

Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel in einem Ausbauphosphal

FA 7.286

Forschungsstelle: IFTA Ingenieurgesellschaft für Technische Analytik mbH, Essen, Technische Universität Berlin, Institut für Bauingenieurwesen (Prof. Dr. rer. nat. D. Stephan)

Bearbeiter: Weigel, S. / Gehrke, M. / Stephan, D.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Bonn

Abschluss: August 2019

1 Problemstellung und Zielsetzung

Im Asphaltstraßenbau kommen seit vielen Jahren modifizierte Bitumen zum Einsatz. Aufgrund der Liegezeit werden Asphalte unter Verwendung dieser Bindemittel zunehmend wieder ausgebaut und müssen daher für die weitere Verwendung charakterisiert werden. Das Projektziel bestand somit darin, die in Deutschland verbreiteten modifizierten Bitumen im Ausbauphosphal möglichst einfach, schnell und zielsicher zu identifizieren.

2 Untersuchungsprogramm

Neben einem erweiterten Erweichungspunkt Ring und Kugel (EP RuK) wurde die Analytik mittels Dynamischem Scherrheometer (DSR), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) herangezogen. Zunächst wurden an den im Labor modifizierten frischen, gealterten beziehungsweise rückgewonnenen Bindemitteln die Auswirkungen der Zusätze erfasst, um Kriterien zur Bestimmung der Modifizierungsart aufzustellen. Rückgewonnene Bindemittel aus Praxisproben dienten zur Validierung dieser Kriterien.

2.1 Proben

Die Basis bildeten zwei Straßenbaubitumen (20/30 und 70/100). Diese wurden in unterschiedlichen Konzentrationen mit den Additiven Styrol-Butadien-Copolymer (SBC), Ethylen-Copolymer-Bitumen (ECB), Fischer-Tropsch-Wachs (FT-Wachs), Amidwachs (Amid), Montanwachs (MoA, MoB) sowie gummimodifiziertem Bitumengranulat (GG) modifiziert. Weiterhin wurden gebrauchsfertig modifizierte Bitumen (Polymermodifizierte (PmB) beziehungsweise Gummimodifizierte Bitumen (GmB)) betrachtet.

Um die Wirkungen der Additive auf die Bitumeneigenschaften von den Einflüssen der Alterung beziehungsweise der Extraktion/Rückgewinnung abgrenzen zu können, wurden ausgewählte Bindemittelproben einer Laboralterung (RTFOT + PAV) unterzogen beziehungsweise zur Herstellung von Asphalt eingesetzt. Die gealterten beziehungsweise rückgewonnenen Bindemittel wurden ebenfalls untersucht.

Nach den beschriebenen Laborvarianten erfolgte eine Validierung der Erkenntnisse anhand von Praxisproben. Hierfür wurden bei Asphaltstraßen mit bekanntem Bindemittel Bohrkern entnommen, bei denen das Bindemittel ebenfalls rückgewonnen und untersucht wurde.

2.2 Prüfgeräte, Untersuchungen und Auswertungen

Erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel:

Die EP RuK wurden entsprechend [DIN EN 1427, 2015] ermittelt. Hierbei erfolgte (ohne Beeinflussung des Versuchsablaufs) eine Dokumentation der Ausbildung des Bindemittelsacks. Die Fallhöhe der Kugeln wurde durchgehend erfasst und der jeweiligen Temperatur zugeordnet. Zur quantitativen Auswertung der Fallkurve wurden die zwei Temperaturdifferenzen ΔT_{2-25} (zwischen 2 und 25 mm Fallhöhe) und ΔT_{10-25} (zwischen 10 und 25 mm Fallhöhe) gewählt.

DSR-Analytik:

Zur Identifizierung der Modifizierungsarten sind mehrere unmittelbar aufeinander folgende Untersuchungsschritte mittels DSR erforderlich. Zunächst erfolgt die Bestimmung der Äquisteifigkeitstemperatur (EG^*T), bei der das Bindemittel bei der Frequenz 1,59 Hz eine Steifigkeit von 15 kPa aufweist. Bei der Temperatur EG^*T folgt die Bestimmung von komplexem Schermodul und Phasenwinkel bei der Frequenz 0,1 Hz und im Anschluss daran ein Amplitudentest zur Bestimmung der Grenze des linearviskoelastischen (LVE) Bereichs bei 1,59 Hz. Abschließend folgt eine MSCR-Prüfung in Anlehnung an (AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016). Als Ergebnisse liegen folgende Kennwerte vor:

- Äquisteifigkeitstemperatur EG^*T ,
- Komplexer Schermodul und Phasenwinkel bei EG^*T und 0,1 Hz,
- Deformation bei Grenze des LVE-Bereichs bei EG^*T und 1,59 Hz und
- Komplianz und Rückverformung der MSCR-Prüfung bei EG^*T .

FTIR-Analytik:

Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen basierten auf der ATR-Technik mit einer Einfachreflexion, wobei ein Wellenzahlbereich zwischen 4 000 und 400 cm^{-1} berücksichtigt wurde. Zur Erkennung der Additive erfolgte zunächst eine Identifizierung möglicher charakteristischer Banden der Additive, die durch eine abweichende Position zu den Bitumenbanden unmittelbar bei einer visuellen Spektrenbetrachtung erkennbar sein sollten. Um auch Additive ohne charakteristische Banden erkennen zu können, erfolgte zudem eine multivariate Auswertung. Dabei wurde mithilfe der Faktoren- und Diskriminanzanalyse zum einen ein Modell zur Identifizierung der Additive erstellt, während für einige Additive mit der Partial Least Square Regression zum anderen ein Modell zur Vorhersage des Additivgehalts erarbeitet wurde.

DSC-Analytik:

Bei der DSC-Analytik wird der Wärmestrom einer Bindemittelprobe während des Aufheizens beziehungsweise Abkühlens (Temperaturspanne -100 bis +200 °C mit je 10 K/min) gemessen. Das Schmelzen der im Bindemittel enthaltenen Wachse zeigt sich in den Thermogrammen ebenso in deutlichen Peaks wie die Kristallisationsvorgänge. Als Kennwert zur Bestimmung der

Wachmodifizierung ist die Schmelztemperatur (gemessen im Mittelpunkt des Peaks in der Erwärmungsphase) zweckmäßig.

3 Versuchsergebnisse und Bewertung

3.1 Erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel

Generell ist bezüglich der Entwicklung des Bindemittelsacks festzustellen, dass die Polymere (SBC) ein kontinuierliches, relativ langsames Absinken verursachen, während die Wachse ab einer gewissen Verformung ein Reißen des Bindemittelsacks bewirken. Die Ausbildung des Bindemittelsacks – am deutlichsten abzulesen an der Temperaturdifferenz ΔT_{10-25} – schreitet somit bei WmB am schnellsten und bei PmB am langsamsten voran. Das Verhalten der Straßenbaubitumen liegt zwischen diesen Extremen. Quantitativ können die drei Gruppen Straßenbaubitumen,

PmB und WmB am besten durch den Kennwert EP_1 (Kehrwert der auf den EP RuK bezogenen Temperaturdifferenz ΔT_{10-25}) unterschieden werden:

$$EP_1 = \frac{EP \text{ RuK}}{\Delta T_{10-25}}$$

Liegt EP_1 über 35, so handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein WmB. Bei einem EP_1 kleiner 25 handelt es sich zumeist um ein (in vielen Fällen höher modifiziertes) PmB. EP_1 zwischen 25 und 35 bedeuten jedoch nicht zwangsläufig, dass es sich um ein Straßenbaubitumen handelt, da zahlreiche PmB und vereinzelt auch WmB ebenfalls Werte in diesem Bereich aufweisen (Bild 1).

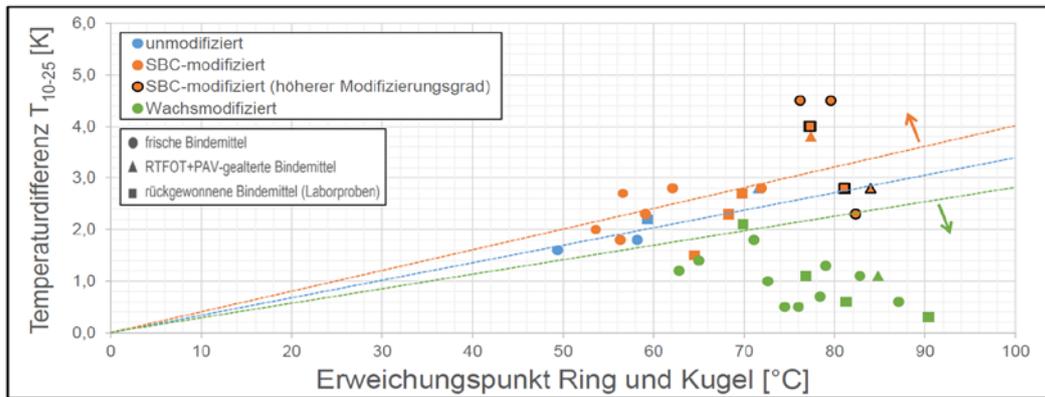


Bild 1: Gegenüberstellung von EP RuK und ΔT_{10-25}

3.2 DSR-Analytik

Anhand der Grenze des LVE-Bereichs können Wachsmodifizierungen eindeutig erkannt werden. Da die Wachse einen deutlichen Rückgang der Grenze des LVE-Bereichs bewirken, liegt diese bei WmB beziehungsweise PWmB stets unter und bei nicht wachsmodifizierten Varianten stets über 10 % Deformation (Bild 2, links).

Eine deutliche Identifizierung der PmB (SBC-Modifizierung) ist durch den Speichermodul G' ($G' = G'' / \cos \delta$) bei der Temperatur EG^*T und der Frequenz 0,1 Hz möglich. Da der Speichermodul mit zunehmender Steifigkeit ansteigt, ist zur eindeutigen Abgrenzung jedoch der "relative Speichermodul" $G'_{(EG^*T)}$ zu berechnen:

$$G'_{(EG^*T)} = \frac{G'_{(EG^*T, 0,1 \text{ Hz})}}{EG^*T}$$

mit: $G'_{(EG^*T)}$ Relativer Speichermodul [Pa/°C]

$G'_{(EG^*T, 0,1 \text{ Hz})}$ Speichermodul bei EG^*T und 0,1 Hz

Gemäß Bild 2 (rechts) liegt $G'_{(EG^*T)}$ bei Straßenbaubitumen unter 5 Pa/°C und bei PmB über 5 Pa/°C. Durch den Kennwert kann bei PmB zudem die Wirkung der Polymere eingeschätzt werden, da $G'_{(EG^*T)}$ bei höher modifizierten PmB zumeist über 14 Pa/°C liegt.

Die MSCR-Prüfung bei der Temperatur EG^*T hilft bei der Unterscheidung zwischen WmB und PWmB. Eine Rückformung R über 35 % deutet darauf hin, dass es sich um ein PWmB handelt, während bei einer Rückverformung R unter 20 % in der Regel ein WmB vorliegt.

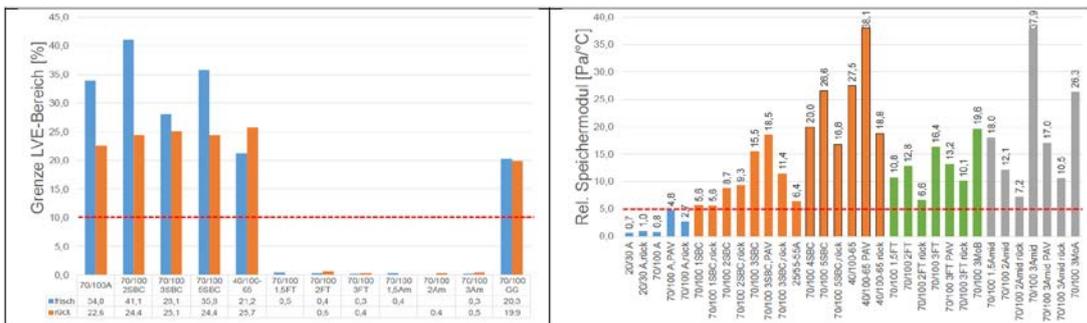


Bild 2: Grenzen des LVE-Bereichs (links) und relative Speichermoduln (rechts)

3.3. FTIR-Analytik

In den FTIR-Spektren der modifizierten Bitumen zeigen sich für die Additive SBC, ECB und die VH-Wachse (Amid und MoA) charakteristische Banden, sodass diese aufgrund der zu den Bitumenbanden abweichenden Positionen unmittelbar durch eine visuelle Betrachtung der FTIR-Spektren identifiziert werden können. Bei den übrigen Additiven überlagern sich die Banden der Additive und der Bitumen. Aus diesem Grund erfolgte mithilfe der multivariaten Analysen die Erstellung eines Modells in Form eines binären Entscheidungsbaums (Bild 3), mit dem nach einer geeigneten Spektrenvorverarbeitung eine Identifizierung der verschiedenen Additive mit Ausnahme der Gummimodifizierungen möglich ist.

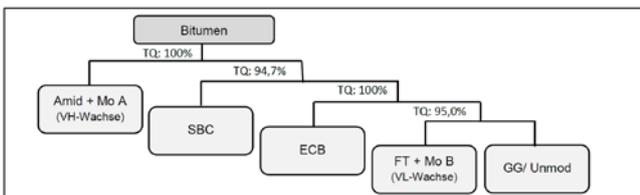


Bild 3: Entscheidungsbaum zur Identifizierung der Additive

Innerhalb der einzelnen Additivgruppen ist nach ersten stichprobenartigen Auswertungen zudem eine Abgrenzung von mehrfachmodifizierten Bitumen (PWmB) möglich.

Darüber hinaus konnten für das Additiv SBC und ferner die Additive ECB und Amidwachs Modelle zur Abschätzung des jeweiligen Additivgehalts in der Bitumenprobe erstellt werden.

3.4 DSC-Analytik

Im Gegensatz zu den Bindemitteln ohne Wachsmodifizierung sind bei allen WmB Schmelz- und Kristallisationstemperaturen festzustellen, wodurch eine eindeutige Identifizierung der WmB gegeben ist. Zudem sind anhand der Schmelztemperatur die Wachse der VL-Gruppe nach den E KvB, (2016) eindeutig von Wachsen der VH-Gruppe zu unterscheiden: bei den VL-Wachsen liegt die Schmelztemperatur unter 107,5 °C und bei den VH-Wachsen über 107,5 °C (Bild 4).

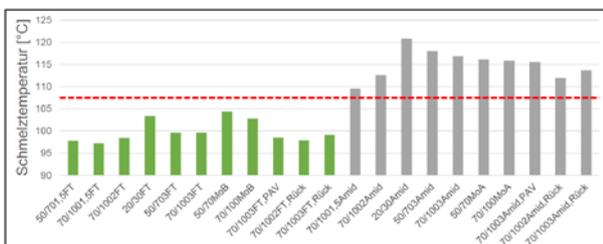


Bild 4: Schmelztemperaturen der WmB

3.5 Praxiserprobung und Gegenüberstellung der Prüfverfahren

GmB können mit allen Verfahren nur unzureichend erkannt werden, was zum einen an den unterschiedlichen Arten der GmB und zum anderen an der schwachen Wirkung der gelösten Gummipartikel im Bitumen liegt. Da GmB jedoch durch Geruch und

Zusammensetzung bei der Extraktion erkannt werden, werden diese in der Praxis auch ohne die Prüfverfahren identifiziert.

Wachsmodifizierungen werden mit allen Prüfverfahren festgestellt. Die größten Unsicherheiten bestehen noch bei den Kennwerten des EP RuK.

PmB (SBC-modifiziert) sind mittels DSR- und FTIR-Analytik ziel-sicher festzustellen. Dabei sind mittels FTIR normale und höhere Modifizierungsgrade eindeutig zu unterscheiden, während bei der DSR-Analytik die Bindemittelalterung die Unterscheidung zwischen normal und höher modifizierten PmB erschwert. Die Kennwerte des EP RuK erlauben nur bei einzelnen PmB deren Identifizierung.

Generell liefern die beiden physikalisch-chemischen Verfahren präzise Ergebnisse, während bei den physikalischen Verfahren bei weniger stark ausgeprägter Wirkung der Zusätze teilweise fließende Übergänge bestehen. Eine quantitative Bewertung der Zugabemenge ist vor allem bei der FTIR-Analytik möglich. Dafür erfolgt durch die physikalischen Verfahren neben der Identifizierung der Additive gleichzeitig eine baupraktische Bewertung der Bindemittel.

4 Zusammenfassung

Beim EP RuK handelt es sich um einen etablierten Versuch zur Bewertung der Bindemittel im Ausbauasphalt. Aussagen zur Modifizierung liefert der erweiterte EP RuK aber nur bezüglich der WmB und in einigen, vor allem den höher modifizierten Fällen, bezüglich der PmB.

Das DSC ist sehr gut zur Analyse der WmB geeignet. Da es jedoch keine Informationen über die anderen Modifizierungsarten liefert, ist es zur allgemeinen Bestimmung der Modifizierungen im Ausbauasphalt nicht geeignet.

Mittels DSR- und FTIR-Analytik können Straßenbaubitumen, PmB, WmB und PWmB voneinander unterschieden werden. Da GmB ohnehin bei der Extraktion erkannt werden, können somit alle relevanten Modifizierungsarten schnell, einfach und zielsicher identifiziert werden.

Vorteil der FTIR-Analytik ist eine größere Präzision der Messergebnisse, die bei einigen Modifizierungen sogar eine Abschätzung der Zugabemenge erlaubt. Die DSR-Analytik liefert dafür bereits Kennwerte für eine baupraktische Bewertung der Bindemittel.

5 Literatur

AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016: Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) – Teil 2: Durchführung der MSCR-Prüfung (Multiple Stress Creep and Recovery Test), FGSV, 2016

DIN EN 1427, 2015: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Erweichungspunktes – Ring- und Kugel-Verfahren, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe 2015

E KvB, 2016: Empfehlungen zur Klassifizierung von viskositätsveränderten Bindemitteln, FGSV, Köln, 2016