Temperatur eingestellt war, die 5 °C unter dem jeweiligen Erweichungspunkt Ring und Kugel lag. Darin verblieben die Proben für 120 Minuten. Aus der Differenz zwischen dem Anfangswinkel und dem Endwinkel nach Wasserlagerung konnten Rückschlüsse auf das Haftverhalten gezogen werden.

3.4.4 Bestimmung der Haftgrenztemperatur

Mithilfe eines Versuchs zur Bestimmung der Haftgrenztemperatur wurde der Einfluss des pH-Werts auf das Haftverhalten detaillierter untersucht. Bei diesem Versuch wird die Kornklasse 5/8 mm mit Bitumen analog zu der Bitumenumhüllung beim Rolling Bottle Test umhüllt, in ein mit Wasser gefülltes Becher-

glas gegeben und alle 24 h die Temperatur um 5 °C erhöht. Begonnen wurde mit einer Temperatur von 25 °C. Alle 24 h wurde dann überprüft, ob erste Ablösungen des Bitumens vom Gestein festzustellen sind. Die Temperatur, bei der ein Umhüllungsgrad von 90 % entsprechend der Umhüllungskategorien des Rolling-Bottle-Versuchs festgestellt wurden, wurde festgehalten und überprüft, welche Steifigkeit (kompl. Schermodul) das Bitumen bei dieser Temperatur aufweist. Nach dem ersten Ablösen wurde die Temperatur noch weiter erhöht, um das weitere Ablöseverhalten der jeweiligen Bitumen-Gesteinskombination zu bewerten.

Der Versuch wurde mit den folgenden Variationen durchgeführt:

- Alle vier Gesteine bei einem pH-Wert von 5 (deionisiertes Wasser),
- Alle vier Gesteine bei einem pH-Wert entsprechend dem isoelektrischen Punkt (IEP),
- Grauwacke und Diabas bei einem pH-Wert von 2 und 4.

3.4.5 Neu entwickeltes Prüfverfahren

An der RUB wurde ein neues Prüfverfahren entwickelt, welches die Möglichkeiten des dynamischen Scherrheometers (DSR) nutzt. Eine Bitumenprobe wird für die Prüfung zwischen zwei Gesteinsproben positioniert und kraftschlüssig verbunden. Die Gesteinsproben wurden zuvor auf der oberen Messgeometrie des DSR und in einem Wasserbehälter fixiert (Bild 1). Mithilfe des DSR werden oszillierende Scherbeanspruchungen aufgebracht. Durch den Wasserbehälter kann der Versuch im trockenen und nassen Zustand durchgeführt werden. Die Prüfung wird jeweils bei Äquisteifigkeitstemperatur (EST) der Bitumen durchgeführt, sodass die Versuchstemperatur in Abhängigkeit von dem verwendeten Bitumen variiert. Dadurch wird der Einfluss der Viskosität des Bindemittels auf das Haftverhalten minimiert.

In diesem Projekt wurden nur Bitumen der Sorte 50/70 verwendet, so wurde – auch zum Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen des Rolling-Bottle-Tests und des Schüttelabriebversuchs – eine Prüftemperatur von 20 °C gewählt. Für die Versuche wurden anstelle der Gesteinsproben jedoch polierte Siliciumglasplatten (Durchmesser 25 mm) verwendet, die aufgrund ihres hohen Siliciumanteils als besonders haftkritisch eingestuft werden. Dadurch wurde auch ein Einfluss der Porosität der Gesteinskörnungen und der möglichen Verzahnung von Gestein und Bitumen ausgeschlossen und das Haftverhalten wird somit maßgeblich durch die chemischen Eigenschaften des Bindemittels dominiert.

3.5 Abschließende Auswahl der Materialien

3.5.1 Gesteine

Für die weiteren Versuche wurden Kalkstein, Diabas, Quarzit und Grauwacke ausgewählt. Diese vier Gesteine decken die komplette Bandbreite beim Quarzgehalt und Zeta-Potenzial (Bild 2) ab, aber auch bei den weiteren Gesteinseigenschaften.

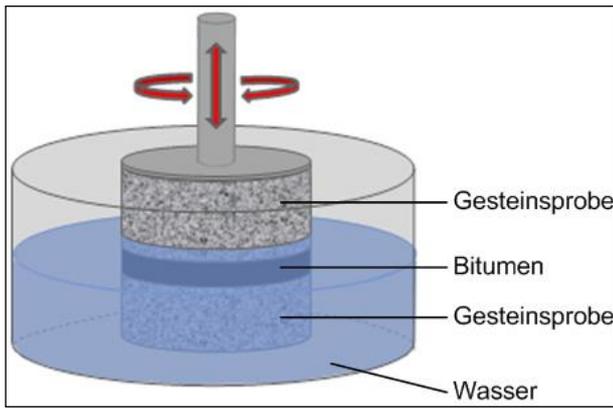


Bild 1: Aufbau des neuen Adhäsionsprüfverfahrens [Radenberg et al. 2012]

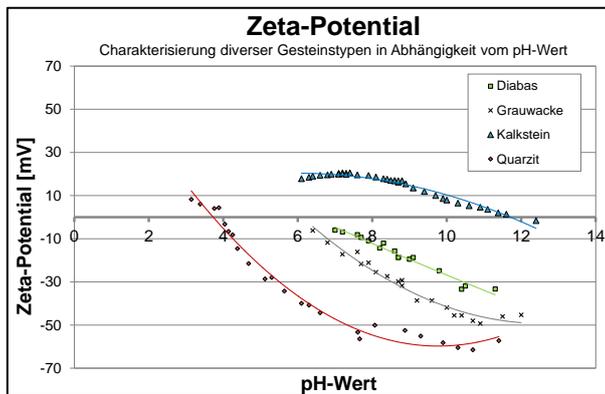


Bild 2: Zeta-Potenzial der Gesteine

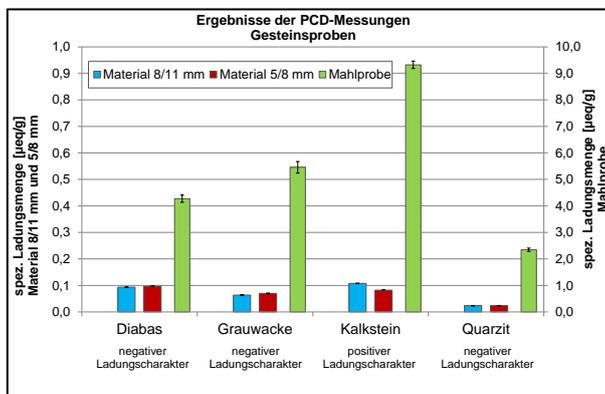


Bild 3: Charakterisierung der spezifischen Ladungsmenge mittels PCD der ausgewählten Gesteine (Basissmessung)

3.6 Einfluss der Lagerungszeit der Gesteine auf das Zeta-Potenzial beziehungsweise die Ladungsmenge und das Haftverhalten

Bei Harders, Nösler (2003), Hirsch, Friemel-Göttlich (2009) wird beschrieben, dass bei Gesteinen, die über längere Zeit gelagert wurden, eine geringere Neigung zum Stripping-Effekt besteht als bei frisch gebrochenem Gestein. Um dieser These nachzugehen, wurden die vier für die Haftversuche ausgewählten Gesteine über einen Zeitraum von vier Wochen unter definierten Lagerungs- beziehungsweise Klimabedingungen gelagert und hinsichtlich Hafteigenschaften, Zeta-Potenzial und Oberflächenladung untersucht. Mit diesen Versuchen sollte der Frage

nachgegangen werden, ob mittels Zeta-Potenzial- beziehungsweise PCD-Messungen und ausgesuchten Versuchen zum Haftverhalten (Haftgrenztemperatur und Rolling Bottle Test) Veränderungen im Adhäsionsverhalten detektiert und charakterisiert werden können.

3.7 Einfluss von Haftverbesserern auf das Haftverhalten

Um das Haftverhalten zwischen Gestein und Bindemittel positiv zu beeinflussen – gerade wenn es sich um die Verwendung von als haftkritisch eingestuften Gesteinen handelt – wird der Einsatz von haftverbessernden Zusätzen erwogen. Bei den auf dem Markt als Haftverbesserer erhältlichen Produkten handelt es sich vorwiegend um primäre Amine beziehungsweise Amide [Hirsch, 2009]. Sie wirken grenzflächenaktiv und können die Polarität der Bitumenoberfläche dahingehend verändern, dass zwischen Bitumen und Gestein starke Anziehungskräfte (Coulomb-Kräfte) entstehen und eine chemische Bindung des Bitumens an die Gesteinsoberfläche ausgebildet werden kann [Nehring, 2009]. Folglich können dadurch neben einer besseren Benetzbarkeit möglicherweise auch negative Einflüsse durch Wasser (wie zum Beispiel Stripping) verringert werden.

Außer den beschriebenen Additiven können auch viskositätsverändernde Zusätze, die üblicherweise bei der Herstellung von Niedrigtemperaturasphalt verwendet werden, aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit die Hafteigenschaften verbessern.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden deshalb zwei haftverbessernde Zusätze (im Folgenden Z.1 und Z.2) und ein viskositätsverändernder Zusatz (Z.3) ausgewählt, um deren Einfluss auf das Haftverhalten zu bestimmen. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wurden die Versuche mit den beiden Bindemitteln A.2 und V.1 sowie den Gesteinen Quarzit und Kalkstein durchgeführt. Die Zugabemenge der Additive richtete sich dabei nach den Herstellerangaben für ein Bitumen 50/70.

Zur Bestimmung des Einflusses der Additive wurde zum einen der Rolling Bottle Test gemäß DIN EN 12697-11 an der Körnung 5/8 mm ausgewählt. Der Umhüllungsgrad wurde nach einer Rolldauer von 6, 24 und 48 Stunden bestimmt.

Zum anderen wurde die Tropfenkonturanalyse im DSA 100 nach der Methode des "hängenden Tropfens" an Bitumen plus Additiv und das Spreitverhalten nach der Methode des "liegenden Tropfens" an Bitumen plus Additiv auf Gestein bestimmt. Aus den ermittelten Werten wurde zusätzlich die Adhäsionsarbeit zur Beurteilung des Haftverhaltens berechnet.

4 Versuchsergebnisse und Bewertung

4.1 Haftversuche

Bei den Rolling-Bottle-Versuchen konnte ein signifikanter Einfluss der Gesteinseigenschaften insbesondere des Zeta-Potenzials und des Ca-Anteils der löslichen Salze auf den Umhüllungsgrad festgestellt werden. Eine genauere Quantifizierung der Einflussfaktoren ist nach einer Rolldauer von 48 h möglich (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Bestimmtheitsmaß R² der Korrelation der Gesteinseigenschaften mit dem Umhüllungsgrad nach 24 h und 48 h

| Für die Korrelation verwendeter Parameter | | R ² bei Umhüllungsgrad nach 24 h | R ² bei Umhüllungsgrad nach 48 h |
|---|-----------------|---|---|
| Porosität | | 0,0002 | 0,00002 |
| Lösliche Salze | Ca | 0,4978 | 0,6842 |
| | K | 0,0355 | 0,0582 |
| | Mg | 0,4826 | 0,6521 |
| | Na | 0,0142 | 0,0077 |
| | Cl | 0,1129 | 0,1969 |
| | SO ₄ | 0,3110 | 0,3902 |
| Quarzgehalt | | 0,4205 | 0,6158 |
| Anteil an SiO ₂ | | 0,2303 | 0,3786 |
| Anteil an Al ₂ O ₃ | | 0,0686 | 0,0607 |
| Anteil an Fe ₂ O ₃ | | 0,0740 | 0,0672 |
| Anteil an CaO | | 0,0889 | 0,1745 |
| Zeta-Potenzial | | 0,4696 | 0,7237 |
| Spez. Ladungsmenge 5/8 mm | | 0,0999 | 0,0040 |

Der Schüttelabriebversuch hat sich mit den hier gewählten Randbedingungen als ungeeignet für die Quantifizierung möglicher Einflussfaktoren erwiesen. Ebenso konnten mit der Tropfenkonturanalyse weder Einflüsse aus den Gesteinseigenschaften noch aus den Bitumeneigenschaften als maßgeblich quantifiziert werden. Dennoch kann grundsätzlich eine Aussage über das Haftverhalten zwischen Bindemittel und Gestein getroffen werden. Weiterhin kann die Wirkung von Wasser auf das Haftverhalten messtechnisch erfasst werden (Bild 4).

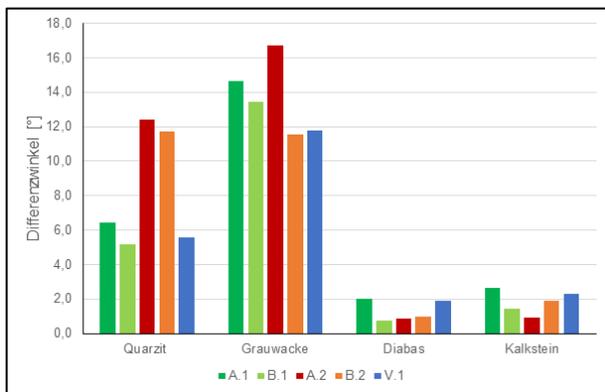


Bild 4: Differenzwinkel nach 2 h Wasserlagerung

Die Ergebnisse werden jedoch von der Rauigkeit und Mikrostruktur der Gesteinsplatten beeinflusst, sodass diese genauer berücksichtigt werden müsste.

Bei den Versuchen wurden niedrige Adhäsionsarbeiten und hohe Differenzwinkel für die Grauwacke ermittelt, was auf ein schlechtes Haftverhalten schließen lässt, aber durch die Ergebnisse der Rolling Bottle Tests nicht bestätigt wurde.

Die Versuche zur Haftgrenztemperatur zeigen, dass der pH-Wert des Wassers einen Einfluss auf die Haftgrenztemperatur (HGT) ausübt. Mit abnehmendem pH-Wert sinkt bei dem Diabas und der Grauwacke das Zeta-Potenzial (Betrag). Je höher

das Zeta-Potenzial (Betrag) ist, desto geringer ist die Haftgrenztemperatur (Bild 5).

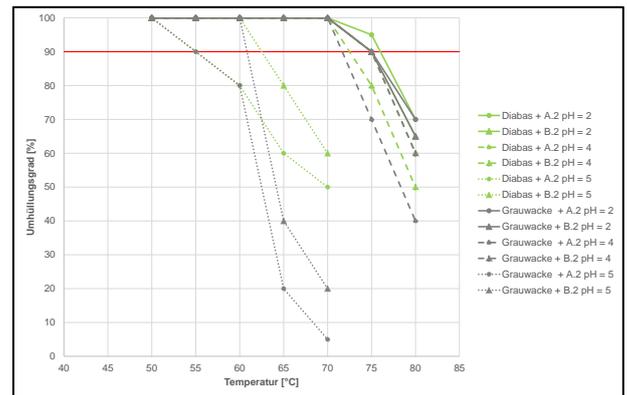


Bild 5: Einfluss des pH-Werts auf die Haftgrenztemperatur beim Diabas und bei der Grauwacke

Bei den Versuchen bei gleichem pH-Wert des Wassers bei allen Gesteinen konnte kein signifikanter Einfluss des Zeta-Potenzials festgestellt werden. Hier sinkt die HGT mit zunehmendem komplexem Schermodul (G*), das heißt Steifigkeit, und Quarzgehalt der Gesteine und steigt hingegen mit zunehmendem Ca-Anteil der löslichen Salze und zunehmenden SO₄-Anteil der Gesteine. Der hier festgestellte Einfluss von G* widerspricht den Angaben der Literatur, nach denen sich Bitumen mit einer höheren Viskosität schwerer von Wasser verdrängen lassen. Jedoch wirkt sich eine niedrige Viskosität des Bitumens wiederum positiv auf die Benetzungsfähigkeit des Bitumens aus, da die Oberflächenspannung geringer ist. Dieser Effekt kann gegebenenfalls zu einer besseren Verzahnung des Bitumens und Gestein geführt haben, sodass bei einer geringeren Steifigkeit des Bitumens eine höhere Temperatur des Wassers zur Ablösung des Bitumens erforderlich ist [Majidzadeh, Brovold, 1968].

4.2 Einfluss der Lagerungszeit der Gesteine auf das Zeta-Potenzial beziehungsweise die Ladungsmenge und das Haftverhalten

Bei den Versuchen zum Einfluss der Lagerungszeit der Gesteine konnte unter den hier gewählten Randbedingungen kein nennenswerter Einfluss auf das Zeta-Potenzial (Bild 6), die Ladungsmessungen (Bild 7) und das Haftverhalten festgestellt werden. Die Randbedingungen müssten gegebenenfalls verschärft werden.

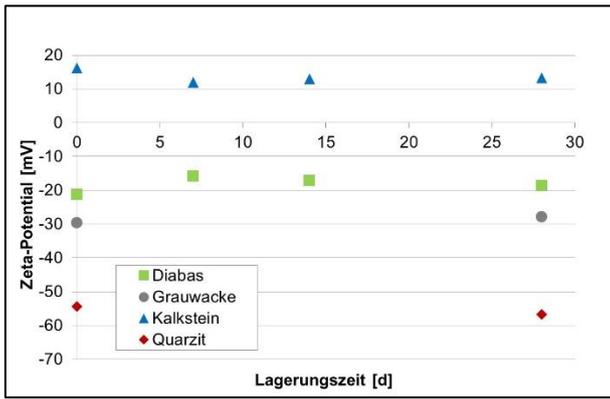


Bild 6: Zeta-Potential-Messwerte der Probensuspensionen (Mahlproben) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

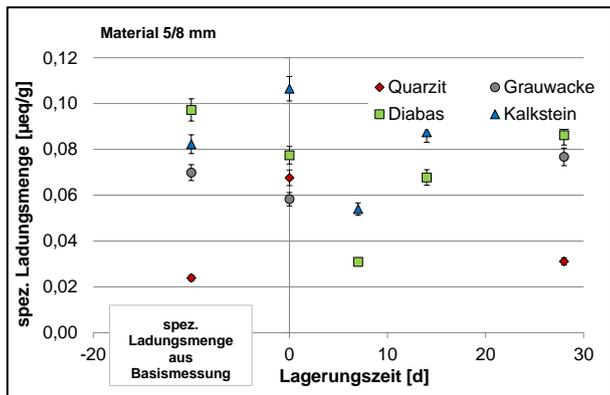


Bild 7: PCD-Messung 5/8 mm Ladungscharakter Kalkstein; positiv, Ladungscharakter Quarzit, Diabas und Grauwacke: negativ

4.3 Einfluss von Haftverbesserern auf das Haftverhalten

Sowohl die Ergebnisse der Rolling Bottle Tests als auch der Kontaktwinkelmessungen zeigen einen Einfluss der haftverbessernden Zusätze. Dieser ist beim Quarzit deutlicher ausgeprägt als beim Kalkstein. Bei der Umhüllung vom Quarzit mit dem Bindemittel A.2 kann kein Einfluss vom viskositätsverändernden Zusatz Z.3 auf das Haftverhalten festgestellt werden (Bild 8).

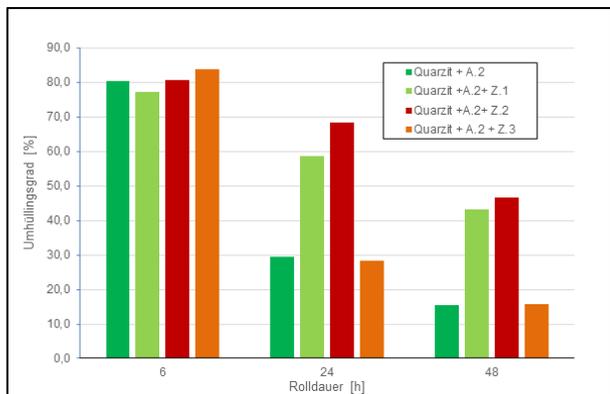


Bild 8: Einfluss der haftverbessernden Zusätze auf den Umhüllungsgrad beim Quarzit mit A.2

Deutlich zu erkennen ist die Reduzierung der Oberflächenspannung durch die Additive (Bild 9). Diese ist bei dem Haftverbesserer Z.1 am stärksten ausgeprägt, bei Z.3 am wenigsten.

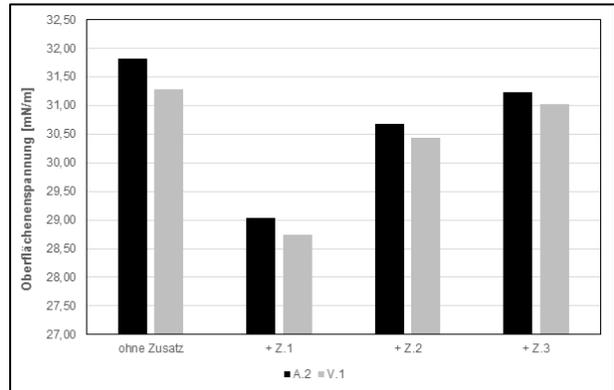


Bild 9: Oberflächenspannungen der beiden Bindemittel mit haftverbessernden Zusätzen

Die Ausbildung der Kontaktwinkel von den Bindemitteln A.2 und V.1 mit und ohne haftverbessernde Zusätze auf den Gesteinsoberflächen Quarzit und Kalkstein zeigt Bild 10.

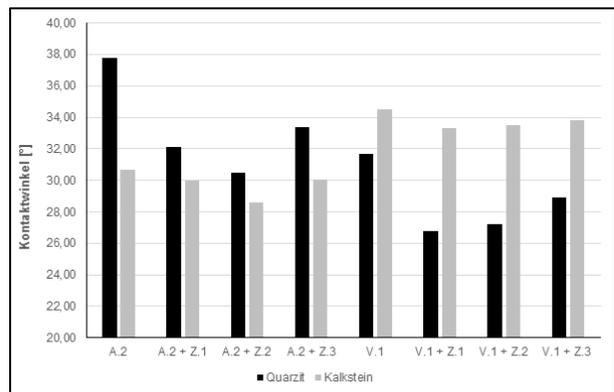


Bild 10: Kontaktwinkel der Bitumen A.2 und V.1 mit haftverbessernden Zusätzen

Die Kontaktwinkel wurden auf beiden Oberflächen und von allen drei haftverbessernden Zusätzen verringert, was mit einem besseren Haftverhalten gleichzusetzen ist. Dabei ist der Einfluss der haftverbessernden Zusätze beim Bindemittel V.1 und auf Kalkstein am geringsten ausgeprägt und grundsätzlich geringer als bei der Quarzitoberfläche. Dies unterstreicht die Vermutung, dass haftverbessernde Additive auf den Quarzoberflächen besonders wirksam sind.

Beide Verfahren machen deutlich, dass durch die Zugabe von Additiven eine Verbesserung des Haftverhaltens erzielt werden kann und sind somit zur Quantifizierung dieses Einflusses geeignet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Projekts war die genauere Untersuchung der Komponente Gestein und die Quantifizierung des Einflusses der verschiedenen Gesteinseigenschaften auf die Adhäsion.

Bei den Rolling-Bottle-Versuchen konnte ein signifikanter Einfluss der Gesteinseigenschaften insbesondere des Zeta-Potenzials und des Ca-Anteils der löslichen Salze auf den Umhüllungsgrad festgestellt werden. Eine genauere Quantifizierung der Einflussfaktoren ist nach einer Rolldauer von 48 h möglich.

Der Schüttelabriebversuch hat sich mit den hier gewählten Randbedingungen als nicht hinreichend differenzierendes Adhäsionsprüfverfahren erwiesen, da die mechanische Beanspruchungskomponente offensichtlich überwiegt. Auch mit der Tropfenkonturanalyse konnten keine eindeutig Ergebnis beeinflussenden Kriterien aus den Gesteinseigenschaften und aus den Bitumeneigenschaften abgeleitet werden. Die Ergebnisse werden grundsätzlich von der Rauigkeit und Mikrotextur der geschliffenen Gesteinsplatten beeinflusst. Die exemplarischen Versuche mit der Bestimmung des Differenzkontaktwinkels (Veränderungen durch Wassereinfluss) zeigte die höchste Differenzierung der Prüfergebnisse mit dem Kontaktwinkelgerät, deshalb sollten mit diesen Ansätzen weitergehende Untersuchungen zur Verbesserung der Aussagekraft des Prüfverfahrens erfolgen.

Der Einfluss von haftverbessernden Zusätzen konnte sowohl mit den Ergebnissen der Rolling Bottle Tests als auch mit der Kontaktwinkelmessung gezeigt werden. Der Einfluss ist beim haftkritischen Quarzit deutlicher ausgeprägt als beim Kalkstein.

Die Versuche zur Haftgrenztemperatur zeigen, dass der pH-Wert des Wassers einen Einfluss auf die Haftgrenztemperatur (HGT) ausübt. Mit abnehmendem pH-Wert sinkt bei dem Diabas und der Grauwacke das Zeta-Potenzial (Betrag). Je höher das Zeta-Potenzial (Betrag) ist, desto geringer ist die Haftgrenztemperatur.

Die Projektergebnisse zeigen, dass bei der Bewertung der Haftverfahren verschiedener Gesteine die Betrachtung der Mineralogie und der aus dem Mineralspektrum abgeleitete Chemismus weitere Erkenntnisse zulassen.

Bisher nicht erklärt werden kann die auch im Straßenbau als "weniger haftkritisch" eingestufte Grauwacke. Allerdings verbirgt sich hinter dem Begriff "Grauwacke" ein Gesteinsbegriff, der aufgrund seiner Genese chemisch-mineralogisch in weiten Bereichen schwanken kann. Unter anderem kann er Karbonate enthalten, was eine Begründung für eine bessere Haftfestigkeit sein kann.

Für Folgeversuche wird mineralseitig empfohlen, Zeta-Potenzial- und Ladungsmessungen an weiteren Gesteinen und vorab an einzelnen (reinen), gesteinsbildenden Mineralen (zum Beispiel Quarz, Dolomit) Zeta-Potenzial-Untersuchungen durchzuführen, um die Aussagekraft der Messverfahren zu erhöhen und die Bewertung der Gesteine im Hinblick auf ihre Eignung zu verbessern. Parallel sollten auch bitumenseitig ausgewählte Tests zur Ermittlung des Haftverhaltens an den Einzelmineralen durchgeführt werden.

Mit den Untersuchungen wurden nur Gesteine mit vergleichbarer Porosität geprüft. Um den Einfluss der Porosität zu quantifizieren, wäre zum Beispiel eine weitere Untersuchungsreihe mit einem Gestein (zum Beispiel Rhyolith) mit unterschiedlichen Porositäten anzustreben.

Um den Einfluss des Bitumens weitergehend und isoliert vom Gestein zu quantifizieren, sollten Versuche mit synthetischen Oberflächen, deren Eigenschaften genau bekannt sind, durchgeführt werden. Als Prüfverfahren wären dafür die Tropfenkonturanalyse und das neu entwickelte Prüfverfahren (DSR unter Wasser) – nach Schaffung eines Bewertungskriteriums – geeignet. Des Weiteren sollte die Ladungsmessung an Bitumenproben mittels PCD weiterverfolgt werden, da hiermit die Frage nach den Wechselwirkungen beider Adhäsionskomponenten richtig beantwortet werden kann.

6 Literatur

- DIN EN 725-5: Hochleistungskeramik – Prüfverfahren für keramische Pulver – Teil 5: Bestimmung der Teilchengrößenverteilung. Beuth Verlag, Berlin, Ausgabedatum: 2007
- DIN EN 1097-6: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 6: Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2013
- DIN EN 1426: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Nadelpenetration. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2013
- DIN EN 1427: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Erweichungspunktes Ring-und-Kugel-Verfahren. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2013
- DIN EN 12274-7: Dünne Asphaltsschichten in Kaltbauweise – Teil 7: Schüttel-Abriebprüfung. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2005
- DIN EN 12593: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2013
- DIN EN 12697-11: Asphalt – Prüfverfahren für Heiasphalt – Teil 11: Bestimmung der Affinität von Gesteinskörnungen und Bitumen. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2012
- DIN EN 13925-1: Zerstörungsfreie Prüfung – Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien – Teil 1: Allgemeine Grundlagen. Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2003
- DIN EN 14770: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels – Dynamisches Scherrheometer (DSR). Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2012
- DIN EN 14771: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Biegekrichsteifigkeit – Biegebalkenrheometer (BBR). Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2012
- DIN 38414-4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 1984
- DIN 51001: Prüfung oxidischer Roh- und Werkstoffe – Allgemeine Arbeitsgrundlagen zur Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA). Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2003

- DIN 66165-1: Partikelgrößenanalyse; Siebanalyse; Grundlagen.
Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum 1987
- DIN ISO 9277: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren.
Beuth Verlag, Berlin. Ausgabedatum: 2014
- DIN EN ISO 12677: Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) – Schmelzaufschluss-Verfahren. Beuth Verlag, Berlin.
Ausgabedatum: 2013
- FGK-Arbeitsvorschrift Basismessung: Bestimmung des Zeta-Potenzials im Initialzustand der Suspension
- FGK-Arbeitsvorschrift Titrationsmessung: Bestimmung des Zeta-Potenzials in Abhängigkeit des pH-Werts beziehungsweise von Additivzugabe
- Bagampadde, U., Kiggundu, B. M.: Fundamentals of Stripping in Bituminous Pavements – State of the Art. Research Report Trita-VT AR 03:01. Stockholm, 2003
- Harders, O.; Nösler, I.: Einfluss der Oberflächenaktivität von Mineralstoffen auf das Gebrauchsverhalten von Walzasphalt. Arbeitsgemeinschaft der Bitumen-Industrie e. V. (ARBIT), Bitumen 65 (2003) H. 1
- Hirsch, V. ; Friemel-Göttlich, B.: Bestimmung des adhäsiven Potenzials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mithilfe der Kontaktwinkelmessmethode. Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Straßenbau H. 59. 2009
- Korn, S.: Beurteilung der Benetzbarkeit und des Adhäsionsvermögens von Bitumen an Mineralstoffen mittels Kontaktwinkelmessungen. Diplomarbeit. Hamburg. Hochschule für angewandte Wissenschaften, Fachbereich Bauingenieurwesen. 06/2004
- Labib, M. E.: Asphalt-aggregate interactions and mechanism for water stripping. Prep. Pap. American Chemical Society. Div. Fuel Chemistry 37 (3), 1992
- Majidzadeh, K. ; Brovold, F. N.: Special Report 98: State of the Art: Effect of Water on Bitumen-Aggregate Mixtures. HRB. National Research Council. Washington D.C., 1968, übersetzt von Gragger. Schriftenreihe der Ilseder Schlackenverwertung Dr. Schmidt & Co. KG. Heft 11, 1971
- Nehrigs, A.: Affinitätsproblem zwischen Gestein und Bitumen, Lösungsansatz: Einsatz von Haftvermittlern. Giesel Verlag GmbH. asphalt, Heft 4.2009
- Radenberg, M. ; Rube, N. ; Malkoc, G.: Development of a new direct adhesion test method. Accepted Congress Paper, 5. Euroasphalt & Eurobitumen Congress 2012. Proceedings
- Radenberg, M. ; Nytus, N. ; Gehrke, M.: Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskörnungen. IGF-Vorhaben 16639 N/1, 2014
- Van Oss, C. J. ; Chaudhury, M. K. ; Good, R. J.: Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. Chemical Review. 88, 927, 1988