

Bindemitteldesign für Asphaltstraßen durch Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils

FA 7.249

Forschungsstelle: Technische Universität Berlin, Institut für Bauingenieurwesen (Prof. Dr. rer. nat. D. Stephan)

Bearbeiter: Stephan, D. A. / Weigel, S.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Bonn

Abschluss: September 2015

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Dauerhaftigkeit von Asphaltstraßen hängt stark vom jeweils verwendeten Bitumen ab, wobei die Eigenschaften des Bindemittels wiederum durch dessen chemische Zusammensetzung und den strukturellen Aufbau beeinflusst werden. Aus diesem Grund erfolgte im Rahmen dieses Projekts eine umfassende Charakterisierung verschiedener Bitumen, auf deren Grundlage Zusammenhänge zwischen der Chemie des Bindemittels und dessen Verhalten bezüglich der Rheologie, der Alterung und der Haftung gefunden werden sollten. Zum Erreichen dieses Ziels wurden in einem ersten Schritt verschiedene chemische und rheologische Untersuchungen an zwölf Straßenbaubitumen durchgeführt. Zusätzlich zu den Bindemitteln wurden weiterhin vier Gesteinsproben mit unterschiedlichen adhäsiven Eigenschaften zum Bitumen petrografisch und physikalisch analysiert sowie das Haftverhalten zwischen den Gesteins- und Bitumenproben untersucht.

In einem zweiten Schritt wurden die gewonnenen Untersuchungsergebnisse gegenübergestellt, um unmittelbare Zusammenhänge in Form von bilateralen Korrelationen zwischen einzelnen Bitumenkennwerten zu finden.

Auf der Grundlage der gefundenen Zusammenhänge sollte in einem dritten Schritt ein mögliches Bindemitteldesign abgeleitet werden, das die Beeinflussung der Bitumeneigenschaften hinsichtlich der Rheologie, des Alterungsverhaltens und des Haftverhaltens erlaubt.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Kenntnisse

2.1 Aufbau und Struktur von Bitumen

Bei Bitumen handelt es sich um ein organisches Bindemittel aus einer Vielzahl an Kohlenwasserstoffen, die zusätzlich zum Teil funktionelle Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffgruppen aufweisen [1, S. 47f]. Aufgrund dieser Vielzahl an Verbindungen können diese jedoch nicht einzeln identifiziert werden, sondern werden stattdessen in Substanzklassen zusammengefasst. Bei diesen Substanzklassen handelt es sich um die sogenannten SARA-Fraktionen, die sich aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen (KW), den Aromaten, den Erdölharzen und den Asphaltene zusammensetzen [1, S. 50]. Die gesättigten KW, Aromaten und Erdölharze werden grundsätzlich als Maltene zusammengefasst, die sich aufgrund der Löslichkeit in n-Heptan von den Asphaltene unterscheiden. Die einzelnen Fraktionen der Maltene können hingegen aufgrund der Polarität

voneinander getrennt werden [2]. Bezüglich des Aufbaus der unterschiedlichen Fraktionen zeigen sich von den gesättigten KW über die Aromaten und Erdölharze zu den Asphaltene grundsätzlich eine stetig zunehmende Polarität und Aromatizität sowie eine ansteigende Molmasse [1, S. 53; 3, S. 48].

2.2 Stand der Kenntnisse

In früheren Untersuchungen konnten bereits einige Zusammenhänge und Korrelationen zwischen chemischen und rheologischen Bitumenkennwerten gefunden werden. So stellte Zenke [4] 1977 einen deutlichen, positiven Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt und dem Erweichungspunkt Ring und Kugel der Bitumen fest [4]. Neumann [5] erkannte in weiteren Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt und der Alterungsbeständigkeit des Bitumens, wobei ein hoher Asphaltengehalt mit einer geringen Alterungsbeständigkeit zusammenhängt [5, S. 64]. Radenberg [6] stellte weiterhin auf der Grundlage von 90 untersuchten Bitumenproben mithilfe von multiplen Regressionsanalysen Linearkombinationen auf, die zur Beschreibung einer rheologischen Kenngröße mehrere chemische Kennwerte gleichzeitig berücksichtigen. Als abhängige Variable wurden dabei verschiedene rheologische Kennwerte herangezogen, während als unabhängige Variablen die Gehalte der vier SARA-Fraktionen dienten. Insgesamt ergaben sich für diese Linearkombinationen jedoch lediglich Bestimmtheitsmaße zwischen 34 und 67 % und somit unzureichende Anpassungen an die rheologischen Kennwerte [6, S. 60].

3 Probenauswahl und Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieses Projekts wurden neben einem aus Naturasphalt gewonnenen Bitumen elf technisch hergestellte Bitumen betrachtet, wobei zwei dieser technisch hergestellten Bindemittel der Sorte 20/30 und jeweils drei Proben den Sorten 30/45, 50/70 und 70/100 entsprachen. Zudem stammten die Bindemittel aus insgesamt fünf verschiedenen Raffinerien, sodass die zwei bis drei Proben einer Sorte jeweils variierende Provenienzen und somit variierende chemische Zusammensetzungen aufwiesen. Untersucht wurden die Bitumenproben zum einen chemisch mittels CHNS-Analyse, Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), Aciditätsmessung, Asphaltentrennung, Maltenauftrennung und Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie rheologisch durch die Bestimmung des Erweichungspunkts Ring und Kugel (DIN EN 1427), der Nadelpenetration (DIN EN 1426), des Brechpunkts nach Fraaß (DIN EN 12593), der Kraftduktilität und Formänderungsarbeit (DIN EN 13589, DIN EN 13703) sowie durch die Untersuchung mittels Biegebalkenrheometer (DIN EN 14771, TL Bitumen-StB) und Dynamischem Scherrheometer (DIN EN 14770, TL Bitumen-StB). Diese Untersuchungen wurden größtenteils sowohl an den Bitumen im nicht gealterten als auch im kurzzeit- und langzeitgealterten Zustand durchgeführt, wobei die Kurzzeitalterung mit dem RFT-Verfahren (DIN EN 12607-3) und die Langzeitalterung mit einer kombinierten RFT- und PAV-Alterung (DIN EN 14769) simuliert

wurden. Neben den Bindemitteln wurden weiterhin vier Gesteine mit unterschiedlichen Hafteigenschaften zum Bitumen charakterisiert, wobei Untersuchungen mittels RFA und Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie die Bestimmung des Zeta-Potenzials erfolgten.

Weiterhin wurde das Haftverhalten zwischen den Bitumenproben und den Gesteinen mithilfe des Rolling Bottle Tests (DIN EN 12697-11, TP A-11) und einachsigen Zugversuchen (DIN EN 12697-46) erfasst.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte aufgrund der Vielzahl an Messwerten mithilfe multivariater Analysemethoden, wobei die Clusteranalyse sowie die multiple lineare Regressionsanalyse angewandt wurden. Vor den Analysen wurden die Messwerte auf Ausreißer untersucht, wobei sich für das aus dem Naturasphalt gewonnene Bitumen größtenteils deutlich abweichende Eigenschaften gegenüber den technisch hergestellten Bindemitteln zeigten. Aus diesem Grund wurde dieses Bitumen

aus den Analysen zum Auffinden von Zusammenhängen ausgeschlossen.

4 Bilaterale Abhängigkeiten zwischen den Prüfkennwerten

Zwischen den verschiedenen Bitumenkennwerten konnte eine Vielzahl von bilateralen Zusammenhängen gefunden werden, die mittels Pearson-Korrelationskoeffizienten r erfasst wurden. Dieser Korrelationskoeffizient erlaubt eine Aussage über die Richtung und die Stärke der Korrelation, wobei bei einem Wert von $|r| \geq 0,8$ von einer starken Korrelation gesprochen werden kann [7, S. 135, 139].

Bezogen auf die Bitumen haben insbesondere der Asphaltengehalt und die Verteilung der SARA-Fractionen einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten des Bindemittels gezeigt, wobei einige der gefundenen, starken Korrelationen in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Tabelle 1: Pearson-Korrelationskoeffizienten rund Bestimmtheitsmaße R^2 ausgewählter starker Korrelationen zwischen den SARA-Fractionen und rheologischen sowie alterungsrelevanten Kennwerten (Fallzahl: 11 beziehungsweise 33 Proben)

	Asphaltengehalt [M.-%]		$I_{As/H} = \frac{\text{Asphaltengehalt}}{\text{Erdölharzgehalt}} [-]$		$I_{Ar/As} = \frac{\text{Aromatengehalt}}{\text{Asphaltengehalt}} [-]$	
	r	R^2	r	R^2	r	R^2
Erweichungspunkt EP [°C]	0,886	78,5 %			-0,810	65,6 %
Penetrationsindex PI [-]	0,861	74,1 %	0,842	70,9 %		
Komplexer Schermodul $\log G^* _{50\text{ °C}}$ [Pa]	0,868	75,3 %			-0,846	71,5 %
Phasenwinkel $\delta_{50\text{ °C}}$ [°]	-0,962	92,6 %	-0,899	80,8 %	0,868	75,3 %
Alterungsbetrachtung: Alterungsindex $AI = \frac{\text{Kennwert im langzeitgealterten Zustand}}{\text{Kennwert im nicht gealterten Zustand}}$						
AI Phasenwinkel $\delta_{50\text{ °C}}$ [-]	-0,909	82,6 %	-0,860	74,0 %	0,841	70,7 %

Neben dem Asphaltengehalt ist in Tabelle 1 weiterhin das Verhältnis von Asphaltenen zu Erdölharzen $I_{As/H}$ und das Verhältnis von Aromaten zu Asphaltenen $I_{Ar/As}$ aufgeführt, die beide die Solvatationsfähigkeit des Bitumens ansprechen. Zu diesen chemischen Kennwerten konnten starke Korrelationen zu verschiedenen rheologischen Prüfgrößen gefunden werden, wozu der Erweichungspunkt EP, der Penetrationsindex PI und der komplexe Schermodul $\log |G^*|$ sowie der Phasenwinkel δ unter anderem bei 50 °C zählen. Anhand dieser gefundenen Korrelationen lässt sich ableiten, dass mit steigendem Gelcharakter, also mit steigendem Asphaltengehalt, steigendem $I_{As/H}$ und abnehmendem $I_{Ar/As}$ auch die Viskosität (Erweichungspunkt), die Steifigkeit (komplexer Schermodul) und der elastische Verformungsanteil (Phasenwinkel) des Bitumens anwachsen, während die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Penetrationsindex) mit steigendem Gelcharakter des Bindemittels abnimmt. Als Grundlage dieser Korrelationen wurden die elf Bitumenproben in allen drei Alterungszuständen betrachtet, sodass sich eine Fallzahl von 33 Proben ergab.

Zusätzlich zu den rheologischen Kennwerten wurde weiterhin das Alterungsverhalten betrachtet, was mithilfe von Alterungsindizes AI erfasst wurde (vgl. Tabelle 1). Diese Alterungsindizes konnten dabei lediglich für die Bitumen im nicht gealterten Zustand gebildet werden, sodass sich lediglich eine Fallzahl von elf Proben ergab. Die berechneten Alterungsindizes wurden den chemischen Kennwerten des nicht gealterten Bitumens gegenübergestellt, wobei sich wiederum einige Korrelationen, insbesondere für den AI des Phasenwinkels δ , zu den Gehalten und Verhältnissen der SARA-Fractionen ergaben. Grundsätzlich konnte anhand der in Tabelle 1 aufgeführten Korrelationen festgestellt werden, dass der Phasenwinkel δ mit steigendem Gelcharakter im nicht gealterten Bitumen infolge der Alterung stärker abnimmt und somit der elastische Verformungsanteil stärker anwächst. Anhand der gefundenen Korrelationen zeigt sich, dass mithilfe verschiedener chemischer Kennwerte im nicht gealterten Zustand des Bitumens eine Aussage über das Alterungsverhalten des Bindemittels möglich ist.

Weiterhin konnten einige Korrelationen bezüglich des Haftverhaltens gefunden werden, nach denen die Haftbeständigkeit

zwischen Gestein und Bitumen mit abnehmendem Siliziumdioxidgehalt und steigendem isoelektrischen Punkt des Gesteins zunimmt.

5 Erarbeitung eines synthetischen Bindemitteldesigns

Ein weiteres Ziel dieses Projekts war die Ableitung eines synthetischen Bindemitteldesigns, das eine Beeinflussung der einzelnen Eigenschaften durch die Modifizierung der Bitumenzusammensetzung erlaubt. Zur Ableitung dieses Designs wurden mit der Software IBM SPSS Statistics 22® multiple Regres-

sionsanalysen durchgeführt, mit denen Linearkombinationen der Form $Y_{\text{Rheologie/Alterung/Haftung}} = a_0 + a_1 \cdot X_{1,\text{Chemie}} + a_2 \cdot X_{2,\text{Chemie}} + \dots + a_n \cdot X_{n,\text{Chemie}}$ ermittelt wurden. Durch diese Linearkombinationen konnten verschiedene Bitumenkennwerte bezüglich der Rheologie, der Alterung und der Haftung durch chemische Kennwerte beschrieben werden, wobei als chemische Kennwerte die Gehalte sowie die Molmassenmittelwerte M_n der einzelnen SARA-Fractionen berücksichtigt wurden. Einige der durch die gefundenen Linearkombinationen beschreibbaren Kennwerte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parameter ausgewählter Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen (Fallanzahl: 11 beziehungsweise 33 Bitumenproben)

	Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/des						
	Rheologisches Verhalten				Alterungsverhalten		
	EP [°C]	PEN [1/10 mm]	log G* _{50 °C} [Pa]	δ _{50 °C} [°]	AI EP [-]	AI log G* _{50 °C} [-]	AI δ _{50 °C} [-]
Gehalt an gesKW [M.-%]	-0,333	0,218	-0,027	0,932	0,017	-0,014	-0,015
Gehalt Aromaten [M.-%]	-0,250	1,272	-0,033	0,539	-0,014	-0,007	-0,006
Gehalt pol. arom. Verb. [M.-%]	0,489	-1,279	0,029	0,260	0,004	-0,011	-0,006
Gehalt Asphaltene [M.-%]	1,524	-3,505	0,088	-1,319	0,016	-0,008	-0,018
M _{n,gesKW} [g/mol]	0,016	-0,040	0,001	-0,018	-0,00003	0,000002	0,00005
M _{n,Aromaten} [g/mol]	-0,041	0,088	-0,003	0,048	0,00004	0,0003	-0,0001
M _{n,pol. arom. Verb.} [g/mol]	0,025	-0,112	0,002	-0,033	0,001	-0,0005	-0,0005
M _{n,Asphaltene} [g/mol]	-0,003	0,006	-0,0002	0,0005	-0,00007	0,00004	0,00003
Konstante [-]	32,871	139,980	3,745	65,523	-0,178	2,110	2,011
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen							
Korrelationskoeffizient r	0,937	0,853	0,926	0,921	0,990	0,806	0,992
Bestimmtheitsmaß R ²	87,9 %	72,7 %	85,7 %	84,8 %	98,1 %	65,0 %	98,4 %

In der Tabelle sind neben den Regressionskoeffizienten für die berücksichtigten chemischen Kennwerte auch die Korrelationskoeffizienten nach Pearson und die Bestimmtheitsmaße aufgeführt, die bei der Gegenüberstellung der tatsächlichen und der berechneten Kennwerte erreicht werden. Somit zeigt sich in Bezug auf das rheologische Verhalten, dass sowohl der Erweichungspunkt EP und die Penetration PEN als auch der komplexe Schermodul log |G*| und der Phasenwinkel δ mithilfe der chemischen Kennwerte beschrieben und prognostiziert werden können. Als Grundlage dieser Linearkombinationen dienten erneut die elf Bitumenproben in allen drei Alterungszuständen und somit eine Fallzahl von 33 Proben.

In Bezug auf das Alterungsverhalten wurden wiederum die Alterungsindizes der rheologischen Kennwerte betrachtet, wobei den dazugehörigen Linearkombinationen lediglich die elf Ausgangsbitumen zugrunde liegen. Dennoch zeigt sich anhand der in Tabelle 2 aufgeführten Linearkombinationen, dass auch die Alterungsindizes des Erweichungspunkts EP sowie des komplexen Schermoduls log |G*| und des Phasenwinkels δ mithilfe der SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben werden können.

Bezüglich des Haftverhaltens konnte der mithilfe des Rolling Bottle Tests ermittelte Umhüllungsgrad nach einer Beanspruchungszeit von 24 h ebenfalls durch eine Linearkombination beschrieben werden, wobei als Grundlage 88 Bitumen-Gesteinskombinationen dienten. In der ermittelten Linearkombination wurden jedoch neben den Gehalten und Molmassenmittelwerten M_n der SARA-Fractionen des Bitumens auch der Siliziumdioxidgehalt und der isoelektrische Punkt der Gesteine berücksichtigt, wobei zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,895$ und ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 80,1 \%$ erreicht wurde.

Diese sowie weitere im Rahmen des Projekts gefundene Linearkombinationen dienten daraufhin der Ableitung eines Bindemitteldesigns, wofür die Linearkombinationen umgestellt wurden. Durch diese Umstellung und der Vorgabe der angestrebten rheologischen, alterungsbedingten oder haftungsbedingten Kennwerte können die zum Erreichen der Kennwerte erforderlichen Veränderungen der SARA-Gehalte ermittelt werden.

6 Zusammenfassung

Ziel dieses Projekts war das Auffinden von Zusammenhängen zwischen der Chemie und der Rheologie, dem Alterungsverhalten sowie dem Haftverhalten von Bitumen. Zum Erreichen dieses Ziels wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Untersuchungsmethoden an zwölf Bitumen- und vier Gesteinsproben durchgeführt, deren Ergebnisse anschließend mithilfe multivariater Analysemethoden ausgewertet wurden. Dabei zeigte sich zunächst, dass sowohl der Asphaltgehalt als auch die Verteilung aller SARA-Fraktionen einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten des Bitumens aufweisen. Weiterhin ist es im Rahmen des Projekts gelungen, verschiedene rheologische, alterungsbedingte und haftbedingte Kennwerte mithilfe von Linearkombinationen aus den Gehalten und den Molmassenmittelwerten M_n der SARA-Fraktionen zu beschreiben. Durch die Umstellung dieser SARA-Fraktionen konnte zudem ein synthetisches Bindemitteldesign abgeleitet werden, mit dem die zum Erreichen vorgegebener Kennwerte erforderlichen Gehalte der SARA-Fraktionen ermittelt werden können.

7 Literatur

- [1] Hunter, R. N., Self, A., Read, J.: The Shell Bitumen Handbook. London: Shell International Petroleum Company Ltd., 2015.
- [2] Redelius, P. G.: The structure of asphaltenes in bitumen. Road Materials and Pavement Design (2006), S. 143-162.
- [3] Lesueur, D.: The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. Advances in colloid and interface science (2009), S. 42-82.
- [4] Zenke, G.: Zur Langzeit-Veränderung von Bindemitteln in Asphalt-Tragschichten. Bitumen (1977), S. 175-184.
- [5] Neumann, H.-J.: Bitumen und seine Anwendung. Grafenau 1/Wurt: Expert Verlag, 1981.
- [6] Radenberg, M.: Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskörnungen. Schlussbericht, 2014.
- [7] Fahrmeir, L., Künstler, R., Pigeot, I., Tutz, G.: Statistik – Der Weg zur Datenanalyse. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.