Bestimmung des Erstarrungsbeginns von Wachsen in Bitumen mittels Dynamischem Scherrheometer

Alexander Alisov und Michael P. Wistuba

Verfasseranschriften:
Dipl.-Ing. A. Alisov, a.alisov@tu-bs.de;
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. M. P. Wistuba, m.wistuba@tu-bs.de,
TU Braunschweig, Institut für Straßenwesen (ISBS), Beethovenstraße 51b, 38106 Braunschweig

In Zusammenhang mit der Verwendung von wachsmodifizierten Bitumen im Asphaltstraßenbau ist die Kenntnis über die Phasenübergangstemperatur (Kristallisationstemperatur) von Wachs in Bitumen bei Abkühlung des Asphalts von besonderem Interesse. In diesem Beitrag wird ein einfaches Prüfverfahren mittels Dynamischem Scherrheometer vorgestellt, mit dem die Phasenübergangstemperatur im Abkühltrend mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

In the context of asphalt pavement construction using wax-modified bitumen, information on the crystallization temperature of the wax in bitumen is needed, which is observed during cooling of the asphalt mix. A simple test procedure is provided in this paper, which is based on measurements with the Dynamic Shear Rheometer and which makes possible to assess crystallization temperature during cooling with reasonable certainty.

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund von Energieeinsparung, Arbeitsschutz und erhöhten Qualitätsanforderungen werden in Deutschland bei der Herstellung von Asphalten für den Straßenbau zunehmend Wachse als viskositätsverändernde organische Zusätze dem Bindemittel Bitumen zugegeben. Das Wachs wird vollständig in Bitumen gelöst und liegt als eigene Phase in der Bitumenstruktur vor (FGSV 2011). Im Asphaltmischgut ist das wachsmodifizierte Bitumen mit Gesteinspartikeln vermischt und liegt als grobkornumhüllende Mastix (Bitumen-Füller-Gemisch) vor. Infolge der Wachszugabe sinkt die Viskosität des Bindemittels bei hohen Temperaturen (über dem Schmelzpunkt des Wachses), während das Wachs bei tiefen Temperaturen versteifend wirkt.

Die Herabsetzung der Viskosität (Zähigkeit) des Bitumens im Bereich hoher Temperaturen lässt eine moderate Reduzierung der Mischtemperatur bei der Asphaltherstellung zu. Von baupraktischem Vorteil ist auch, dass die Wachszugabe die Verarbeitbarkeit des Asphaltes erleichtern kann, sodass eine homogenere Verdichtung der Asphaltschicht erzielt wird. Aus Laborversuchen und Praxisberichten wird auch von einem veränderten Gebrauchsverhalten berichtet, nach denen sich die Wachszugabe auf die Asphaltperformance insgesamt auswirken kann, insbesondere in Bezug auf den Verformungswiderstand, den Ermüdungswiderstand und den Widerstand gegen Kälterissbildung (Renken et al. 2011; Renken, Wistuba 2015).

Die meisten im Straßenbau zur Anwendung kommenden Wachse lassen sich den Montanwachsen, Fettsäureamiden (Amidwachs) oder Fischer-Tropsch-Wachsen (FT-Wachs) zuordnen.

Montanwachse und daraus hergestellte Derivate werden bei der Braunkohleverarbeitung gewonnen und bestehen aus höher molekularen Wasserstoffen. Fettsäureamide sind langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe, die synthetisch hergestellt werden. Fischer-Tropsch-Wachse sind langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe, die mit der Fischer-Tropsch-Synthese in einem katalytischen Hochdruckverfahren aus Synthesegas gewonnen werden. Alle drei Wachsarten unterscheiden sich von den paraffinischen Anteilen im Bitumen und weisen daher andere physikalische Eigenschaften auf. Sie sind oberhalb von 150 °C vollständig im Bitumen löslich, vermischen sich durch Rühren homogen mit dem Bitumen und senken dessen Viskosität im flüssigen Zustand. Während des Abkühlens kristallisieren sie aus und bilden Kristallite im Bitumen, die die Stabilität und Verformungsbeständigkeit des Asphaltes erhöhen (Renken, Wistuba 2015). Die in diesem Beitrag durchgeführten Untersuchungen beschränken sich auf diese drei Wachsarten.

Jedes dieser Wachse liegt bei Raumtemperatur im erstarrten, festen Aggregatzustand vor. Wird das Wachs erhitzt, schmilzt es bei Erreichen der Schmelztemperatur innerhalb kurzer Zeit, nahezu spontan. Bei Abkühlung findet dieser Vorgang umgekehrt statt, sodass abkühlendes Wachs bei Erreichen der Kristallisationstemperatur einen Phasenübergang einnimmt und nahezu spontan erstarrt. Die Schmelztemperatur und die Kristallisationstemperatur (oder Phasenübergangstemperatur) sind nicht zwingend gleich, weshalb sie begrifflich voneinander zu unterscheiden sind.

Die Kenntnis des Erstarrungsbeginns des Wachses im Bitumen, also der Kristallisationstemperatur, ist beim Asphalteinbau von besonderem Interesse. Weil das Asphaltmischgut während des Einbaus kontinuierlich auskühlt, steht nur ein begrenztes Zeitfenster für die Verdichtung des Asphaltmischguts durch Walzen zur Verfügung. Ist die Kristallisationstemperatur erreicht, baut sich infolge der sich zunehmend ausbildenden Wachsstruktur ein Widerstand im Asphaltmischgut auf, was zum einen die notwendige Verdichtungsarbeit erhöht und zum anderen die Gefahr birgt, dass die bereits ausgebildete Wachsstruktur aufgebrochen und der innere Zusammenhalt der Mastix irreversibel geschädigt wird. Die Kristallisa-

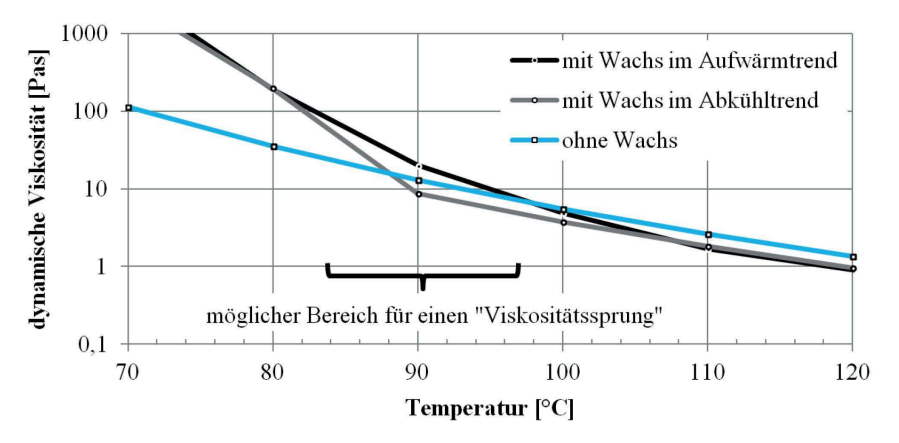

Bild 1: Beispiel für eine irreführende Beschreibung des temperaturabhängigen Verlaufes der dynamischen Viskosität für ein Bitumen der Sorte 50/70: ohne Wachszugabe (blaue Linie) und nach Zugabe von 3 M.-% FT-Wachs im Aufwärmtrend (schwarze Linie) sowie im Abkühltrend mit „Viskositätssprung" (graue Linie)

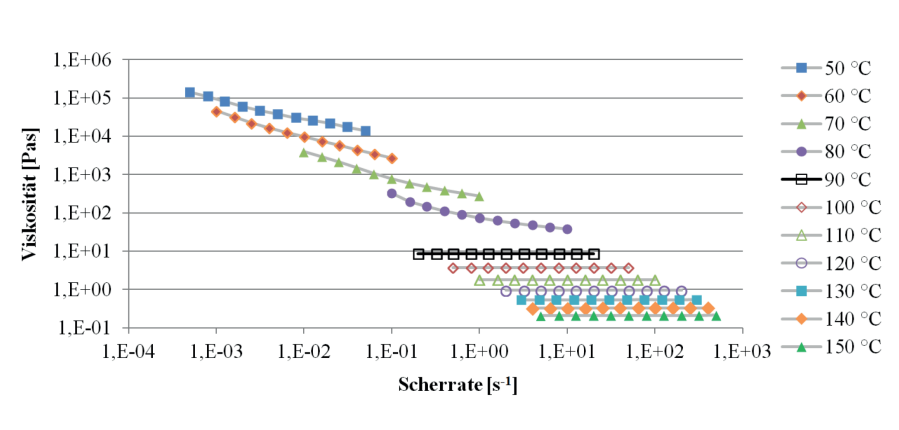

Bild 2: Scherratensweep bei verschiedenen Temperaturen im Abkühltrend an einem Bitumen der Sorte 50/70 mit 3 M.-% FT-Wachs

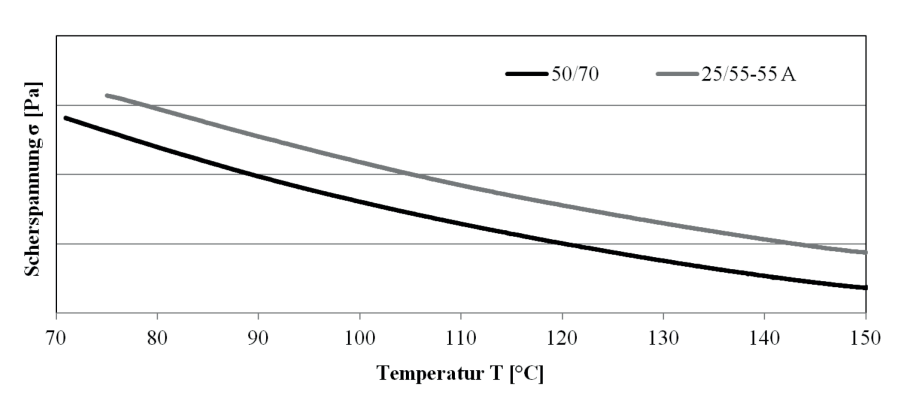

Bild 3: Straßenbaubitumen 50/70 und polymermodifiziertes Bitumen 25/55-55 A in Rotationsmessung mittels Dynamischem Scherrheometer bei kontinuierlicher Abkühlung

tionstemperatur von Wachsen im Bitumen ist neben der Art des verwendeten Wachses insbesondere vom Mengenanteil des Wachses abhängig, liegt jedoch meist bei geringerer Temperatur als die Kristallisationstemperatur des reinen Wachses. Reines Wachs erstarrt somit bei Abkühlung früher als ein damit modifiziertes Bitumen.

Die Bestimmung des Erstarrungsbeginns von Wachsen in Bitumen erfolgte bisher oft anhand der dynamischen Viskosität des Bitumen-Wachs-Gemisches im Abkühltrend. Die schlagartige Zunahme der Viskosität bei einer bestimmten Temperatur wurde als „Viskositätssprung" bezeichnet und sollte den Erstarrungsbeginn beschreiben, siehe das Beispiel für ein wachsmodifiziertes Bitumen der Sorte 50/70 mit 3 M.-% FT-Wachs in Bild 1.

Die Bestimmung der dynamischen Viskosität erfolgt mittels Dynamischem Scherrheometer (DSR) im Rotationsmodus. Dabei wird auf eine Bitumenprobe bei konstanter Scherrate – das ist die Schergeschwindigkeit bezogen auf die Spaltweite – die resultierende Scherspannung gemessen. Die Viskosität ist der Verhältniswert von aufgebrachter Scherkraft zur gemessenen Scherdeformation.

Weil die Ansprache der Viskosität mittels DSR auch für wachsmodifizierte Bitumen bei Temperaturen über der Kristallisationstemperatur problemlos möglich ist, fiel zunächst nicht auf, dass die Ergebnisse aus Viskositätsmessungen unterhalb der Kristallisationstemperatur irreführend sind, da das wachsmodifizierte Bitumen hochgradig scherverdünnend wirkt und folglich das Messergebnis stark von der gewählten Scherrate abhängt. Zur Verdeutlichung sind in Bild 2 die Ergebnisse von Viskositätsmessungen im DSR im Abkühltrend bei Temperaturen von 150 °C bis 50 °C und bei verschiedenen Scherraten für ein wachsmodifiziertes Bitumen der Sorte 50/70 mit 3 M.-% FT-Wachs dargestellt. Im Temperaturbereich von 150 °C bis 90 °C ist die bestimmte Viskosität unabhängig von der gewählten Scherrate. Bei Temperaturen unterhalb von 90 °C ist die Viskosität abhängig von der gewählten Scherrate und nimmt mit ansteigender Scherrate deutlich ab.

Bei Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur ist die Zunahme des Widerstandes im Abkühltrend kontinuierlich (und kann gut durch eine Potenzfunktion abgebildet werden). Der Widerstand des Bitumens gegen die konstant aufgezwungene Scherdeformation nimmt bei abkühlendem Bitumen stark zu. Kühlt das wachsmodifizierte Bitumen unter die Kristallisationstemperatur ab, überlagern sich die Effekte des steifer werdenden Bitumens mit jenen des erstarrenden Wachses. Die Folge ist eine überproportionale Zunahme des Widerstandes der Bitumenprobe gegenüber der aufgezwungenen Deformation in doppelt-logarithmischer Darstellung. Der Erstarrungsbeginn ist ein Material- bzw. Struktureffekt, der zwar mit einer Änderung der rheologischen Eigenschaften des wachsmodifizierten Bitumens einhergeht, aber unabhängig von ihrer wahren Größe erfolgt.

2 Bestimmung des Erstarrungsbeginns im DSR

2.1 Ziel

Bei wachsmodifizierten Bitumen sind die bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur im DSR gemessenen Scherdeformationen von der gewählten Scherrate abhängig. Folglich kann der Viskositätssprung im Abkühltrend nicht genau genug bestimmt werden. Die gleiche Problematik zeigt sich bei Oszillationsmessungen an wachsmodifizierten Bitumen, da meist kein ausgeprägter linear-viskoelastischer Bereich bestimmt werden kann.

Um dennoch mittels DSR jene Temperatur ermitteln zu können, bei der Wachse im Bitumen im Abkühltrend zu erstarren beginnen, wurde am Institut für Straßenwesen der Technischen Universität Braunschweig (ISBS) folgendes einfaches Verfahren entwickelt und erprobt.

2.2 Prüfanordnung

Zur Anwendung kommt ein Platte-Platte-Messsystem mit 25 mm Durchmesser (1 mm Spaltabstand), welches im Regelfall allen DSR-Betreibern zur Bestimmung rheologischer Bitumeneigenschaften vorliegt.

Die eingebaute Bitumenprobe wird kontinuierlich von 150 °C auf 70 °C abgekühlt. Dieser Temperaturbereich deckt jenen bei Verdichtung von Walzasphalt ab. Als Abkühlrate wird 1,2 K/min festgelegt, da dies von den meisten Rheometern problemlos geregelt werden kann und näherungsweise an den realen Abkühlraten von Asphaltschichten liegt.

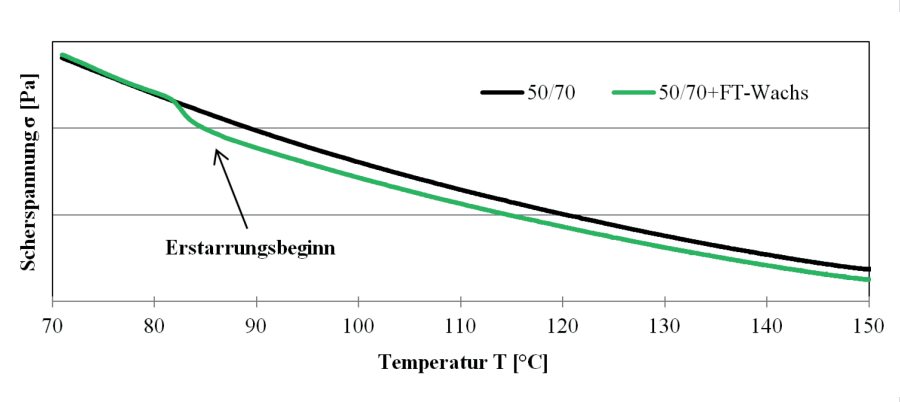

Bild 4: Erstarrungsbeginn von FT-Wachs in Straßenbaubitumen der Sorte 50/70 im Abkühltrend

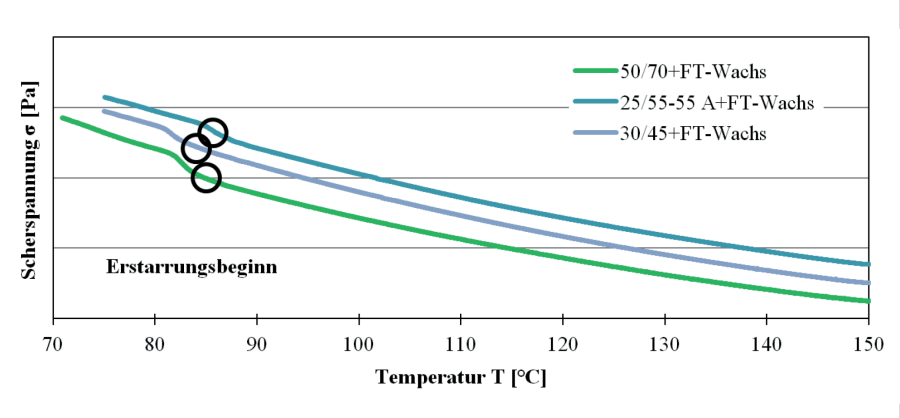

Bild 5: Erstarrungsbeginn von FT-Wachs in verschiedenen Bitumenarten und -sorten im Abkühltrend

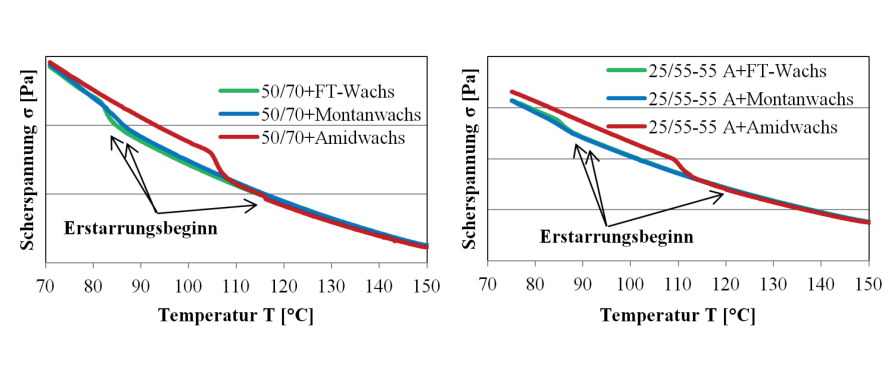

Bild 6: Erstarrungsbeginn von verschiedenen Wachsen in Straßenbaubitumen 50/70 (links) und in polymermodifiziertem Bitumen 25/55-55 A (rechts) im Abkühltrend

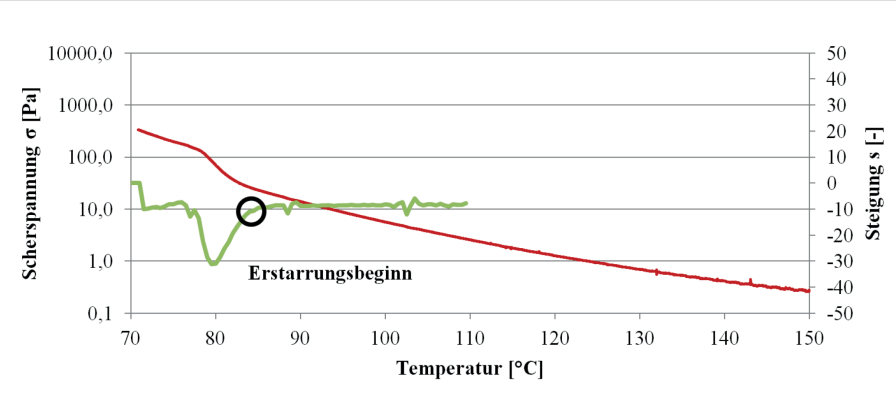

Bild 7: Scherspannung (rote Linie) und Steigung der Regressionsfunktion (grüne Linie) am Beispiel von Straßenbaubitumen 50/70 mit 3 M.-% FT-Wachs im Abkühltrend

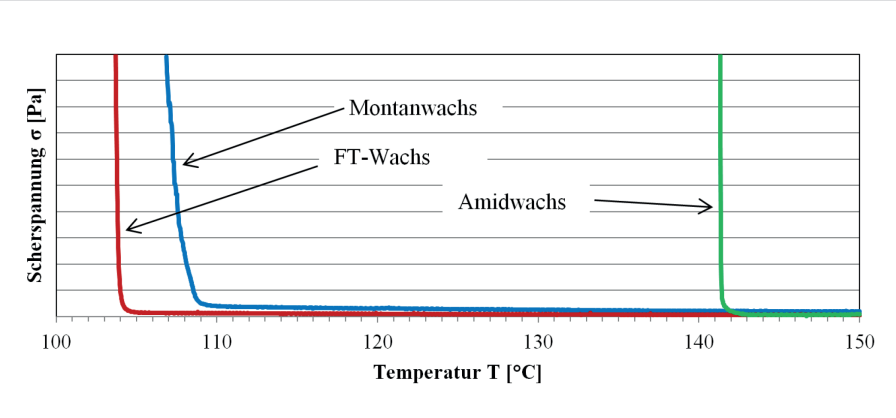

Bild 8: Beispiele für den Erstarrungsbeginn von reinen Wachsen im Abkühltrend

Die Scherdeformation der Bitumenprobe wird durch die kontinuierliche Drehung der oberen Messplatte erreicht. Es wird dabei eine Scherrate gewählt, welche die meisten Rheometer bei den meisten der verwendeten Bitumen problemlos regeln können. Die Grenzen bestimmen dabei sehr weiche Bitumen bei 150 °C (geringer Widerstand der Probe) bzw. sehr harte Bitumen bei 70 °C (hoher Widerstand der Probe). Eine Scherrate von 2 s-1 eignet sich für die meisten wachsmodifizierten Bitumen.

Die Bitumenprobe wird kontinuierlich auf Scherung beansprucht, während sie kontinuierlich von 150 °C auf 70 °C abkühlt. Der Widerstand der Bitumenprobe wird zu jeder Sekunde als Scherspannung aufgezeichnet.

Es ist zu beachten, dass eine Ableitung von absoluten dynamischen Viskositäten nicht erfolgen sollte, da die Probe aufgrund der kontinuierlichen Temperaturänderung nicht den Zustand des laminaren Strömens erreicht.

2.3 Beispielhafte Ergebnisse

Das Ergebnis einer solchen Messung ist der Widerstand der Bitumenprobe in Abhängigkeit von der Temperatur (Beispiele für nicht wachsmodifizierte Bitumen der Sorte 50/70 und 25/55-55 A siehe Bild 3). Sowohl Straßenbaubitumen als auch polymermodifizierte Bitumen zeigen über den gesamten Temperaturbereich eine kontinuierliche Zunahme des Widerstands (der Scherspannung).

Bild 4 zeigt das Messergebnis für Straßenbaubitumen 50/70 nach Zugabe von 3 M.-% Fischer-Tropsch-Wachs. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Temperaturbereich um ca. 85 °C der Widerstand der Bitumenprobe deutlich stärker zunimmt als zuvor. Der Beginn des stärkeren Anstiegs kennzeichnet die Phasenüberganstemperatur des Wachses.

Bild 5 zeigt die Messkurven von drei verschiedenen Bitumen mit jeweils 3 M.-% Fischer-Tropsch-Wachs. Es ist zu erkennen, dass der Erstarrungsbeginn unabhängig von der Bitumenhärte bzw. der polymermodifikation in einem engen Temperaturbereich bestimmt werden kann.

Bild 6 zeigt die Ergebnisse nach Zugabe von verschiedenen Wachsen zu Straßenbaubitumen der Sorte 50/70 und zu Polymermodifiziertem Bitumen der Sorte 25/55-55 A.

Die Temperatur des Erstarrungsbeginns liegt mit guter Näherung dort, wo der Kurvenverlauf vom Verlauf einer für den Bereich oberhalb des Erstarrungsbeginns angenäherten Potenzfunktion abweicht. Genauer lässt sich die Temperatur bei Betrachtung des Anstiegs einer inkrementweisen Regression der Potenzfunktion ableiten. Dazu wird in die Messwerte der Scherspannung inkrementweise (ΔT = 2 K) die Regression einer Potenzfunktion der Form $y = a \cdot eb$ gelegt und deren Anstieg ermittelt. Das Ergebnis zeigt Bild 7 beispielhaft für das Straßenbaubitumen 50/70 mit 3 M.-% FT-Wachs. Die Temperatur des Erstarrungsbeginns ist im Bereich des überproportionalen Spannungsanstiegs abzulesen, wo die Steigung der Regressionsfunktion stark abfällt.

Mit dem gleichen Verfahren kann auch die Phasenübergangstemperatur von reinen Wachsen bestimmt werden (Bild 8).

Für verschiedene Bitumen-Wachs-Mischungen ergeben sich nach mathematischer Auswertung die in Tabelle 1 beispielhaft aufgeführten Ergebnisse.

Anhand der Ergebnisse kann gezeigt werden, dass der Erstarrungsbeginn von Wach-

sen deutlich unterhalb des Erstarrungsbeginns der reinen Wachse liegt und abhängig von der Zugabemenge ist. Je geringer der Wachsanteil, desto niedriger ist die Temperatur des Erstarrungsbeginns.

Unterhalb der Temperatur des Erstarrungsbeginns wird in der DSR-Prüfung die Bitumenprobe weiter abgekühlt und auf Scherung beansprucht. Es wird davon ausgegangen, dass der Aufbau der Wachsstruktur dabei nicht vollständig erfolgen kann bzw. während des Aufbaus bereits geschädigt wird. Eine Interpretation von Messwerten unterhalb der Erstarrungstemperatur erscheint daher nicht sinnvoll.

Bitumen	Wachs (Anteil in Bitumen)	Phasenübergangstemperatur [°C]
–	Amidwachs	143
–	FT-Wachs	104
–	Montanwachs	110
50/70	Amidwachs (3,0 M.-%)	111
	Amidwachs (1,5 M.-%)	100
	FT-Wachs (3,0 M.-%)	84
	FT-Wachs (1,5 M.-%)	77
	Montanwachs (3,0 M.-%)	86
	Montanwachs (1,5 M.-%)	80
25/55-55 A	Amidwachs (3,0 M.-%)	114
	FT-Wachs (3,0 M.-%)	87
	Montanwachs (3,0 M.-%)	86
30/45	FT-Wachs (3,0 M.-%)	84

Tabelle 1: Beispielhafte Ergebnisse für den Erstarrungsbeginn unterschiedlicher Wachse und wachsmodifizierter Bitumen

3 Zusammenfassung

Es wird ein neues Prüfverfahren am Dynamischen Scherrheometer vorgeschlagen, welches eine einfache und schnelle Bestimmung der Phasenübergangstemperatur von Bitumen in Wachsen ermöglicht. Es kommt dabei eine kontinuierliche Rotationsmessung zur Anwendung, während die Bitumenprobe fortdauernd abgekühlt wird. Bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur nimmt die Versteifung des Bitumens durch die Überlagerung mit der Kristallisation des Wachses überproportional zu. Als Widerstand der Probe wird die Scherspannung je Sekunde aufgezeichnet. Die Überproportionale Zunahme der Scherspannung bei doppelt-logarithmischer Darstellung kann per Augenschein erkannt und die Temperatur abgelesen werden. Eine genauere Ableitung der Temperatur des Erstarrungsbeginns kann über die Ableitung einer inkrementweisen Regression mittels Potenzfunktion unter Auswertung der Steigung erfolgen.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Beginn der Erstarrung von Wachsen in Bitumen stark von der Konzentration des Wachses im Bitumen, jedoch unabhängig von der Bitumenart und -sorte erfolgt.

Das vorgestellte Verfahren kann neben der Ableitung von Erkenntnissen für die Verdichtung von Asphaltmischgut insbesondere auch zur Überprüfung von aus Ausbauasphalt rückgewonnenem Bitumen auf mögliche Wachsbestandteile hilfreich sein.

Literaturverzeichnis

[1] FGSV (2011): Merkblatt für Temperaturabsenkung von Asphalten (M TA), Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V, FGSV Verlag, Köln

[2] Renken, P.; Metzker, K.; Wistuba M. (2011): Walzasphalte mit viskositätsabsenkenden Additiven – Entwicklung und Optimierung der Eignungs- und Kontrollprüfungsverfahren und Bestimmung der Einflüsse auf die performanceorientierten Asphalteigenschaften. Schlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 15589 N

[3] Renken, P.; Wistuba, M. (2015): Wiederverwendung von Ausbauasphalt mit viskositätsverändernden Zusätzen in Walzasphalt. Schlussbericht, Forschungsprojekt FE 07.0237/2010/FGB i. A. des Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur, Institut für Straßenwesen, Technische Universität Braunschweig