

# **Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontakt- winkelmessmethode**

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 59**

The logo consists of the word "bast" in a bold, lowercase, green sans-serif font. The letters are slightly shadowed, giving it a 3D appearance. The logo is positioned in the bottom right corner of the page.

# **Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontakt- winkelmessmethode**

von

Volker Hirsch  
Brigitte Friemel-Göttlich

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 59**

**bast**

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

A - Allgemeines  
B - Brücken- und Ingenieurbau  
F - Fahrzeugtechnik  
M - Mensch und Sicherheit  
S - Straßenbau  
V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt beim Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bgm.-Smidt-Str. 74-76, D-27568 Bremerhaven, Telefon: (04 71) 9 45 44 - 0, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in Kurzform im Informationsdienst **BAST-Info** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos abgegeben; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

## Impressum

**Bericht zum Forschungsprojekt F1100.3604001 des Arbeitsprogramms der Bundesanstalt für Straßenwesen:**  
Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode

### Herausgeber

Bundesanstalt für Straßenwesen  
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach  
Telefon: (0 22 04) 43 - 0  
Telefax: (0 22 04) 43 - 674

### Redaktion

Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

### Druck und Verlag

Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Postfach 10 11 10, D-27511 Bremerhaven  
Telefon: (04 71) 9 45 44 - 0  
Telefax: (04 71) 9 45 44 77  
Email: [vertrieb@nw-verlag.de](mailto:vertrieb@nw-verlag.de)  
Internet: [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de)

ISSN 0943-9323  
ISBN 978-3-86509-954-9

Bergisch Gladbach, September 2009

## Kurzfassung – Abstract

### Bestimmung des adhäsiven Potenzials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode

Im Rahmen dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der Adhäsion und die bisherigen Veröffentlichungen über die Anwendung von thermodynamischen Messverfahren zur Untersuchung der adhäsiven Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein zusammenfassend dargestellt.

Die mit Hilfe des Kontaktwinkelmessverfahrens gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften von Bitumen- und Gesteinsoberflächen sowie die Spreiteigenschaften von Bitumen in direktem Kontakt mit Gesteinsoberflächen werden vorgestellt. Darüber hinaus werden die Eigenschaften von zur Verbesserung der Haftung verwendeten Additiven mit Hilfe dieser Methoden untersucht. Die empirische „Rolling Bottle Prüfmethode“ wird derzeit als ein mögliches Verfahren zur messtechnischen Ansprache der Adhäsion diskutiert.

Im Einzelnen sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

1. Die Kontaktwinkel-Messmethode ist geeignet, um die spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Gesteins- und Bitumenoberflächen messtechnisch zu erfassen. Nach einer geeigneten Probenpräparation ist es möglich, Informationen über die Oberflächenenergie und Polarität von Gesteinsoberflächen und von Bitumen zu gewinnen.
2. Durch Anwendung einer Hochtemperaturmesszelle kann die Benetzbarkeit von Gesteinsoberflächen durch Bitumen direkt gemessen werden.
3. Um eine Gesteinsart hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften mit Hilfe der Kontaktwinkelmessungen charakterisieren zu können, muss eine größere Anzahl an Gesteinsproben präpariert und gemessen werden.
4. Die Untersuchungen zeigen, dass die üblicherweise im Straßenbau eingesetzten Gesteinsarten hinsichtlich ihrer thermodynamischen Oberflächeneigenschaften messbare Unterschiede aufweisen. Die niedrigste Oberflächenenergie weist Kalkstein auf und die höchste Oberflächen

energie besitzen Taunusquarzit beziehungsweise Gabbro. Generell besteht die Tendenz, dass mit steigendem Siliziumdioxidgehalt die Oberflächenenergie zunimmt. Die Unterschiede sind allerdings weniger groß als erwartet. So können die Unterschiede innerhalb derselben Gesteinsart größer sein als zwischen verschiedenen Gesteinsarten. Die in der Praxis festgestellten deutlichen Unterschiede hinsichtlich der Hafteigenschaften ähnlicher Gesteine, sind offenbar weniger thermodynamisch begründet, sondern vielmehr auf Unterschiede in der Mikrotextur der gebrochenen Gesteinsoberflächen zurückzuführen.

5. Der Rolling-Bottle-Test simuliert zeitraffend die schädigende Wirkung von Wasser und mechanischer Abrasion auf die Haftung des Bitumens am Gestein. Während der Beanspruchung überlagern sich somit mehrere physikalische Effekte, die die isolierte Betrachtung der adhäsiven Wechselwirkung erschweren.

Die Kontaktwinkelmessmethode ist eine relativ einfache und schnelle Methode, um die adhäsiven Eigenschaften von Gesteinen und Bitumen auf thermodynamischer Grundlage zu charakterisieren.

Der Vorteil des Verfahrens ist, dass ausschließlich die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen messtechnisch erfasst werden und andere Einflussparameter die Messung nicht beeinträchtigen. Dieser Vorteil stellt allerdings auch einen Nachteil dar, da z. B. Rauigkeit und Mikrotextur der Gesteinsoberflächen die Stärke der adhäsiven Wechselwirkung durchaus beeinflussen. Die Methode der Kontaktwinkelmessung ist auch auf gealterte Bitumenproben anwendbar.

Generell besteht ein erheblicher Einfluss der feinen Gesteinspartikel auf die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des Bitumens. Bei der Betrachtung der adhäsiven Wechselwirkung wird dieser Einfluss bisher nicht berücksichtigt. Es besteht somit eine Informationslücke, die durch geeignete Experimente geschlossen werden sollte.

### **Determination of the adhesive potential of bitumen and rock surfaces by means of the contact angle method of measurement**

In this work, the theoretical bases of adhesion and previous publications on the application of thermodynamic methods of measurement for the investigation of adhesive interaction of bitumen and rock are summarized.

Furthermore, the properties of the additives used for the improvement of adhesion are examined with the help of these methods. The empirical "Rolling Bottle test method" is currently being discussed as a potential method of measurement for adhesion. The results of this test method are compared to the measurement data of the contact angle method of measurement, and as far as possible the commonalities and differences are interpreted.

The following results are specifically noted:

1. The contact angle method of measurement is suited for the metrological recording of the specific physicochemical properties of rock and bitumen surfaces. It is possible to gain information on the surface energy and polarity of rock surfaces and bitumen after suitable sample preparation.
2. The wettability of rock surfaces by bitumen can be measured directly with use of a high temperature measuring cell.
3. To characterize a type of rock with respect to its surface properties by means of contact angle method of measurement, a large number of rock samples must be prepared and measured.
4. The investigations show that the rock types used commonly for road construction show measurable differences in terms of their thermodynamic surface properties. Limestone shows the lowest surface energy and Taunus quartzite or gabbro show the highest surface energy. Generally, there is a tendency that with increasing silicon dioxide content, surface energy increases. However, the differences are less severe than expected. Differences within one rock type can be larger than differences between two different types of rock. The significant differences found in practice, with respect to the adhesion properties of similar rock types, are obviously based less on thermodynamics, but rather on the differences in the micro texture of broken rock surfaces.

5. The Rolling-Bottle-test simulates the damaging effect of water and mechanical abrasion to the adhesion of bitumen at the rock in fast motion. When load occurs, several physical effects interfere with each other, which make an isolated examination of the adhesive interaction more difficult.

The contact angle method of measurement is a relatively simple and fast method to characterize the adhesive properties of rock and bitumen on a thermodynamic base.

The advantage of the procedure is that exclusively the physicochemical interactions between both phases are recorded metrologically and other influencing parameters do not impair the measurement. However, this advantage is also a disadvantage, since for example the roughness and micro texture of the rock surface can easily influence the adhesive interactions.

Generally, there is considerable influence of fine rock particles on the composition and the physical properties of bitumen. For the consideration of adhesive interaction, this influence has not been taken into account yet. An information gap therefore exists which needs to be filled by the means of appropriate experiments.

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Veranlassung</b> .....	7	<b>4</b>	<b>Durchführung der Experimente</b> .....	39
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	7	4.1	Kontaktwinkelmessgerät .....	39
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b> .....	7	4.2	Voruntersuchungen an synthetischen Materialien .....	39
3.1	Definition der Adhäsion .....	7	4.2.1	Auswahl der Lösemittel .....	39
3.2	Fundamentale Wechselwirkungen ....	8	4.2.2	Auswahl der synthetischen Materialien .....	40
3.2.1	Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen .....	8	4.2.3	Voruntersuchungen auf Glas- und Teflonoberflächen .....	40
3.2.2	Elektrodynamische Wechselwir- kungen durch Van-der-Waals-Kräfte ..	8	4.3	Messung von Gesteinsoberflächen mit dem Kontaktwinkelverfahren .....	41
3.2.3	Chemische Bindung .....	9	4.3.1	Auswahl der Gesteine .....	41
3.3	Adhäsionsmodelle .....	9	4.3.2	Herstellung der Gesteinsproben .....	41
3.3.1	Filmbildungstheorie .....	10	4.3.3	Kontaktwinkelmessung auf Gesteinsoberflächen mit verschie- denen Lösemitteln .....	44
3.3.2	Mechanische Theorie .....	11	4.4	Messung von Bitumenoberflächen mit dem Kontaktwinkelverfahren .....	47
3.3.3	Elektrostatische Theorie .....	11	4.5	Messung von Bitumen mit der Methode des hängenden Tropfens ....	48
3.3.4	Chemische Bindungstheorie .....	14	4.6	Hochtemperaturmessung der Adhäsionsarbeit bei Kontakt von Bitumen und Gestein .....	49
3.3.5	Thermodynamische Theorie .....	17	4.7	Haftverbessernde Additive .....	51
3.4	Versagensmodelle der Adhäsion .....	19	4.8	Vergleich der Oberflächenenergie- messungen mit dem Rolling- Bottle-Test .....	54
3.4.1	Das Porendruckmodell .....	19	4.9	Einfluss des Füllers auf das Haftverhalten .....	57
3.4.2	Das Verdrängungsmodell .....	20	<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b> .....	58
3.4.3	Das Unterwanderungsmodell .....	20	<b>6</b>	<b>Empfehlungen und offene Fragen</b> .....	59
3.4.4	Das Filmbruchmodell .....	20	<b>7</b>	<b>Literatur</b> .....	60
3.5	Messmethoden zur Bestimmung der adhäsiven Eigenschaften .....	20			
3.5.1	Bestimmungsmethoden zur Charakterisierung der Oberflächen- energie .....	20			
3.5.2	Untersuchungsergebnisse von Kontaktwinkelmessungen aus der Literatur .....	24			
3.5.3	Adhäsionstests an Asphaltgranu- laten und Asphaltprüfkörpern .....	27			
3.6	Beschreibung der Gesteine .....	33			
3.7	Beschreibung von Bitumen .....	38			



## 1 Veranlassung

Die Haftung zwischen Bitumen und Gestein ist eine Anforderung, die in erheblichem Maße die Lebensdauer von Asphaltstraßen bestimmt. Aus diesem Grund wurde von der Europäischen Kommission im Mandat M 124 zur Normung von Bitumenprodukten diese Anforderung als essenziell festgelegt. Die Bedeutung der Haftung vom Bitumen am Gestein wurde bereits sehr früh erkannt. Seit den 1930er Jahren wurde eine Vielzahl von Prüfverfahren entwickelt und erprobt, um diese Eigenschaft anzusprechen. So essenziell diese Eigenschaft ist, so schwierig ist es, diese messtechnisch zugänglich zu machen. Auch heute noch ist man weit davon entfernt, über ein allgemein akzeptiertes Prüfverfahren zu verfügen, das die Haftung von Bitumen am Gestein selektiv und mit großer Aussagekraft für die Praxis anspricht.

Das mit der Normung von Bitumenprodukten beauftragte Technische Komitee TC 336 des CEN (Comité Européen de Normalisation) arbeitet bereits seit dem Jahr 2002, zusammen mit dem für die Entwicklung von Asphaltnormen beauftragten CEN TC 227 an einer Einschätzung der Prüfverfahren, die derzeit zur Ansprache der Hafteigenschaften in den verschiedenen Mitgliedsstaaten verwendet werden. Bei den zur Diskussion stehenden Verfahren handelt es sich um Prüfungen, bei denen Asphalte oder Asphaltgranulate rein abrasiv oder in Kombination mit Wassereinwirkung bei den unterschiedlichsten Temperatur- und Druckbedingungen beansprucht werden. In vielen Fällen wird ein Asphaltprüfverfahren verwendet, um die Veränderungen vor und nach der Beanspruchung messtechnisch zu erfassen. Bei einigen Prüfungen erfolgt die Auswertung nach rein subjektiven Kriterien über eine visuelle Auswertung.

Ein wesentliches Problem bei der messtechnischen Ansprache der Hafteigenschaften ist die Tatsache, dass Asphalt ein relativ komplexes System ist, das beim Einsatz auf der Straße einer Vielzahl von technischen Einwirkungen und Umwelteinflüssen ausgesetzt ist. Je nach der gewählten Perspektive besteht unter dem Begriff „Haftung am Gestein“ ein anderes Verständnis. Das Fehlen von klaren Definitionen erschwert allerdings die Identifizierung von Prüfverfahren, die zur Ansprache dieser Anforderung geeignet sind.

## 2 Zielsetzung

Der vorliegende Bericht soll aufgrund einer umfassenden Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen der Haftung von Bitumen am Gestein eine Hilfestellung bei der Bewertung von Prüfverfahren bieten, die im Rahmen der Normung derzeit diskutiert werden. Der Haftung von Bitumen am Gestein liegt das physikalisch-chemische Phänomen der Adhäsion zugrunde. Die theoretischen Grundlagen dieses Phänomens werden in den folgenden Kapiteln dargestellt. Einen breiten Raum nimmt insbesondere die thermodynamische Betrachtung der Adhäsion ein. Diese eröffnet zum einen ein tieferes Verständnis der grundlegenden Zusammenhänge und zum anderen sind die thermodynamischen Größen einer direkten Messung auf relativ einfache Weise zugänglich. Die verschiedenen Messverfahren, die zur Messung der Oberflächeneigenschaften angewendet werden können und deshalb zur Berechnung der Adhäsionsenergie geeignet sind, werden beschrieben. Die praktische Anwendung erfolgt durch die Nutzung des Kontaktwinkelmessverfahrens, mit dessen Hilfe die Messung der Oberflächeneigenschaften einer Auswahl von im Straßenbau üblichen Gesteinsarten durchgeführt wurde. Ferner wurden die Oberflächeneigenschaften von Bitumen und modifizierten Bitumen gemessen. Die Unterschiede zu den derzeit diskutierten Prüfverfahren werden dargelegt, um die Möglichkeiten und Grenzen der jeweiligen Verfahren zu verdeutlichen.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Definition der Adhäsion

Die Leistungsfähigkeit eines Asphaltbelags beruht auf den kohäsiven und adhäsiven Wechselwirkungen innerhalb des Bitumen-Gesteinssystems. Es wird überliefert, dass in der Vergangenheit Straßenbauarbeiter die Qualität eines Bitumens durch das Kauen einer Bitumenprobe prüften und dessen adhäsives Potenzial danach beurteilten, wie viel davon an den Zähnen kleben blieb [1]. Diese preiswerte Prüfmethode wird heute nicht mehr als zeitgemäß angesehen. Nach der thermodynamischen Definition handelt es sich bei der Adhäsion um eine Energie, die freigesetzt wird, wenn unterschiedliche Materialien, z. B. Feststoff und Flüssigkeit, in Kontakt gebracht werden und Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen auftreten. Eine andere ge-

meiner verständliche Definition bezeichnet die Adhäsionsenergie als die Energie, die zur Trennung der gemeinsamen Grenzfläche zweier unterschiedlicher Phasen aufgewendet werden muss.

Die in einem Asphaltbelag auftretenden komplexen Wechselwirkungen und Einflussparameter sind in Bild 1 vereinfacht dargestellt. Ein Asphaltgemisch besteht im Wesentlichen aus groben und feinen Gesteinskörnungen (früher als Splitt und Sand bezeichnet), Partikel (Füller) und Bitumen. Die Wechselwirkung der Komponenten innerhalb dieses Systems ist von einer Vielzahl von Einflussgrößen abhängig. So hängt das adhäsive Potenzial eines Bitumens in hohem Maße von der chemischen Zusammensetzung ab. Physikalische Eigenschaften wie Viskosität und Kohäsion beeinflussen insbesondere das Benetzungsverhalten und die Beständigkeit des gebildeten Bitumenfilms. Neben der Oberflächenchemie sind für Grobgesteine und Gesteinspartikel die Form, Mikrotextur und Porosität wichtige Einflussfaktoren, die die Haftung eines Bitumenfilms an der Gesteinsoberfläche bestimmen.

Erschwert wird die Beschreibung des Systems durch die Tatsache, dass Gesteinspartikel unter bestimmten Voraussetzungen die Zusammensetzung des Bitumens beeinflussen können. Trotz des geringen Massenanteils der Gesteinspartikel an der Gesamtmasse besitzen diese aufgrund ihrer mikroskopischen Dimensionen eine große spezifische Oberfläche. „Reaktive“ Partikel führen deshalb zu einer chemischen Veränderung des Bitumens und gleichzeitig zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften. Das wiederum hat zur Folge, dass auch Gesteinspartikel einen indirekten Einfluss auf die adhäsive Wechselwirkung zwischen Bitumen und Grobgestein haben können.

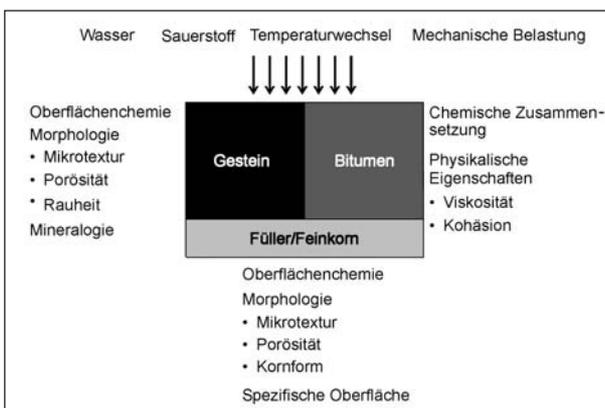


Bild 1: Adhäsion im Asphalt

Eine starke Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein ist eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Haftung. Die Dauerhaftigkeit einer Beschichtung hängt aber von externen Einflüssen wie Wassereinwirkung, Temperatur und mechanischer Belastung ab.

Die Simulation oder Berechnung aller Einflussgrößen ist außerordentlich schwierig. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Betrachtung der Adhäsion auf die molekulare Ebene reduziert.

Aus chemisch-physikalischer Sicht ist das Phänomen der Adhäsion eine Folge von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ionen, von so genannten Van-der-Waals-Wechselwirkungen und von kovalenten chemischen Bindungen. Die einzelnen Wechselwirkungen und die darauf basierenden Modelle für die Adhäsion werden im folgenden Kapitel kurz beschrieben.

## 3.2 Fundamentale Wechselwirkungen

### 3.2.1 Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen

Die Grundlage für das Verständnis der zwischenmolekularen Kräfte ist die Coulombkraft. Es handelt sich um eine elektrostatische Kraft, die zwischen zwei getrennten Ladungen auftritt. Elektrostatische Kräfte spielen eine wesentliche Rolle bei der Bildung ionischer Bindungen. Eine ideale ionische Bindung wird gebildet, wenn ein positives Ion und negatives Ion gemäß dem Coulomb'schen Gesetz Wechselwirkungen eingehen. Bei diesem Prozess gewinnt jedes Ionenpaar eine elektrostatische Stabilisierungsenergie. Elektrostatische Kräfte einer ionischen Bindung sind sehr starke Wechselwirkungskräfte und die Energie, um derartige Bindungen zu trennen, beträgt typischerweise zwischen 600 bis 1.000 kJ/Mol.

### 3.2.2 Elektrodynamische Wechselwirkungen durch Van-der-Waals-Kräfte

Die Van-der-Waals-Kräfte bestehen aus der Summe von drei verschiedenen Kräften, die auf verschiedenen Dipolwechselwirkungen beruhen:

1. Dipol (permanent) - Dipol (permanent) (Keesom-Kraft),
2. Dipol (permanent) - Dipol (induziert) (Debye-Kraft),

3. Dipol (induziert) - Dipol (induziert) (London-Kraft).

Üblicherweise dominieren die London-Kräfte gegenüber den Keesom- und den Debye-Kräften. Bindungen, die durch elektrodynamische Kräfte gebildet werden, sind im Vergleich zu ionischen oder kovalenten Bindungen schwach und besitzen üblicherweise eine Stärke von weniger als 40 KJ/Mol.

### 3.2.2.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Die Elektronegativität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen anzuziehen und eine Bindung zu bilden. Ein molekularer Dipol existiert, wenn ein Atom mit hoher Elektronegativität die Elektronenverteilung so beeinflusst, dass eine partielle Ladungstrennung resultiert. Die Größe der virtuellen Ladungen und der Abstand voneinander charakterisieren ein Dipolmoment. Wenn zwei Dipole Wechselwirkungen eingehen, dann orientieren sich entgegengesetzt geladene Pole zueinander.

### 3.2.2.2 Dipol-induzierter Dipol

Wirkt auf ein neutrales Atom oder ein symmetrisches Molekül ein elektrisches Feld oder ein Dipol ein, dann erfolgt eine Polarisierung. Man spricht in diesem Fall von einem induzierten Dipol.

### 3.2.2.3 Induzierter Dipol – induzierter Dipol

Die Elektronenverteilung eines unpolaren Moleküls ist nicht zu jedem Zeitpunkt gleichförmig. Ein momentanes Ungleichgewicht der Elektronenverteilung führt zur Bildung eines temporären Dipolmoments. Dieser Vorgang kann bei weiteren unpolaren Molekülen seinerseits die Bildung von Dipolmomenten induzieren. Diese Art der Wechselwirkung ist extrem wichtig für das Verständnis der Adhäsion. Man bezeichnet diese Art der Wechselwirkung auch als disperse Wechselwirkung.

## 3.2.3 Chemische Bindung

### 3.2.3.1 Kovalente Bindung

Bei dieser Art der Wechselwirkung liefert jedes der beteiligten Atome ein Elektron, um ein neues Molekül zu bilden. Kovalente Bindungen und Ionenbindungen sind starke Wechselwirkungen mit Bindungsenergien in der Größenordnung von 700 KJ/Mol.

### 3.2.3.2 Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen

Die Charakteristik dieser Verbindungen liegt zwischen der von kovalenten und ionischen Bindungen. Die gebildete Bindung wird als Koordinationsbindungen bezeichnet. Anders als ionische und kovalente Bindungen, die zwischen zwei Atomen gebildet werden, werden Koordinationsbindungen zwischen zwei Molekülen oder zwei Ionen gebildet. Dabei muss das so genannte Donor-Molekül ein einsames Paar von Elektronen haben. Das Akzeptor-Molekül muss einen Elektronenmangel haben und mit dem einsamen Elektronenpaar eines Donor-Moleküls Wechselwirkungen eingehen.

### 3.2.3.3 Säure-Base-Wechselwirkung

Nach BRÖNSTED ist eine Säure als eine Substanz definiert, die Protonen abgeben kann, und eine Base eine Substanz mit der Tendenz, Protonen aufzunehmen. Diese Definition ist auf wasserstoffhaltige Komponenten beschränkt. Gemäß der Theorie nach LEWIS, ist eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor und eine Base ein Elektronenpaar-Donor.

Ein Lewis-Säure-Base-System bildet starke Bindungen aus und kann als gewöhnliche chemische Bindung betrachtet werden. Wenn eine schwache Bindung gebildet wird, kann das System leicht dissoziieren.

Ein Spezialfall ist die Wasserstoffbrückenbindung. Daran ist ein Molekül mit einem einsamen Elektronenpaar beteiligt, das mit einem Wasserstoffatom Wechselwirkungen eingeht, welches bereits kovalent an ein anderes Molekül gebunden ist. Das Wasserstoff-Atom wirkt als Brücken-Atom zwischen zwei elektronegativen Atomen.

## 3.3 Adhäsionsmodelle

Es gibt eine Vielzahl von Erklärungsmodellen für die Wirkungsweise der Adhäsion. Die Eignung der Modelle hängt vom konkreten System ab, das beschrieben werden soll. In der Praxis handelt es sich meist um eine komplexe Überlagerung verschiedener Wechselwirkungen. Aus diesem Grund ist für die Beschreibung von realen Systemen die Anwendung einer einzigen Modellvorstellung nicht ausreichend.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die derzeit angewendeten Modelle und deren zugrunde liegenden Wechselwirkungen.

Modell	Wechselwirkungen
Filmbildung	Schichten
Mechanisches Modell	„Verzahnung“
Elektrostatisches Modell	Potenziale
Chemisches Modell	Kovalente und ionische Bindungen
Thermodynamisches Modell	Oberflächenenergien

Tab. 1: Adhäsionsmodelle

### 3.3.1 Filmbildungstheorie

Diese Theorie ist bekannter unter der Bezeichnung „Theorie der schwach gebundenen Schichten“. Es wird angenommen, dass das Versagen adhäsiver Bindungen zwischen Kleber und Substrat auf eine Zwischenschicht mit niedriger Kohäsion zurückzuführen ist. Durch eine Reihe von Arbeiten konnten derartige Zwischenschichten nachgewiesen werden [1]. Kontaminationen des Substrats (Gestein) durch Verbindungen mit einem niedrigen Molekulargewicht, wie beispielsweise durch organische Verbindungen oder Wasser, sind ein häufiger Grund für die Bildung schwach gebundener Schichten [2]. Auch staubige Substratoberflächen können eine effektive Benetzung und adhäsive Bindung verhindern. So ist Staub, der sich auf Gesteinsoberflächen befindet, in der Lage, Luft zu binden. Diese bleibt auch nach der Mischung mit Bitumen eingebunden und bewirkt eine Schwächung der ad-

häsiven Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein.

Es gibt Fälle, bei denen das Bitumen-Gesteinssystem auf der Gesteinsseite versagt. In Gegenwart von Wasser kann das Gestein reagieren und ebenfalls schwach gebundene Schichten bilden. Die Schichtenbildung ist abhängig vom pH-Wert des in Kontakt befindlichen Wassers. Bei einem pH-Wert < 6 kann es zur Auflösung von Oberflächenschichten in Kalksteinen kommen. Dagegen erfolgt bei einem pH-Wert > 8 die Auflösung von silikatischen Mineralien (Bild 2). In beiden Fällen kommt es zu einem kohäsiven Versagen innerhalb der Gesteinsphase [2].

Ein weiteres Phänomen ist, dass Gesteinsoberflächen mit einer hohen Porosität als Molekularsiebe wirken, die hoch- und niedermolekulare Bitumenfraktionen auftrennen können [3]. Als Folge davon wird das Bitumen auf der Gesteinsoberfläche hart und brüchig. Die Bildung dieser brüchigen Zwischenphase erfolgt aufgrund des Zurückbleibens von assoziierten polaren Molekülen. Dies ist mit einer Kurzzeit-Alterung vergleichbar, bei der flüchtige Verbindungen während der Herstellung und des Einbaus von heißem Asphalt entweichen.

Theoretisch wäre es denkbar, dass sich schwach gebundene Schichten bilden können, wenn das Gestein als Katalysator für die oxidative Alterung fungiert. Durch Verwendung der inversen Gas-Flüs-

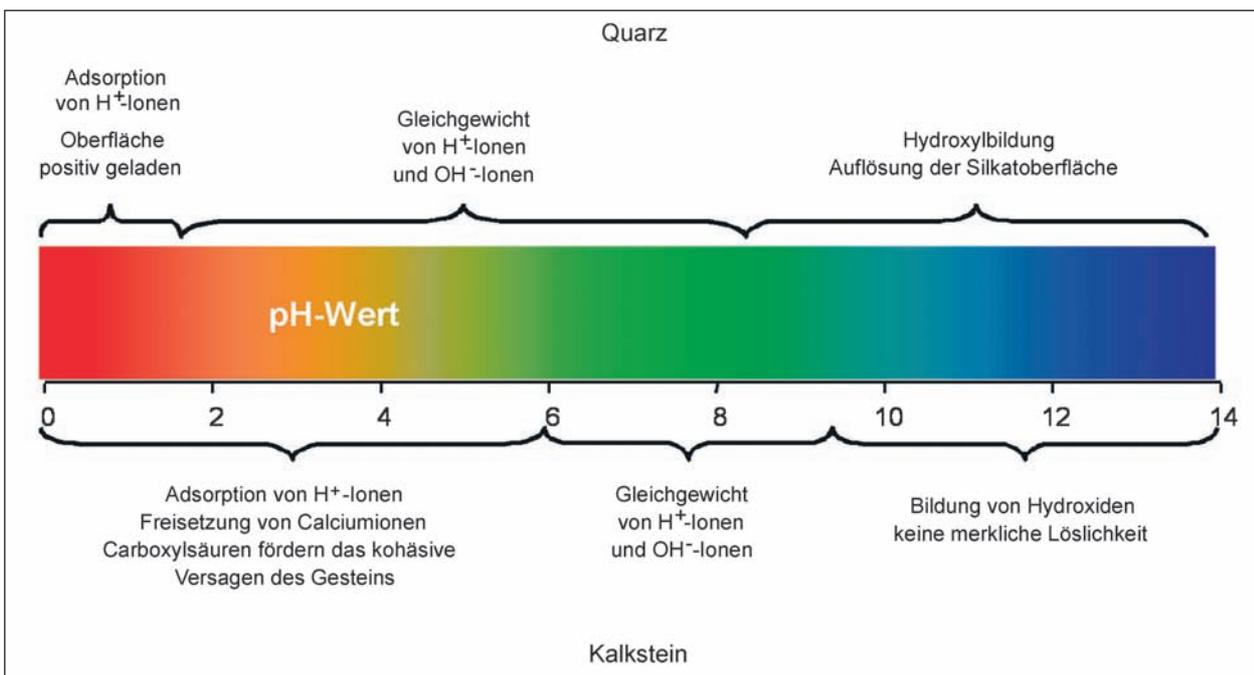


Bild 2: Charakteristische oberflächenchemische Reaktionen von Quarz und Kalkstein in verschiedenen pH-Bereichen

sig-Chromatographie konnte [4] dieser Effekt bestätigt werden.

### 3.3.2 Mechanische Theorie

Die mechanische Theorie erklärt die Haftung mit Hilfe des Modells der Verzahnung zwischen Gestein und Bitumen. Das flüssige Bitumen dringt in die Poren und Risse der Gesteinsoberflächen ein. Bei Abkühlung des Bindemittels kommt es zu einer Verankerung der beiden Stoffe. Bei dieser Theorie ist zu beachten, dass große Gesteinsoberflächen zu einer Vergrößerung der Kontaktflächen führen. Vereinfacht sagt die mechanische Theorie aus, dass im Vergleich zu einer glatten Oberfläche eine bessere Haftung bei rauen Gesteinsoberflächen besteht.

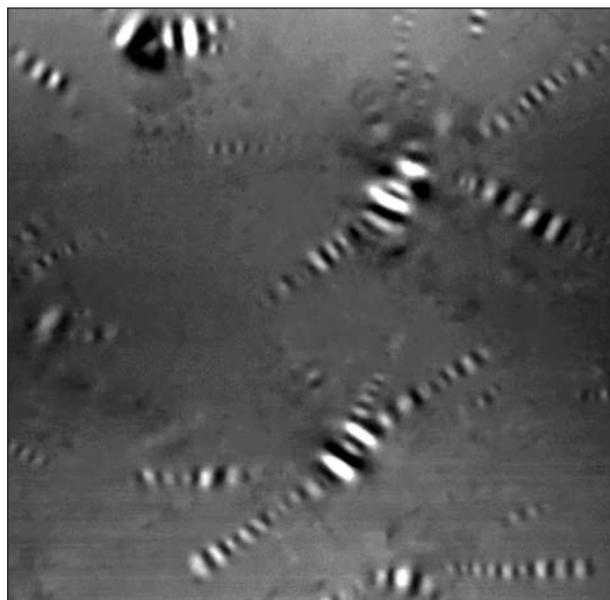
Die Adhäsion von Bitumen am Asphalt wird durch folgende mechanische Effekte verbessert:

#### 1. Schlüssel-Schloss-Prinzip:

Das Bitumen dringt in oberflächennahe Gesteinsporen ein und wird physikalisch verankert. Jede Scherbewegung zwischen den beiden Phasen ist dadurch eingeschränkt.

#### 2. Verteilung von Spannungen:

Spannungen im Material werden in das Bitumen abgeleitet, das viskoelastische Eigenschaften besitzt. Eine erhöhte Rauigkeit fördert deswegen die Verteilung von Spannungen, die in Bereichen von sich bildenden Rissen entstehen.



**Bild 3:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Bitumens (15 µm x 15 µm) [6]

#### 3. Erhöhung der spezifischen Oberfläche:

Eine große Rauigkeit bedingt auch eine größere physikalische Kontaktfläche. Die Stärke der Wechselwirkung ist proportional zur spezifischen Oberfläche.

Es entspricht den praktischen Erfahrungen, dass Gesteine mit einer porösen, leicht rauen Oberfläche eine bessere Adhäsion ermöglichen. Es ist allerdings auch bekannt, dass die Oberflächentextur eines Gesteins die Beschichtbarkeit oder die Benetzbarkeit bestimmt. So lassen sich glatte Oberflächen leichter beschichten als raue Oberflächen. Die Benetzbarkeit und das Ausfüllen von Poren hängen von der Viskosität des Bitumens und der Oberflächenchemie von Gesteinen und Bitumen ab.

Untersuchungen von [5] ergaben, dass die feinen Gesteinspartikel, die eine große spezifische Oberfläche besitzen, den Anfangswiderstand gegen kleine Scherkräfte bestimmen. Hingegen wird angenommen, dass grobes Gestein bei höheren Scherkräften den Widerstand bestimmt.

Die mechanische Theorie ist nicht nur auf den makroskopischen Bereich anwendbar, sondern auch im mikroskopischen Maßstab.

Durch die Anwendung der Rasterkraftmikroskopie konnten zwei unterschiedliche Strukturen auf der Bitumenoberfläche festgestellt werden (Bild 3). Es wird angenommen, dass es sich bei den „bienenähnlichen“ Strukturen um Assoziate von Asphaltene und polaren Spezies handelt, welche aufgrund der Temperaturdifferenz vom Inneren der Bitumenphase an die Oberfläche transportiert werden. Es wird vermutet, dass diese Strukturen für die Haftung von Bitumen am Gestein eine wichtige Funktion erfüllen.

### 3.3.3 Elektrostatische Theorie

Feste Oberflächen können elektropositive oder elektronegative Eigenschaften besitzen (Bild 4). Werden zwei Oberflächen, z. B. Bitumen und Gestein, in Kontakt gebracht, dann gibt die elektropositive Phase Elektronen an die elektronegative Phase ab. Es entsteht dabei eine elektrochemische Doppelschicht, ähnlich wie in einem Kondensator.

Während des Versagens der Haftung eines derartigen Systems führt die ansteigende Potenzialdifferenz zu einem Punkt, bei dem Entladung erfolgt. Die adhäsive Wechselwirkung kann deshalb der

Energie zugeschrieben werden, die erforderlich ist, um die Coulomb'sche Anziehungskraft von geladenen Oberflächen zu überwinden.

Studien von [7] ergaben Hinweise darauf, dass der Beitrag der elektrostatischen Komponente zur Adhäsion zwischen 0,1 bis ein Prozent liegt.

Die meisten Oberflächen sind aufgrund der Gegenwart von Wasser geladen. Dies ist auf das hohe Dipolmoment des Wassers zurückzuführen. Eine Schicht von Oberflächenladungen und den entsprechenden Gegenionen wird als elektrische Doppelschicht bezeichnet.

Die Gegenionen werden direkt an der Oberfläche gebunden, um die Oberflächenladungen zu neutralisieren und eine molekulare Monoschicht zu bilden, die als Helmholtz-Schicht bezeichnet wird. Ein realistischeres Modell ist die Vorstellung, dass es sich um eine diffuse Schicht handelt, die aufgrund

von thermischen Schwankungen dazu tendiert, die Gegenionen von der Oberfläche zu verdrängen (Bild 5).

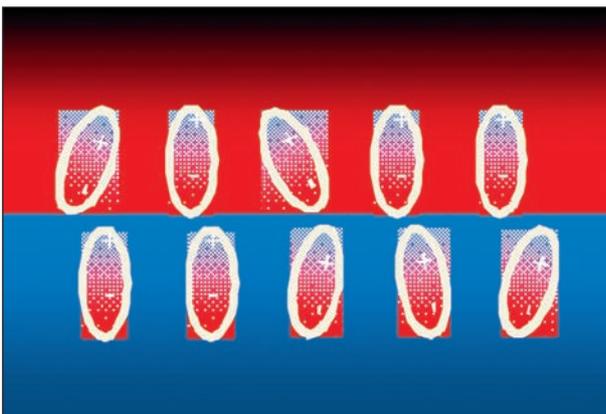
STERN kombinierte diese beiden Modelle und unterschied die Doppelschichten in zwei Bereiche. Die innere Schicht besteht aus einer oder mehreren Lagen von Ionen und Molekülen, die mehr oder weniger stark an der geladenen Oberfläche gebunden sind und deshalb unbeweglich sind. Die diffuse Schicht besteht dagegen aus mobilen Ionen.

Demzufolge existiert eine Scherfläche, welche sich nicht unmittelbar an der Grenzfläche befindet, sondern in einem gewissen Abstand davon. Das elektrische Potenzial in diesem Abstand wird als Zeta-Potenzial bezeichnet und kann durch elektrokinetische Methoden gemessen werden.

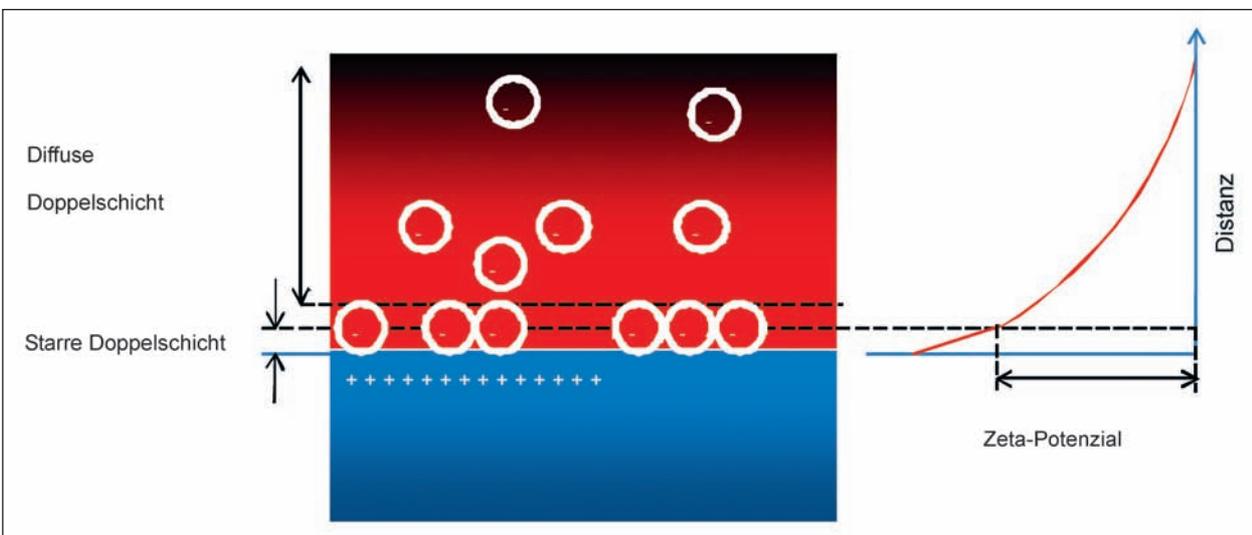
Das Modell führt zu dem Schluss, dass selbst an „trockenen“ Gesteinsoberflächen Wassermoleküle angelagert sind.

Experimentell wurde bereits 1958 nachgewiesen, dass Wasser an frischen Quarzoberflächen in einer Stärke von mehreren Moleküllagen adsorbiert wird [8]. Bei den herkömmlichen Mischtemperaturen verbleibt mindestens eine monomolekulare Wasserschicht. Es würde eine Temperatur von mehr als 1.000 Grad Celsius erfordern, um diese gebundene Wasserschicht vollständig zu entfernen. Dies zeigt deutlich die Notwendigkeit einer sorgfältigen Konditionierung von Gesteinen bei der Asphaltherstellung.

Der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf die Oberflächenladungen. Dabei wird der pH-Wert des



**Bild 4:** Elektropositive und elektronegative Oberflächeneigenschaften



**Bild 5:** Elektrostatistisches Modell nach STERN

„Grenzflächenwassers“ zum einen durch den pH-Wert des eindiffundierenden Außenwassers bestimmt und zum anderen durch die Gesteinsoberfläche selbst.

Viele Gesteinsoberflächen erhöhen den pH-Wert in der unmittelbar angrenzenden Wasserschicht. Dies ist nicht nur bei basischen Gesteinen wie z. B. Kalkstein der Fall, sondern auch bei „sauren“ Gesteinen, wie z. B. Granit.

So wurde die Wechselwirkung zwischen einem Granit mit quarzähnlichen Eigenschaften sowie von Kalkstein mit vier verschiedenen Bitumensorten mit Hilfe von Zeta-Potenzial-Messungen untersucht (Bild 6) [9].

Bei einem pH-Wert > 3 sind sowohl Bitumen als auch Granit negativ geladen. Dies bedeutet, dass die Tendenz zur adhäsiven Wechselwirkung nur schwach ausgebildet ist. Unter feuchten Bedingungen ist zu erwarten, dass Abstoßung und Stripping Folge sind.

Für Kalkstein wurde dagegen bis zu einem pH-Wert ≤ 10 ein positives Zeta-Potenzial gemessen. Da Bitumen in diesem pH-Bereich ein negatives Zeta-Potenzial besitzt, ist eine starke adhäsive Wechselwirkung vorhanden. Erst ab einem pH-Wert > 10 ist eine Schwächung zu erwarten.

Die elektropositive Oberflächencharakteristik des überwiegend aus Calciumcarbonat bestehenden Kalksteins, lässt sich anhand des in Bild 7 dargestellten Reaktionsschemas erklären: Wenn Kalkstein zerkleinert wird, dann werden elektrostatische Bindungen gebrochen und nicht gesättigte Ladungen von Calcium- und Carbonationen erscheinen auf den neu gebildeten Oberflächen (1). Sofort wird Wasserdampf adsorbiert, um die frisch gebrochenen Bindungen zu neutralisieren. Gemäß (2a) kommt es zur Bildung von Hydrogencarbonationen und zur Bildung der elektropositiven Oberfläche. Bei Reaktion (2b) entsteht zunächst das Hydroxid. Die Umsetzung mit atmosphärischem Kohlendioxid und nachfolgender Dissoziation hat ebenfalls eine elektropositive Kalksteinoberfläche zum Ergebnis.

Im Vergleich zu Kalkstein gehen überwiegend aus Siliziumdioxid bestehende Gesteine, wie z. B. Quarz, andersartige Reaktionen ein. Nach dem Auseinanderbrechen von Quarz findet in Gegenwart von Wasser eine Hydrolyse statt (Bild 8). Dabei bilden sich Silanol-Gruppen (Si-OH) auf der Oberfläche (1).

Bei einem hohen pH-Wert wird die Dissoziation von Silanolgruppen begünstigt und die Oberfläche erhält elektronegative Eigenschaften. Bei kleinen pH-Werten ist die Silikatoberfläche dagegen positiv geladen.

Die meisten natürlichen Gesteinsoberflächen enthalten allerdings Elemente, die sowohl elektropositive als auch elektronegative Eigenschaften besitzen.

Betrachtet man die Bitumenphase, dann spielt die Carboxylsäure eine wichtige Rolle für den Adhäsionsvorgang. In Gegenwart von Wasser spaltet sich

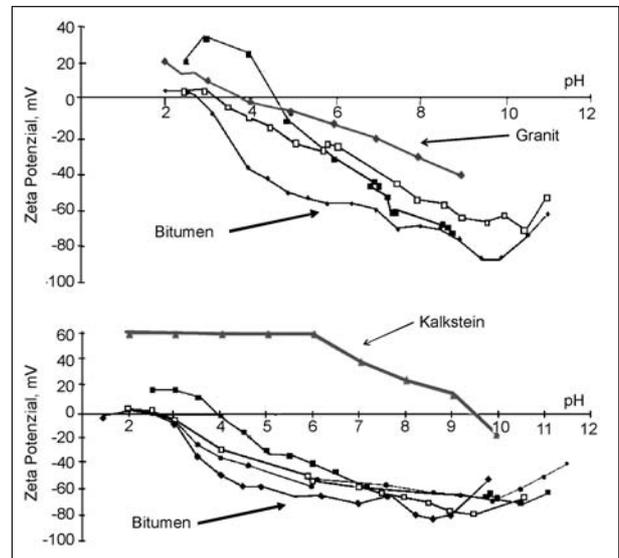


Bild 6: Zeta-Potenzial von Granit und Kalkstein als Funktion des pH-Werts

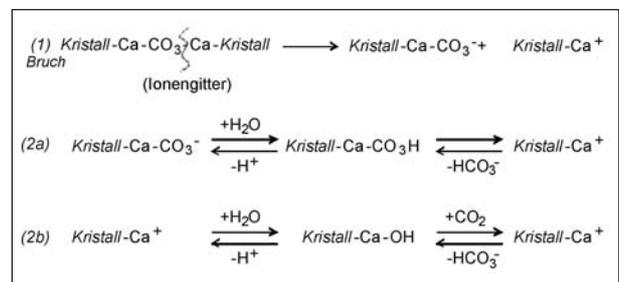


Bild 7: Elektropositiver Charakter von Calciumcarbonat

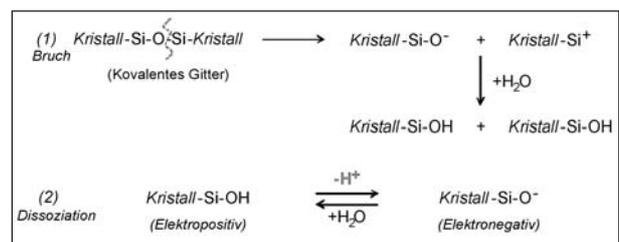


Bild 8: Eigenschaften von Siliziumdioxid

dieses Molekül in ein Carboxylatanion und in ein Proton auf. Durch die Aufspaltung erhält die Bitumenoberfläche eine negative Ladung. Ein hoher pH-Wert des angrenzenden Wassers fördert, gemäß Reaktionsgleichung (1), die Dissoziation der Carboxylsäuremoleküle [10].



### 3.3.4 Chemische Bindungstheorie

Die im Bitumen enthaltenen Moleküle bestehen aus langen Kohlenstoffketten und -ringen, die mit Wasserstoff gesättigt sind. Deshalb besitzen diese Moleküle einen unpolaren Charakter. Es handelt sich um niedermolekulare Öle und wachsähnliche Anteile, die als Alkane, Paraffine oder aliphatische Verbindungen bezeichnet werden. Der unpolare Charakter dieser Moleküle ist darauf zurückzuführen, dass es sich um gesättigte Verbindungen handelt und überwiegend Einfachbindungen ausgebildet sind. Diese unpolaren Moleküle wirken primär durch Van-der-Waals-Kräfte. Da die Van-der-Waals-Kräfte additiv wirken, ist der Beitrag dieser großen Moleküle an der adhäsiven Wechselwirkung beträchtlich. Die chemischen Eigenschaften der Gesteinsoberfläche begünstigen primär die Wechselwirkung mit polaren Molekülen des Bitumens. Gemäß dem historischen Mizellen-Modell repräsentieren Harze und insbesondere Asphalten die polaren Anteile des Bitumens. Diesen Anteilen entsprechen Moleküle mit einem hohen Molekulargewicht bzw. Molekülgröße.

Durch die Bedeckung der polaren Zentren auf dem Gestein durch unpolare Kohlenwasserstoffe kann die Aktivität dieser Zentren erheblich vermindert werden. Während des Mischvorganges bei hohen Temperaturen gelangen allerdings auch polare Spezies des Bitumens an die Gesteinsoberfläche und diese verdrängen die schwächer absorbierten unpolaren Komponenten des Bitumens von der Gesteinsoberfläche.

Die chemischen Prozesse der Bitumen-Gesteinwechselwirkung sind sehr komplex und variabel. Dies ist eine Folge der komplexen und veränderlichen Zusammensetzung der beteiligten Materialien. Polare Moleküle im Bitumen orientieren sich hinsichtlich der funktionellen Gruppen innerhalb des Bitumens und in Richtung der Gesteinsoberflächen. Die Anwesenheit von funktionellen Gruppen in Bitumenkomponenten oder auf der Gesteinsoberfläche führt zu Bereichen erhöhter Reaktivität, die als akti-

ve Bereiche bezeichnet werden können. Funktionelle Gruppen, die im Bitumen und an Gesteinen zu finden sind, werden im Folgenden diskutiert und die typischen Reaktionen die zwischen Bitumen und Gesteinen stattfinden können, beschrieben.

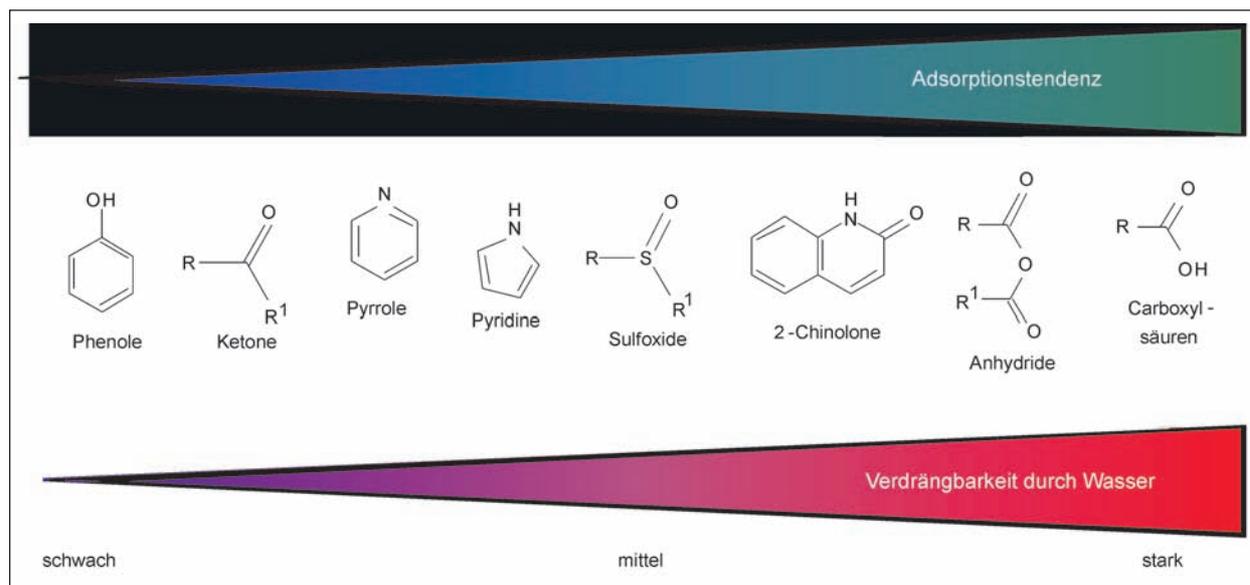
#### 3.3.4.1 Funktionelle Gruppen des Bitumens

Obwohl Bitumen überwiegend aus unpolaren Kohlenwasserstoffen besteht, gibt es auch Moleküle, die Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten. Ebenso sind geringe Mengen von Metallen enthalten, die als „Fingerprint“ der jeweiligen Rohölsorte angesehen werden können. Durch die Bindung dieser Atome in Kohlenwasserstoffen erhalten Bitumenmoleküle polare Eigenschaften. Obwohl polare Verbindungen nur in geringer Konzentration vorliegen, haben diese einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Bitumens und seine Wechselwirkungen mit Gesteinsoberflächen. Bild 9 zeigt die chemischen Strukturen der wichtigsten im natürlichen Bitumen enthaltenen funktionellen Gruppen, einschließlich jener, die durch Oxidation gebildet werden [11].

Die Affinität der funktionellen Gruppen für Gesteinsoberflächen und ihre Verdrängung von Wasser sind ebenfalls in Bild 9 dargestellt. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass jene Verbindungen, die am stärksten an der Gesteinsoberfläche absorbiert werden, auch am leichtesten durch Wassermoleküle verdrängt werden. Dies unterstreicht die Bedeutung des Einflusses von Wasser auf die Haltbarkeit der Bitumen-Gesteins-Bindung. Obwohl saure Bestandteile wie die Carboxylsäure, Anhydride und 2-Chinoline nur in geringen Konzentrationen im Bitumen enthalten sind, finden sich diese hoch konzentriert in den absorbierten Bereichen.

Bitumen zeigt in der Regel einen Überschuss an sauren Komponenten im Vergleich zu dem Anteil an basischen organischen Verbindungen.

Insbesondere zwei funktionelle Gruppen, die Carboxylsäure und die Sulfoxide, machen fast die Hälfte der stark absorbierten Fraktionen aus [12]. Es handelt sich um stark hydrophile, aliphatische Strukturen, die keine anderen polaren funktionellen Gruppen enthalten. Dies ist vermutlich die Ursache dafür, dass diese Strukturen durch Wasser leicht verdrängt werden. Polyfunktionelle Bitumenmoleküle (Verbindungen, die mehrere funktionelle Gruppen enthalten) werden stärker absorbiert. Typische polyfunktionelle Moleküle enthalten Keto-



**Bild 9:** Intensität der adsorptiven Wechselwirkung von organischen funktionellen Gruppen und Gesteinsoberfläche

gruppen, Anhydride und Stickstoff. Bestimmte Stickstoffverbindungen, wie Pyridin oder Pyrrole, werden genauso wie Phenole sehr stark absorbiert. Dabei wird Pyridin durch Wasser nicht wieder verdrängt [12]. Dies ist ein Hinweis auf den Mechanismus der haftverbessernden Wirkung von organischen Aminen oder Amiden. Offenbar ist es von Bedeutung, welche funktionellen Gruppen zuerst mit der Gesteinsoberfläche Kontakt haben. Wenn Verbindungen mit einer Carboxylsäurefunktion zuerst an der Gesteinsoberfläche gebunden werden, dann wird auch Pyridin wieder sehr leicht durch Wasser verdrängt.

### 3.3.4.2 Funktionelle Gruppen der Gesteinsoberflächen

Gesteine bestehen aus einem oder mehreren Mineralien, die eine definierte chemische Zusammensetzung und eine definierte Anordnung der Atome haben. Liegen die Gesteine in kristalliner Form vor, dann ist jedes Atom durch seine Nachbaratome über elektrostatische Wechselwirkungen in einem Kristallgitter fixiert. Wenn die Gesteine zerkleinert werden, besitzen die an der frisch gebildeten Kristalloberfläche befindlichen Moleküle, aufgrund der fehlenden Nachbaratome, freie Bindungen. Diese Atome bilden neue Koordinationsbindungen zu anderen Molekülen aus. Die molekulare Beschreibung bildet die Grundlage für die Erklärung der Oberflächenladungen und erklärt die freie Oberflächenenergie gemäß der thermodynamischen Theorie. Neue Koordinationsbindungen können da-

durch gebildet werden, dass die Kräfte zum Kristallgitter orientiert sind und damit die Atome sozusagen dichter zusammendrängen. Ein anderer Weg, die gebrochenen Bindungen zu sättigen, besteht darin, dass zum Beispiel Wasser und organische Moleküle des Bitumens über deren funktionelle Gruppen gebunden werden. Aufgrund seines weit verbreiteten natürlichen Vorkommens und der bekannten Probleme als Verursacher von feuchtigkeitsbedingten Schäden in Asphaltstraßen wurde Quarz in vielen Studien gründlich untersucht [13, 14, 15, 16].

Die aktiven Bereiche dieser Oberflächen bestehen aus Hydroxylgruppen unterschiedlich starker Acidität bis zur Wasserstoffbrückenbindungen hoher Acidität.

Stark elektropositive Lewis-Säuren werden typischerweise in Gesteinen gebildet, die Metalle wie Magnesium, Eisen und Kalzium enthalten. Sauerstoff in Siliziumdioxid und in anderen Mineralien kann als Lewis-Base fungieren. Oxide und Hydroxylgruppen fungieren als starke Adsorptionsstellen für Wassermoleküle. Umgekehrt können Wassermoleküle als Bindungsstelle für organische Moleküle dienen. Die absorbierten Wassermoleküle können durch Bitumenmoleküle ersetzt werden oder bedeckt werden, wenn das Gestein längere Zeit der Umgebung ausgesetzt ist. So ist schon lange bekannt, dass Gesteine, die über längere Zeit gelagert wurden, dem Stripping-Effekt besser widerstehen als frisch gebrochene Gesteine [17].

Im Allgemeinen enthalten chemisch aktive Bereiche auf Gesteinsoberflächen, die eine hohe Affinität für Bitumen zeigen, Elemente wie Aluminium, Eisen, Magnesium und Kalzium. Elemente mit einer niedrigen Bindungsaffinität zu Bitumen enthalten Natrium und Kalium [2].

Es besteht die weit verbreitete Auffassung, dass die Adhäsion des Bitumen-Gestein-Systems vorwiegend durch die Eigenschaften des Gesteins bestimmt wird. Der Beitrag der spezifischen Oberfläche des Gesteins ist darauf zurückzuführen, dass mit einer großen Oberfläche auch mehr aktive Bereiche pro Masseneinheit des Gesteins für die Wechselwirkung mit Bitumen zur Verfügung stehen.

### 3.3.4.3 Bitumen-Gesteinswechselwirkungen

Die Wechselwirkungen zwischen Bitumen- und Gesteinsoberflächen kann durch das allgemeine Lewis-Säure-Base-Konzept beschrieben werden.

Die meisten Kationen sind Lewis-Säuren und die meisten Anionen sind Lewis-Basen. Lewis-Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren und Lewis-Basen sind Elektronenpaar-Donatoren. Reagieren die Lewis-Säuren und Basen miteinander, dann entsteht eine Koordinationsverbindung, ein Addukt, oder ein Säure-Base-Komplex. Obwohl Carboxylsäuren nur in geringen Konzentrationen im Bitumen enthalten sind, spielen diese eine sehr wichtige Rolle und liefern einen wichtigen Beitrag für starke Bindungen. So reagiert Calciumcarbonat mit Carboxylsäuren des Bitumens. Bei den Verarbeitungstemperaturen des Heiß-Asphaltes werden dabei das unlösliche Calciumsalz der Carboxylsäure, Wasser und Kohlendioxid gebildet:



Wenn ausschließlich Calciumhydroxid vorliegt, dann wird nur Wasser gebildet:



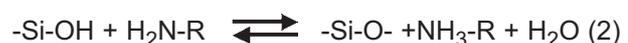
[18] stellte fest, dass Gesteinsoberflächen an der Asphaltmischanlage während der Trocknung für einen kurzen Moment durch die Flammen auf eine Temperatur von bis zu 700 Grad Celsius erhitzt werden können. Unter diesen Bedingungen zersetzt sich Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlendioxid. Das gebildete Calciumoxid reagiert sofort mit den sauren Bestandteilen des Bitumens. Werden dabei wasserlösliche Salze gebildet, dann würde dies eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Feuchtig-

keit zur Folge haben. Dies betrifft insbesondere Natrium und Kaliumsalze, die die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Zwischenschicht erhöhen.

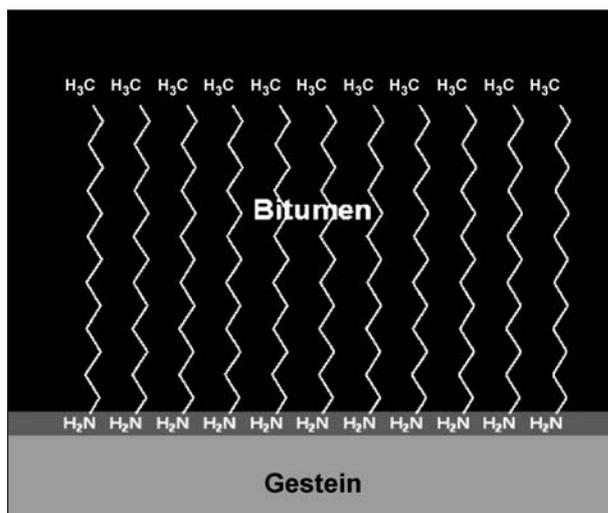
Durch Zugabe von Calciumhydroxid werden die physikalischen Eigenschaften einer Asphaltmischung über die chemische Wechselwirkung mit Bitumen verändert. Calciumhydroxid reagiert mit Carboxylsäure und 2-Chinolin unter Bildung von unlöslichen Calcium-organischen Salzen [19]. Dadurch wird verhindert, dass die Carboxylsäure mit einer silikatischen Oberfläche leicht wasserlösliche Verbindungen bildet. Die aktiven Bereiche der silikatischen Oberfläche bleiben auf diese Weise frei, um starke wasserbeständige Bindungen mit stickstoffhaltigen Gruppen des Bitumens zu bilden. Dieser Mechanismus würde erklären, weshalb durch Zugabe von Calciumhydroxid die Empfindlichkeit gegenüber feuchtigkeitsbedingte Schädigung reduziert werden kann.

Auf der Oberfläche von silikatischen Gesteinen sind überwiegend schwach saure Silanolgruppen zu finden. Diese bilden leicht Bindungen mit Carboxylsäure aus, werden aber genauso leicht wieder durch Wasser verdrängt. Bei der Hydrolyse-Reaktion bildet das Wasser eine stärkere Wasserstoffbindung mit der Silanolgruppe aus als das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe. Der Grund dafür ist, dass die im Bitumen enthaltenen Carboxylsäuren nur schwache Säuren sind und kaum in ionische Spezies dissoziieren. Die Bindungsenergie ist allerdings umso höher, je ausgeprägter die ionischen Eigenschaften sind.

Bei der Verwendung von haftkritischen silikatischen Gesteinen werden gelegentlich Additive verwendet, die eine Verbesserung der Hafteigenschaften bewirken sollen. Es handelt sich bei diesen Additiven um Verbindungen, die in der Regel aus Kohlenwasserstoffketten bestehen, die mindestens eine endständige primäre, sekundäre oder tertiäre Amin- oder Amidfunktion enthalten. Die polaren Amin-/Amidfunktionen werden gemäß Reaktionsgleichung  $-\text{Si-OH} + \text{H}_2\text{N-R} \rightarrow -\text{Si-O-} + \text{NH}_3\text{-R} + \text{H}_2\text{O}$  (2), chemisch an der silikatischen Oberfläche gebunden, während die Kohlenwasserstoffketten, aufgrund ihrer bitumenähnlichen Eigenschaften eine starke Wechselwirkung mit der Bitumenphase eingehen (Bild 10) [20].



Bei einer Kohlenstoffkettenlänge von 14 bis 18 und mit ein oder zwei Amin-/Amidgruppen wird eine op-



**Bild 10:** Schematische Darstellung der Orientierung von Aminen am Gestein

timale Wirkung der Adhäsion des Bitumens am Gestein erreicht [21].

Bei der Verwendung dieser Stoffgruppe ist zu bedenken, dass diese auch mit sauren Inhaltsstoffen des Bitumens unter Bildung von salzartigen Verbindungen reagieren. Erfahrungsgemäß führt die Salzbildung allein noch nicht zu einer Einbuße der haftverbessernden Eigenschaften. Eine lange Verweilzeit (> 24 h) bei höheren Temperaturen (> 120 °C) führt allerdings zu einer thermischen Zersetzung der meisten Amine/Amide und die haftverbessernde Wirkung nimmt ab. Aus diesem Grund ist eine lange Verweilzeit des Additivs im heißen Bitumen nachteilig. Von der Direktzugabe des Additivs in den Bitumenlagertank wird deshalb abgeraten [22].

Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung der Hafteigenschaften besteht in der Verwendung von Silanen. Diese bestehen aus einer Kohlenwasserstoffkette, die ein Siliziumatom enthält, sowie einer hydrolysierbare Gruppe. Die Kupplungsreaktion besteht aus drei Schritten:

1. Hydrolyse



2. Kupplung



3. Kondensation



Hydrolyse erfolgt, wenn das Silan mit Feuchtigkeit im Kontakt gebracht wird, unter Bildung einer Silanolgruppen und üblicherweise eines Alkohols. Die

Silanolgruppe geht dann mit Metalloxiden an der Gesteinsoberfläche eine Wasserstoffbindung ein. Beim Erhitzen oder Trocknen kommt es zu einer Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung und Bildung von kovalent gebundenen Metallsiloxanen sowie eines vernetzten Siloxanfilms auf der Oberfläche.

Vergleichende Untersuchungen von Gesteinsoberflächen, die mit Silanen und mit Aminen behandelt wurden, ergaben teilweise unterschiedliche Bewertungen. [23] berichtet, dass Silan-behandelte Gesteine einen größeren Widerstand gegen feuchtigkeitsbedingte Schäden besitzen als Gesteine, die mit Amin behandelt wurden. Andere Autoren kommen zu entgegengesetzten Schlussfolgerungen.

### 3.3.5 Thermodynamische Theorie

Die thermodynamische Theorie wird am häufigsten für die Beschreibung des Adhäsionsphänomens genutzt. Die thermodynamische Theorie basiert auf dem Konzept, dass ein Kleber auf einem Substrat kleben wird, wenn zwischenmolekulare Kräfte in der Zwischenschicht wirksam werden. Eine wichtige thermodynamische Größe, um die adhäsive Wechselwirkung zu beschreiben, ist die so genannte Gibbs'sche freie Energie.

Die Gibbs'sche freie Energie stellt die Differenz zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand eines Systems dar und sagt voraus, ob ein solcher Prozess bei den jeweiligen Temperatur- und Druckbedingungen stattfinden kann oder nicht. Ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass während des Prozesses Energie abgegeben wird. Wenn  $\Delta G$  größer null ist, dann wird Energie von der Umgebung aufgenommen und der Prozess erfolgt nicht freiwillig. Für  $\Delta G = 0$  befindet sich der Prozess im Gleichgewichtszustand.

Im vorliegenden Fall wird die Gibbs'sche freie Energie auch als freie Energie der Adhäsion bezeichnet oder, wenn es sich um die Bindung gleicher Phasen handelt, als freie Kohäsionsenergie.

Sehr häufig wird auch der Begriff „Adhäsionsarbeit“  $W_a$  verwendet, diese Größe unterscheidet sich von der Gibbs'schen freien Energie nur durch das Vorzeichen:

$$W_a = -\Delta G \quad (3)$$

Zwischen Adhäsionsarbeit und der Oberflächenenergie von Stoffen besteht ein von DUPRÉ postulierter wichtiger Zusammenhang:

$$W\alpha = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4)$$

Die Formel ist wie folgt zu interpretieren: Wenn zwei unterschiedliche Materialien eine gemeinsame Grenzfläche besitzen, dann ist Energie erforderlich, um die beiden Materialien voneinander zu trennen. Für eine vollständig spröde Grenzschicht entspricht die dafür aufgewendete Energie der Summe der Oberflächenenergien der beiden Materialien ( $\gamma_1 + \gamma_2$ ). Da die beiden unterschiedlichen Materialien nun getrennt sind, fehlen zwischenmolekulare Kräfte. Diese Energie muss deshalb von der Energie der beiden neu gebildeten Oberflächen subtrahiert werden ( $\gamma_{12}$ ).

Die Oberflächenenergie von Materialien kann mit Hilfe verschiedener Methoden messtechnisch bestimmt werden. Eine der wichtigsten Methoden ist die der Kontaktwinkelmessung. Der Kontaktwinkel stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Form eines flüssigen Tropfens auf einer Materialoberfläche zu beschreiben.

Die Tropfenform enthält Informationen über die zwischenmolekularen Kräfte der beteiligten Phasen. Obwohl die Kontaktwinkelmessungen überwiegend auf der Basis der thermodynamischen Grundlagen interpretiert werden, können diese im makroskopischen Bereich zur Messung der Benetzung und des Spreitens genutzt werden. Die Bezeichnungen Benetzung, Spreiten und Kontaktwinkel werden häufig synonym zur Adhäsion angewendet.

Die Benetzung einer Oberfläche oder das Spreiten einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche ist ein Prozess, bei dem der Kleber in innigen molekularen Kontakt mit der Oberfläche gelangt und fundamentale Adhäsionskräfte wirksam werden. Benetzung und Benetzbarkeit sind gute Voraussetzungen für eine gute Adhäsion. Bei einem vollständigen Spreiten ist der Kontaktwinkel null und der Kleber verteilt sich freiwillig über die Oberfläche.

Natürlich hängen die Benetzung und das Spreiten auch von der Viskosität der Flüssigkeit, der Rauigkeit und der Heterogenität der Feststoffoberfläche ab.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus besteht eine Konkurrenz zwischen adhäsiven und kohäsiven Kräften, welche zur Definition eines Spreitkoeffizienten  $S$  genutzt werden kann.

$$S = W_a + W_c \quad (5)$$

Je höher der Spreitkoeffizient ist, desto größer ist die Adhäsionsarbeit im Vergleich zur Kohäsions-

energie des Klebers. Ein negativer Wert des Spreitkoeffizienten  $S$  stellt einen endlichen Kontaktwinkel dar. Ein Wert von null entspricht dem Gleichgewichtszustand.

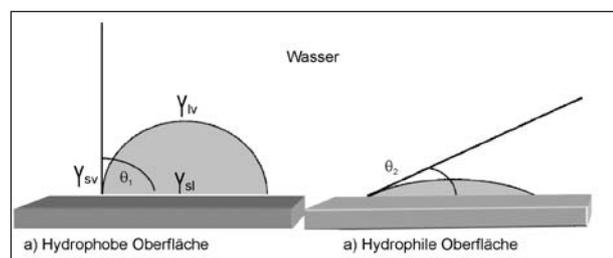
Der Kontaktwinkel, der durch einen Flüssigkeitstropfen mit einer absolut festen und ebenen Feststoffoberfläche gebildet wird, wird durch die Young'sche Gleichung beschrieben.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (6)$$

Der Zusammenhang ist in Bild 11 anschaulich dargestellt. Der Kontaktwinkel zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit entspricht einer Tangenten, die ausgehend vom Tripelpunkt der beteiligten Phasen zwischen der Flüssigkeit und der Dampfphase gebildet wird. Der Kontaktwinkel  $\theta_1$  in Bild 11a ist größer als 90 Grad. Im Fall von Wasser bedeutet dies, dass der Tropfen nicht leicht über die Oberfläche spreitet. Die Oberfläche ist hydrophob bzw. wasserabweisend. Der Tropfen in Bild 11b tendiert aufgrund seiner günstigen Wechselwirkung mit der Oberfläche zum Spreiten. Der kleine Kontaktwinkel indiziert im vorliegenden Fall eine hydrophile (wasserliebende) Oberfläche.

Jeder Phasengrenze kann eine freie Energie oder Spannung zugeschrieben werden.  $\gamma_{sv}$  ist die freie Oberflächenenergie des Substrats im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf der Lösung.  $\gamma_{lv}$  ist die Oberflächenspannung der Lösung im Gleichgewicht mit dem Substrat und  $\gamma_{sl}$  ist die freie Oberflächenenergie zwischen Feststoff und Flüssigkeit.

Allgemein gilt: Hat eine Flüssigkeit eine hohe Oberflächenspannung, dann benetzt diese einen Festkörper nur schlecht. Hat der Festkörper eine niedrige freie Oberflächenenergie, dann ist die Benetzung ebenfalls schlecht. Eine gute Benetzung ist dann gegeben, wenn eine benetzende Flüssigkeit eine niedrigere oder gleich große Oberflächenspannung hat wie der zu benetzende Festkörper.



**Bild 11:** Grundlage der Kontaktwinkelmessung

Häufig tritt in der Praxis das Problem auf, dass auf der Oberfläche des Substrats Gas bzw. Dampf adsorbiert wird. In diesem Fall verringert sich die wahre Oberflächenenergie des Substrats um den Betrag  $\pi_e$ .

$$\gamma_{sv} = \gamma_s - \pi_e \quad (7)$$

$\pi_e$  ist der Spreitdruck im Gleichgewicht, welcher ein Maß für die Energie ist, die bei der Adsorption des Dampfes freigesetzt wird.  $\gamma_s$  entspricht der freien Oberflächenenergie des Feststoffs, wenn dieser sich im Kontakt mit dem eigenen Dampf befindet.  $\pi_e$  ist für Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenenergie auf Feststoffen mit niedriger Oberflächenenergie vernachlässigbar. Dies ist für gewöhnlich der Fall für Kontaktwinkelmessungen auf Polymeroberflächen. Unter dieser Annahme kann die Young-Dupré-Gleichung formuliert werden:

$$W_a^{ls} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (8)$$

Diese Gleichung ist von elementarer Bedeutung, um die freie Oberflächenenergie, die über den Kontaktwinkel gemessen wurde, mit der Adhäsionsarbeit zu verknüpfen. Diese Gleichung stellt damit den Bezug zwischen Kontaktwinkel und Adhäsion dar.

FOWKES schlug 1964 vor, die Oberflächenenergien zwischen polaren und unpolaren Anteilen zu unterscheiden.

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (9)$$

LW werden die Dipol-Dipolwechselwirkungen zugeschrieben und AB den Säure-Base-Wechselwirkungen.

Van OSS et. al. [24] modifizierten demgemäß die Young-Dupré'sche Gleichung:

$$W_a = \gamma_i^{Tot} (1 + \cos\theta) \\ = 2(\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+}) \quad (10)$$

Daraus folgt: Wenn man die Kontaktwinkel von drei Flüssigkeiten mit verschiedenen bekannten Polaritäten auf einer unbekanntenen Oberfläche misst, dann kann die Gleichung gelöst werden. Dies ist von großer praktischer Bedeutung, da es durch Messung der jeweiligen Oberflächenenergie von zwei Materialien möglich wird, die Adhäsionsarbeit zu berechnen.

### 3.4 Versagensmodelle der Adhäsion

In Tabelle 2 sind die bekanntesten und am häufigsten zitierten Erklärungsmodelle für das Versagen der Adhäsion zusammengestellt. Diese Modelle geben nützliche Hinweise auf die zugrunde liegenden Schadensmechanismen. Es ist jedoch einleuchtend, dass in der Praxis diese Modelle nur sehr selten isoliert auftreten. Meist handelt es sich um eine komplexe Überlagerung mehrerer Schadensmechanismen, deren Aufklärung die Kenntnis aller wichtigen Randbedingungen erfordert.

#### 3.4.1 Das Porendruckmodell

Asphaltschichten mit größerem Hohlraumgehalt können von eindringendem Wasser frei durchströmt werden. Bei der Überrollung der Asphaltdeckschicht durch einen Fahrzeugreifen kommt es bei Nässe zunächst zu einem Einpressen des Wassers in die Hohlräume und danach zu einem Absaugen. Das impulsartige Durchströmen des Wassers beschleunigt die Ablösung des Bitumenfilms.

Modell	Prinzip	Begünstigende Faktoren
Porendruckmodell	a. Einpressen von Wasser in Porenkammern, aufgrund mechanischer Belastung b. Volumenzunahme von Wasser bei höheren Temperaturen	Starke mechanische Belastung Häufiger Regen Höhere Umgebungstemperatur mit häufigen Temperaturwechseln
Verdrängungsmodell	Eindringen von Wasser an unvollständig umhüllten Gesteinen und Bildung einer Trennschicht	Schlechte Benetzbarkeit der Gesteine (z. B. hoher SiO <sub>2</sub> -Gehalt), hohe Viskosität des Bindemittels, geringer Bindemittelgehalt
Unterwandungsmodell	Eindringen von Wasser durch Diffusion von außen durch den Bitumenfilm oder aus Kapillaren der Gesteine, Trennschichtbildung	Dünner Bitumenfilm, aufgrund geringer Bitumengehalte, poröse Gesteine
Filmbruchmodell	Rissbildung und Eindringen von Wasser	Hochviskoses, sprödes Bitumen, Frost-Tau-Wechsel, niedrige Umgebungstemperaturen mit häufigen Wechsels, hohe mechanische Belastung

Tab. 2: Versagensmechanismen

Mit Wasser gefüllte Poren spielen in frisch verlegten Asphaltbelägen eine Rolle. Oftmals wird eine Nachverdichtung durch den überrollenden Verkehr beobachtet. Bei diesem Vorgang kann es zum Einschuss des eingedrungenen Wassers in den Porenräumen des Belages kommen. Bedingt durch den auftretenden hohen Druck und häufige Temperaturwechsel kommt es zu einer Bitumenablösung von der Gesteinsoberfläche.

### 3.4.2 Das Verdrängungsmodell

In diesem Modell steht das am Gestein haftende Bitumen in Konkurrenz zum Wasser. Tritt Wasser hinzu, dann wird die Oberflächenenergie des Bitumens beeinflusst (Änderung des Kontaktwinkels). Aufgrund der größeren Affinität des Wassers zu Gesteinsoberflächen kommt es folglich zu einer Verdrängung des Bitumens von der Gesteinsoberfläche. Dieser Effekt kommt dann besonders deutlich zum Tragen, wenn das Gestein nur unzureichend von Bitumen benetzt ist. Die Verdrängung von der Gesteinsoberfläche ist umso leichter, je niedriger die Viskosität des verwendeten Bindemittels ist.

### 3.4.3 Das Unterwanderungsmodell

In diesem Fall ist die Gesteinsoberfläche zwar weitgehend durch einen Bitumenfilm benetzt, durch Wasseranreicherung in der Grenzschicht kommt es allerdings zu einer Ablösung des Films. Entweder diffundiert das Wasser von außen in die Zwischenphase ein oder es handelt sich um Restwasser, das aus dem Gestein selbst stammt. Dieses Phänomen wird vorwiegend bei Gesteinen mit einem hohen Quarz- bzw. Feldspatgehalt beobachtet. Bei Trocknung ist dieser Vorgang teilweise reversibel und insbesondere niedrigviskoses Bitumen „verklebt“ wieder sehr leicht mit der Gesteinsoberfläche. Ein Trenneffekt kann auch dann eintreten, wenn die Gesteinsoberfläche von einer Staubschicht bedeckt ist.

### 3.4.4 Das Filmbruchmodell

Selbst bei perfekter Benetzung des Gesteins durch den umhüllenden Bitumenfilm kann der Film aufreißen. Das geschieht durch mechanische Einwirkung, verursacht durch den überrollenden Verkehr und/oder nach langsamer Versprödung als Folge der Oxidation des Bitumens durch Luftsauerstoff. Die Zerstörung des Bitumenfilms beginnt vorzugsweise an den Ecken und Kanten der Gesteinskör-

per und setzt sich dann, insbesondere bei Wassereinwirkung beschleunigt fort.

## 3.5 Messmethoden zur Bestimmung der adhäsiven Eigenschaften

### 3.5.1 Bestimmungsmethoden zur Charakterisierung der Oberflächenenergie

Die Begriffe „Oberflächenspannung“ und „Oberflächenenergie“ werden für Flüssigkeiten synonym benutzt. Für Feststoffe wird der Begriff „Oberflächenenergie“ aufgrund der auf Feststoffoberflächen auftretenden Inhomogenität häufiger benutzt. Die direkte Bestimmung der Oberflächenenergie durch mechanische Messung ist nur bei wenigen Feststoffen möglich. In den meisten Fällen kann die Oberflächenenergie nur auf indirekte Weise bestimmt werden.

Auf der Basis der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen thermodynamischen Zusammenhänge sind prinzipiell alle Messverfahren geeignet, welche die Messung der Adhäsionsarbeit zwischen einer Oberfläche und mindestens drei anderen Probelösungen mit bekannter Oberflächenenergie ermöglichen. In Tabelle 3 ist eine Reihe von Verfahren aufgeführt, die zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften geeignet sind. Die einzelnen Spalten geben darüber Auskunft, welche Parameter messtechnisch erfasst werden (Kontaktwinkel,

Methode	Kontaktwinkel	Oberflächenspannung	Oberflächenenergie	Hochtemperaturmessung
Wilhelmy-Platten-Methode	J	J	J	N
Liegender Tropfen	J	J	J	J
Hängender Tropfen	N	J	J	J
Tropfenmassenmethode	N	J	J	J
Tropfenvolumenmethode	N	J	J	J
De-Noüy-Ring Methode	N	J	J	N
Spinning Drop	N	J	J	N
Lamellenmethode	N	J	N	N
Kapillaranstiegsmethode	N	J	N	N
Maximale Blasen-druckmethode	N	J	J	J

Tab. 3: Verfahren zur Messung von Oberflächeneigenschaften

Oberflächenspannung, Oberflächenenergie) und ob das Messverfahren auch bei höheren Temperaturen anwendbar ist. Eine größere Gruppe von Messverfahren basiert auf der Auswertung von Tropfenkenngößen. Eine spezielle Variante ist die Kapillaranstiegsmethode, die für die Untersuchung pulverförmiger Materialien geeignet ist. Andere Verfahren, wie z. B. die Dampfsorptionstechniken, die Kraftmikroskopie und die Mikrokalorimetrie, sind weitere Messmethoden.

### 3.5.1.1 Kontaktwinkel-Messtechniken

Die Messung der Oberflächenenergien basiert auf Messungen des Kontaktwinkels in Form von Tropfen oder Blasen.

Die drei wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Feststoffen mit Hilfe des Kontaktwinkels sind die Wilhelmy-Methode, die Methode des hängenden Tropfens und die Methode des liegenden Tropfens.

Bei der Wilhelmy-Methode wird eine Platte in eine Flüssigkeit getaucht und der jeweils sich einstellende Kontaktwinkel gemessen. Am weitesten verbreitet ist die Methode des liegenden Tropfens. Hier wird ein Tropfen auf einer waagerechten Feststoffoberfläche appliziert und mit Hilfe eines optischen Systems der sich einstellende Kontaktwinkel gemessen. Ein Kontaktwinkel von weniger als 90 Grad ist ein Hinweis für eine günstige Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und der Feststoffoberfläche. Ein Kontaktwinkel  $> 90$  Grad indiziert eine ungünstige Benetzung. Die freie Oberflächenenergie setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen aus der unpolaren Wechselwirkung der Lifshitz-Van-der-Waals-Kräfte und der polaren Komponenten, die auf einer Säure-Base-Wechselwirkung beruhen. Die Messung der Kontaktwinkel ist eine ausgefeilte Technik, die häufig in der chemischen Technik für die Messung von Oberflächeneigenschaften eingesetzt wird. Da diese Methode auch bei höheren Temperaturen anwendbar ist und die Bestimmung aller relevanten Kenngrößen erlaubt, wurde dieses Verfahren für die Untersuchung der Bitumen-Gesteinswechselwirkung ausgewählt.

#### 3.5.1.1.1 Wilhelmy-Platten-Methode

Die Wilhelmy-Platten-Methode basiert auf einem dynamischen Kraftgleichgewicht, bei dem eine dünne Platte, die an einer hochpräzisen Waage befestigt ist, mit einer konstanten Geschwindigkeit langsam in

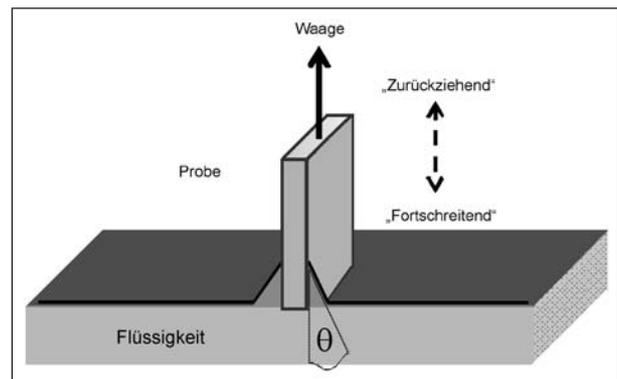


Bild 12: Prinzip der Wilhelmy-Platten-Methode

eine Flüssigkeit eingetaucht bzw. wieder herausgezogen wird (Bild 12). Dabei wird beim Eintauchen der so genannte „vorrückende“ und beim Herausziehen der „zurückziehende“ Kontaktwinkel bestimmt.

Der dynamische Kontaktwinkel, der während des Eintauchens gemessen wird, wird als fortschreitender Kontaktwinkel bezeichnet. Der dynamische Kontaktwinkel beim Zurückziehen wird als zurückweichender Kontaktwinkel bezeichnet.

Wenn die Platte die Flüssigkeitsoberfläche berührt, dann bildet sich ein Meniskus aus und die Kraft nimmt deutlich zu. Bei weiterem Eintauchen nimmt der Winkel zu und aufgrund der Auftriebswirkung nimmt das Gewicht ab.

$$\cos\theta = \frac{\Delta F + V_{\text{ein}}(\rho_{\text{Fl}} - \rho_{\text{Luft}})g}{P_t \gamma_{\text{Fl}}} \quad (11)$$

$P_t$  = Rand der Glasplatte

$V_{\text{ein}}$  = eingetauchtes Volumen

$\rho_{\text{Fl}}$  = Dichte der Flüssigkeit

$\rho_{\text{Luft}}$  = Dichte der Luft

#### 3.5.1.1.2 Methode des liegenden Tropfens

Die Methode des liegenden Tropfens basiert auf der direkten Messung des Kontaktwinkels einer bekannten Flüssigkeit auf der zu testenden Materialoberfläche. Diese Methode ist weit verbreitet. Im Gegensatz zur Wilhelmy-Technik wird ein statischer Kontaktwinkel gemessen. Ein Tropfen einer bekannten Flüssigkeit wird auf eine horizontale flache Oberfläche des zu testenden Materials über eine Spritze aufgebracht. Durch die Analyse des Tropfenprofils kann der Kontaktwinkel bestimmt werden. Das Auftragen des Tropfens und die Auswertung der Tropfenform erfolgt bei modernen Geräten computergesteuert.

Sowohl Bitumen als auch Gesteinsoberflächen können mit Hilfe dieser Methode untersucht werden. Gesteinsoberflächen müssen zuvor poliert werden, um eine flache, glatte Oberfläche zu erhalten. Der in den gebrochenen Steinen bestehende morphologische Einfluss wird auf diese Art und Weise ausgeschlossen. Gesteine, die relativ große Mineralkörner enthalten, sind problematisch, da diese aufgrund der heterogenen Oberfläche die Tropfenkontur beeinflussen. Gesteine sind hochenergetische Oberflächen, sodass Flüssigkeiten zum Spreiten neigen.

### 3.5.1.1.3 Methode des hängenden Tropfens

Auch bei dieser Methode macht man sich die Analyse der Tropfenkontur zunutze, um die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit zu messen (Bild 13). Die Form des Tropfens wird durch die Schwerkraft und die Oberflächenspannung bestimmt. Befinden sich beide Kräfte im Gleichgewicht (hydromechanisches Gleichgewicht), dann lässt sich aus der Tropfengeometrie mit Hilfe der Young-

Laplace'schen Gleichung  $\sigma_l \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h$

(12) die Oberflächenenergie berechnen. Der Tropfen sollte dabei so groß wie möglich sein, was meist kurz vor dem Abfallen eines Tropfens erreicht wird. Zur Messung von Bitumentropfen ist die Messung in einer beheizbaren Kammer erforderlich.

$$\sigma_l \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h \quad (12)$$

$\sigma_l$       Oberflächenspannung der Flüssigkeit  
[mN/m]

$R_1, R_2$ : Hauptkrümmungsradien [m]



Bild 13: Hängender Bitumentropfen

$\rho$ :      Dichte des Bitumens [g/cm<sup>3</sup>]  
 $g$ :      Erdbeschleunigung [m/s<sup>2</sup>]  
 $h$ :      vertikale Höhe des Tropfens [m]

### 3.5.1.1.4 Kapillaranstiegs-Methode

Die direkte Messung von Kontaktwinkeln ist für pulverförmige Materialien ungeeignet. Diese Materialien zeigen eine Oberflächenrauigkeit, die zu fehlerhaften Ergebnissen führt. Dennoch kann die Kapillarwirkung einer mit Pulver gefüllten Säule zur Bestimmung des Kontaktwinkels genutzt werden. Dabei wird die Steighöhe einer Flüssigkeit mit bekannter Viskosität gemessen, über die der Kontaktwinkel Theta über die folgende Gleichung berechnet werden kann:

$$h^2 = \frac{tR\gamma_{fl} \cos\theta}{2\eta} \quad (13)$$

$h$  = Höhe des Niveaus, den die Flüssigkeit aufgrund der Kapillarwirkung in der mit Pulver gefüllten Kapillare erreicht hat

$R$  = mittlerer Porenradius

$\eta$  = Viskosität der Flüssigkeit

Der mittlere Porenradius kann über die Geschwindigkeit des Aufsteigens von niederenergetischen unpolaren Flüssigkeiten, wie z. B. Hexan und auch Octan, ermittelt werden. Diese Flüssigkeiten verteilen sich auf Materialien mit hoher Oberflächenenergie völlig gleichmäßig, sodass der Kontaktwinkel 0 Grad beträgt ( $\cos \theta = 1$ ).

Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, dass die Säule homogen gepackt ist und die Partikel eine regelmäßige Größe bzw. Form besitzen.

### 3.5.1.1.5 De Noüy Ring-Methode

Ein waagrecht an einer Waage aufgehängter Platining wird in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht (Bild 14).

Bei langsamem Herausziehen des Ringes bildet sich eine Flüssigkeitslamelle aus. Die beim Reißen der Lamelle auftretende Kraft wird gemessen. Die Oberflächenspannung ergibt sich nach de Noüy:

$$\sigma_l = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot f \quad (14)$$

$\sigma_l$ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

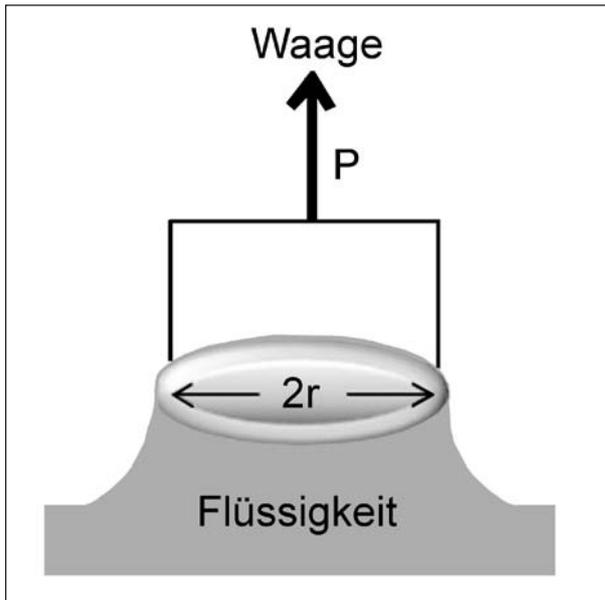


Bild 14: Prinzip der „Ringabreissmethode“

P: maximale Kraft beim Herausziehen des Ringes

R: Radius des Ringes

f: Korrekturfaktor

### 3.5.1.2 Dampfsorptionstechniken

Dampfsorptionstechniken lassen sich in zwei Kategorien unterteilen:

#### 1. Statische Sorption

Die statische Sorptionstechnik wird routinemäßig genutzt, um die spezifische Oberfläche von Partikeln zu bestimmen. Dabei wird die auf einer Feststoffoberfläche bei einer bestimmten Temperatur und Partialdruck adsorbierte oder desorbierte Masse an Gas gemessen. Mit Hilfe der universellen Sorptionstechnik wurden die Oberflächenenergien verschiedener Gesteine bestimmt [25, 26].

#### 2. Dynamische Sorption

Eine dynamische Sorptionsmethode ist die inverse Gaschromatographie. Dies ist eine gut eingeführte Technik, die seit vielen Jahrzehnten bekannt ist und in den letzten Jahren für das Studium der Oberflächenenergie von Feststoffpartikeln genutzt wurde. Das Verfahren beruht prinzipiell auf der Messung des Volumens eines durch eine Säule geleiteten „Trärgases“. Die Adsorptions-Desorptions-Wechselwirkung eines Probegases mit der Oberfläche kann auf diese Weise untersucht werden.

### 3.5.1.2.1 Die universelle Sorptionstechnik (USD)

Dieses statische Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Sorptionseigenschaften von ausgewählten Gasen an Gesteinsoberflächen. Die Messgrößen können dazu genutzt werden, um die Oberflächenenergie von Gesteinen zu berechnen. Die universelle Sorptionstechnik ist auch dann anwendbar, wenn Größe, Form, Mineralzusammensetzung und Oberflächentextur der Gesteine stark variieren.

Bei dieser Methode wird eine Gesteinsfraktion in eine Probenkammer überführt. Die Probenkammer wird evakuiert und eine organische Lösung in das System injiziert. Bei einem bestimmten Dampfdruck stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der Gasphase und den an dem Gestein adsorbierten Molekülen ein. Dieses Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die Masse konstant bleibt. Mit Hilfe einer hochempfindlichen Waage wird die an der Gesteinsoberfläche adsorbierte Masse der Lösungen bei verschiedenen Dampfdrücken gemessen. Als Ergebnis erhält man eine Isotherme, bei der die adsorbierte Masse gegen den relativen Druck bei konstanter Temperatur aufgetragen ist.

Üblicherweise wird die Adsorption von drei verschiedenen Lösungen mit bekannten Eigenschaften gemessen. Dabei werden ein unpolares Lösemittel, wie n-Hexan zur Bestimmung der Van-der-Waals-Kräfte und monopolare und dipolare Lösemittel zur Bestimmung der Säure-Base-Anteile benutzt. Die spezifische Oberfläche der Gesteine wird über das so genannte BTE-Modell berechnet.

$$A = \alpha \left( \frac{n_m N_o}{M} \right) \quad (15)$$

$n_m$  = maximale monomolekulare Beladung der Adsorptionsfläche

$N_o$  = Avogadro'sche Zahl:  $6,023 \cdot 10^{23}$

$\alpha$  entspricht der Projektionsfläche eines einzelnen Moleküls.

Über das BET-Modell kann der Spreitdruck beim Sättigungsdampfdruck  $\pi_e$  für jedes Lösungsmittel nach der Gibbs'schen Gleichung berechnet werden:

$$\pi_e = \frac{RT}{A} \int_0^{\pi_e} \frac{n}{P} dP \quad (16)$$

Die Adsorptionsarbeit einer Flüssigkeit auf einem Feststoff wird in Form der Oberflächenenergie der

Flüssigkeit und dem Gleichgewichts-Spreitdruck des adsorbierten Dampfes auf der Feststoffoberfläche ausgedrückt:

$$W_a = \pi_e + 2\gamma_L \tag{17}$$

**3.5.1.2.2 Inverse Gaschromatographie**

Die Gaschromatographie ist eine Technik zur Trennung von Gemischen organischer Substanzen, wie zum Beispiel von Lösemitteln. Jedes Lösungsmittel geht unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem Füllmaterial bzw. Beschichtungsmaterial einer chromatographischen Trennsäule ein. Dieses Beschichtungsmaterial wird als stationäre Phase bezeichnet und besitzt definierte Eigenschaften. Die stoffspezifisch unterschiedlich starke Wechselwirkung der Lösemittel mit der stationären Phase hat eine unterschiedliche Verweildauer in der Trennsäule zur Folge. Die Verweilzeit, die so genannte Retentionszeit des jeweiligen Lösemittels hängt von den Eigenschaften der stationären Phase und den Eigenschaften des Lösemittels ab.

Bei der inversen Gaschromatographie wird ein Lösemittel mit bekannten Eigenschaften mit Hilfe eines Inertgases durch eine Säule geleitet, in der sich das zu untersuchende Material befindet.

Über die Retentionszeit ist die Bestimmung von charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften des in der Säule befindlichen Materials möglich.

Die inverse Gaschromatographie ist eine dynamische Sorptionstechnik. Diese hat gegenüber der statischen Sorptionstechnik (z. B. USD) den Vorteil, dass in erheblich kürzerer Zeit die komplette Adsorptionsisotherme erhalten wird und auch kein Vakuum erforderlich ist.

Mit Hilfe von monopolaren Säuren und Gasen kann prinzipiell die Oberflächenenergie bestimmt werden. Dabei ist die Bestimmung der Oberflächenenergie sowohl von Bitumen als auch von Gestein möglich.

**3.5.2 Untersuchungsergebnisse von Kontaktwinkelmessungen aus der Literatur**

Es gibt eine Reihe von Studien, bei denen die Adhäsion zwischen Bitumen und Gesteinsmaterial mit Hilfe thermodynamischer Verfahren untersucht wurde. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden kurz dargestellt.

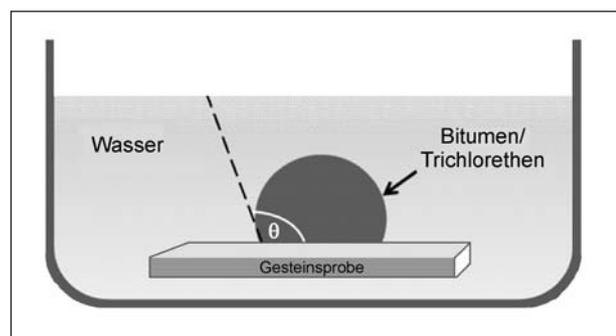
So wurde die Kontaktwinkelmessung angewendet, um die adhäsiven Eigenschaften von Gesteinen nach Eintauchen in Petroleum zu messen [27]. Dabei wurde über den Kontaktwinkel eines Wassertropfens für die jeweiligen Gesteine ein „Hydrophiliekoeffizient“  $\beta$  definiert:

$$\beta = 1 + \cos\theta \tag{18}$$

Die Hydrophiliekoeffizienten verschiedener gemessener Gesteine sind in Tabelle 4 angegeben.

Es wird deutlich, dass die Gesteinsarten unterschiedlich ausgeprägte hydrophile Eigenschaften besitzen. Jedoch weisen die innerhalb derselben Gesteinsart auftretenden Varianten ebenfalls deutliche Unterschiede auf.

Eine interessante Variante des Kontaktwinkelmessverfahrens besteht darin, dass eine Bitumen-Trichlorethen-Lösung mit dem zu prüfenden Gestein unter Wasser in Kontakt gebracht wird (Bild 15) [28]. Liegt eine ungünstige Gestein-Bitumen-



**Bild 15:** Prinzip der Kontaktwinkelmessung in Wasser

Gesteinsvariante	Granit	Porphy	Syenit	Quarzdiorit	Andesit	Gabbro	Diabas	Basalt
1	1,44	1,38	1,00	1,14	1,64	0,84	0,64	0,28
2	1,50	1,62			1,72	0,95		0,50
3	1,65	1,57						0,50
4	1,80	1,88						
Mittelwert	1,60	1,61	1,00	1,14	1,68	0,90	0,64	0,43

**Tab. 4:** Hydrophiliekoeffizienten verschiedener Gesteine

Kombination vor, dann bleibt die Kugelform des Tropfens erhalten, da keine Wechselwirkung zwischen dem Tropfen der Bitumenlösung und dem Gestein besteht. Bei einer günstigen Wechselwirkung bilden sich Kontaktwinkel kleiner  $90^\circ$  aus. Das Interessante an dieser Prüfanordnung ist, dass bereits während des Messvorgangs der Einfluss des Wassers als Trennmittel erfasst wird. Die Ergebnisse belegen, dass der Einfluss von haftverbessernden Zusätzen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode direkt messbar ist. Polymermodifizierte Bitumen sind dagegen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften bei der Tropfenbildung nur schwer zu messen.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [29] wurden sehr gründliche und umfangreiche Untersuchungen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung nach der Methode des liegenden Tropfens durchgeführt. Dabei wurden sowohl eine Auswahl von unmodifizierten und modifizierten Bitumen als auch eine größere Anzahl verschiedenartiger Gesteine untersucht.

Bild 16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung verschiedener Bitumen zwischen 100 und 130 °C, gemessen mit der Methode des hängenden Tropfens. Die Oberflächenspannung nimmt bei allen Proben mit zunehmender Temperatur innerhalb von 30 °C linear um ca. 2 bis 2,5 mN ab.

In der Reihenfolge naphthenbasisch < paraffin-naphthenbasisch < paraffinbasisch nimmt die Oberflächenspannung zu. Im vorliegenden Fall hatte die Modifizierung des naphthenbasischen Bitumens offensichtlich keinen Einfluss auf die Oberflächenenergie.

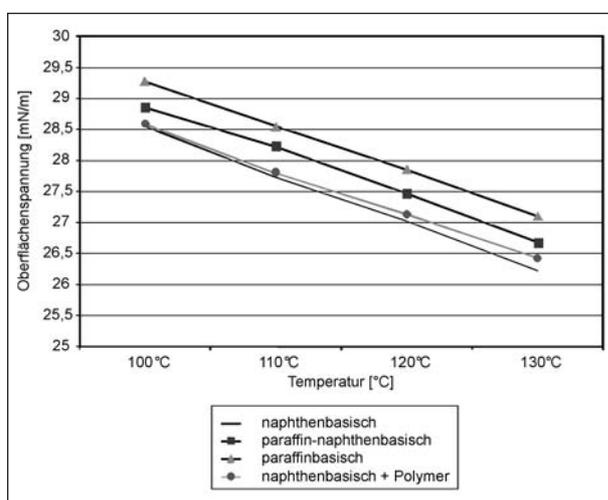


Bild 16: Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels [30]

Nach der Methode des liegenden Tropfens wurden Tropfen verschiedener Bitumensorten auf PTFE-Oberflächen vermessen und ausgewertet. Dabei wurden die Oberflächenenergien sowie deren polaren und dispersen Anteile bestimmt. Bild 17 zeigt die Ergebnisse für drei unmodifizierte Bitumensorten sowie nach Zugabe von Wachs bzw. von haftverbessernden Additiven. Bemerkenswert ist zum einen, dass die verschiedenen Bitumensorten sehr ähnliche Oberflächenenergien besitzen, und zum anderen, dass die Zugabe von haftverbessernden Additiven keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Ursache hierfür ist die geringe Konzentration von 0,4 % und die geringe Affinität der polaren Amingruppen des Additivs gegenüber PTFE. Die Zugabe von 3 % eines Paraffinwachses führt erwartungsgemäß zu einer leichten Abnahme der Oberflächenenergie.

Die Kontaktwinkel von Bitumentropfen auf verschiedenen Gesteinsarten wurden zunächst direkt vermessen. Danach erfolgte nach Lagerung der Probe in Wasser eine nochmalige Untersuchung der Tropfenkontur, um dessen Veränderung zu messen. Bild 18 zeigt die Kontaktwinkel eines naphthenbasischen Bitumens nach Tropfenaufgabe sowie nach 2- und 24-stündiger Wasserlagerung der Proben bei einer Temperatur von 40 °C.

Die Adhäsion des Bitumens wird vor allem auf Gesteinen wie Diabas, Grauwacke und Quarzit durch die Wassereinwirkung beeinträchtigt. Für Schiefer, Kalk und Marmor ist kein messbarer Einfluss feststellbar.

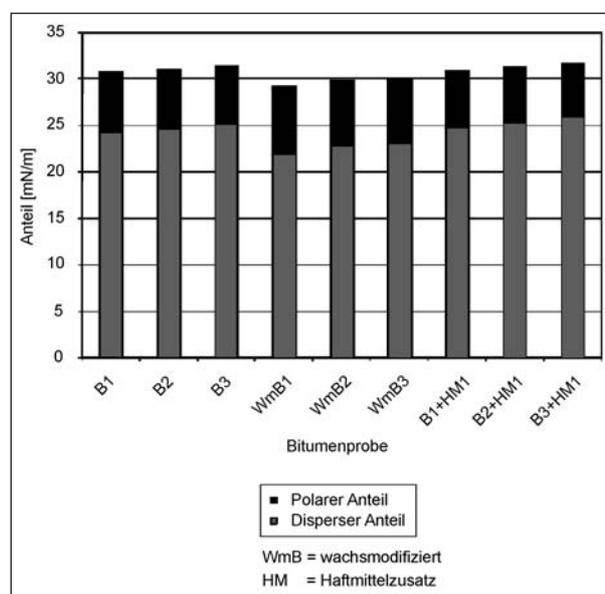
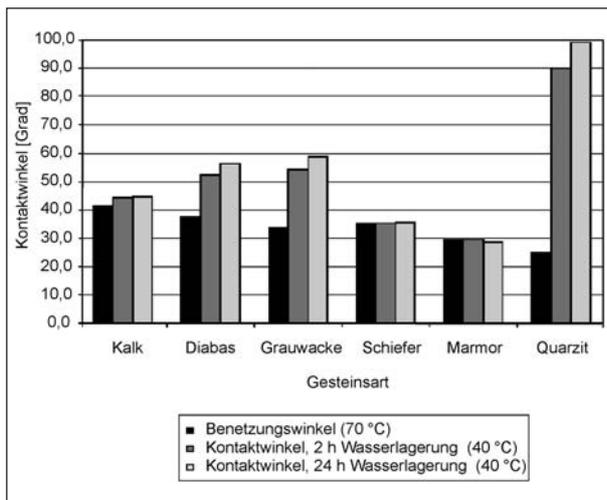
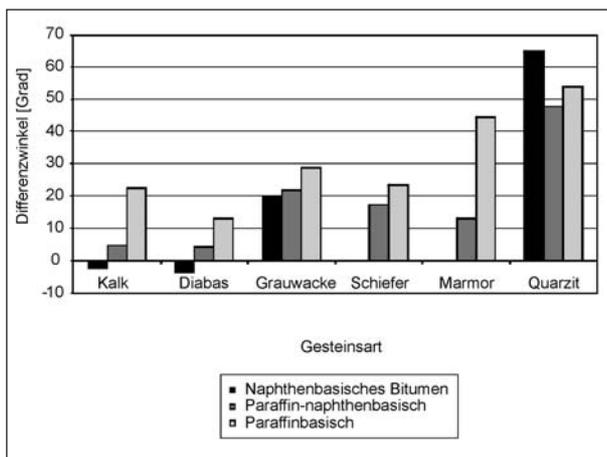


Bild 17: Polare und disperse Anteile [30]



**Bild 18:** Kontaktwinkel eines naphthenbasischen Bitumens auf verschiedenen Gesteinen vor und nach Wasserlagerung [30]



**Bild 19:** Differenzwinkel nach 2 h Wasserlagerung (pH = 7,85) [30]

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist in Bild 19 dargestellt. Es zeigt die Differenz des Kontaktwinkels eines Bitumentropfens auf verschiedenen Gesteinsarten vor und nach zweistündiger Wasserlagerung. Es wurde bei der Messung ein naphthenbasisches, ein paraffin-naphthenbasisches und ein paraffinbasisches Bitumen verwendet. Auf der Quarzitoberfläche treten bei allen Bitumenvarianten die größten Veränderungen auf. Die Anwesenheit von Wasser beeinflusst demzufolge auf Quarzoberflächen die Haftung von allen Bitumenvarianten äußerst nachteilig. Dies betrifft auch naphthenbasisches Bitumen, das auf den anderen gemessenen Gesteinsvarianten noch am wenigsten durch die Einwirkung von Wasser beeinflusst wird. Paraffinbasisches Bitumen reagiert erwartungsgemäß am empfindlichsten auf die Gegenwart von Wasser.

Oberflächenenergiemessungen von Bitumen und Gesteinsoberflächen wurden genutzt, um die freien Adhäsionsenergien und Kohäsionsenergien zu berechnen [30].

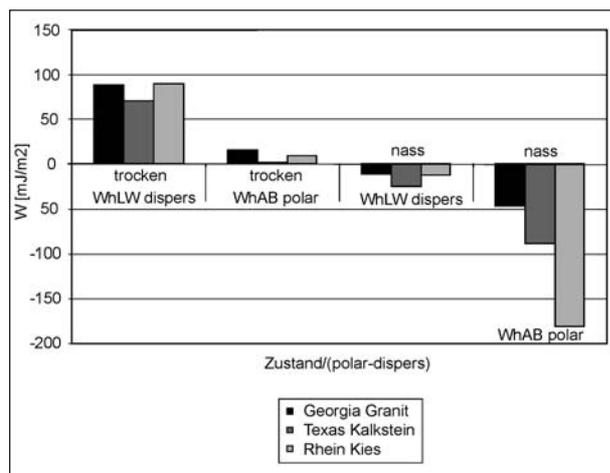
Dabei wurden Gesetzmäßigkeiten gefunden, die die Bildung von Mikrorissen und das Phänomen der „Heilung“ in Bitumen-Gesteinsmischungen betreffen. Bitumen verhalten sich nur bei sehr niedrigen Temperaturen sprödhart. Wird bei moderaten Temperaturen eine mechanische Belastung aufgebracht, dann findet eine Verteilung der Energie statt, die eine Ausrichtung der Molekülketten, eine Dehnung und Änderungen der Konformation zur Folge hat. Diese Änderungen äußern sich makroskopisch als viskoelastische Eigenschaft bzw. als plastische Deformation.

Die Heilung ist das Gegenteil des Bindungsbruchs und ist eine Folge von längeren Ruhephasen zwischen der aufgetragenen Belastung. Der Prozess der Materialermüdung wird dadurch etwas verzögert.

Die Geschwindigkeit der Heilung kann in eine Kurzzeit-Heilung und eine Langzeit-Heilung unterschieden werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Kurzzeit-Heilung umgekehrt proportional zum Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteil der Oberflächenenergie ist, während die Langzeit-Heilung direkt proportional zum Anteil der Säure-Base-Komponente ist [31].

Auf einer frischen Bruchfläche führen die unpolaren Kräfte wegen ihrer additiven Eigenschaften zu einer Art „Haut“-Bildung, die zu einer Minimierung der freien Oberflächenenergie führt. Der erforderliche enge Kontakt der beiden Bruchflächen wird dadurch verhindert. Im Gegensatz dazu, sind Säure-Base-Wechselwirkungen spezifisch und über eine größere Entfernung wirksam, sodass Mikrorisse durch Wasserstoffbrücken über eine längere Zeit heilen können.

Die Autoren stellten einen Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie, die mit Hilfe des Wilhelmy-Platten-Verfahrens gemessen wurde, und dem „Heilungspotenzial“ bzw. der „Rissbildungstendenz“ her. Dabei entsprechen der fortschreitende Kontaktwinkel, der sich bei der Benetzung durch das Bitumen ausbildet, dem Heilungspotenzial und der zurückziehende Kontaktwinkel, der sich beim Abfließen des Bitumens bildet, der Rissbildungstendenz. Die Adhäsionsarbeit für den Bruch und für die Heilung wurde dementsprechend berechnet.



**Bild 20:** Polare und disperse Anteile von Bitumen auf drei verschiedenen Gesteinen im trockenen und nassen Zustand

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist, dass alle Bitumen-Gesteins-Kombinationen negative Bindungsstärken ergeben, wenn Wasser zugegen ist. Das bedeutet, dass Wasser eine größere Affinität für Gesteinsoberflächen hat als Bitumen und deshalb einen Adhäsionsbruch begünstigt. Eine negative Bindungsstärke bedeutet, dass Wasser das „Heilen“ einer adhäsiven Bindung verhindert (Bild 20).

### 3.5.3 Adhäsionstests an Asphaltgranulaten und Asphaltprüfkörpern

Bereits seit 1930 sind weltweit die unterschiedlichsten Prüfverfahren entwickelt worden, um die Wechselwirkung von Bitumen und Gesteinsmaterial an Asphaltmischungen oder Asphaltgranulaten direkt zu messen. Es handelt sich häufig um Experimente, welche die in Asphaltbelägen über viele Jahre wirkenden komplexen chemisch-physikalischen Prozesse beschleunigt simulieren sollen. Die direkte Messung der Adhäsion und die Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich ihres Praxisbezuges sind jedoch schwierig. Sehr häufig ist es einfacher, das Fehlen von Adhäsion zu beschreiben, da dies häufig direkt mit einem Schaden verbunden ist. So übt Wasser eine trennende Wirkung auf ein Bitumen-Gestein-System (Stripping-Effekt) aus. Deshalb wird die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit oder der Widerstand gegenüber Haftverlust als ein guter indirekter Indikator für die Fähigkeit eines Bitumens, am Gestein zu haften, betrachtet. Dieses Konzept hat in den Standards EN 12697 Teil 11 und EN 13697 Teil 12 seinen Niederschlag gefunden.

Häufig werden auch Vergleichsprüfungen von Asphaltprüfkörpern im trockenen Zustand und nach

Wasserlagerung durchgeführt. Dabei werden mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel Spannungen oder Moduli, gemessen. In diesen Fällen bestehen Schwierigkeiten hinsichtlich der Interpretation der Prüfergebnisse und der Versagensmechanismen, weil die gemessenen Eigenschaften der Asphaltmischungen von der Kohäsion oder der Rezeptur der Asphaltmischung beeinflusst werden. Darüber hinaus können Effekte durch Bildung eines Porenwasserüberdrucks die Prüfungen stören. Als Folge daraus wurden Verfahren entwickelt, die sowohl die Untersuchung einer einzelnen isolierten Bitumen-Gesteinskombination als auch die Prüfung von Asphaltprüfkörpern beinhalten.

Prüfverfahren zur Ansprache der Feuchtigkeitsempfindlichkeit können in zwei Hauptkategorien unterteilt werden:

1. Tests, die mit losen, beschichteten Gesteinskörnern durchgeführt werden, wie zum Beispiel Rolling-Bottle-Test, Kochtest und Eintauchtest (Tabelle 5),
2. Tests, die an Asphaltprobekörpern, d. h. mit verdichteten Asphaltmischungen, durchgeführt werden, wie z. B. Kantabro-Test, Indirekter Zugversuch, Abrasionstests (Tabelle 6).

Spezifische Prüfmethode, um die Funktion der Mischung von Füller und Bitumen, des Mastix, auf die Adhäsionseigenschaften zu bestimmen, sind zurzeit bedauerlicherweise nicht verfügbar.

Einige der am häufigsten angewendeten Prüfverfahren sind im Folgenden ausführlicher beschrieben [32].

#### 3.5.3.1 Der Rolling-Bottle-Test

Der Rolling-Bottle-Test nach EN 12697 Teil 11 dient zur Bestimmung der Affinität zwischen Bitumen und Gesteinskörnern definierter Größe. Bei diesem Test werden 510 Gramm Gesteinskörner der Fraktion 8/11 mm (alternativ 5/8 mm) mit 16 Gramm Bitumen beschichtet. Daraus ergibt sich eine rechnerische Filmdicke von 0,1 mm. Die beschichteten Gesteinskörner werden in drei Teilproben von je 150 g in 500 ml Glasbehälter gefüllt, die entionisiertes Wasser enthalten. Die Behälter rotieren mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 60 U/min\* bis zu

\* bei Verwendung von Bitumen mit einem Nadelpenetrationswert von < 100 1/10 mm

Test-Methode	Wasservolumen [ml]	Dauer [h]	Gesteinsgröße	Probenmenge [g]	Besonderheiten
Statischer Eintauch-Test (AASHTO T182, ASTM D1664)	400 (dest.)	16-18	einheitl. Größe	100	
Rolling-Bottle-Test (EN 12697-11 Teil A)	500	bis 75	6/10, 5/8, 8/11 mm 0,1 mm Bitumenfilm	510	Rotation mit 40/60 Upm
'twit' (WHITEOAK, 1990)	(dest.)	48	14 mm		T = 25 °C
Boiling water test (KENNEDY et al., 1983) (ASTM D3625)	500 (dest.)	1-10 min	einheitl. Größe oder graduiert	200-300	kochendes Wasser
Ancona Stripping Test (AST) (BOCCI and COLGRANDE, 1993)	200 (dest.)	0,75	6-10 mm 3 g Bitumen	60	kochendes Wasser
Boiling water stripping test (CHOQUET and VERHASSELT, 1993)	600 (entmin.)	10 min	10-14 mm 1,8 % Bitumen	200	kochendes Wasser Chemikalienzusatz
Ultraschall-Methode (VUORINEN and VALTONEN, 1999)	Wasser		Probestück – 20 x 80 mm	2 g Bitumen 0,12 mm Film	Ultraschall
Netto Adsorptionstest CURTIS et al. 1993 SHRP Designation M-001	2	6/8	< 4,75 mm	50	140 ml Bitumen/Toluol
Netto Adsorptionstest (WALSH et al., 1996)	2	6/8	Zerkleinert < 4,75 mm	50	140 ml Bitumen/Toluol
Wuppertaler Wasserlagerung	Entionisiertes Wasser	20 min	8-11 mm	ca. 300	ca. 12 g Bitumen

Tab. 5: Auswahl von Prüfverfahren unter Verwendung von Gesteinskörnern zur Ansprache des „Stripping“ [33]

Test-Methode	Art der Konditionierung				Bemerkung
	Wasser	Temperatur	Druck	Abrasion	
Vialit-Platten-Test	(+)	(+)	-	-	Schlagbeanspruchung
Kantabro-Test	(+)	-	-	+	Massenverlust
Wheel-fretting-Test	(+)	-	-	+	Reifenüberrollung
Indirekter Zugversuch	+	(+)	-	-	Vermeidung von Porenwasserüberdruck
SATS	+	+	+	-	Wasserdampfeinwirkung
PATTI-Test	+	-	-	-	Abreisstest
Schüttel-Abriebprüfung	+	-	-	+	Massenverlust

+ Konditionierung  
 (+) Konditionierung möglich, aber nicht immer angewendet  
 - Art der Konditionierung nicht möglich oder nicht angewendet

Tab. 6: Auswahl von Prüfverfahren unter Verwendung von Asphaltprobekörpern zur Ansprache der Bitumenhaftung oder des „Stripping“

75 Stunden lang, bei Umgebungstemperatur (15 bis 25 Grad Celsius) (Bild 21). Die Bedeckung der Gesteinsoberflächen mit Bitumen wird zu verschiedenen Zeiten der Versuchsdurchführung visuell abgeschätzt (Bild 22). Die Präzision dieses Tests wurde bisher noch nicht offiziell bestimmt. Von der

normalen Praxis wurden jedoch eine Wiederholbarkeit  $r$  von 20 Prozent und eine Vergleichbarkeit von  $R$  gleich 30 Prozent geschätzt. Im Allgemeinen ist dieser Test einfach durchzuführen. Die Präzision ist allerdings begrenzt, da die Auswertung rein visuell erfolgt und deshalb nur subjektiv ist.



Bild 21: Versuchsanordnung Rolling-Bottle-Test



Bild 22: Visuelle Auswertung des Bedeckungsgrades

### 3.5.3.2 Stripping-Methode mit kochendem Wasser

Die Stripping-Methode mit kochendem Wasser ist in Abschnitt C der EN 12697 Teil 11 beschrieben. Das Verfahren wird zur Bestimmung der Affinität zwischen verschiedenen Gesteinsarten und Bitumen genutzt. Das Gestein kann aus Kalkstein, silikatischem Kalkstein oder aus silikatischem Material bestehen. Die Auswertung erfolgt über eine Säure-Base-Titration und soll objektivere Ergebnisse ermöglichen als der Rolling-Bottle-Test. 1,5 Kilogramm Gestein der Fraktion von 10 bis 14 Millimetern werden mit 1,8 Massenprozent Bitumen umhüllt. Eine Mischung von unbeschichtetem Gestein und beschichtetem Gestein wird dazu benutzt, um eine Kalibrierkurve für den Säureverbrauch zu erstellen. Der eigentliche Bestimmungsschritt besteht darin, dass 200 Gramm der beschichteten Gesteine in 600 ml entionisiertem Wasser, 10 Minuten lang gekocht werden. Nach Trocknung und Säureeinwirkung wird der Stripping-Effekt anhand der Ka-

librierkurve bestimmt. Es wurden ein Variationskoeffizient von 15 Prozent bestimmt und eine absolute Nachweisgrenze des Stripping-Effektes von zwei Prozent.

Anhand dieses Tests lassen sich drei Qualitätsstufen der Bitumen-Gesteins-Kombinationen hinsichtlich des Widerstandes gegen Stripping festlegen. Bereiche kleiner 15 Prozent (gut bis hervorragend), 15 bis 30 Prozent (ausreichend) und größer 30 Prozent (kritisch).

### 3.5.3.3 Die Ultraschallmethode

Bei diesem Verfahren werden polierte Gesteinsproben mit einer Stärke von etwa 10 Millimetern und einem Durchmesser von 45 mm mit 0,2 Gramm Bitumen beschichtet. Dies ergibt eine Bitumenschichtdicke von etwa 0,12 mm. Die Prüfkörper werden in einem Ultraschallwasserbad behandelt und der Anteil des abgelösten Bitumens entweder gewogen oder visuell abgeschätzt.

Die Präzisionsdaten für diesen Test wurden bisher noch nicht bestimmt. Der Test ist empfindlich gegenüber den konkreten experimentellen Bedingungen.

### 3.5.3.4 Der Netto-Adsorptionstest

Der Netto-Adsorptionstest wurde während des SHRP-Programms als Screening-Verfahren für die Auswahl von Bitumen und Gesteinen entwickelt. Darüber hinaus ermöglicht er die Bestimmung der Eignung von Anti-Stripping-Reagenzien. Der Test basiert auf der Messung der Adsorptionsisotherme gemäß der Langmuir'schen Gleichung. Es wird die Menge der in Toluol gelösten Bitumenbestandteile, die an einer Gesteinsoberfläche adsorbiert werden, bestimmt. Die Messung erfolgt mit Hilfe der UV-Spektrometrie, mit der die Adsorption von Bitumenkomponenten und deren Desorption durch Wasser gemessen werden können.

Zur praktischen Durchführung werden 140 ml einer Bitumen-Toluol-Lösung zu 50 Gramm Gestein der Fraktion 0/4,75 mm gegeben. Die Mischung wird 6 Stunden lang geschüttelt und die Konzentration gemessen, um die adsorbierte Bitumenmasse zu bestimmen. Danach werden zwei Milliliter Wasser in das System gegeben und weitere acht Stunden lang geschüttelt. Das desorbierte Bitumen wird UV-spektrometrisch bestimmt. Das an den Gesteinsoberflächen verbleibende Bitumen wird als Netto-Adsorption bezeichnet.

Die Standardabweichung der Prüfung beträgt 1,7 Prozent für die direkte Adsorption und 1,8 Prozent für die Netto-Adsorption. Im Rahmen des SHRP-Programmes wurden über den Netto-Adsorptions-Test drei Performance-Stufen für die Gesteins-Bitumen-Wechselwirkung festgelegt. Eine Netto-Adsorption von mehr als 70 Prozent wird als gut bezeichnet. Ein Wert zwischen 55 bis 70 Prozent als durchschnittlich und ein Wert von kleiner 55 Prozent als schlecht.

### 3.5.3.5 Der Vialit-Platten-Test

Der Vialit-Platten-Test ist eine Prüfung, bei der die Adhäsion durch kräftige Schlageinwirkung auf einen Asphaltprüfkörper geprüft wird. Die dafür erforderlichen Hilfsmittel sind in Bild 23 zusammengestellt. Bei diesem Test werden die Gesteinskörner in eine Bitumenschicht gepresst. Die Schicht wird gewendet und man lässt eine Stahlkugel auf diese Seite fallen. Der Aufprall der Stahlkugel verursacht einen Ausbruch der Gesteinskörner in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen (Temperatur, Alterung, Wassereinwirkung). Die An-

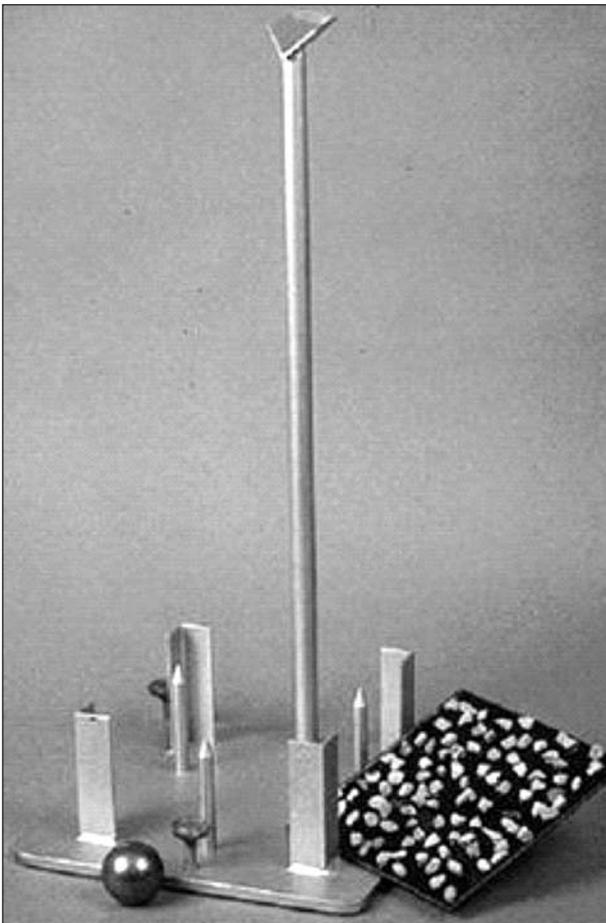


Bild 23: Prüfvorrichtung für den Vialit-Platten-Test [33]

zahl der ausgebrochenen Gesteinskörner wird im Zusammenhang mit der Anzahl der Aufprallversuche als Indikator für die Performance gewertet. Die visuelle Auswertung der ausgebrochenen Gesteine liefert Informationen über die Art des Versagens, die entweder kohäsive oder adhäsive Ursachen haben kann.

Die Wiederholbarkeit der Prüfung wurde mit 15 Prozent für die üblichen Mischungen geschätzt.

Der Vialit-Test wird in Frankreich seit den 70er Jahren für die Prüfung von Oberflächenbehandlungen eingesetzt.

Um den Einfluss von Staub zu messen, wird der Vialit-Test mit trockenem und nicht gewaschenem Gestein durchgeführt. Ein Ergebnis von besser als 80 Prozent indiziert, dass die Gegenwart von Staub kein Problem darstellt, während ein geringerer Wert als 80 Prozent die Notwendigkeit einer Behandlung der Gesteine impliziert.

Der Vialit-Test versucht, den Einfluss von Staub und von Wasser zu erfassen. Das Problem dieses Prüfverfahrens ist, dass der Versagens-Mechanismus nicht eindeutig der Adhäsion zugeschrieben werden kann.

### 3.5.3.6 Der Kantabro-Test

Bei dem Kantabrotest wird ein verdichteter Marshall-Probekörper in eine Los-Angeles-Trommel gegeben und 300 Umdrehungen mit einer Geschwindigkeit von 30 U/min rotiert. Der Probekörper wird vor und nach der Rotation gemessen und der Gewichtsverlust berechnet. Der Test ist stark von der Temperatur abhängig.

Die folgenden Präzisionsdaten wurden bei Prüfungen ermittelt, die bei einer Temperatur von 25 Grad Celsius ausgeführt wurden.

Gewichtsverlust < 40 %: Wiederholbarkeit  $r = 2 \%$  und Vergleichbarkeit  $R = 4 \%$ ,

Gewichtsverlust  $\geq 40 \%$ : Wiederholbarkeit  $r = 5 \%$  und Vergleichbarkeit  $R = 8 \%$ .

Ursprünglich wurde der Test entwickelt, um das Ausmaß der Kohäsion von kalten Mischungen zu bestimmen. Proben können auch nach der Einwirkung von Wasser gemessen werden. Es spricht in erster Linie den Widerstand gegen Haftverlust durch Abrasion und Schlag an. Für das Ergebnis sind sowohl die kohäsiven als auch die adhäsiven Eigenschaften einer verdichteten Asphaltmischung

maßgebend. Bei der Interpretation der Versuchsergebnisse können diese Eigenschaften deshalb nicht isoliert betrachtet werden.

### 3.5.3.7 Der Wheel-Fretting-Test

Dieses Prüfverfahren beruht darauf, dass ein Reifen mit einem Luftdruck von sechs Bar und einem Anpressdruck von 3.000 Newton Prüfkörper überrollt, die auf der Innenseite eines kreisförmigen Bandes angebracht sind (Bild 24).

Es werden bis zu einer Million Überrollungen innerhalb eines Monats durchgeführt. Die Prüfung erfolgt bei einer Temperatur von 20 Grad Celsius. Vor der Versuchsdurchführung werden alle Prüfkörper getrocknet und gewogen. Als Kriterium für die Performance wird der Masseverlust nach einer bestimmten Anzahl von Überrollungen angegeben. Dieses Verfahren wird vorwiegend für die Untersuchung des Widerstandes gegen Spurrinnenbildung von porösem Asphalt benutzt. Die Standardabweichung variiert zwischen 12 und 43 Prozent. Zwischen dem



Bild 24: Wheel-Fretting-Test [30]

Masseverlust bei einer Temperatur von 20 Grad Celsius wurde ein Zusammenhang mit der Penetration bei der jeweiligen Prüftemperatur festgestellt. Die direkten Beziehungen zwischen den Prüfergebnissen und den adhäsiven Eigenschaften des Bitumens sind allerdings nicht klar.

### 3.5.3.8 Der indirekte Zugversuch

Die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Wasserempfindlichkeit von verdichteten Asphaltmischungen besteht in der Messung mit dem indirekten Zugversuch vor und nach Einwirkung von Wasser. Er ist ein typisches Beispiel für eine Prüfung, bei der die Proben in Wasser konditioniert werden, um die Bedingungen im eingebauten Zustand zu simulieren. Der Einfluss des Wassers wird über das Verhältnis der Stärke oder Steifigkeit der konditionierten und unkonditionierten Prüfkörper angegeben. Die Grundlagen der Prüfung sind in der Norm EN 12697 Teil 12 und der eigentliche indirekte Zugversuch in der Norm EN 12697 Teil 23 beschrieben. Er beinhaltet die Messung der maximalen Zugbeanspruchung, die ein zylinderförmiger Prüfkörper erfährt, wenn dieser diametral bis zum Bruch bei einer bestimmten Prüftemperatur beansprucht wird. Die Deformation des Prüfkörpers erfolgt mit einer konstanten Geschwindigkeit (Bild 25). Es wurden folgende Präzisionsdaten ermittelt: Wiederholbarkeit  $r \sim 15$  Prozent, Vergleichbarkeit  $R \sim 23$  Prozent. Der Einfluss der experimentellen Bedingungen auf die Prüfergebnisse wurde intensiv untersucht. Es wurde vorgeschlagen, dass die Messung des Moduls der beste Weg ist, um die Empfindlichkeit gegen Wassereinfluss zu untersuchen. In der Vergangenheit wurde dieses Verfahren sehr häufig im Zusammenhang mit der

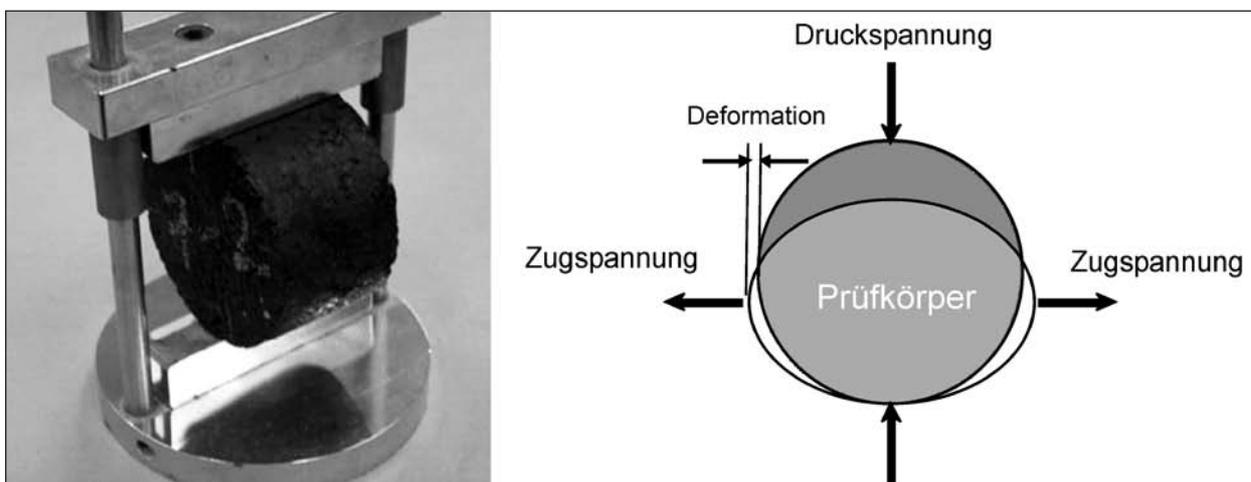


Bild 25: Prüfapparatur des indirekten Zugversuchs [30]

Anlage von Versuchsstrecken angewendet. Trotz der gewonnenen Erfahrungen konnte allerdings nur eine begrenzte Korrelation zu den adhäsiven Eigenschaften des Bindemittels gefunden werden. Es muss deshalb daraus der Schluss gezogen werden, dass der indirekte Zugversuch kein besonders guter Parameter für die Beschreibung der adhäsiven Eigenschaften von Bitumen ist.

### 3.5.3.9 Der PATTI-Test

Der pneumatische Adhäsions-Zugversuch wurde ursprünglich entwickelt, um die Abzugskraft einer Beschichtung auf festen Substraten wie Metall, Beton oder Holz zu messen. Das Verfahren wird im Asphaltstraßenbau dazu verwendet, um das Nachlassen der Adhäsion zwischen Bindemittel und Gesteinen nach Einwirkung von Wasser zu messen. Zur Durchführung der Prüfung wird über eine pneumatische Vorrichtung ein Zug-Stempel, der mit einer Prüfplatte verklebt ist, durch Erhöhung des Luftdrucks abgezogen (Bild 26). Wenn die Zugkraft die kohäsive Kraft des Bitumens oder die adhäsive Kraft der Bitumen-Gesteinswechselwirkung überschreitet, dann erfolgt ein Abriss. Der Luftdruck, bei dem das Versagen eintritt, wird gemessen und als Abzugskraft in Kilo-Newton bei 25 Grad Celsius an-

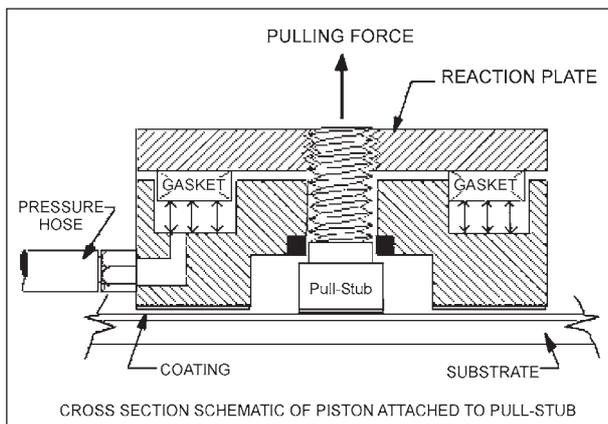


Bild 26: Prüfapparatur des PATTI-Tests [34]

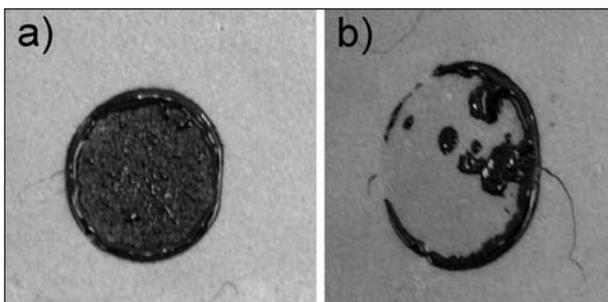


Bild 27: PATTI-Prüfergebnis [35]

gegeben. Ursprünglich wurde eine Glasplatte als Substrat genutzt. Das Verfahren wurde dann auf Gesteinsoberflächen übertragen. Basierend auf einer statistischen Analyse wurde ein Variationskoeffizient von 15 Prozent ermittelt. Der PATTI-Test ermöglicht, eine Differenzierung von Bitumen hinsichtlich der Empfindlichkeit gegen Wasser vorzunehmen.

Nicht-konditionierte Prüfkörper zeigen ausnahmslos ein kohäsives Versagen (Bild 27a). Ein adhäsives Versagen wird nur nach der Behandlung mit Wasser festgestellt (Bild 27b). Bedauerlicherweise besteht nur wenig Erfahrung mit anderen Substraten als mit Glas. Fragen hinsichtlich der Oberflächenchemie und der Rauigkeit der Substrate sind noch ungeklärt.

### 3.5.3.10 Der SATS-Test

Nach Beanspruchung der Asphaltprüfkörper durch Einwirkung von Wasser bzw. Wasserdampf unter erhöhtem Druck werden die Veränderungen mit Hilfe des indirekten Zugversuchs bestimmt. Der Test wird folgendermaßen durchgeführt: Fünf zylindrische Proben werden in einem Vakuumexsikkator bei einem Restdruck von 68 Kilopascal 30 Minuten lang vorbehandelt. Anschließend werden die Proben in ein teilweise mit Wasser gefülltes Druckgefäß (Bild 28) gegeben und eine Temperatur von 85 Grad Celsius eingestellt. Der Druck wird innerhalb von 20 Minuten sukzessive von Umgebungsdruck auf 2,1 MPa erhöht. Die Konditionierung bei einem

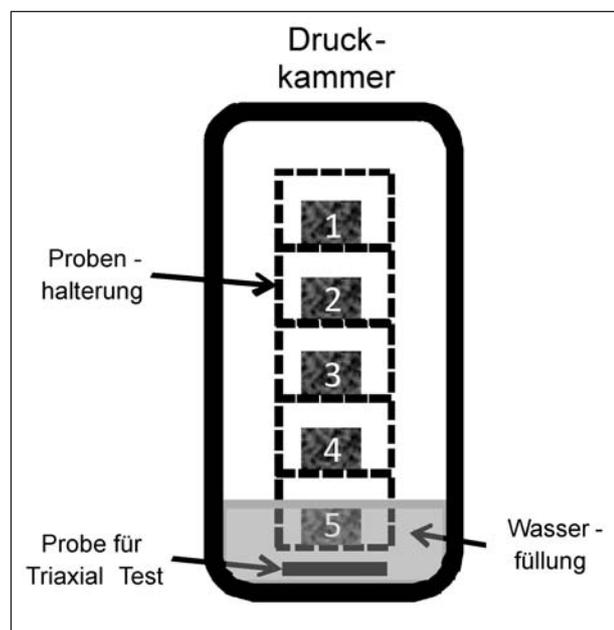


Bild 28: SATS-Apparatur

Druck von 2,1 MPa und einer Temperatur von 85 Grad Celsius wird über 65 Stunden aufrechterhalten. Über 24 Stunden wird anschließend auf eine Temperatur von 30 Grad Celsius abgekühlt und gleichzeitig der Überdruck abgebaut. Jede Probe wird oberflächlich getrocknet und ihre Masse innerhalb von drei Minuten nach der Entnahme der Proben aus dem Druckgefäß bestimmt. Die Wassersättigung der Prüfkörper wird in Prozent angegeben und der Elastizitätsmodul des indirekten Zugversuches wird vor und nach der Konditionierung bestimmt. Bisher wurde die Präzision noch nicht ermittelt. Der SATS-Test erscheint viel versprechend als Indikator für die Dauerhaftigkeit der Adhäsion. Es gibt allerdings derzeit zu wenig Quellen, die sich mit diesem Test beschäftigt haben. Die Daten zeigen allerdings, dass die Dauerhaftigkeit stärker vom Gestein als vom Bitumen abhängt.

### 3.5.3.11 Wassereintauchversuch

Diese Methode ist in der Norm EN 13614 beschrieben. Das Verfahren dient zur Bestimmung der Adhäsion von kationischen Bitumenemulsionen auf Gesteinen der Körnung 6,3/10 mm oder 8/11 mm bei Einwirkung von Wasser. Die Emulsion wird intensiv mit dem Gestein gemischt. Nach dem Brechen der Emulsion unter spezifischen Bedingungen wird die Mischung in Wasser eingetaucht. Nach einer festgelegten Zeit wird der Anteil der bedeckten Gesteinsoberfläche visuell abgeschätzt. Die konkreten Prüfbedingungen hängen von der Lagerfähigkeit der Emulsion ab. Präzisionsdaten wurden bisher noch nicht bestimmt.

### 3.5.3.12 Die Schüttel-Abriebprüfung

Dieses Verfahren ist in der Norm DIN 12274 Teil 7 beschrieben. Die Methode dient zur Prüfung von kationischen Bitumenemulsionen und Gesteinen der Körnung 0/2 Millimeter. Die Mischungen werden bei Raumtemperatur hergestellt. Vier zylindrische Prüfkörper mit einem Durchmesser von 30 Millimetern und einer Höhe von 25 Millimetern werden verdichtet und in einen Zylinder mit einer Höhe von 400 Millimetern und einem Durchmesser von 60 Millimetern gegeben. Vor der Zugabe von Wasser wird ein Vakuum angelegt, sodass das Wasser in die Hohlräume der Prüfkörper eindringen kann. Der zylindrische Prüfkörperbehälter wird über Kopf geschüttelt und der Materialverlust der Proben gemessen. Die Abrasion wird als Mittelwert der vier Proben angegeben. Eine systematische Untersu-

chung verschiedener auf dem deutschen Markt üblicher Bitumen und polymermodifizierter Bitumen wurde von [35] durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Bindemittelgehalte reagiert diese Prüfung empfindlich auf Einflüsse des Füllers und insbesondere auf quellfähige Tonmineralien.

## 3.6 Beschreibung der Gesteine

Die exakte Beschreibung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Gesteinen ist oftmals sehr schwierig. Die Ursache hierfür ist, dass Gesteine selten in unveränderter Form vorliegen, sondern im Verlauf der erdgeschichtlichen Entwicklung oftmals komplexe chemische und physikalische Umwandlungen erfahren haben. Gesteine werden bezüglich ihrer Entstehungsgeschichte in die drei Hauptgruppen Sedimentgesteine, Metamorphite und Magmatite unterteilt (Bild 29).

Die Gruppe der Magmatite umfasst Gesteine, die einem Schmelzprozess unterzogen waren. Magmatite werden unterschieden in Plutonite und Vulkanite. Vulkanite sind Gesteine, die im Verlauf von vulkanischen Eruptionen an die Erdoberfläche gelangt sind. Unter Plutoniten versteht man Gesteine, die sich im Verlauf von unterirdischen vulkanischen Prozessen gebildet haben. Vulkanite und Plutonite, wie Diorit, Gabbro, Granit, Basalt, Diabas und

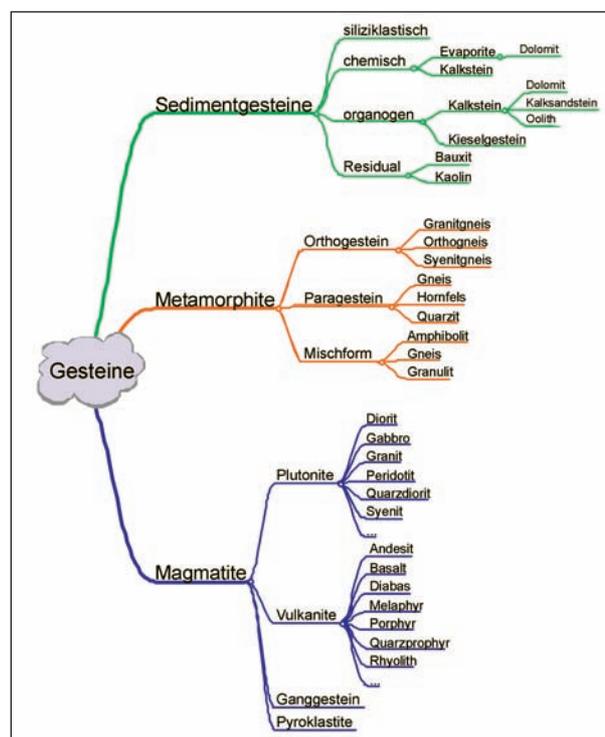


Bild 29: Vereinfachte Systematik der Gesteine

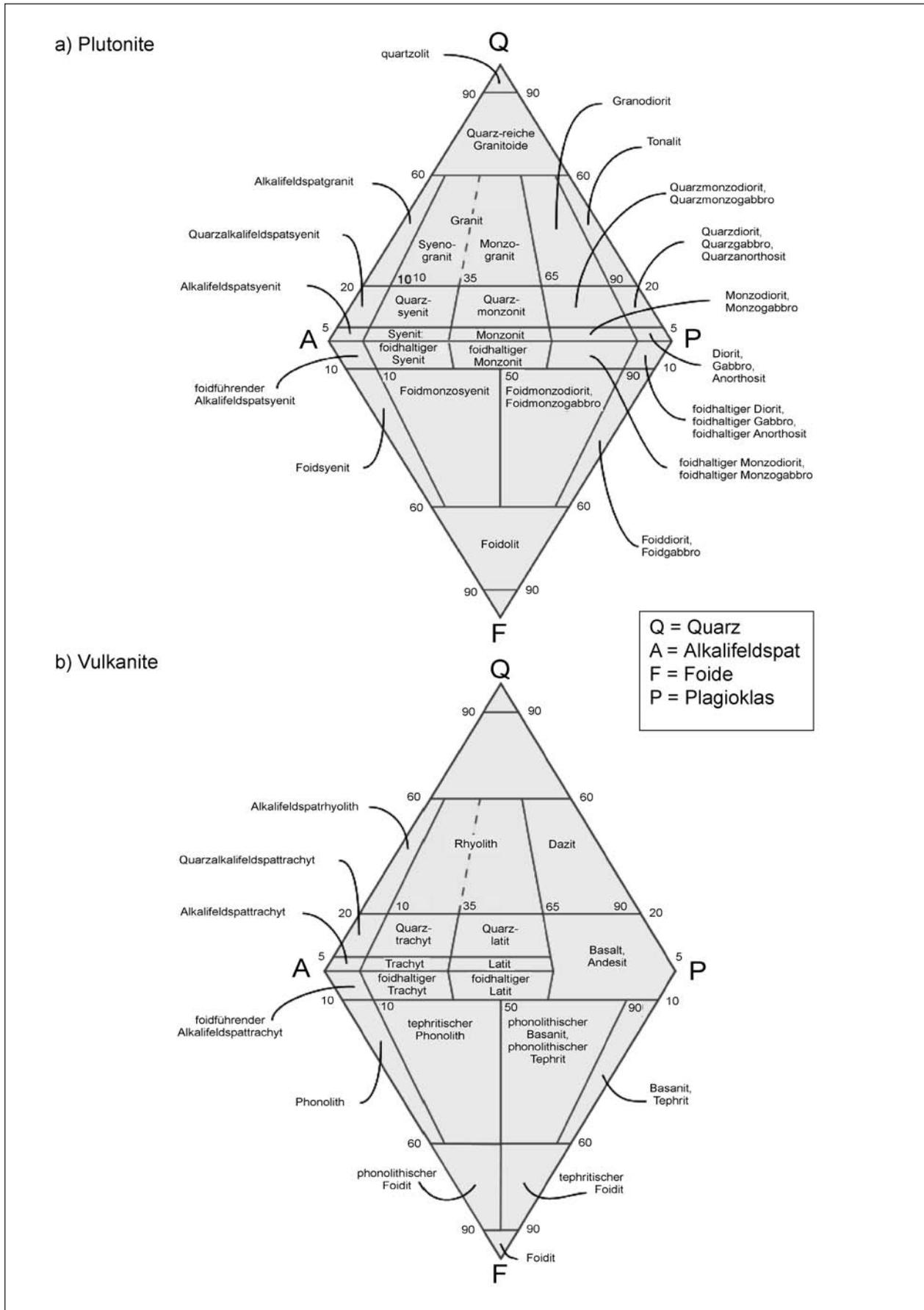


Bild 30: Streckeisendiagramm für vulkanische und plutonitische Gesteine

Rhyolith, werden im Straßenbau sehr häufig eingesetzt. Bei den Sedimentgesteinen handelt es sich um Gesteine, die sich durch Ablagerung von feinkörnigen Materialien gebildet haben. Zu dieser Gruppe gehört der ebenfalls im Straßenbau verwendete Kalkstein, der sich vorwiegend durch Ablagerung kalkhaltiger mariner Lebensformen gebildet hat. Metamorphite sind Gesteine, die z. B. ausgehend von Magmatiten oder Sedimentgesteinen unter dem Einfluss von hohem Druck und Temperatur und auch unter Einwirkung von hydrothermalen Prozessen umgewandelt wurden. Wichtige metamorphe Gesteine für den Straßenbau sind Quarzit und Gneise.

Plutonite und Vulkanite lassen sich mit Hilfe eines Streckeisendiagramms detaillierter differenzieren (Bild 30). Das Streckeisendiagramm ist eine trapezförmige Darstellung, bei der die Eckpunkte des Trapezes einem 100%igen Anteil der Grundgesteine entsprechen. Man geht davon aus, dass die einzelnen Gesteinsarten als Mischungen der Grundgesteine Quarz, Plagioklas, Foidit und Alkalifeldspat beschrieben werden können. Die jeweiligen Gesteinsarten haben keine exakt definierte Zusammensetzung, sondern die jeweiligen Anteile der Grundgesteine variieren mehr oder weniger. Innerhalb des Streckeisendiagramms existieren für die jeweiligen Gesteinsarten deshalb charakteristische Bereiche. Die Unterschiede und die Gemeinsamkeiten der verschiedenen Gesteinsarten hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens von Bitumen lassen sich anhand der Streckeisendiagramme wesentlich besser diskutieren. Sedimentgesteine wie z. B. Kalkstein sind allerdings in dieser Darstellung naturgemäß nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund ist eine weitere Darstellung hilfreich, bei der die chemische Zusammensetzung berücksichtigt wird. In Bild 31 ist für einige ausgewählte Gesteinsarten der Siliziumdioxidgehalt gegen den Alkali/ Erdalkalioxidgehalt aufgetragen. Obwohl es sich um eine stark vereinfachte Darstellung handelt, wird deutlich, wie sehr sich die chemische Zusammensetzung der Kalksteine von der Zusammensetzung der silikatischen Gesteinsarten unterscheidet.

Bild 32 zeigt eine detaillierte Darstellung der Zusammensetzung für Magmatite. Es wird deutlich, dass insbesondere der Siliziumdioxidgehalt der Magmatite den pH-Wert der Gesteinsoberflächen bestimmt.

Die chemische Zusammensetzung der Gesteine bestimmt maßgeblich die Oberflächeneigenschaften

und demzufolge die Wechselwirkung mit anderen Phasen. Insbesondere die Wechselwirkung von Gesteinsoberflächen mit Wasser bedarf der besonderen Beachtung. Bitumen und Wasser stehen in Konkurrenz bezüglich der Benetzung der Gesteinsoberfläche. Da in den meisten Fällen die Affinität des Wassers zur Gesteinsoberfläche besonders stark ausgeprägt ist, besteht die Tendenz, das Bitumen von der Gesteinsoberfläche zu verdrängen. In Tabelle 7 sind für verschiedene Gesteinsarten die jeweiligen Wechselwirkungen mit Wasser qualitativ beschrieben. Gesteine mit einem hohen Siliziumdioxidanteil, wie zum Beispiel Quarzit, Granit oder Rhyolith, bildeten starke Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Folge ist, dass Wassermoleküle an derartigen Oberflächen besonders gut gebunden werden. So bildet sich auf Quarzoberflächen eine monomolekulare Wasserschicht, die auch durch Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht zu entfernen ist. Silikatische Gesteine sind bekannter-

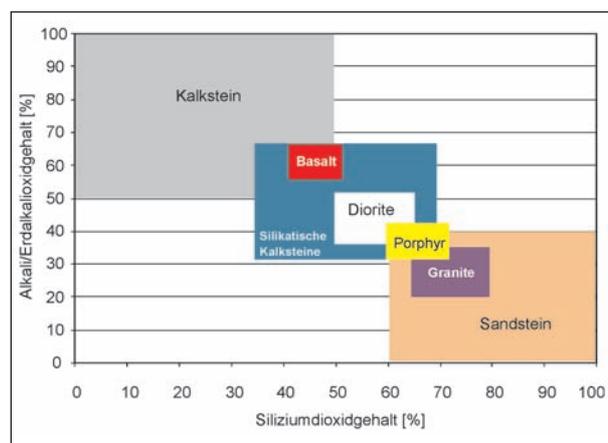


Bild 31: Zuordnung verschiedener Gesteinsarten gemäß ihrer Zusammensetzung

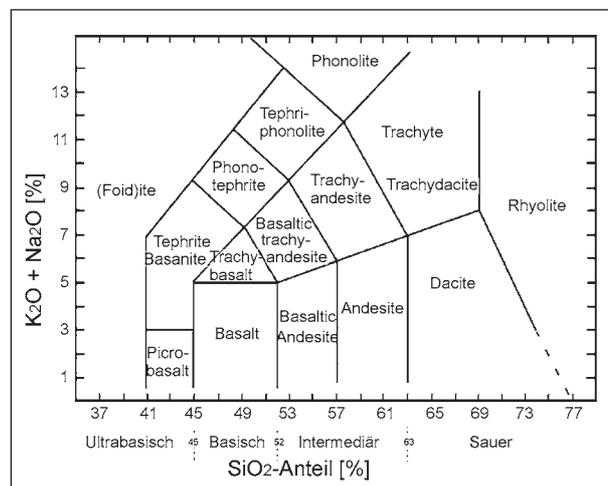


Bild 32: Zusammensetzung vulkanischer Gesteine gemäß der silikatischen und alkalischen Anteile [32]

Kategorie	Gesteinstyp	Gestein	Bemerkung
Silikate	Quartz – $\text{SiO}_4$	Granit Rhyolith Sandstein (Grauwacke) Quarzit	Schlechte Haftung, aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Anwesenheit von Wasser
Eisen-Magnesium	Olivin – $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$  Augit – $(\text{Ca,Mg,Fe})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$  Hornblende- $(\text{Ca,Na})_{2-3}(\text{Mg,Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  Biotite – $\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})_3(\text{Al,Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Gabbro  Diabas Andesit Basalt  Diorit  (Glimmer)	Olivin und Augite bilden unlösliche Mg- und Ca-Salze, während Biotit lösliche Kaliumsalze bildet  Hornblende hat mittlere Eigenschaften
Kalkstein	Calcit – $\text{CaCO}_3$  Dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Kalkstein Kreide Dolomit	Im Allgemeinen gute Haftung, aber brüchig Starke Säure-Base- und elektrostatische Wechselwirkungen mit Bitumen Einige bilden wasserlösliche Salze
Feldspat	Albit – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  Orthoclas – $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  Anorthit – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_9$	Rhyolith  Granit Quarzit Gneis Sandstein  Diabas Gabbro	Einige bilden in Anwesenheit von Wasser lösliche Natrium- und Kaliumsalze  Anorthit bildet unlösliche Calciumsalze, die unempfindlich gegen „Stripping“ sind
Tone	Illith Kaolinith Montmorillonit	Staub Staubabscheider Feinkorn	Feinanteile ( $< 4 \mu\text{m}$ ) Nehmen leicht Wasser auf, Formstabil

Tab. 7: Gesteinstypen und ihr Verhalten gegen Wasser [34]

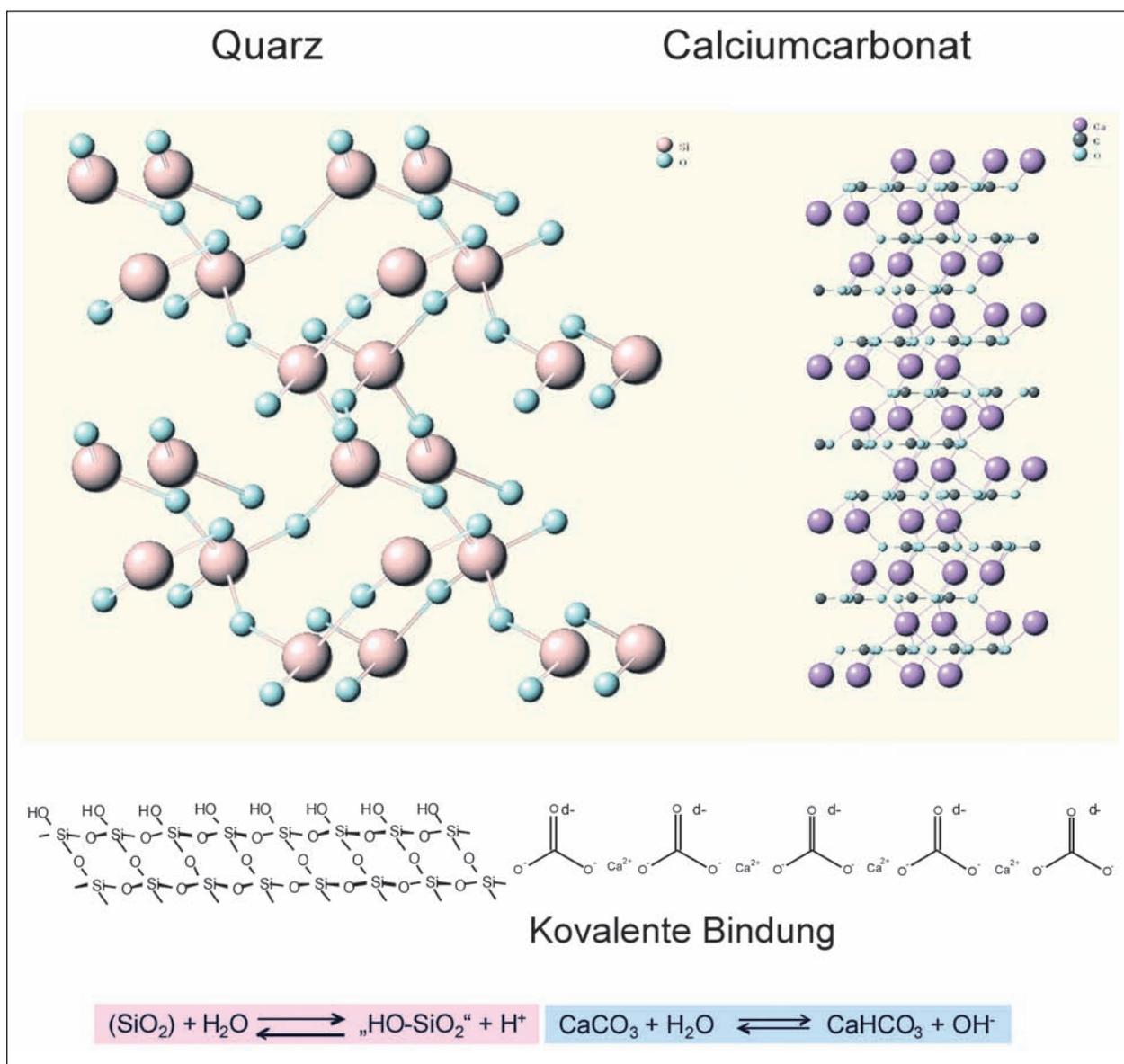
maßen problematisch bezüglich der dauerhaften Beschichtung mit Bitumen. Gesteine, die Eisen und Magnesium enthalten, wie zum Beispiel Gabbro, Diabas, Basalt und Diorit, können mit Wasser unter Bildung von wasserunlöslichen Magnesium- und Calciumsalzen reagieren. Dieser Effekt kann sogar zu einer Verbesserung der Adhäsion von Bitumen an der Gesteinsoberfläche führen. Dagegen sind die Salze des Kaliums wasserlöslich und begünstigen die Ablösung eines Bitumenfilms unter Wassereinwirkung. Bekanntermaßen besteht zwischen Kalkstein und Bitumen eine gute Haftung. Die Ursache dafür sind die starken elektrostatischen Wechselwirkungen.

Aber auch in diesem Fall ist, unter bestimmten Voraussetzungen, die Bildung von wasserlöslichen

Salzen denkbar, die eine Verdrängung des Bitumenfilms durch Wasser ermöglichen.

Rhyolith, Granit, Gneis, Diabas und Gabbro gehören zu den stärker feldspathhaltigen Gesteinen. Einige dieser Gesteine bilden wasserlösliche Natrium- und Kaliumsalzen die die Ablösung von Bitumenfilmen unter Wassereinwirkung begünstigen. Die Gruppe der Tone ist insbesondere für die Betrachtung der Füller von Bedeutung. Es ist festzustellen, dass kleine Partikel unter Bildung stabiler Bindungen sehr leicht Wasser aufnehmen.

Die Beschreibung von Gesteinsoberflächen wird dadurch erschwert, dass einige Gesteinsarten keine homogene Zusammensetzung besitzen. So können zum Beispiel Magmatite Einschlüsse besit-



**Bild 33:** Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von Quarz und von Kalkstein und deren Oberflächenreaktionen mit Wasser

zen oder während des Abkühlungsprozesses der Schmelze verschiedenartige kristalline Bereiche bilden. Diese Mikrokristallite haben je nach ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Oberflächeneigenschaften. Die Heterogenität der Gesteinsoberfläche führt dazu, dass die Haftung des Bitumens an der Gesteinsoberfläche auf engstem Raum unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann.

Besonders große Unterschiede bestehen zwischen Quarz und Kalkstein. Beide Gesteinsarten unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Zusammensetzung. Die Unterschiede sind in Bild 33 zusammenfassend darge-

stellt. Quarz ist die wichtigste in der Natur vorkommende Modifikation des Siliziumdioxids. Die Kristallstruktur ist der von Diamant ähnlich. Zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen besteht eine starke kovalente Bindung. Beide Faktoren machen sich physikalisch in einer großen Härte und Abriebbeständigkeit bemerkbar.

Dagegen ist Kalkstein aus Calcium- und Carbonationen zusammengesetzt. Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Modifikationen sind im Wesentlichen das hexagonal kristallisierende Calcit und daneben das rhombisch kristallisierende Aragonit. Im Vergleich zu Quarz besitzt Calciumcarbonat eine deutlich geringere Abriebbeständigkeit und eine höhere Bruchempfindlichkeit.

Die Reaktion mit Wasser verläuft völlig unterschiedlich. So setzt Quarz in wässriger Lösung Protonen frei, die ein saures Milieu bewirken. Demgegenüber führt die Reaktion von Calciumcarbonat mit Wasser zur Bildung von Hydroxid-Ionen, die in wässriger Lösung alkalisch wirken. Die Wasserlöslichkeit von Calciumcarbonat ist wesentlich höher als die von Quarz. Insbesondere durch Wasser, in dem das Kohlendioxid der Atmosphäre gelöst ist, wird der Auflösungsprozess von Calciumcarbonat beschleunigt.

### 3.7 Beschreibung von Bitumen

Bitumen besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von linearen, verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit Molmassen von einigen 100 bis 10.000 Dalton. Daneben sind in Konzentrationen bis zu mehreren Prozent Elemente wie Sauerstoff (O), Schwefel (S) und Stickstoff (N) enthalten. Zusätzlich sind geringe Mengen an metallischen Elementen, wie z. B. Nickel, Natrium, Eisen und Vanadium, vorhanden. Die Gegenwart dieser Elemente indiziert eine hohe Komplexität der chemischen Zusammensetzung des Bitumens. Metallorganische Verbindungen und Komplexe besitzen meist polare Eigenschaften. Das Gleiche gilt für Kohlenwasserstoffe, die Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten. Die genaue chemische Zusammensetzung des Bitumens ist von der Provenienz des zur Herstellung des Bitumens verwendeten Erdöls und der Prozessführung in der Erdölraffinerie abhängig.

Die im Bitumen enthaltenen chemischen Verbindungen lassen sich hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Gemeinsamkeiten in verschiedene Gruppen einordnen:

1. aliphatische Verbindungen (Alkane, Alkene),
2. cyclische Verbindungen (Naphthene),
3. aromatische Verbindungen (mono-, di- und polyaromatische Verbindungen),
4. polare Verbindungen,
5. Asphaltene.

Im klassischen Micellenmodell geht man davon aus, dass Bitumen eine kolloidale Struktur ausbildet, in der die Asphaltene die disperse Phase bilden und die Maltene dispergierend wirken. Unter der Bezeichnung „Maltene“ fasst man Verbindungen mit harzähnlichen und öligen Eigenschaften zusammen.

Bei niedriger Temperatur und Umgebungstemperatur besteht ein Verbund zwischen den Asphaltten in denen die Maltene eingeschlossen ist. Wird die Temperatur erhöht, dann nimmt die Beweglichkeit der Moleküle zu und das Volumen der Maltene wird relativ zum Volumen der Asphaltene vergrößert. Als Folge davon werden die Asphaltene durch die Maltene voneinander getrennt.

Dieses Phänomen bestimmt eine der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Bitumens – die Viskosität. Mit zunehmender Temperatur nehmen Viskosität und Oberflächenspannung ab. Bei der Asphaltherstellung hat dies eine bessere Benetzung und Umhüllung von Gesteinen zur Folge.

Hinsichtlich der Adhäsion besteht die Erfahrung, dass Bitumen mit hoher Viskosität eine größere Widerstandsfähigkeit gegenüber der trennenden Wirkung von Wasser (Stripping) besitzen [37]. Diese Feststellung ist allerdings weniger auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gesteinsoberfläche zurückzuführen, sondern ist vermutlich eine Folge einer besseren Kohäsion des Bitumenfilms.

Beobachtungen aus der Praxis geben Hinweise auf einen Einfluss der zur Bitumenherstellung verwendeten Erdölprovenienz auf die adhäsiven Eigenschaften von Asphaltmischungen.

Grundsätzlich werden Rohöle in „paraffinbasiert“ und „naphthenbasiert“ eingeteilt. Naphthenbasierte Öle enthalten mehr cyclische Kohlenwasserstoffe und Aromaten, während paraffinbasierte Öle naturgemäß mehr Paraffin-Kohlenwasserstoffe enthalten. Als „gemischtbasiert“ oder „paraffin-naph-

Provenienz	Naphthenbasiert	Gemischtbasiert	Paraffinbasiert
Venezuela	X		
Mexiko	X	X	
Indonesien	X	X	
Mittlerer Osten		X	
Iran		X	X
Saudi Arabien			X
Vereinigte Arabische Emirate			X
USA			X
Russland			X
Nordsee			X

Tab. 8: Einstufung der Erdöle nach ihrer Provenienz [39]

tenbasisch“ werden Rohöle bezeichnet, deren Eigenschaften sich nicht eindeutig einer der beiden Gruppen zuordnen lassen.

Für Bitumen aus naphthenbasischen Rohölen wurden von [38] bessere Haftigenschaften gefunden als für Bitumen aus paraffinbasischen Rohölen.

Zur Orientierung ist in Tabelle 8 eine Übersicht über die wichtigsten Erdölförderregionen und deren Einstufung gegeben.

## 4 Durchführung der Experimente

### 4.1 Kontaktwinkelmessgerät

Zur Durchführung der Kontaktwinkelmessungen wurde ein Messgerät der Firma Krüss benutzt. Es handelt sich um das Modell DSA 10 mit einem automatischen Dosiersystem, welches die Verwendung von vier verschiedenen Prüflösungen ermöglicht (Bild 34). Zur Untersuchung der Wechselwirkungen von Gesteinsoberflächen mit heißem Bitu-



Bild 34: Kontaktwinkelmessgerät

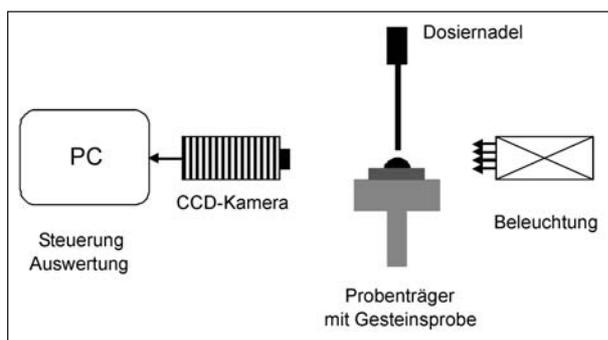


Bild 35: Schematische Darstellung des Kontaktwinkelmessgeräts

men wurde eine Hochtemperaturmesszelle verwendet (Typ TC 20). Diese Messzelle ermöglicht auch die Untersuchung nach der Methode des hängenden Tropfens.

Über ein Videosystem wird die Tropfenkontur erfasst und nach Digitalisierung der Bilddaten automatisch ausgewertet. Der prinzipielle Versuchsaufbau ist in Bild 35 dargestellt.

Das Messgerät bietet die Möglichkeit, mehrere Varianten der Kontaktwinkelmessung anzuwenden, die wichtigsten davon sind:

1. Die Charakterisierung von Festkörpern (Gesteine, Bitumen) bei Raumtemperatur durch Kontaktwinkelmessungen unter Verwendung von Lösemitteln unterschiedlicher Polarität. Als Ergebnis erhält man die jeweiligen Oberflächenenergien und die polaren und dispersen Anteile.
2. Die Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten (Bitumen) mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens in einer beheizten Probenkammer.
3. Die Bestimmung der Kontaktwinkel von Flüssigkeiten (Bitumen) auf verschiedenen Substraten (Gesteinen) in einer beheizten Probenkammer. Die Messergebnisse ermöglichen die Berechnung der Adhäsionsarbeit.

### 4.2 Voruntersuchungen an synthetischen Materialien

#### 4.2.1 Auswahl der Lösemittel

Für die Messung der Oberflächeneigenschaften von Gesteinen und Bitumen sind bestimmte Anforderungen von den Prüflösungen zu erfüllen. Die Prüflösungen müssen deutliche Unterschiede hin-

Flüssigkeit	Oberflächen- spannung	Disperser Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]
n-Hexan	18,4	18,4	0
n-Heptan	20,4	20,4	0
n-Octan	21,8	21,8	0
Toluol	28,4	26,1	2,3
Phthalsäurediethylester	37,0	0,0	7,0
Dijodmethan	50,8	50,8	0
1.5-Pentandiol	43,3	27,6	15,7
Wasser	72,8	26	46,8

Tab. 9: Oberflächeneigenschaften von Flüssigkeiten

sichtlich ihrer Oberflächenspannung und Polarität besitzen und sollten mit dem Substrat keine Reaktionen eingehen bzw. eine Quellung oder Auflösung des Substrats bewirken. Darüber hinaus sollte das Lösemittel nicht zu schnell verdampfen, damit die Messung nicht beeinträchtigt wird. In Tabelle 9 sind eine Auswahl von Lösemitteln und deren Oberflächeneigenschaften zusammengestellt. Für die Untersuchungen wurden die Lösemittel Wasser, 1,5-Pentandiol und Dijodmethan ausgewählt. Sowohl Dijodmethan als auch Wasser besitzen relativ hohe Oberflächenspannungen. Diese hat bei Wasser primär polaren Charakter, während Dijodmethan sich ausschließlich unpolar verhält.

**4.2.2 Auswahl der synthetischen Materialien**

In Tabelle 10 ist eine Auswahl von Feststoffen und deren Oberflächencharakteristika zusammengestellt. Die Voruntersuchungen wurden zunächst mit Substraten durchgeführt, die deutlich unterschiedliche Materialeigenschaften besitzen. Teflon besitzt eine sehr geringe Oberflächenenergie und vernachlässigbare polare Eigenschaften. Polyethylen ist ebenfalls unpolar, hat aber eine deutlich höhere Oberflächenenergie. Glas und Aluminium sind Substrate mit hoher Oberflächenenergie und deutlich polaren Anteilen.

**4.2.3 Voruntersuchungen auf Glas- und Teflonoberflächen**

Die Bilder 36 bis 38 zeigen die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf verschiedenen synthetischen Oberflächen. Es handelt sich um Glas, das eine relativ polare Oberfläche besitzt und bezüglich seiner Zusammensetzung einigen Gesteinsarten durchaus ähnlich ist, Polyethylen, das absolut unpolare Oberflächeneigenschaften hat, und Teflon, das einen kleinen polaren Anteil besitzt. Ein Vergleich der Kurvenverläufe zeigt, dass sich auf der Teflon-Oberfläche bereits

Feststoff	Oberflächenenergie	Disperser Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]
Teflon	19,1	18,6	0,5
Polyethylen	33,2	33,2	0
Polymethylmetacrylat	40,2	35,9	4,3
Polyvinylchlorid	41,5	40,0	1,5
Aluminium	1.200	-	-
Glas	300	-	-

Tab. 10: Oberflächeneigenschaften von Feststoffen

nach wenigen Sekunden ein konstanter Kontaktwinkel einstellt. Dagegen verändert sich auf einer Glas- und Polyethylen-Oberfläche während der ers-

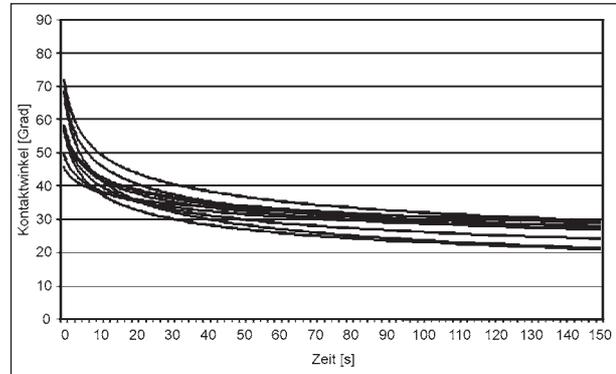


Bild 36: Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkelmessung auf Glasoberflächen

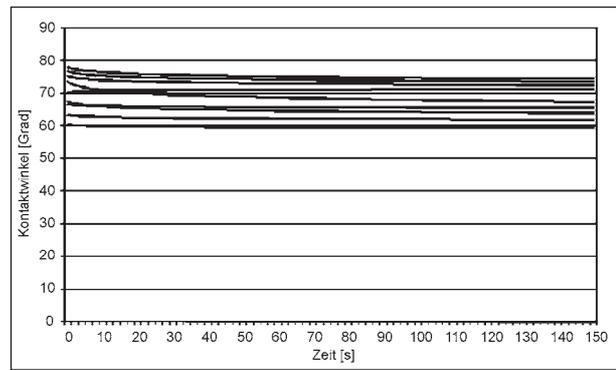


Bild 37: Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkelmessung auf einer Teflonoberfläche

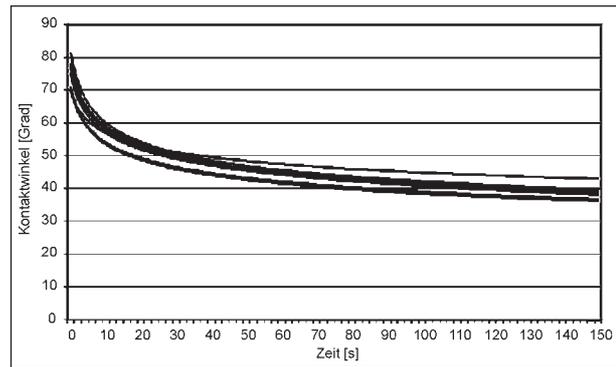


Bild 38: Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkelmessung auf einer Polyethylenoberfläche

	Glas	Polyethylen	Teflon
Mittelwert	25,9	37,9	68,4
Standardabweichung	3,2	2,4	5,5
Variationskoeffizient	12,3	6,4	8,0

Tab. 11: Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkelmessung auf verschiedenen Oberflächen nach 120 Sekunden Spreitzzeit

ten 60 Sekunden nach der Tropfenaufgabe der Kontaktwinkel beträchtlich. Tabelle 11 zeigt Mittelwert, Standardabweichung und Varianz von Kontaktwinkelmessungen nach 120 Sekunden Spreitzeit. Es besteht offenbar ein Einfluss des jeweiligen Substrats auf die Reproduzierbarkeit der Messungen. Die schlechteste Reproduzierbarkeit ist bei der untersuchten Teflon-Oberfläche festzustellen. Am besten waren die Ergebnisse für Polyethylen als Substrat.

### 4.3 Messung von Gesteinsoberflächen mit dem Kontaktwinkelverfahren

#### 4.3.1 Auswahl der Gesteine

Bei der Auswahl der Gesteine für die Kontaktwinkeluntersuchungen wurde darauf geachtet, dass Gesteine verwendet wurden, die im Asphaltstraßenbau in Deutschland verbreitet Anwendung finden. Darüber hinaus war es von grundlegendem Interesse, Gesteine zu untersuchen, die bekanntermaßen als „haftkritisch“ angesehen werden, wie zum Beispiel Taunus-Quarzit, oder Kalkstein, der wegen zu geringer Polierresistenz und daraus resultierender Griffigkeitsprobleme in Asphaltbelägen nur eingeschränkt verwendet wird.

Gesteins- und Bitumenproben wurden freundlicherweise vom Institut für Straßenwesen der Technischen Universität Braunschweig zur Verfügung gestellt. Die gleichen Proben wurden im Rahmen des FGSV-Forschungsprojektes FE 7.209/2005 verwendet, um Adhäsionsuntersuchungen mit Hilfe des „Rolling-Bottle-Tests“ durchzuführen. Weitere Gesteinsproben wurden von der Asphaltberatungsstelle Bensberg und der Technischen Universität Essen zur Verfügung gestellt.

Überwiegend handelt es sich um Magmatite, wie Gabbro, Granit, Basalt, Diabas und Rhyolith, die sehr häufig im Straßenbau Verwendung finden. Taunus-Quarzit und Böhl-Quarzit repräsentieren die haftkritischeren Gesteine, während Devonischer Massenkalk und Kalkstein die weniger polierresistenten Gesteinsarten repräsentieren.

#### 4.3.2 Herstellung der Gesteinsproben

Nach umfangreichen Voruntersuchungen wurde folgendes Verfahren zur Herstellung der Gesteinsproben verwendet: Gesteine von etwa 30 Millimeter Durchmesser werden mit einer Gesteinssäge zerteilt, sodass Stücke mit einer Schichtstärke von etwa 10 Millimetern vorliegen. Die Gesteinssegmente werden zunächst in mehreren Schritten mit immer feinkörnigerem Siliziumcarbid geschliffen (Körnungen: 220, 400, 500, und 600) und danach maschinell mit Diamantpaste (3- $\mu$ m-Körnung) ca. 1 Minute lang poliert. Die polierten Gesteinssegmente werden mit Hilfe eines Epoxidharzklebers auf einem Glasobjektträger fixiert, um eine einfachere Handhabung der Proben zu ermöglichen. Eine Auswahl einiger präparierter Gesteinsproben ist exemplarisch in Bild 39 dargestellt.

Zur Entfernung von auf der Gesteinsoberfläche befindlichen Schleif- und Poliermittelresten werden diese intensiv mit Wasser gespült und anschließend mit Aceton gereinigt. Bei einer Temperatur von 120 Grad Celsius werden die Proben im Vakuumexsikkator über Nacht getrocknet. Zur Abkühlung werden die Proben in einen Exsikkator überführt, in dem sie bis unmittelbar vor Beginn der Messung verbleiben. In Bild 40 ist der Einfluss der Probenpräparation auf das Ergebnis der Kontaktwinkelmessung graphisch dargestellt. Als Prüflösung wurde Wasser verwendet. Die polierten Gesteine weisen in der Regel kleinere Kontaktwinkel auf als die geschnittenen und

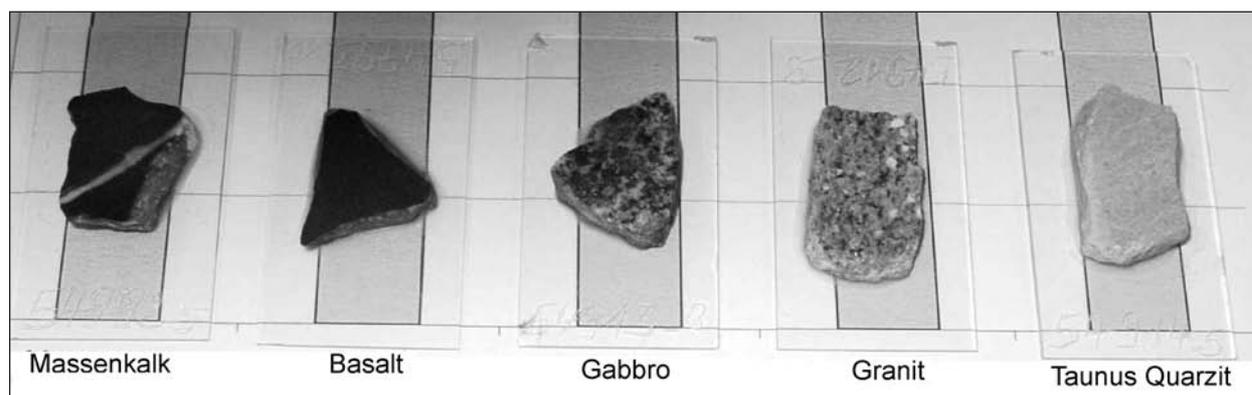


Bild 39: Auswahl einiger präparierter Gesteine

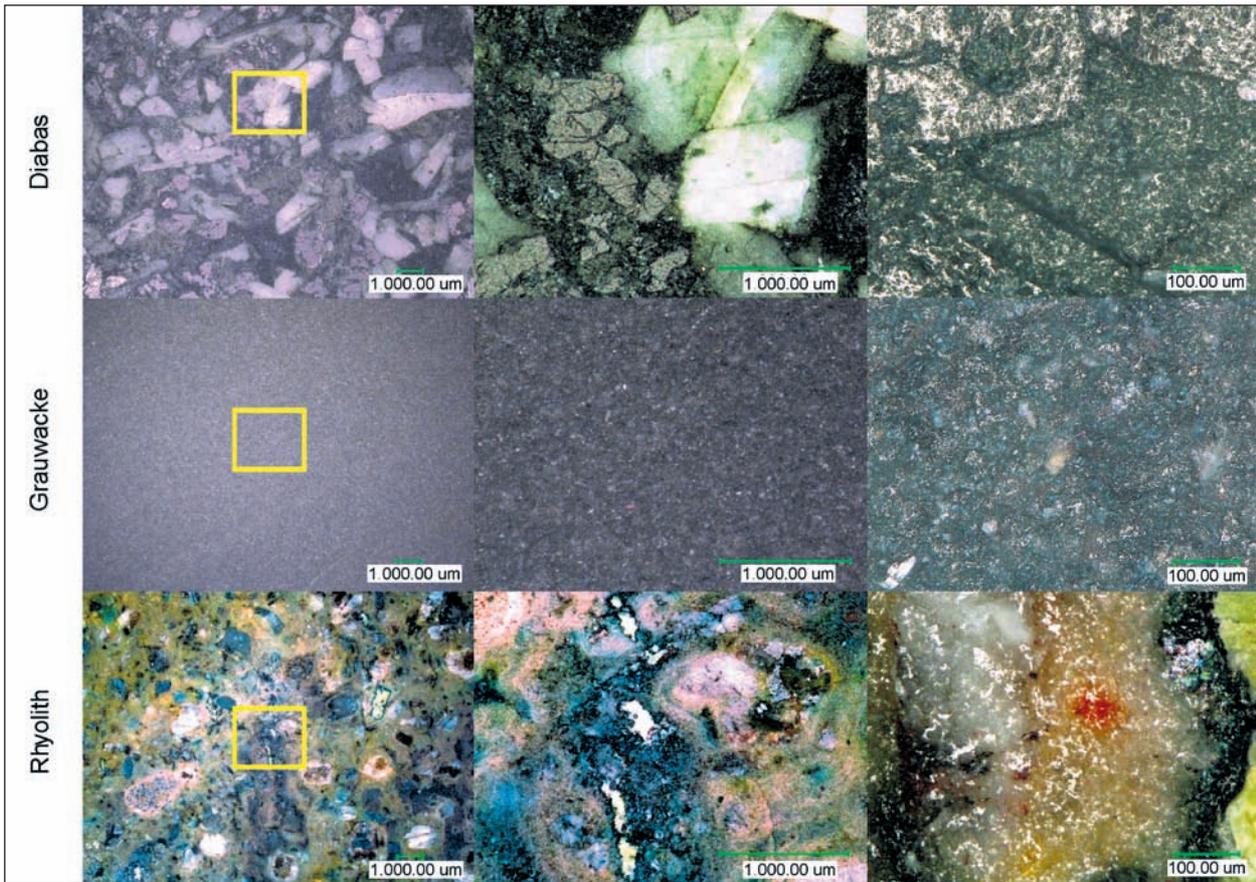


Bild 39a: Mikroskopische Oberflächenstruktur von Gesteinen mit zunehmender Vergrößerung

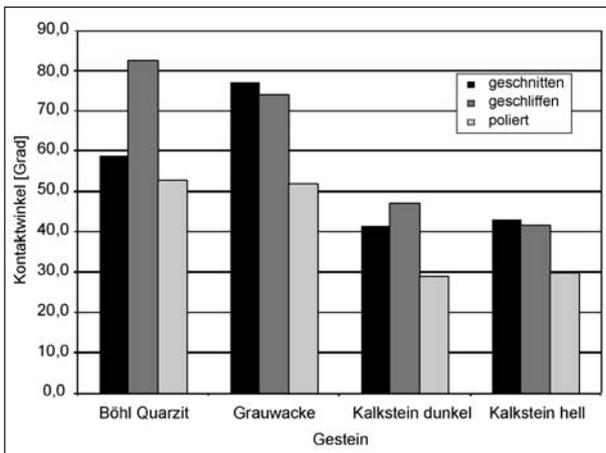
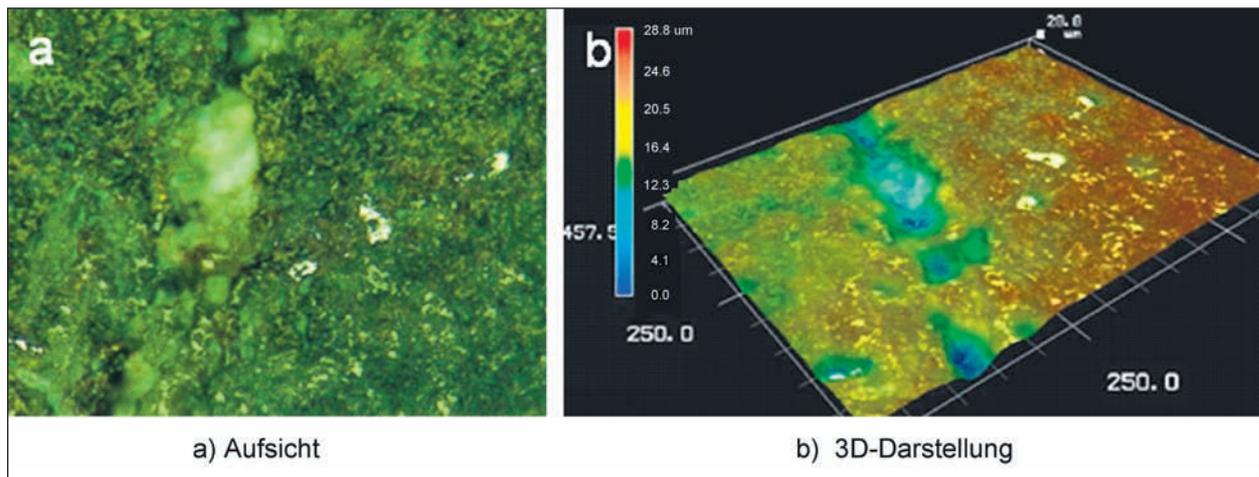


Bild 40: Einfluss der Probenpräparation auf die Kontaktwinkelmessung (Testlösung: Wasser)

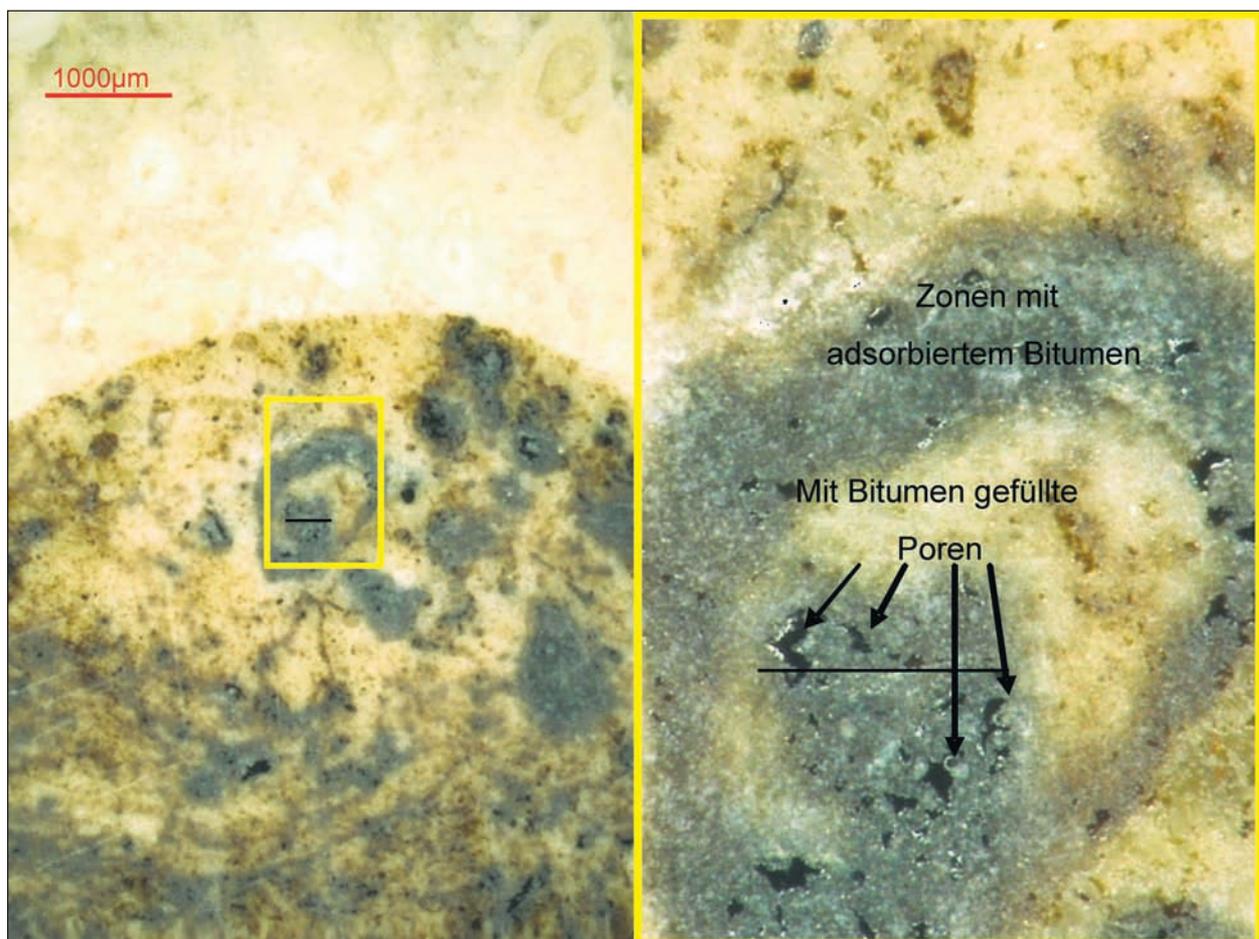
geschliffenen Proben. Dies lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass auf einer rauen Oberfläche das Spreiten eines Flüssigkeitstropfens stärker gehemmt wird als auf glatten Gesteinsoberflächen. Der ungewöhnlich hohe Wert des Kontaktwinkels der Quarzitprobe nach dem Schleifen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass das Schleifmittel zu einer höheren „Mikrorauigkeit“ führt als das Sägen des Quarzits.

Selbst durch sorgfältiges Polieren ist es nicht möglich, eine absolut glatte Gesteinsoberfläche herzustellen. In der Regel treten, als Folge der inhomogenen Struktur der Gesteine, mikroskopische Vertiefungen auf (Bild 41a und b). Auch der Poliervorgang hat einen Einfluss, da Gesteinszonen mit geringerer Härte vom Poliermittel bevorzugt angegriffen werden. Das führt, insbesondere in den Randbereichen von Einschlüssen, zur Bildung von winzigen Vertiefungen.

Werden Gesteinsoberflächen mit Bitumen benetzt, dann werden diese mikroskopischen Vertiefungen mit Bitumen ausgefüllt. Dies zeigt sehr deutlich die mikroskopische Aufnahme einer Kalksteinoberfläche nach mechanischem Entfernen eines Bitumentropfens und anschließender Reinigung mit Aceton (Bild 42). In winzigen porenähnlichen Vertiefungen sind noch deutliche Bitumenreste zu finden. Besonders auffällig sind großflächige dunkel gefärbte Zonen, an denen Bitumen so gut adsorbiert ist, dass selbst nach gründlicher Behandlung mit Aceton diese adsorbierten Bitumenbestandteile nicht mehr vollständig zu entfernen sind. Die Tatsache, dass die adsorbierten Bitumenbestandteile dunkel gefärbt sind, deutet darauf hin, dass bevorzugt po-



**Bild 41:** Mikroskopischer Ausschnitt eines Grauwackepräparates



**Bild 42:** Bitumenrückstand auf polierter Kalksteinoberfläche

lare Verbindungen bzw. hochmolekulare Asphaltene an der Kalksteinoberfläche adsorbiert werden. Bei anderen Gesteinen, wie Grauwacke, Basalt und Quarz, ist dieses Phänomen weniger deutlich zu erkennen. Im Vergleich zu Kalkstein besitzen die meisten derartigen Gesteine eine dunkle Tönung und Bitumenbestandteile heben sich weniger deut-

lich vor diesem Hintergrund ab. Dennoch ist offensichtlich, dass Kalkstein eine besonders hohe Affinität zu bestimmten Bitumenkomponenten besitzt.

Für die Praxis haben Mikrotextrur und Morphologie der Gesteinsoberflächen generell einen großen Einfluss auf die Haftung des Bitumens. Diese spe-

zifischen Einflussparameter lassen sich mit dem Kontaktwinkelmessverfahren nicht erfassen. Andererseits muss sichergestellt sein, dass eine Störung der Kontaktwinkelmessung durch die Mikrotextur weitgehend ausgeschlossen wird. Dies kann durch eine einheitliche Probenvorbereitung erreicht werden. Eine Ausnahme bilden sehr inhomogene Gesteine. Deren Einfluss auf die Kontaktwinkelmessung wird in Kapitel 4.6 beschrieben.

**4.3.3 Kontaktwinkelmessung auf Gesteinsoberflächen mit verschiedenen Lösemitteln**

Die Bilder 43 bis 45 zeigen die unterschiedlichen Tropfenkonturen von Wasser und Dijodmethan auf drei verschiedenen Gesteinsarten. Dijodmethan ist nahezu unpolar, während Wasser aufgrund seines permanenten Dipolmoments stark polare Eigenschaften besitzt. Die Lösungen haben quasi die Funktion von „Sensoren“, die die Oberflächeneigenschaften der Gesteine „abtasten“.

Als Hilfestellung für die Interpretation der sich ausbildenden Kontaktwinkel sind in Tabelle 12 die Abhängigkeiten zwischen Polarität von Substrat und Flüssigkeit sowie der Stärke der Wechselwirkung vereinfacht dargestellt. Die stärksten Wechselwir-



Bild 43: Kalkstein



Bild 44: Basalt



Bild 45: Quarzit

kungen bestehen zwischen einer polaren Flüssigkeit und einem polaren Substrat. In diesem Fall bilden sich kleine Kontaktwinkel aus. Wechselwirkungen zwischen Phasen, bei denen die Kombination polar-unpolar vorliegt, sind in der Regel relativ schwach und führen zu einem hohen Kontaktwinkel. Die Kombination von unpolaren Phasen hat meist schwache molekulare Wechselwirkungen zur Folge. Dennoch können vergleichsweise hohe Adhäsionsenergien freigesetzt werden, die zu einer starken Haftung führen.

Bild 46 zeigt die Veränderung des Kontaktwinkels von Tropfen verschiedener Lösungen auf Quarz- und Kalksteinoberflächen über einen Zeitraum von 10 Minuten. Besonders auffällig ist die Abnahme der Kontaktwinkel von Wassertropfen. Die Abnahme des Winkels ist auf das langsame Ausbreiten des Wassertropfens auf dem Gestein zurückzuführen. Bei längeren Beobachtungszeiten und leichtflüchtigen Testlösungen sind auch Verdunstungsverluste nicht mehr vernachlässigbar. Um die Vergleichbarkeit der Kontaktwinkelmessungen sicherzustellen, ist es erforderlich, einen bestimmten Zeitpunkt für die Ableseung des Messwertes festzulegen.

Substrat	Flüssigkeit	Wechselwirkung	Kontaktwinkel
polar	polar	sehr stark	klein
polar	non-polar	schwach	groß
non-polar	polar	schwach	groß
non-polar	non-polar	schwach-mittel	mittel

Tab. 12: Art und Stärke der Wechselwirkung und resultierender Kontaktwinkel

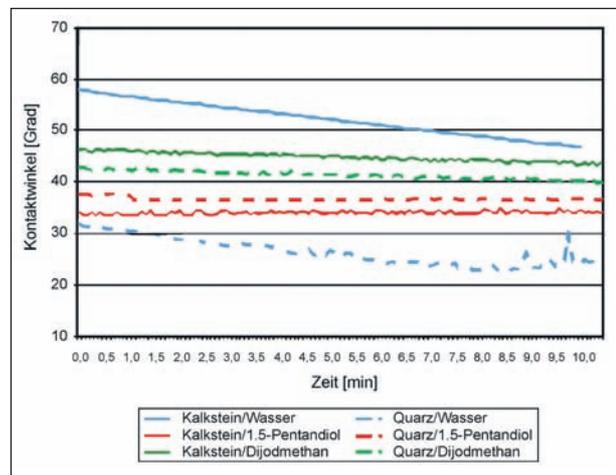


Bild 46: Spreitvorgang verschiedener Testlösungen auf Quarz- und Kalksteinoberflächen

Der Kontaktwinkel des Wassers auf einer Quarzoberfläche ist erheblich niedriger als der Kontaktwinkel, der sich auf einer Kalksteinoberfläche ausbildet. Dies bedeutet, dass die Kalksteinoberfläche deutlich weniger polare Eigenschaften besitzt als die Quarzoberfläche. Eine Kalksteinoberfläche hat somit im Vergleich zur Quarzoberfläche zu Beginn des Kontaktes eine relativ geringe Affinität zu Wasser.

Bei Verwendung von weniger polaren Lösemitteln, wie 1,5-Pentandiol und Dijodmethan, sind die Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln auf Quarz und Kalksteinoberflächen kleiner. Auch die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels ist geringer als bei Wasser. Über einen Zeitraum von 10 Minuten bleibt der Kontaktwinkel des 1,5-Pentandioltropfens konstant, während der Kontaktwinkel des Dijodmethan-Tropfens nur geringfügig abnimmt.

Der Kontaktwinkel kann prinzipiell über zwei verschiedene Applikationsmethoden gemessen werden. Bei der statischen Methode wird ein Tropfen appliziert und danach die Messung des Kontaktwinkels durchgeführt. Das Volumen des Tropfens bleibt konstant und man kann die Verteilung des Tropfens und die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels (Spreiten) messtechnisch verfolgen. Bei der Messung des dynamischen Kontaktwinkels verbleibt die Dosiernadel im Flüssigkeitstropfen und es wird in regelmäßigen Zeitabständen ein definiertes Flüssigkeitsvolumen hinzugegeben. Der als Fortschrittswinkel bezeichnete Kontaktwinkel entspricht dem Winkel, der sich sofort nach dem Entstehen des Kontaktes zwischen Flüssigkeit und Oberfläche einstellt. Der umgekehrte Vorgang, bei dem ein definiertes Flüssigkeitsvolumen aus dem Tropfen abgesaugt wird, ermöglicht die Bestimmung des Rückzugswinkels. Die Differenz zwischen Fortschrittswinkel und Rückzugswinkel ermöglicht Aussagen über die Rauigkeit und die chemische Textur des Substrats.

Bild 47 zeigt die statischen Kontaktwinkel verschiedener Gesteinstypen mit Wasser, 1,5-Pentandiol und Dijodmethan als Testlösungen. Auffällig ist vor allem Massenkalk, der insbesondere mit Wasser recht hohe Kontaktwinkelwerte aufweist. Die Kontaktwinkel anderer Gesteinsarten sind dagegen relativ ähnlich.

Bei Anwendung des dynamischen Kontaktwinkelmessverfahrens sind spezifische Unterschiede gegenüber der statischen Methode feststellbar (Bild 48). So ist der Kontaktwinkel, den Wasser mit der

Kalkoberfläche ausbildet, kleiner als bei der statischen Methode. Dies lässt darauf schließen, dass die Rauigkeit der Kalksteinoberfläche bzw. Reaktivität gegenüber Wasser einen Einfluss auf die Kontaktwinkelmessung ausübt. Dennoch ist der Kontaktwinkel mit  $63^\circ$  deutlich höher als der aller anderen untersuchten Gesteine und deutet auf hydrophobe Anteile hin.

Dagegen besitzen die silikatischen Gesteine gegenüber Wasser eine deutlich höhere Affinität als der Massenkalk. Da die Werte der dynamischen Kontaktwinkel denen der statischen Kontaktwinkel sehr ähnlich sind, spielt die Rauigkeit der Oberfläche bei diesen Gesteinen offensichtlich eine geringere Rolle als für die Kalksteinoberfläche. Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu reduzieren, wurden Messungen von Gesteinsoberflächen

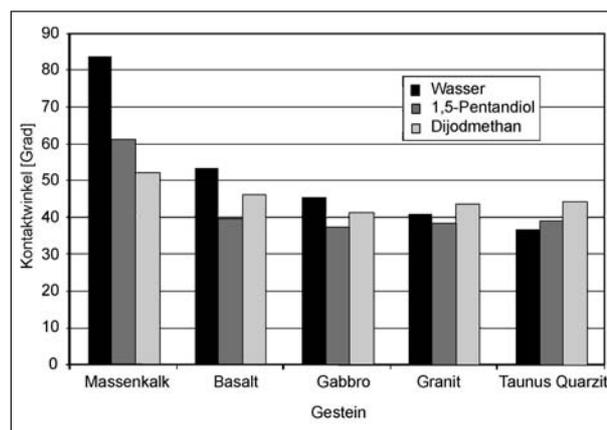


Bild 47: Kontaktwinkelmessung verschiedener Gesteinsoberflächen mit ausgewählten Lösemitteln (Statische Methode)

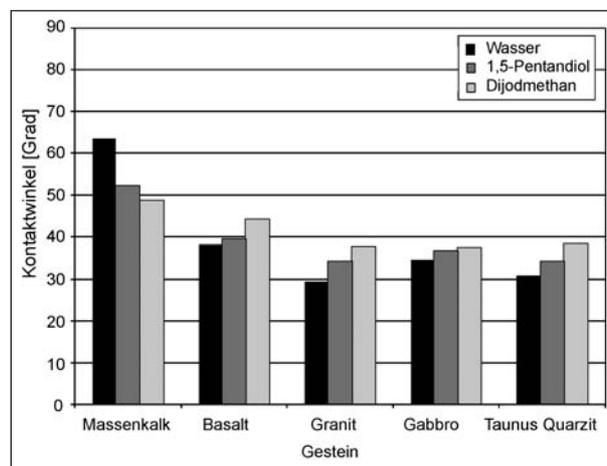
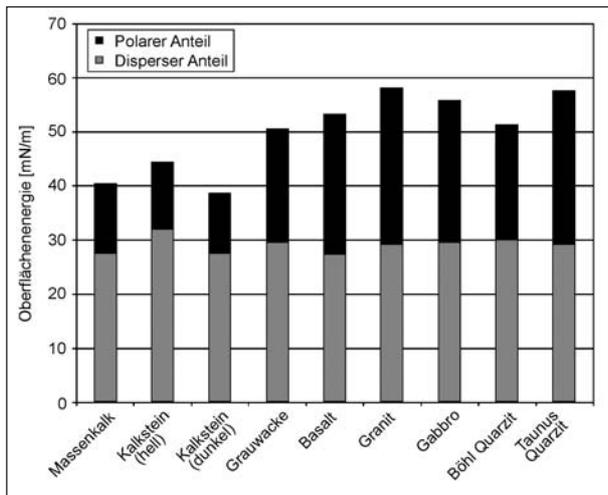


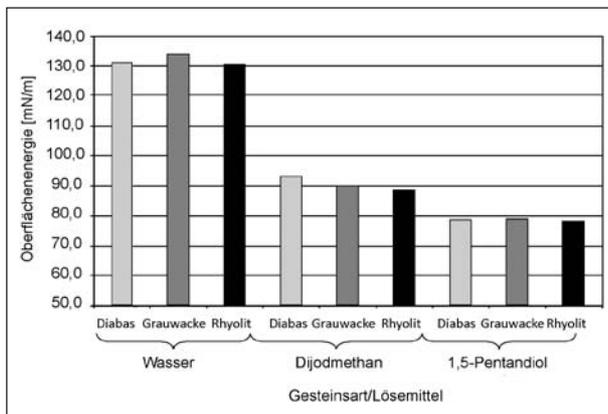
Bild 48: Kontaktwinkelmessung verschiedener Gesteinsoberflächen mit ausgewählten Lösemitteln (Dynamische Methode)

mit Hilfe der dynamischen Kontaktwinkelmessmethode durchgeführt.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit drei Prüflösungen unterschiedlicher Polarität wurden dazu genutzt, die Oberflächenenergien der Gesteine und deren Verteilung auf polare und disperse Wechselwirkungsanteile zu berechnen (Bild 49). Auffällig sind die Eigenschaften der Kalksteine und des Massenkalks, die eine deutlich niedrigere Oberflächenenergie und einen hohen dispersen Anteil im Vergleich zu den silikatischen Gesteinen besitzen. Die höchsten Oberflächenenergien und polaren Anteile wurden für Taunus-Quarzit und Granit gemessen. Beide Gesteinsarten zeigen ähnlichere Eigenschaften als z. B. Taunus Quarzit und Böhl Quarzit. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass Gesteine, die der gleichen Gesteinsart zugeordnet werden, generell die gleichen Oberflächeneigenschaften aufweisen. Die



**Bild 49:** Polare und disperse Anteile verschiedener Gesteinsoberflächen gemessen mit der dynamischen Kontaktwinkelmessmethode



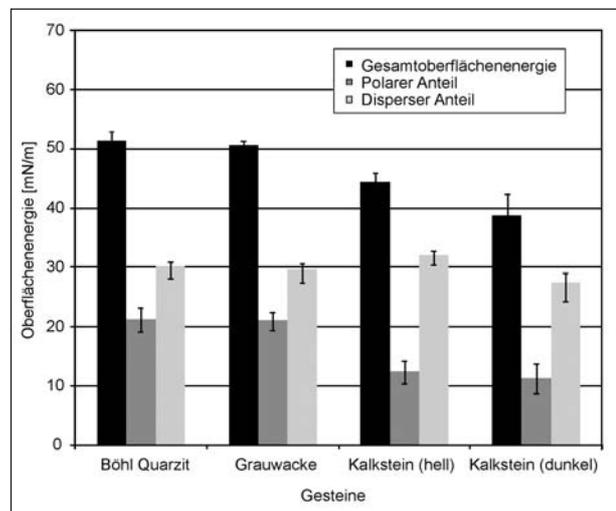
**Bild 50:** Adhäsionsarbeit einiger Gesteinsoberflächen mit Prüflösungen unterschiedlicher Polarität

Unterschiede der Oberflächenenergie und der Verteilung zwischen polaren und dispersen Anteilen innerhalb der gleichen Gesteinsart können sogar größer sein als zwischen unterschiedlichen Gesteinsarten.

Für die Gesteine Diabas, Grauwacke und Rhyolith wurden mit Hilfe der Prüflösungen Wasser, Dijodmethan und 1,5-Pentandiol die Kontaktwinkel bei Raumtemperatur gemessen und die jeweilige Adhäsionsenergie berechnet. Die Ergebnisse sind in Bild 50 dargestellt. Die Adhäsionsenergien der ausgewählten Gesteine unterscheiden sich bei Verwendung der gleichen Prüflösung nur geringfügig voneinander. Dagegen bestehen erhebliche Unterschiede bezüglich der Adhäsionsenergie zwischen den Prüflösungen. Für Wasser liegt die Adhäsionsenergie mit einem Wert von ca. 130 mN/m annähernd doppelt so hoch wie für das weniger polare 1,5-Pentandiol. Für das unpolare Dijodmethan erhält man den Wert von etwa 90 mN/m. Die Ergebnisse belegen die hydrophilen Eigenschaften der untersuchten Gesteinsoberflächen.

Zur Abschätzung der Prüfgenauigkeit des Verfahrens wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Oberflächenenergien sowie der dispersen und der polaren Anteile anhand von zehn Wiederholungsmessungen bestimmt. Zur Messung wurden mehrere unterschiedliche Prüfkörper, bestehend aus den Gesteinsarten Böhl Quarzit, Grauwacke und Kalkstein verwendet.

Bild 51 zeigt, dass Kalksteine und silikatische Gesteine sich signifikant voneinander unterscheiden. Innerhalb der Gruppe der Kalksteine und der sili-



**Bild 51:** Messfehler der Oberflächenenergiemessung mit der dynamischen Methode

katischen Gesteine scheint allerdings aufgrund der vorliegenden Streuung der Messwerte eine eindeutige Differenzierung schwieriger zu sein. Um eine ausreichend hohe statistische Sicherheit bei der Interpretation der Prüfdaten zu erhalten, müssen die Prüfungen mindestens zehnmal wiederholt werden und die jeweilige Standardabweichung bei der Beurteilung der Messdaten einbezogen werden.

#### 4.4 Messung von Bitumenoberflächen mit dem Kontaktwinkelfverfahren

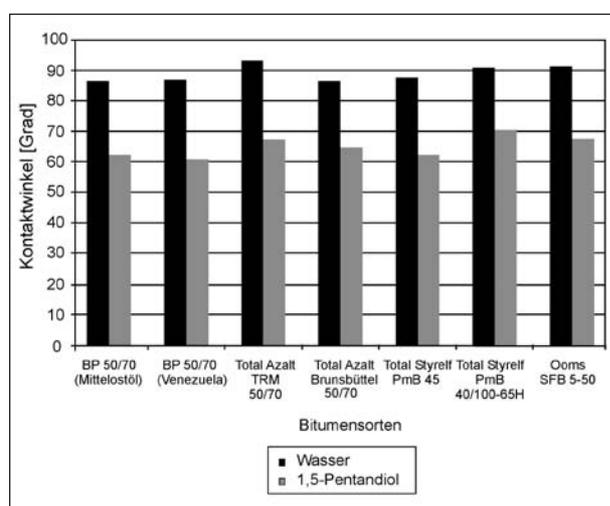
Prinzipiell lässt sich das auf Gesteinsoberflächen angewendete Verfahren der Kontaktwinkelmessung unter Verwendung von drei Prüflösungen unterschiedlicher Polarität auch auf Bitumenoberflächen anwenden, um deren Oberflächenenergie sowie die polaren und dispersen Anteile bei Raumtemperatur zu bestimmen. Es waren jedoch umfangreiche Voruntersuchungen erforderlich, um diese Prüfungen durchführen zu können. Bitumen besteht, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, überwiegend aus unpolaren Kohlenwasserstoffen und einem kleineren Anteil an polaren Komponenten. Die nahe liegende Methode zur Herstellung einer Bitumenoberfläche besteht darin, Bitumen zu erhitzen, in ein kleines Gefäß zu füllen und nach dem Abkühlen die Kontaktwinkelmessungen durchzuführen. Voruntersuchungen zeigten jedoch, dass die Oberflächenenergien insbesondere von niedrigviskosen Bitumensorten einen unerwartet geringen polaren Anteil haben. Es liegt die

Vermutung nahe, dass Separationseffekte im abkühlenden Bitumen für dieses Phänomen verantwortlich sind. Mobile, paraffinähnliche Komponenten mit kleiner Molmasse wandern bevorzugt an die Oberfläche. Dies macht sich in einer Zunahme des Glanzes der Bitumenoberfläche bemerkbar. Dieses Phänomen wurde in der Vergangenheit bereits genutzt, um Informationen über den Paraffin Gehalt zu erlangen [40].

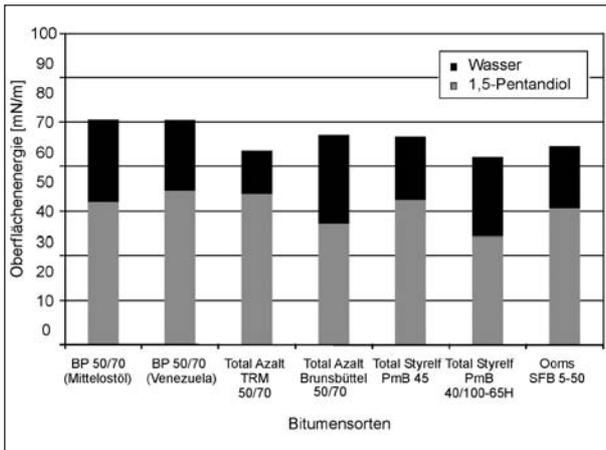
Störende Separationseffekte sind auch für polymer-modifizierte Bitumen zu erwarten, deren Polymere nicht homogen in das Bitumen eingebunden sind. Um die störenden Einflüsse auf die Prüfung zu vermeiden, wurde ein anderes Verfahren der Probenvorbereitung gewählt. Auf einen frisch mit Aceton gereinigten und im Trockenschrank bei einer Temperatur von 110 °C getrockneten Objektträger wird ein Bitumentropfen appliziert. Die Kuppe des Bitumentropfens wird nach dem Erstarren mit Hilfe eines in der Mikroskopie zur Präparation genutzten Mikrotoms entfernt und die Kontaktwinkelmessungen auf der frischen Schnittfläche bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Temperatur, bei der der Mikrotomschnitt durchgeführt wird, ist von Bedeutung. Ist die Temperatur zu niedrig, dann neigt das Bitumen zu Sprödbbruch; bei zu hoher Temperatur kann es zur Verklebung des Mikrotoms und zur Bildung von welligen Schnittflächen kommen. Nur in einem engen Temperaturbereich sind saubere Schnittflächen möglich. Die optimale Temperatur kann nur durch Ausprobieren gefunden werden. Zur Orientierung ist der Brechpunkt nach FRAASS hilfreich.

Bild 52 zeigt die Kontaktwinkel verschiedener Bitumensorten unter Verwendung der Prüflösungen Wasser und 1,5-Pentandiol. Mit Wasser bildet sich ein Kontaktwinkel von 86 und 92°. Mit 1,5-Pentandiol beträgt der Kontaktwinkel zwischen 60 und 70°.

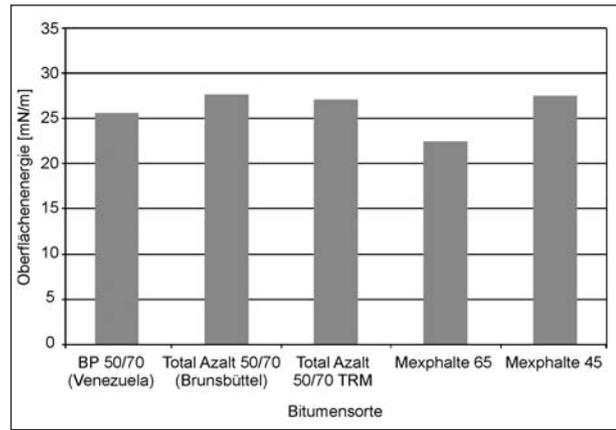
In Bild 53 sind die berechneten Oberflächenenergien und die Verteilung der polaren und dispersen Anteile graphisch dargestellt. Die Oberflächenenergien zeigen nur geringe Unterschiede und liegen zwischen etwa 22 und 25 mN/m. Als Folge der unterschiedlichen Bitumenzusammensetzung gibt es deutlichere Unterschiede zwischen den polaren und dispersen Anteilen der untersuchten Proben. Auffällig ist der im Vergleich zu anderen Bitumen relativ geringe polare Anteil im Bitumen Azalt TRM. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass, wie in Bild 54 deutlich wird, eine größere Streuung der Messwerte vorliegt.



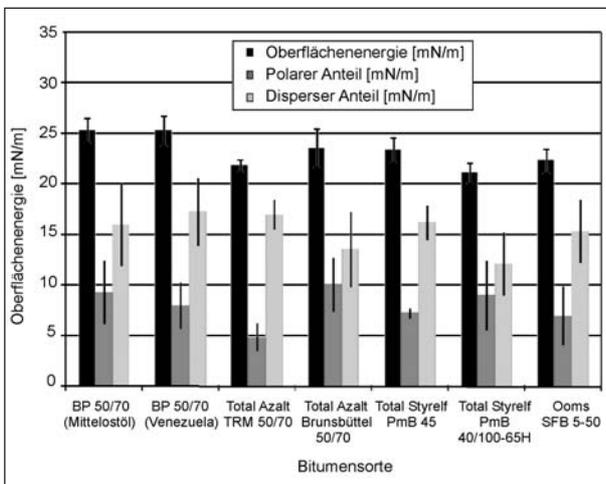
**Bild 52:** Kontaktwinkel verschiedener Bitumen mit Wasser und 1,5-Pentandiol



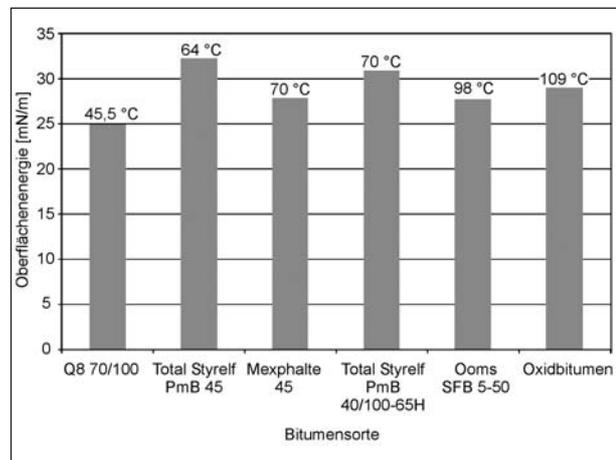
**Bild 53:** Oberflächenenergien von verschiedenen Bitumensorten



**Bild 55:** Oberflächenspannungen verschiedener Bitumensorten bei 56 °C mit der Methode des „hängenden Tropfens“



**Bild 54:** Standardabweichung der Messergebnisse



**Bild 56:** Oberflächenspannungen verschiedener Bitumensorten bei konstanter Viskosität mit der Methode des „hängenden Tropfens“

### 4.5 Messung von Bitumen mit der Methode des hängenden Tropfens

Mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens ist nur die Bestimmung der jeweiligen Oberflächenspannungen möglich. Informationen über die polaren und dispersen Anteile sind auf diese Weise nicht zugänglich. Eine wesentliche Einflussgröße bei der Tropfenbildung ist die Viskosität des Bitumens, welche ihrerseits wiederum sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Eine zu hohe Viskosität führt zu einer pfropfenähnlichen Tropfenbildung, während eine niedrige Viskosität zu einem raschen Abfallen des Tropfens führt. Der Prüftemperatur kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu. Vorversuche ergaben, dass für nicht-modifizierte Bitumen die Viskosität bei einer Prüftemperatur von 56 °C zu einer stabilen Tropfenbildung führt. Um den Einfluss der Alterung bzw. Oxidation des Bitumens im gleichen Maße zu berücksichtigen,

wurde die Messung der Oberflächenspannung nach etwa zwei Minuten durchgeführt.

Die Messung erfolgt kurz vor dem Abriss, sobald sich der Tropfen im hydromechanischen Gleichgewichtszustand befindet.

Bild 55 zeigt die Oberflächenspannungen verschiedener nicht-modifizierter Bitumen. Die Werte liegen relativ eng beieinander und betragen zwischen 23 und 28 °C. Die kleinste Oberflächenspannung wurde für die Probe Mexphalte 65 gemessen.

Bei modifizierten Bitumen und niedrigviskosen Bitumen wurde die Prüfung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, da sich die Viskositäten der verschiedenen Produkte voneinander unterscheiden. Die höchsten Oberflächenspannungen mit über 30 mN/m wurden für ein PmB 45 und ein PmB H gemessen (Bild 56). Generell scheint die Polymermodifikation zu einem Anstieg der Ober-

flächenspannung zu führen. Auch für ein Oxidbitumen wurden geringfügig höhere Werte festgestellt.

Vergleicht man die Ergebnisse der Oberflächenenergiemessung bei Raumtemperatur nach der Methode des „liegenden Tropfens“ mit den Ergebnissen der Oberflächenspannungsmessung bei  $\geq 56$  °C nach der Methode des „hängenden Tropfens“, dann sind spezifische Unterschiede festzustellen (Tabelle 13).

In der Regel sind die Oberflächenspannungswerte, die mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens bestimmt wurden, höher als die Oberflächenenergiwerte, die mit der Methode des liegenden Tropfens gemessen wurden. Besonders deutliche Unterschiede bestehen für die polymermodifizierten Bitumen PmB 45 und PmB H. Nur für die Probe BP 50-70 (Venezuela) wurde kein Unterschied festgestellt. Die Ursache für die Unterschiede der Messergebnisse, die mit den verschiedenen Messverfahren erhalten wurden, konnte nicht eindeutig ge-

Sorte	Hängender Tropfen		Liegender Tropfen (20 °C)
	Temperatur [°C]	Oberflächenspannung [mN/m]	Oberflächenenergie [mN/m]
BP 50-70 (Venezuela)	56	25,6	25,3
BP 50-70 (Mittelostöl)	56	28,1	25,3
50-70 (Azalt TRM)	56	27,1	21,8
50-70 (Azalt Brunsbüttel)	56	27,6	23,6
PmB 45 Styrelf	64	32,2	21,1
PmB 40/100-65H	70	30,8	22,3

**Tab. 13:** Oberflächenenergien von Bitumen, bestimmt mit den Methoden des hängenden und des liegenden Tropfens

klärt werden. Es ist zu vermuten, dass methodische Ursachen bestehen.

#### 4.6 Hochtemperaturmessung der Adhäsionsarbeit bei Kontakt von Bitumen und Gestein

Die Durchführung von Kontaktwinkelmessungen bei direktem Kontakt zwischen Bitumen und Gestein ist ebenfalls technisch durchführbar. Hierzu ist eine thermostatisierbare Prüfzelle erforderlich. Durch Vorversuche wurden die Rahmenbedingungen für die Durchführung der Experimente festgelegt. Als wichtige Einflussgrößen wurden die Viskosität und damit die Abhängigkeit von der Temperatur sowie das Spreitverhalten auf den Gesteinsoberflächen identifiziert.

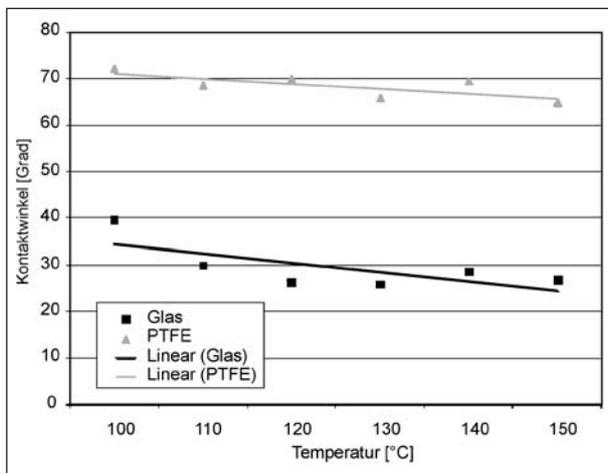
Die Qualität der Kontaktwinkelmessungen kann durch inhomogene Gesteinsstrukturen beeinträchtigt werden, wie in Bild 57 deutlich wird. Während eine homogene Gesteinsoberfläche zu einer gleichförmigen Tropfenbildung führt, kann es bei inhomogenen Gesteinsstrukturen zu einer Deformation der Tropfenform kommen. Einzelne Bereiche der Oberfläche entwickeln eine stärkere Affinität als andere, sodass das Fortschreiten des Spreitens nicht nach allen Richtungen gleichförmig erfolgt. Je nachdem, aus welcher Richtung das Tropfenprofil ausgewertet wird, ergeben sich somit unterschiedliche Kontaktwinkel. In einem solchen Fall ist die Auswertung einer größeren Zahl von Einzelmessungen des Kontaktwinkels auf unterschiedlichen Bereichen der Gesteinsoberfläche erforderlich, um einen repräsentativen Kontaktwinkel zu erhalten. Eine deformierte Tropfenform trat allerdings nur bei wenigen der untersuchten Gesteine auf. Eine visuelle Beurteilung liefert zwar Hinweise auf eine heterogene Oberflächencharakteristik, dennoch können auch grundverschieden aussehende Bereiche



**Bild 57:** Tropfenform auf Gesteinen unterschiedlicher Homogenität (Aufsicht)

ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften haben.

Das Spreitverhalten eines Bitumen-Tropfens auf einer Gesteinsoberfläche ist temperaturabhängig und wird zum großen Teil durch die Viskosität des Bitumens bestimmt. Deshalb ist es wichtig, diese Einflüsse zu berücksichtigen. Bild 58 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von Bitumen der Sorte 50/70 auf einer PTFE- und einer Glasoberfläche. PTFE (Polytetrafluorethylen) ist ein

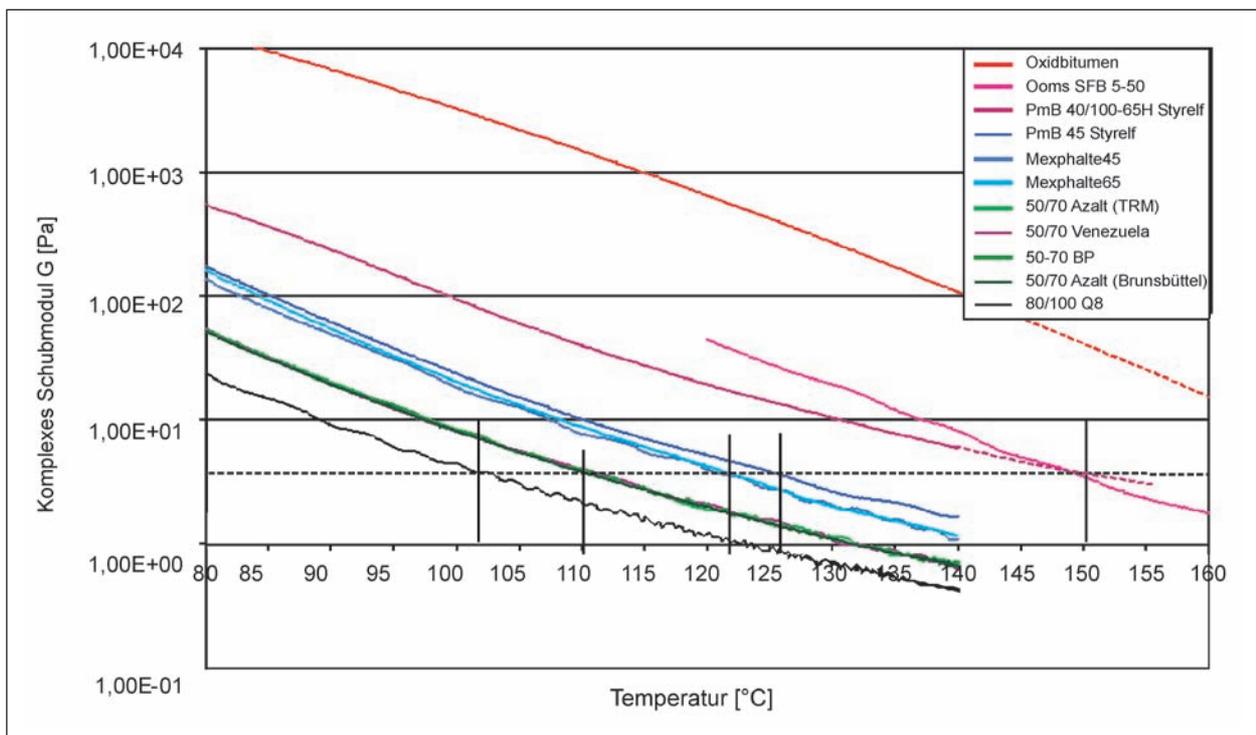


**Bild 58:** Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von Bitumen 50/70 auf Glas- und PTFE-Oberflächen nach 45 Sekunden Spreitzeit

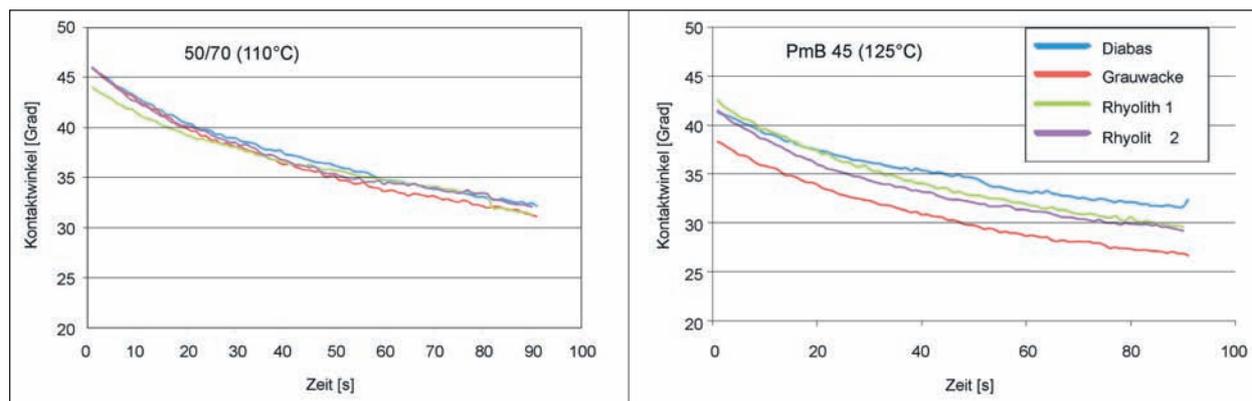
Vertreter für eine sehr schwer zu benetzende Oberfläche. So betragen die Kontaktwinkel auf Glasoberflächen etwa 30 Grad, während die Kontaktwinkel auf der PTFE-Oberfläche mehr als doppelt so groß sind. In beiden Fällen ist eine leichte Abnahme des Kontaktwinkels mit steigender Temperatur festzustellen.

Vor Durchführung der Kontaktwinkelmessungen wurden die rheologischen Eigenschaften der ausgewählten Bitumensorten mit Hilfe des dynamischen Scherviskosimeters untersucht und über den komplexen Schubmodul die „Äquivalenzviskositätstemperatur“ näherungsweise bestimmt (Bild 59). Die folgenden Kontaktwinkelmessungen wurden in einer thermostatisierbaren Prüfeinrichtung bei derjenigen Temperatur durchgeführt, bei der das jeweilige Bitumen einen komplexen Schubmodul von ca. 5 Pa aufwies. Die Prüftemperaturen betragen 110 °C für ein Bitumen der Sorte 50/70 und 125 °C für ein PmB 45.

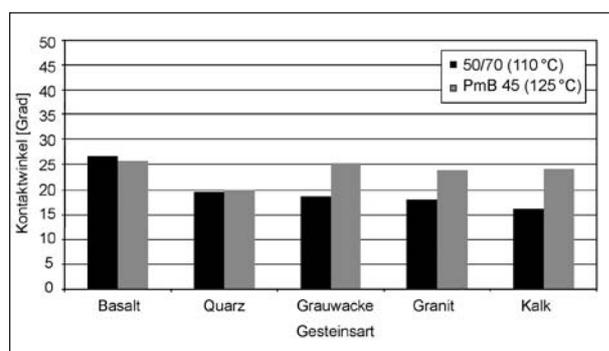
Bild 60 zeigt die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels von Bitumen der Sorte 50/70 und eines PmB 45 bei einer Temperatur von 110 °C bzw. 125 °C. Beide Bitumenproben haben bei den jeweiligen Temperaturen eine gleich hohe Viskosität, sodass der viskositätsbedingte Einfluss auf das Spreitverhalten konstant ist.



**Bild 59:** Komplexer Schubmodul in Abhängigkeit der Temperatur



**Bild 60:** Beispiel für Spreitkurven eines Bitumens 50/70 und eines PmB 45



**Bild 61:** Kontaktwinkel von Bitumen 50/70 und PmB 45 auf verschiedenen Gesteinsoberflächen nach zwei Minuten Spreitzeit

In Bild 61 sind die Kontaktwinkel dargestellt, die nach einer Spreitzeit von zwei Minuten für ein Bitumen der Sorte 50/70 und ein PmB 45 auf verschiedenen Gesteinsoberflächen gemessen wurden. Der höchste Kontaktwinkel wurde bei Verwendung von Bitumen 50/70 für Basalt gemessen und der niedrigste Wert für die Kalksteinoberfläche. Die Werte der Kontaktwinkel für PmB 45 liegen meist höher als die für das nicht modifizierte 50/70. Außer für Basalt und Quarz sind die Kontaktwinkel des Bitumens 50/70 etwas niedriger als die des PmB 45, sodass im vorliegenden Fall tendenziell auf eine geringfügig bessere adhäsive Wechselwirkung geschlossen werden kann.

#### 4.7 Haftverbessernde Additive

Bei der Verwendung von Gesteinsarten, die als haftkritisch angesehen werden, wird versucht, durch Zugabe von speziellen Additiven eine Verbesserung der Haftung zu erreichen. In Tabelle 14 sind einige auf dem Markt erhältliche Produkte aufgelistet, deren Eigenschaften mit Hilfe des Kontaktwinkelmessgerätes untersucht wurden. Bei diesen

Produkt	Inhaltsstoff
WetFix AP 17	Talfettsäure, Reaktionsprodukte mit Polyethylenpolyamin Dimere Fettsäureamidoamine (80-94 %), Tetraethylenpentamin (5-15 %), Triethylentetramin (0,5-6 %)
Bithaftin BIT	Kokosnussöl-Ethanolamid
Bithaftin HVP	Fettsäureamidamin N-(2-Hydroxyethyl)stearamid
TEGO Addibit L300	N-[3-(Dimethylamino)propyl]oleamid
TEGO Addibit F4 HB	Fettsäureaminoamid N-(2-Hydroxyethyl)stearamid
Redicote E 677	Fettsäuren, Reaktionsprodukte mit Dimethylaminopropylamin

**Tab. 14:** Haftverbessernde Additive

Additiven handelt es sich überwiegend um primäre Amine bzw. Amide. In dem Produkt „Wetfix AP 17“ ist sehr wahrscheinlich ein dimeres Fettsäureamidoamin als Hauptbestandteil enthalten. Die Angaben zur Zusammensetzung der haftverbessernden Additive in Spalte 2 der Tabelle 14 beruhen vorwiegend auf Ergebnissen von infrarotspektrometrischen Messungen. Die Zusammensetzung von Stoffgemischen lässt sich mit dieser Methode nur ungefähr bestimmen. Die Angaben zu den Inhaltsstoffen sind deshalb nur als Hinweis zu werten.

Prinzipiell ermöglicht die gaschromatographische Methode die qualitative und quantitative Analyse von leicht- bis mittelschwerflüchtigen Verbindungen in komplexen organischen Stoffgemischen. Im vorliegenden Fall ist eine vollständige analytische Trennung in Einzelkomponenten schwierig. Zum Teil sind schwerflüchtige Verbindungen in den Additiven enthalten, welche nur unzureichend erfasst werden. Dennoch liefert das Verfahren wichtige In-

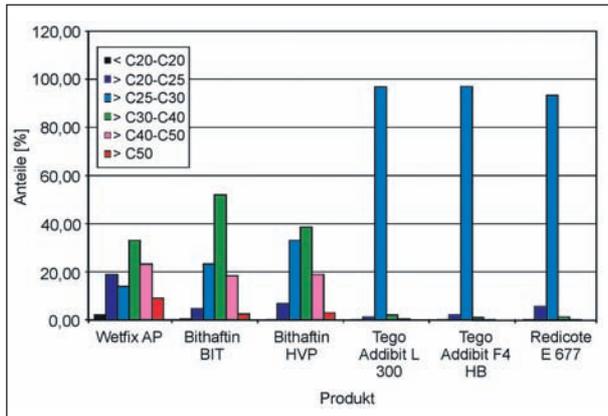
formationen über die Produkte. Zur Vereinfachung wird das Gaschromatogramm in Intervalle unterteilt, deren Grenzen durch n-Paraffine definierter Kohlenstoffzahl festgelegt sind.

Die Peakflächen innerhalb der jeweiligen Intervalle werden aufsummiert und man erhält das in Bild 62 dargestellte Verteilungsmuster. Das Verteilungsmuster ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Produktgruppen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Produkte Wetfix AP17, Bithaftin BIT und HVP eine größere Vielfalt an Stoffen unterschiedlicher Kettenlänge enthalten als die Produkte Redicote E677, Tego Addibit L300 und F4 HB.

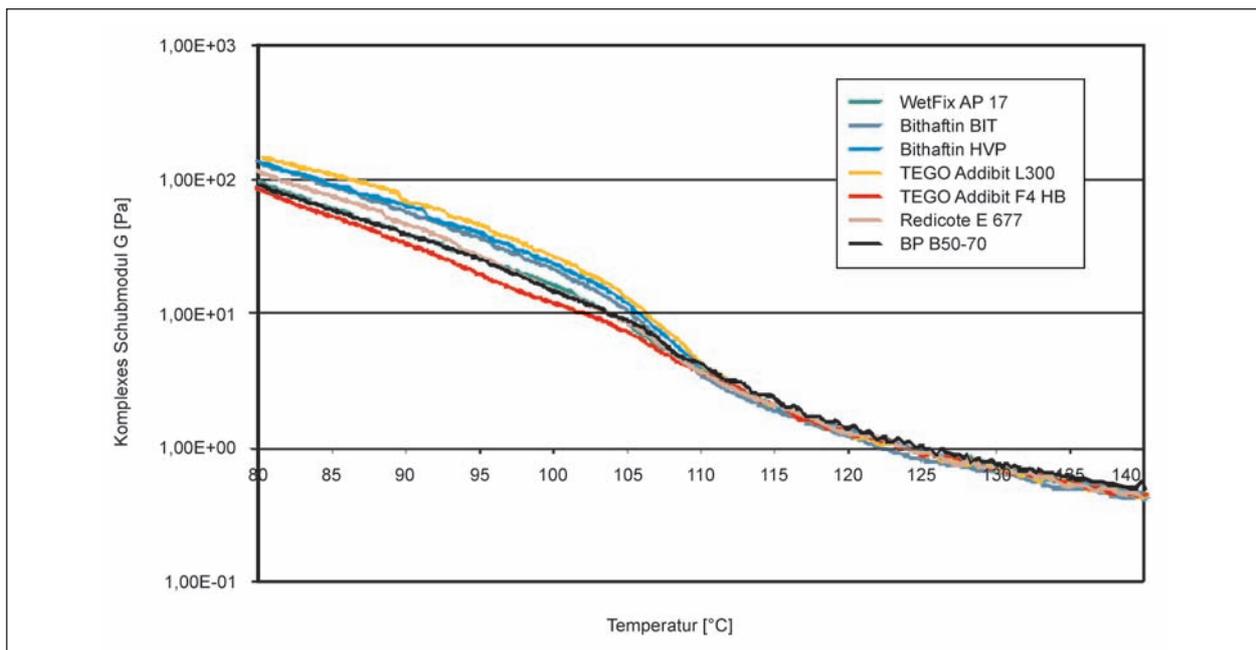
Bild 63 zeigt die Temperaturabhängigkeit des komplexen Schubmoduls eines mit Fischer-Tropsch-

Paraffin modifizierten Bitumens der Sorte 50/70, das zur Herstellung von Niedrigtemperaturasphalten Verwendung findet. Dieses Bitumen wurde mit verschiedenen haftverbessernden Additiven versetzt. Die Konzentration beträgt 0,5 %. Der Verlauf des komplexen Schubmoduls ist charakteristisch für ein mit Fischer-Tropsch-Paraffin modifiziertes Bitumen. Bei einer Temperatur unterhalb von 108 °C ist der komplexe Schubmodul größer als der von Bitumen ohne Additiv. Dagegen ist bei höheren Temperaturen der komplexe Schubmodul deutlich kleiner. Die zur Verbesserung der Hafteigenschaften verwendeten Produkte sind in chemischer Hinsicht mit einigen Produkten verwandt, die zur Herstellung von „Niedrigtemperaturasphalten“ eingesetzt werden. Demzufolge wird durch den Einfluss von einigen haftverbessernden Additiven der rheologische Effekt des Fischer-Tropsch-Paraffins verstärkt.

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit Amin-/Amidhaltiger Produkte, die zur Herstellung von Niedrigtemperaturasphalten Verwendung finden, und von Additiven, die zur Haftverbesserung angewendet werden, kann man schließen, dass auch von viskositätsabsenkenden Additiven ein Beitrag zur Verbesserung der Hafteigenschaften geleistet wird. Die kombinierte Anwendung von haftverbessernden Additiven und viskositätsabsenkenden Additiven auf Amin-/Amidbasis erscheint unter diesem Aspekt nicht sinnvoll.



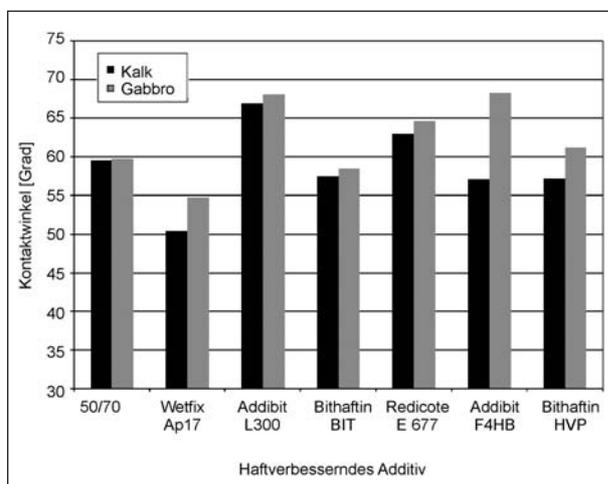
**Bild 62:** Gaschromatographische Abschätzung der Molmassenverteilung



**Bild 63:** Temperaturabhängigkeit des komplexen Schubmoduls (Gehalt: 0,5 %)

Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf die adhäsiven Eigenschaften von Bitumen wurde ein mit Fischer-Tropsch-Paraffin modifiziertes Bitumen der Sorte 50/70 mit jeweils 0,5 % eines haftverbessernden Additivs versetzt und mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode untersucht. Als Substrate dienten die Gesteinsarten Gabbro (silikatisch) und devonischer Massenkalk (Sedimentgestein).

In Einzelfällen wurde bei Temperaturen über 100 °C die Bildung von Blasen im Bitumentropfen beobachtet. Durch die Blasenbildung wird die sich ausbildende Tropfenkontur beeinflusst und die Kontakt-

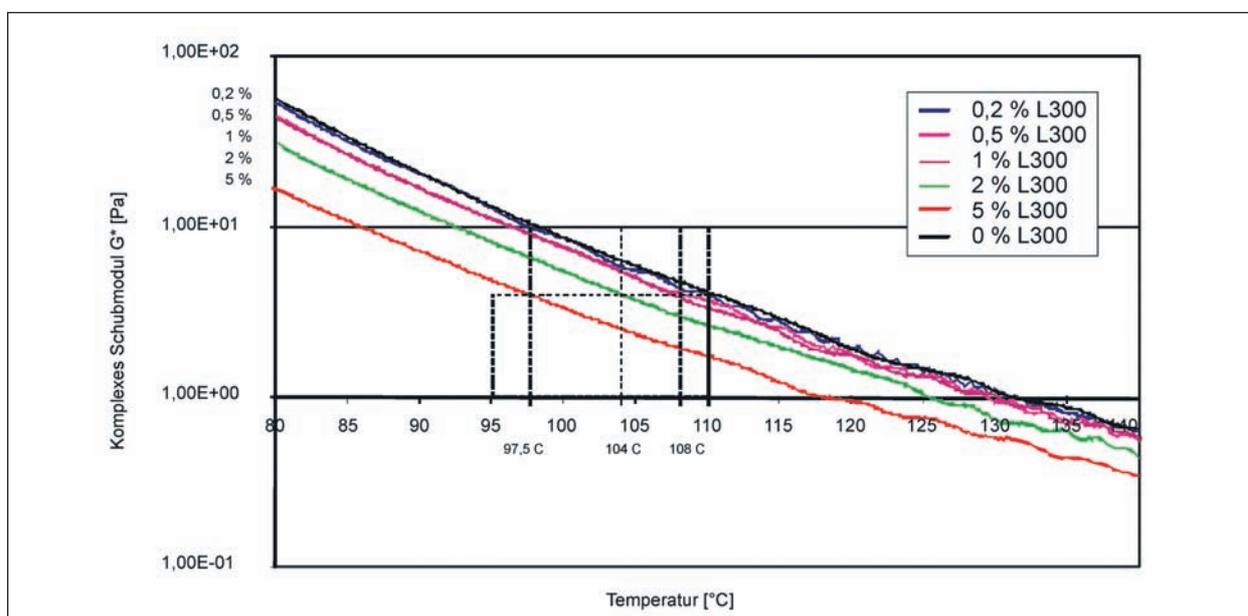


**Bild 64:** Kontaktwinkel von Bitumen 50/70 NV mit haftverbessernden Additiven (0,5 %) nach 2 Minuten Spreitzzeit auf Kalkstein und Gabbro (Prüftemperatur: 90 °C)

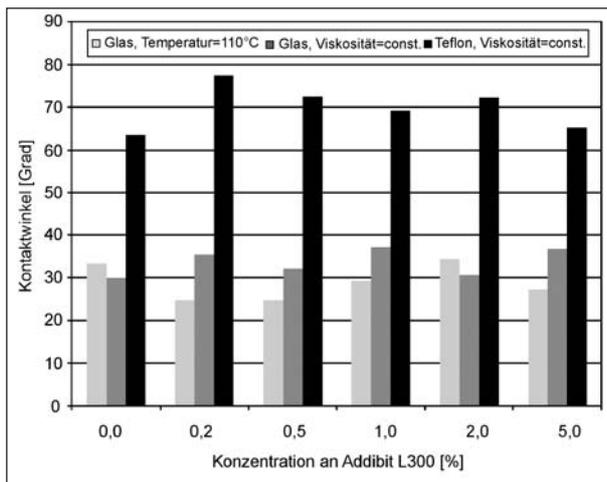
winkelmessung liefert verfälschte Ergebnisse. Es ist zu vermuten, dass die Freisetzung von Wasser für diesen Effekt eine Rolle spielt. Eine Reduzierung der Prüftemperatur hat den Vorteil, dass störende Reaktionen verlangsamt werden und die Bildung von Wasserdampf vermieden wird. Deshalb wurde abweichend zu den vorherigen Messungen bei einer Temperatur von 90 °C gemessen. Die bei 90 °C höhere Viskosität des Bitumens hat allerdings den Nachteil, dass sich größere Kontaktwinkel ausbilden.

Für alle untersuchten Proben ist festzustellen, dass auf der Gabbro-Oberfläche größere Kontaktwinkel gebildet werden als auf der Kalksteinoberfläche (Bild 64). Einige Proben mit Zusatz von haftverbessernden Additiven weisen höhere Kontaktwinkel auf als das Bitumen 50/70 NV.

Mit Hilfe des dynamischen Scherviskosimeters wurde der komplexe Schubmodul in Abhängigkeit verschiedener Gehalte des Additivs „Addibit L300“ im Temperaturbereich zwischen 80 und 140 °C gemessen. Erst bei einem Additivgehalt von mehr als 1 % ist eine Erniedrigung des komplexen Schubmoduls festzustellen (Bild 65). Die Ursache ist in der honigartigen Konsistenz des Additivs begründet. Diese beeinflusst bei niedrigen Konzentrationen die Viskosität des Bitumens nur wenig, bei höheren Konzentrationen hat das Additiv allerdings eine „verdünnende“ Wirkung auf das Bitumen. Für diese Untersuchung wurde ein Bitumen der Sorte 50/70 ohne Fischer-Tropsch-Paraffin gewählt.



**Bild 65:** Komplexer Schubmodul in Abhängigkeit des Gehaltes an Addibit L300 in einem Bitumen 50/70

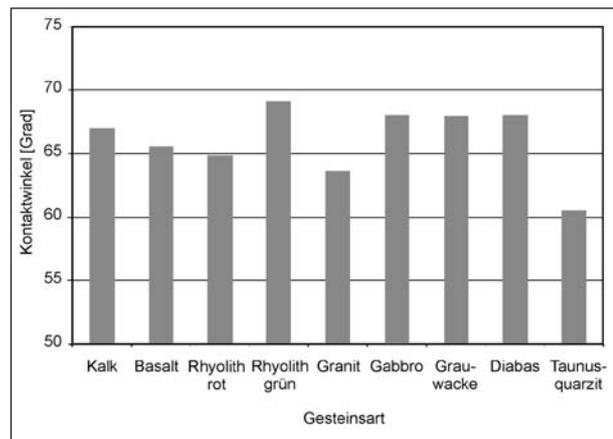


**Bild 66:** Kontaktwinkel von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Konzentrationen an Addibit L300 bei 110 °C und unter äquiviskosen Bedingungen auf Glas bzw. Teflon nach einer Spreitzzeit von zwei Minuten

Um den Einfluss der Viskosität auf die Kontaktwinkelmessung zu berücksichtigen, wurden die Äquiviskositätstemperaturen bei ca. 5 Pascal für die verschiedenen Konzentrationen an Addibit L300 bestimmt. Bitumen der Sorte 50/70 wurde mit verschiedenen hohen Konzentrationen an Addibit L300 versehen und zur Orientierung die sich ausbildenden Kontaktwinkel auf den synthetischen Substraten Glas und PTFE gemessen.

In Bild 66 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen nach 2-minütiger Spreitzzeit aufgeführt. Die Glasoberfläche wurde zum einen bei einer Temperatur von 110 °C und zum anderen unter äquiviskosen Bedingungen gemessen. Sehr deutlich sind die Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln auf Glas und auf PTFE-Oberflächen. Ein eindeutiger Einfluss der Additiv-Konzentration auf den Kontaktwinkel ist entgegen den Erwartungen nicht festzustellen. Die Messungen auf Glasoberflächen ergeben sowohl bei konstanter Temperatur als auch unter äquiviskosen Bedingungen keinen eindeutigen Trend.

Bild 67 enthält eine Zusammenstellung der Kontaktwinkel von mit 0,5 % Addibit L300 modifiziertem 50/70 und verschiedenen Gesteinsarten bei einer Temperatur von 90 °C. Die Kontaktwinkel betragen zwischen 60 und 70 Grad. Der sich auf der Quarzoberfläche ausbildende Kontaktwinkel besitzt von allen Gesteinsarten den niedrigsten Wert. Dieser Effekt ist möglicherweise auf das haftverbessernde Additiv zurückzuführen, das auf Quarzoberflächen besonders wirksam zu sein scheint. Gabbro, Diabas und Grauwanke liefern aufgrund ihrer ähnlichen

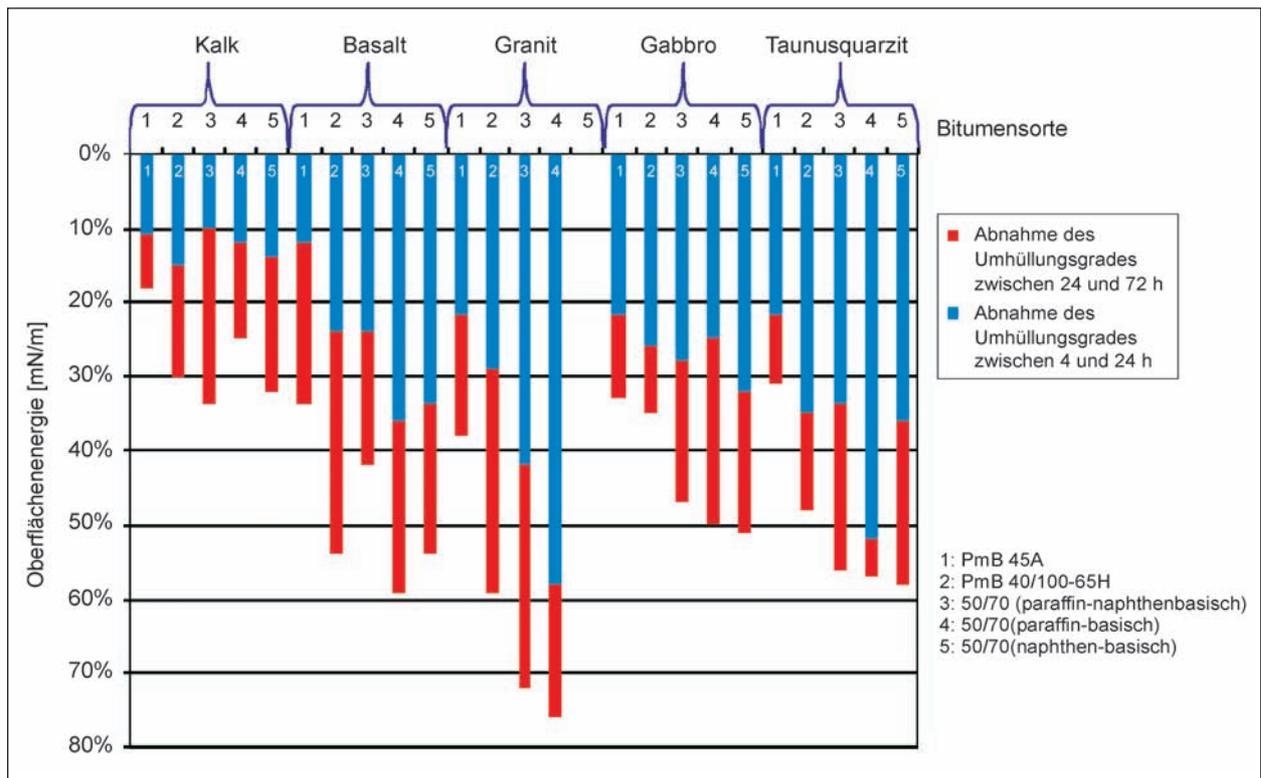


**Bild 67:** Kontaktwinkel eines Bitumens 50/70 mit 0,5 % Addibit L300 auf verschiedenen Gesteinsoberflächen nach 2 Minuten Spreitzzeit (Püfemperatur: 90 °C)

chemischen Beschaffenheit nahezu gleiche Kontaktwinkelwerte. Dagegen bestehen zwischen den Kontaktwinkeln von zwei Rhyolith-Varianten messbare Unterschiede. Dies bestätigt die schon zuvor getroffene Feststellung, dass die Zuordnung zu einer Gesteinsart nicht zwangsläufig auch identische Oberflächeneigenschaften bedingt.

#### 4.8 Vergleich der Oberflächenenergiewmessungen mit dem Rolling-Bottle-Test

Im Rahmen des FGSV-Forschungsprojektes FE 7.209/2005 wurde eine Auswahl von häufig in Deutschland im Asphaltstraßenbau verwendeten Gesteinen und Bitumensorten mit Hilfe des Rolling-Bottle-Tests systematisch untersucht. Die Durchführung dieses Verfahrens wurde bereits in Kapitel 3.5.3.1 beschrieben. Vorläufige Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Bild 68 in einem Übersichtsdiagramm dargestellt. Üblicherweise wird die zeitliche Veränderung des Umhüllungsgrades als kontinuierliche Linie dargestellt. Diese Form der Ergebnisdarstellung erschwert jedoch eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse. Deshalb wurden die Ergebnisse des Rolling-Bottle-Tests in Form eines Balkendiagramms dargestellt, das die Gesamtabnahme des Umhüllungsgrades sowie die kurzfristigen (4 bis 24 Stunden) als auch die langfristigen Veränderungen (24 bis 72 Stunden) anschaulich wiedergibt. Von allen untersuchten Gesteinen zeigt Kalkstein die geringste Abnahme des Umhüllungsgrades, während für Granit dieser Wert am höchsten ausfällt. Basalt und Taunusquarzit weisen dagegen recht ähnliche



**Bild 68:** Einfluss der Bitumensorte auf den Umhüllungsgrad nach Beanspruchung (vorläufige Ergebnisse des FGSV-Forschungsprojektes FE 7.209/2005)

Werte auf. Im Vergleich zu diesen Gesteinen zeigt Gabbro eine etwas geringere Abnahme des Umhüllungsgrades.

Für die Untersuchungen wurden folgende Bitumen ausgewählt: PmB 45, PmB 40/100-65H und drei Bitumen der Sorte 50/70 unterschiedlicher Provenienz und Charakteristika. Hinsichtlich der Ergebnisse des Rolling-Bottle-Tests zeigte das PmB 45 die geringsten Abnahmen des Umhüllungsgrades. Für die restlichen Bitumen lässt sich keine eindeutige Reihung angeben. Bemerkenswert ist, dass das naphthen-basische Bitumen, dem im Allgemeinen positive Hafteigenschaften zugeschrieben werden, nicht deutlich hervortritt.

Tabelle 15 zeigt in einer Gesamtübersicht die Abnahme des Umhüllungsgrades nach einer Versuchszeit von 72 Stunden. Die hell markierten Zellen bezeichnen Bitumen-Gesteinskombinationen mit guten Hafteigenschaften, während dunkle Zellen Kombinationen mit eher ungünstigen Eigenschaften bezeichnen. Auf diese Weise vermittelt die Tabelle intuitiv einen Gesamteindruck. Auch in dieser Darstellung werden die Messergebnisse für Kalkstein und PmB 45 auffällig.

Mit Hilfe des Kontaktwinkelmessgeräts wurden die Oberflächenenergien der gleichen Gesteins- und

Bitumen/ Gestein	A	B	C	D	E
1	18 %	34 %	38 %	33 %	31 %
2	30 %	54 %	59 %	35 %	48 %
3	34 %	42 %	72 %	47 %	56 %
4	25 %	59 %	76 %	50 %	57 %
5	32 %	54 %	nb	51 %	58 %

A: Kalkstein      B: Basalt      C: Granit  
D: Gabbro      E: Taunusquarzit

1: PmB 45A  
2: PmB 40/100-65H  
3: 50/70 (paraffin-naphthenbasisch)  
4: 50/70 (paraffin-basisch)  
5: 50/70 (naphthen-basisch)

nb: nicht bestimmt

**Tab. 15:** Abnahme des Umhüllungsgrad nach 72 h

Bitumenproben bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Bild 69a und b dargestellt.

Zur Beurteilung der Benetzbarkeit und adhäsiven Wechselwirkung aus den vorliegenden Messdaten der untersuchten Gesteine und Bitumen werden folgende Kriterien verwendet:

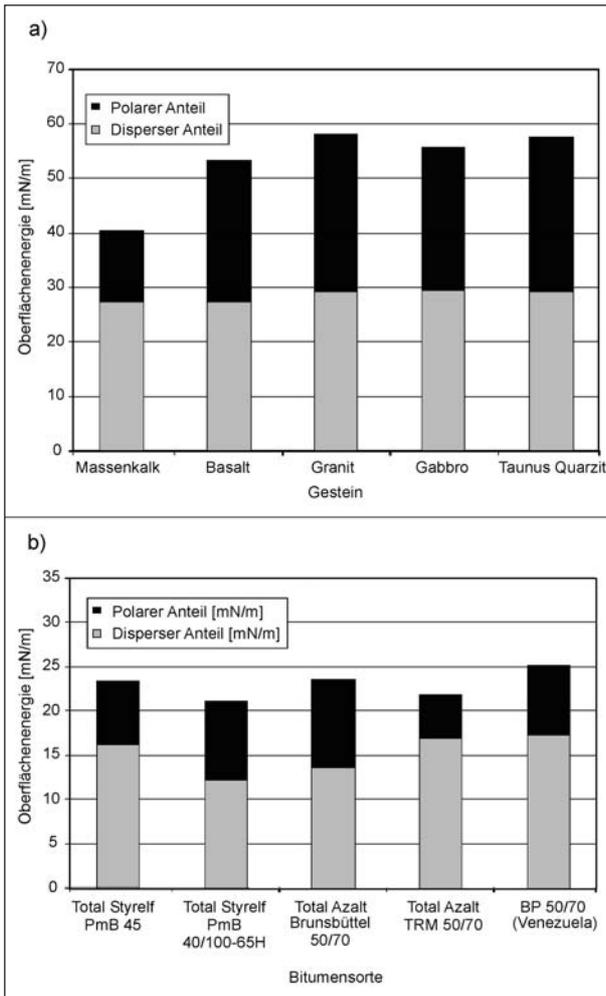


Bild 69: Oberflächenenergien der Bitumen und Gesteinsproben

1. Benetzbarkeit

Die Benetzbarkeit eines Substrates ist umso besser, je höher die Oberflächenenergie des Substrates und je niedriger die Oberflächenspannung des benetzenden Stoffes ist:

$$\gamma_{\text{Gestein}} > \gamma_{\text{Bitumen}}$$

2. Stärke der Wechselwirkung

Es ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkung dann besonders günstig ist, wenn die Verteilung der polaren und unpolaren Anteile sowohl im Substrat als auch im benetzenden Stoff ähnlich ist.

$$\left( \frac{\gamma_{\text{dispers}}}{\gamma_{\text{polar}}} \right)_{\text{Gestein}} \approx \left( \frac{\gamma_{\text{dispers}}}{\gamma_{\text{polar}}} \right)_{\text{Bitumen}}$$

In Tabelle 16 wurde die Differenz der Oberflächenenergien der Gesteine und der Bitumen berechnet ( $\Delta\gamma = \gamma_{\text{Gestein}} - \gamma_{\text{Bitumen}}$ ). Je größer die Differenz

Bitumen/Gestein	A	B	C	D	E	Bitumen-charakteristik
1	17	52	41	4	17	26
2	19	51	39	5	19	27
3	16	50	42	6	16	26
4	18	49	40	7	18	26
5	15	48	43	8	15	26
Gesteins-charakteristik	17	50	41	6	17	

Tab. 16: Bewertung der Benetzbarkeit der Gesteine

ist, desto leichter verläuft die Benetzung der Gesteine durch die jeweiligen Bitumen. Durch die farbliche Abstufung wird deutlich, dass dies für Basalt und Granit zu erwarten ist. Am ungünstigsten verläuft die Benetzung auf Gabbro.

Um die jeweiligen Gesteine und Bitumen hinsichtlich ihres Beitrages zur Benetzung charakterisieren zu können, wurden die Mittelwerte der Differenzwerte ( $\Delta\gamma$ ) gebildet. So erhält man für das Gestein B einen Kennwert von 50, der eine gute Benetzbarkeit charakterisiert, während das Gestein D mit einem Mittelwert von 6 eine ungünstigere Benetzbarkeit erwarten lässt. Es ist festzustellen, dass die Bitumenprodukte hinsichtlich der Benetzbarkeit sehr ähnliche Werte zeigen, während die Gesteine deutliche Unterschiede aufweisen. Es ist anzunehmen, dass die Benetzbarkeit weniger von den Eigenschaften der Bitumen abhängt als vielmehr von den Gesteinsoberflächen selbst.

Tabelle 17 stellt eine Bewertung der adhäsiven Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein dar. Es wird angenommen, dass dann eine günstige Wechselwirkung besteht, wenn polare und disperse Anteile sowohl im Bitumen als auch auf der Gesteinsoberfläche ähnlich sind. In Tabelle 17 wurde der Absolutbetrag der Differenz zwischen den Quotienten von polaren und dispersen Anteilen berechnet:

$$Adhäsive\ WW = \left| \left( \frac{\gamma_{\text{dispers}}}{\gamma_{\text{polar}}} \right)_{\text{Gestein}} - \left( \frac{\gamma_{\text{dispers}}}{\gamma_{\text{polar}}} \right)_{\text{Bitumen}} \right|$$

Kleine Werte (helle Felder) entsprechen somit günstigen adhäsiven Wechselwirkungen, während große Werte (dunkle Felder) eher als ungünstig zu bewerten sind. Auch in diesem Fall wurden durch Mittelwertbildung Kennwerte für die jeweiligen Gesteine und Bitumen berechnet. Auffällig ist, dass in dieser Hinsicht mit Ausnahme von Kalkstein (A) alle

Bitumen/ Gestein	A	B	C	D	E	Bitumen- charakteristik
1	0,1	1,2	1,2	1,1	1,2	0,9
2	0,8	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4
3	0,8	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4
4	1,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,2
5	0,1	1,2	1,2	1,1	1,2	0,9
Gesteins- charakteristik	0,6	1,1	1,1	1,0	1,1	

Tab. 17: Bewertung der adhäsiven Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein

anderen Gesteine kaum Unterschiede zeigen. Dagegen lassen sich die Bitumenproben eher differenzieren. Den Ergebnissen zufolge müsste dem Bitumen 4 (paraffinbasisches 50/70) ein geringeres adhäsives Potenzial zugeordnet werden als den anderen Bitumenproben. Günstige adhäsive Eigenschaften, vor allem auf silikatischen Gesteinsoberflächen, haben die Bitumen 2 (H PmB) und 3 (50/70, paraffin-naphthenbasisch).

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen des Rolling-Bottle-Tests, dann besteht Übereinstimmung hinsichtlich der besonderen Eigenschaften des Kalksteins. Der Rolling-Bottle-Test zeigt allerdings einen deutlicheren Einfluss der Gesteine, als es mit Hilfe des Kontaktwinkelmessverfahrens festgestellt wurde. Möglicherweise ist die Ursache des ungünstigen Messergebnisses für Granit in gesteinspezifischen Faktoren wie Kornform und Mikrotexur zu suchen. Diese bleiben bei der Oberflächenenergiebestimmung unberücksichtigt. Die relativ günstigen Eigenschaften des Bitumens 1 (PmB 45) werden bei der Oberflächenenergiemessung weniger deutlich. Das Ergebnis eines Rolling-Bottle-Tests wird nicht nur von den adhäsiven Eigenschaften des Bitumens, sondern auch von dessen kohäsiven Eigenschaften bestimmt. Ein Bitumen mit ausgeprägter kohäsiver Wechselwirkung führt zur Bildung eines Films, der gegen abrasive Einflüsse beständig ist, ohne dass eine starke Affinität zum Gestein bestehen muss.

#### 4.9 Einfluss des Füllers auf das Haftverhalten

Die meisten Prüfverfahren, die zur Ansprache der Adhäsion verwendet werden, gehen von definierten Bitumen-/Gesteinskombinationen aus, die oftmals bei Wassereinwirkung unter verschiedenen Bedin-

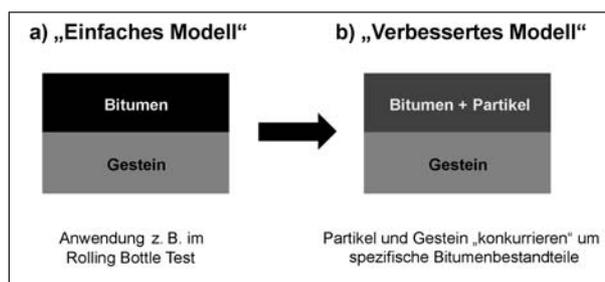


Bild 70: „Asphalt“-Modell der Adhäsion

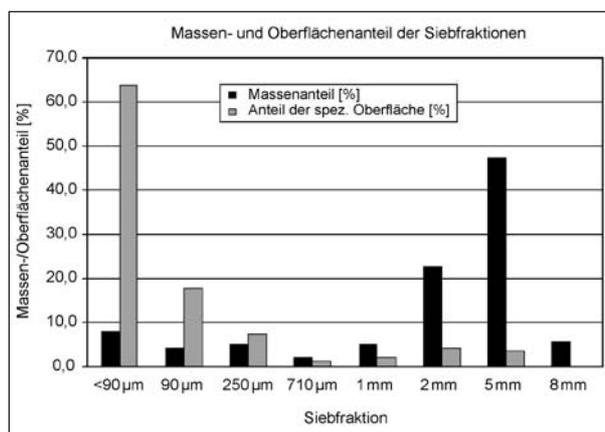


Bild 71: Massenverteilung und berechneter Oberflächenanteil der Gesteinsfraktionen einer Mischung SMA 0/8

gungen behandelt werden. Das dieser Art Prüfung zugrunde liegende Modell ist in Bild 70a als „Einfaches Modell“ bezeichnet. Das einfache Modell geht von einer direkten Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein aus. Einen praxisnäheren Bezug hat das in Bild 70b dargestellte „verbesserte Modell“. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Oberflächen des Grobgesteins und der Gesteinspartikel um bestimmte Bitumenkomponenten konkurrieren und die Zusammensetzung des Bitumens dadurch beeinflusst wird.

Das in Bild 71 dargestellte Diagramm zeigt, dass der Einfluss von Gesteinspartikeln nicht unterschätzt werden sollte. Das Diagramm zeigt die Massenanteile der jeweiligen Kornfraktionen einer im Straßenbau üblichen Splittmastix-Asphaltmischung. Erwartungsgemäß ist der höchste Massenanteil bei Gesteinen mit einem Durchmesser von > 2 mm zu finden. Die jeweilige Oberfläche wurde unter der Annahme einer kugelförmigen Geometrie näherungsweise berechnet. Es wird deutlich, dass die Gesamtoberfläche der Gesteinspartikel mit einem Durchmesser < 90 µm um ein Vielfaches höher ist als die Gesamtoberfläche der Grobgesteine. Aus diesem Grund darf die Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gesteinspartikel bei

der Betrachtung der Adhäsion nicht unberücksichtigt bleiben. Dass derartige Einflüsse bestehen, bestätigen Erfahrungsberichte über die Zugabe von speziellen „Füllern“, wie zum Beispiel Calciumcarbonat und Calciumhydroxid, die zu einer Reduzierung des „Stripping“-Effektes führten. Obwohl die Bedeutung des Füllers in der Praxis bekannt ist und bereits wertvolle Erkenntnisse gewonnen wurden [41, 42], ist der Einfluss der chemisch-physikalischen Eigenschaften des Füllers auf die Adhäsion am Groggestein noch unklar. Das Ziel weitergehender Untersuchungen muss es sein, zunächst den Einfluss von Füllern auf das Bitumen mit Hilfe moderner Analyseverfahren zu erfassen, um dann die Wirkung der Bitumen-Füller-Mischung („Mörtel“) auf die Haftung besser verstehen zu können.

## 5 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der Adhäsion und die bisherigen Arbeiten zur Anwendung von thermodynamischen Messverfahren auf das spezielle Problem der adhäsiven Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein zusammenfassend dargestellt. Es werden in der Praxis zur Ansprache der Adhäsion häufig angewendete empirische Prüfmethode beschrieben. Diese empirischen Prüfungen nutzen meist das Versagen der Adhäsion unter Einwirkung von mechanischem Abrieb, Wasser und Wärme, um Informationen über die Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gestein zu gewinnen. Die Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen von Prüflösungen auf Bitumen- und Gesteinsoberflächen und die Spreiteigenschaften von Bitumen in direktem Kontakt mit Gesteinsoberflächen werden vorgestellt. Darüber hinaus wurde die Wirkung von zur Verbesserung der Haftung verwendeten Additiven mit Hilfe dieser Methoden untersucht. Die empirische „Rolling-Bottle-Prüfmethode“ wird derzeit als ein mögliches Verfahren zur messtechnischen Ansprache der Adhäsion diskutiert. Die Ergebnisse dieser Prüfmethode werden den Messdaten der Kontaktwinkelmeßmethode vergleichend gegenübergestellt und soweit möglich die Gemeinsamkeiten und Unterschiede interpretiert.

Im Einzelnen sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

1. Die Kontaktwinkel-Messmethode ist geeignet, um die spezifischen physikalisch-chemischen

Eigenschaften von Gesteins- und Bitumenoberflächen messtechnisch zu erfassen. Nach einer geeigneten Probenpräparation ist es möglich, Informationen über die Oberflächenenergie und Polarität von Gesteinsoberflächen und von Bitumen zu gewinnen. Der zeitaufwändigste Arbeitsschritt ist die Präparation der jeweiligen Proben. Die Kontaktwinkelmessung erfolgt aufgrund des weitgehend automatisierten Messvorgangs schnell und es kann eine hohe Anzahl von Wiederholungsmessungen innerhalb kurzer Zeit durchgeführt werden.

2. Durch Anwendung einer Hochtemperaturmesszelle kann die Benetzbarkeit von Gesteinsoberflächen durch Bitumen direkt gemessen werden. Die Messungen sollten möglichst bei einer Temperatur gleicher Viskosität (Äquivalenztemperatur) durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass das Spreitverhalten unterschiedlicher Bitumen ausschließlich auf die physikalisch-chemische Wechselwirkung mit der Gesteinsoberfläche zurückzuführen ist und nicht auf die unterschiedliche Viskosität der Bindemittel. Vor der Durchführung der Kontaktwinkelmessungen ist es deshalb erforderlich, mit einem rheologischen Messverfahren die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für das jeweilige Bitumen zu ermitteln.
3. Hinsichtlich der Adhäsion besteht die Erfahrung, dass Bitumen mit hoher Viskosität eine größere Widerstandsfähigkeit gegenüber der trennenden Wirkung von Wasser (Stripping) besitzen. Dieser Effekt ist allerdings weniger die Folge einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Bitumen und Gesteinsoberfläche, sondern ist vermutlich auf die stärkere Kohäsion des Bitumenfilms zurückzuführen.
4. Zur Untersuchung der Wirkung von Additiven, die zur Verbesserung der Haftung von Bitumen an Gesteinen eingesetzt werden, kann die Kontaktwinkelmessung ebenfalls eingesetzt werden. Die Zugabe der Additive bewirkt sowohl eine Veränderung der Hafteigenschaften des Bindemittels am Gestein als auch eine leichte Veränderung der Viskosität.
5. Bei den im Straßenbau verwendeten Gesteinen handelt es sich sehr häufig um Plutonite und Vulkanite. Die Untersuchungen zeigen, dass die üblicherweise im Straßenbau eingesetzten Gesteinsarten hinsichtlich ihrer thermodynamischen Oberflächeneigenschaften

messbare Unterschiede aufweisen, die aber weniger groß sind als erwartet. Die Unterschiede können innerhalb derselben Gesteinsart größer sein als zwischen verschiedenen Gesteinsarten.

6. Die größten Unterschiede bestehen zwischen dem Sedimentgestein Kalkstein und Quarzit. Die niedrigste Oberflächenenergie weist Kalkstein auf und die höchste Oberflächenenergie besitzen Taunusquarzit beziehungsweise Gabbro. Quarzit entspricht chemisch dem Siliziumdioxid, das in allen silikatischen Gesteinen enthalten ist. Generell besteht die Tendenz, dass mit steigendem Siliziumdioxidgehalt die Oberflächenenergie zunimmt.
7. Die in der Praxis festgestellten deutlichen Unterschiede hinsichtlich der Hafteigenschaften ähnlicher Gesteine sind offenbar weniger thermodynamisch begründet, sondern vielmehr auf Unterschiede in der Mikrotextur der gebrochenen Gesteinsoberflächen zurückzuführen.
8. Um eine Gesteinsart hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften mit Hilfe der Kontaktwinkelmessungen charakterisieren zu können, muss eine größere Anzahl an Gesteinsproben präpariert und gemessen werden. Nur über eine repräsentative Auswahl und statistische Betrachtung lässt sich ein entsprechender Kennwert ermitteln. Diese Vorgehensweise ist umso wichtiger, je inhomogener die Gesteinsart beschaffen ist. Einige Gesteinsarten, wie Rhyolith und Quarzporphyr, sind sehr inhomogen bezüglich ihres kristallinen Aufbaus. Einschlüsse oder Kristallite in diesen Gesteinen können den Spreitvorgang stören. Je nach Form und Oberflächenbeschaffenheit der störenden Einschlüsse und Kristallite erfolgt die Tropfenbildung unregelmäßig und weicht von der idealen Form ab.
9. Der Rolling-Bottle-Test simuliert zeitraffend die schädigende Wirkung von Wasser und mechanischer Abrasion auf die Haftung des Bitumens am Gestein. Während der Beanspruchung überlagern sich somit mehrere physikalische Effekte, die die isolierte Betrachtung der adhäsiven Wechselwirkung erschweren. So ist zu erwarten, dass das Ausmaß der Abrasion von der Gesteinsart beeinflusst wird. Je nach den strukturellen Eigenschaften der Gesteinsart bilden sich beim Brechen des Gesteins spezifische Bruchformen aus. Kantige und eckige

Strukturen sind potenzielle Schwachstellen, an denen ein schnellerer Verlust des Bindemittelfilms auftreten sollte als bei plattenförmigen Bruchformen. Das Ausmaß der Abrasion hängt auch von den viskosen und kohäsiven Eigenschaften des Bitumens ab. So können Bindemittel, die eine stärkere kohäsive Wechselwirkung aufweisen, wie z. B. polymermodifizierte Bitumen, auf Grund des besseren Zusammenhalts des Bitumenfilms den Ablösevorgang verzögern.

10. Da im Gegensatz zum Rolling-Bottle-Test bei dem Kontaktwinkelmessverfahren die Form des Gesteins und die Wirkung des Wassers nicht erfasst werden, sind für die beiden Verfahren unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten. Dennoch werden bei beiden Methoden die besonderen Eigenschaften von Kalkstein sehr deutlich. Unterschiede treten in der Interpretation der adhäsiven Eigenschaften von Bitumen auf. Die Ausnahmestellung des PmB 45 gegenüber den anderen Bitumenprodukten, die beim Rolling-Bottle-Test festzustellen ist, lässt vermuten, dass in diesem Fall die besonderen kohäsiven Eigenschaften des PmB zu einer Überbewertung der adhäsiven Eigenschaften führen. Beim Kontaktwinkelmessverfahren fallen die Unterschiede zwischen den Bitumen weniger stark aus und man erhält eine andere Bewertungsfolge.

## 6 Empfehlungen und offene Fragen

Die Kontaktwinkelmessmethode ist eine relativ einfache und schnelle Methode, um die adhäsiven Eigenschaften von Gesteinen und Bitumen auf thermodynamischer Grundlage zu charakterisieren.

Der Vorteil des Verfahrens ist, dass ausschließlich die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen messtechnisch erfasst werden und andere Einflussparameter die Messung nicht beeinträchtigen. Dieser Vorteil stellt allerdings auch einen Nachteil dar, da z. B. Rauigkeit und Mikrotextur der Gesteinsoberflächen die Stärke der adhäsiven Wechselwirkung durchaus beeinflussen. Diese Größen müssen durch andere Methoden, wie z. B. digitale Kornformanalyse und 3D-Mikroskopie, messtechnisch erfasst werden, um eine vollständige Beurteilung eines Bitumen-Gesteinssystems zu ermöglichen.

Zwangsläufig weist ein direkter Vergleich der Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen mit den Ergebnissen des Rolling-Bottle-Tests, aufgrund der verschiedenartigen Konzepte, Unterschiede auf. Dennoch werden durch beide Methoden die besonderen adhäsiven Eigenschaften von Kalkstein sehr deutlich. Hinsichtlich der adhäsiven Eigenschaften von Bitumenproben entsprechen die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung eher den Erwartungen. Trotz des subjektiven Charakters des Rolling-Bottle-Tests erhält man durch dieses Verfahren physikalisch-chemisch begründbare Ergebnisse, wenn bei der Interpretation und Bewertung die Einflüsse durch Gesteinskornform und die kohäsiven Eigenschaften der Bitumenprodukte Berücksichtigung finden.

Die Möglichkeiten der Kontaktwinkelmessmethode wurden im Rahmen dieses Forschungsprojektes noch nicht vollständig ausgeschöpft. Der Einfluss von haftverbessernden Bitumenadditiven wurde durch orientierende Experimente untersucht. Es werden jedoch ergänzende Untersuchungen empfohlen, um die Wirkung der zurzeit auf dem Markt verwendeten haftverbessernden Zusätze besser einschätzen zu können.

Die Wirkung von Wasser auf die Haftung von Bitumenfilmen auf Gesteinsoberflächen (Stripping-Phänomen) kann mit Hilfe des Kontaktwinkelmessverfahrens ebenfalls messtechnisch erfasst werden.

Die Methode der Kontaktwinkelmessung ist auch auf gealterte Bitumenproben anwendbar. Durch die Anwendung und Erprobung des Kontaktwinkelmessverfahrens auf laborgealterte oder aus Bohrkernen rückgewonnene Bitumenproben ist es möglich, Informationen über die Veränderung der adhäsiven Eigenschaften von Bitumen während der Nutzungszeit zu erhalten. Zweckmäßigerweise sollte bei diesen Untersuchungen, Probenmaterial genutzt werden, das im Rahmen von derzeit geplanten oder bereits laufenden Projekten ohnehin anfällt.

Generell besteht ein erheblicher Einfluss der feinen Gesteinspartikel auf die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des Bitumens. Bei der Betrachtung der adhäsiven Wechselwirkung wird dieser Einfluss bisher nicht berücksichtigt. Es besteht somit eine Informationslücke, die durch geeignete Experimente geschlossen werden sollte.

## 7 Literatur

- [1] HEFER, A. W.; LITTLE, D. N.; LYTTON, R. L.: A synthesis of theories and mechanisms of bitumen-aggregate adhesion including recent advances in quantifying the effects of water. AAPT, 2005
- [2] JAMIESON, I. L., MOULTHROP, J. S., and JONES, D. R.: SHRP results on binder-aggregate adhesion and resistance to stripping. Asphalt Yearbook 1995, 17-21, 1995
- [3] JEON, Y. W., CURTIS, W. C.: A literature review of the adsorption of asphalt functionalities and aggregate surfaces. Strategic Highway Research Program (Report SHRP-A/IR-90-014), 1990
- [4] HARNSBERGER, M.: Catalytic effects of aggregate on oxidation. Presented at Aging of Paving Asphalts Conference. Laramie, Wyoming: Western Research Institute, 2003
- [5] MASAD, E., TASHMAN, L., LITTLE, D. N., and ZBIB, H.: Viscoplastic modeling of asphalt mixes with the effects of anisotropy, damage and aggregate characteristics. Submitted to the Journal of Mechanics of Materials, 2004
- [6] MASSON, J. F., LEBLOND, V., MARGESON, J.: Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy, J. of Microscopy, 221, pp. 17-29, 2006
- [7] ROBERTS, A. D.: Surface charge contribution in rubber adhesion and friction. Journal of Physics, D10, 1801, 1977
- [8] THELEN, E.: Surface energy and adhesion properties in asphalt-aggregate Systems. HRB Bulletin 192 (pp. 63-74). Washington D.C.: Highway Research Board, 1958
- [9] LABIB, M. E.: Asphalt-aggregate interactions and mechanisms for water stripping. American Chemical Society, Fuel, 37, 1472-1481, 1992
- [10] YOON, H. H., TARRAR, A.: Effect of aggregate properties on stripping. Transportation Research Record, 1171, 37-43, 1988
- [11] PETERSEN, C. J.: Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical reactions - Theory and application. Transportation Research Record, 1096, 1, 1986

- [12] PETERSEN, C. J. and PLANCHER, H.: Model studies and interpretive review and the competitive adsorption and water displacement of petroleum asphalt chemical functionalities on mineral aggregate surfaces. *Petroleum Science & Technology*, 16, 89-131, 1998
- [13] CURTIS, C. W., CLAPP, D. J., JEON, Y. W., and KIGGUNDU, B. M.: Adsorption of model asphalt functionalities, AC-20, and oxidized asphalts on aggregate surfaces. *Transportation Research Record*, 1228, 112-127, 1989
- [14] ARDEBRANT, H., and PUGH, R. J.: Surface acidity/basicity of road stone aggregates by adsorption from non-aqueous solutions. *Colloids and Surfaces*, 53, 101-116, 1991
- [15] PARK, S., JO, M. C., and PARK, J. B.: Adsorption and thermal desorption behaviour of asphalt-like functionalities on silica. *Adsorption Science & Technology*, 18, 675-684, 2000
- [16] ERNSTSSON, M. and LARSSON, A.: A multianalytical approach to characterize acidic adsorption sites on a quartz powder. *Colloids and Surfaces*, 168, 215-230, 1999
- [17] HARDERS, O., NÖSLER, I.: Einfluss der Oberflächenaktivität von Mineralstoffen auf das Gebrauchsverhalten von Walzasphalt. *Bitumen*, 65, 1, 2003
- [18] LOGARAJ, S.: Chemistry of asphalt-aggregate interaction – Influence of additives. Presented at the Moisture Damage Symposium, Laramie, Wyoming, 2002
- [19] LITTLE, D. N. and JONES, D. R.: Chemical and mechanical mechanisms of moisture damage in hot mix asphalt pavements. *National Seminar in Moisture Sensitivity*, San Diego, California, 2003
- [20] SCHINDLBAUER, H.; SCHEUER, F.: Über die Stabilität von basischen Haftmitteln in Straßenbitumen. *Bitumen*, 3, 98-103, 1986
- [21] TARRAR, A. R. and WAGH, V. P.: The effect of the physical and chemical characteristics of the aggregate on bonding. Report SHRP-A/UIR-91-507. Washington, D.C.: Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1992
- [22] SCHINDLBAUER, H., SCHEUER, F.: Über die Stabilität von basischen Haftmitteln in Straßenbitumen. *Bitumen*, 3, 98-103, 1986
- [23] DIVITO, J. A. and MORRIS, G. R.: Silane pretreatment of mineral aggregate to prevent stripping in flexible pavements. *Transportation Research Record*, 843, 104, 1982
- [24] Van OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K., and GOOD, R. J.: Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Review*, 88, 927, 1988
- [25] LI, W.: Evaluation of the surface energy of aggregate using the Chan balance. Unpublished manuscript. College Station, Texas: Texas A&M University, Chemical Engineering Department, 1997
- [26] CHENG, D.: Surface free energy of asphalt-aggregate systems and performance analysis of asphalt concrete based on surface free energy. PhD Dissertation, Texas A&M University, College Station, Texas, 2002
- [27] VEVERKA, V.: Beitrag zur Lösung der Haftfestigkeitsprobleme im Straßenbau. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Bauwesen, Leipzig*, 2, 139-145, 1962
- [28] SCHELLENBERGER, W.: Haftung zwischen Bitumen und Mineralstoff. *asphalt*, 8, 2004
- [29] KORN, St.: Beurteilung der Benetzbarkeit und des Adhäsionsvermögens von Bitumen mittels Kontaktwinkelmessungen. Diplomarbeit. Hamburg. Hochschule für angewandte Wissenschaften, Fachbereich Bauingenieurwesen, 06/2004
- [30] LITTLE, D. N., BHASIN, A., and HEFER, A. W.: Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavements. NCHRP Project 9-37, July Quarterly Report. College Station, Texas: Texas Transportation Institute, 2004
- [31] LYTTON, R. L., CHEN, C. W., and LITTLE, D. N.: Microdamage healing in asphalt and asphalt concrete, Volume 3: A micro-mechanics fracture and healing model for asphalt concrete. Report FHWA-RD-98-143. College Station, Texas: Texas Transportation Institute, 2001

- [32] NICHOLLS, C., et. al.: Analysis of Available Data for Validation of Bitumen Tests Report on Phase 1 of the BiTVAl Project, FEHRL, 2004
- [33] BAGAMPADDE, ISACSSON, U. U., KIGGUNDU, B. M.: Classical and contemporary aspects of stripping in bituminous mixes. Road Materials and Pavement Design, vol. 5, N° 1, 7-44, 2004
- [34] KANITPONG, K., BAHIA, H. U.: Role of adhesion and thin film tackiness of asphalt binders in moisture damage of HMA. AAPT, 2003
- [35] RICCHIUTI, V. R.: Untersuchungen zum Haftverhalten von Bitumen und polymermodifizierter Bitumen, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München, 1999
- [36] Le BAS et al.: J. Petrol., 27, 745-750, 1986
- [37] RAUDENBUSCH, H.: Einwirkung von Wasser auf Bitumen-Gesteinsmischungen. Gekürzte Wiedergabe ausgewählter Kapitel des Special Report 98 "Effect of Water on Bitumen-Aggregate Mixtures" von K. MAJIDZADEH und F. N. BROVOLD, herausgegeben vom Highway Research Board, Washington. Bitumen, 7-14, 1970
- [38] RENKEN, P.: Untersuchungen zum Haftverhalten zwischen Bindemittel und Gestein, Straße + Autobahn, 1, 1992
- [39] NÖSLER, I.: Beitrag zur prüftechnischen Ansprache des Haftverhaltens zwischen Mineralstoff und Bitumen, Schriftreihe des Fachzentrums Verkehr, (5), Shaker Verlag, Aachen 2000
- [40] OBERTHÜR: Entwicklung einer optischen Methode zur Bestimmung des Paraffingehaltes im Bitumen (Glanzmethode), Bitumen, 1, 1998
- [41] FELLER, M.: Zum Einfluss des Stoffbestandes der Füllstoffe auf Bitumen, Die Straße, 3, 1989.
- [42] CHEN, J. S. et. al.: Experimental and theoretical characterization of the engineering behavior of bitumen mixed with mineral filler, Materials and Structures, 41, 2008

## Empfehlenswerte Literatur zum Thema Adhäsion und Kontaktwinkelmessung

- [1] HEFER, A. W., LITTLE, D. N., LYTTON, R. L.: A synthesis of theories and mechanisms of bitumen-aggregate adhesion including recent advances in quantifying the effects of water. AAPT, 2005
- [2] BAGAMPADDE, ISACSSON, U.U.; KIGGUNDU, B. M.: Classical and contemporary aspects of stripping in bituminous mixes. Road Materials and Pavement Design, vol. 5, N° 1, 7-44, 2004
- [3] KORN, St.: Beurteilung der Benetzbarkeit und des Adhäsionsvermögens von Bitumen mittels Kontaktwinkelmessungen. Diplomarbeit. Hamburg. Hochschule für angewandte Wissenschaften, Fachbereich Bauingenieurwesen, 06/2004
- [4] Groenendijk Bitumen-Aggregate bond strength and Adhesion energy – Characterisation through surface energy measurements. Weg. Werk., 87, 59
- [5] PELTONEN, P. V.: Road Aggregate Choice based on Silicate Quality and Bitumen Adhesion. Journal of Transportation Engineering. 1992/01. 118 (1) pp. 50-61 (Figs., 1 Tab., Refs., 1 App.). American Society of Civil Engineers, 345 East 47<sup>th</sup> Street, New York, NY, 10017-2398, USA. Journal of Transportation Engineering. 1992
- [6] SCHELLENBERGER, W.: Haftung zwischen Bitumen und Mineralstoff. asphalt, 8, 2004
- [7] RENKEN, P.: Haftung zwischen Bitumen und Gesteinskörnungen – ein Statusbericht. Bitumen, 1, 2003

## Schriftenreihe

### Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

#### Unterreihe „Straßenbau“

### 1996

- S 11: Der Einfluß der Textur auf Reifen/Fahrbahngeräusch und Rollwiderstand – Untersuchungen im Prüfstand Fahrzeug/Fahrbahn  
Ullrich, Glaeser, Sander, Chudalla, Hasskelo, Löffler, Sievert € 15,00
- S 12: Offenporige Asphaltdeckschichten auf Außerortsstraßen – Projektgruppe „Lärmindernde Straßendecken“ € 10,00
- S 13: Qualität von mineralischen Straßenbaustoffen  
Tabbert € 16,50

### 1997

- S 14: 35. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau € 16,50
- S 15: Anforderungen an Fugenfüllsysteme aus Temperaturdehnungen  
Eisenmann, Lechner € 12,50
- S 16: Sicherheitswirksamkeit ausgewählter Straßenbaumaßnahmen im Lande Brandenburg  
Schnüll, Handke, Seitz € 22,00

### 1998

- S 17: Restnutzungsdauer von Asphaltsschichten – Prüfung der Grundlagen zu ihrer Berechnung  
Wolf, Schickl € 13,00
- S 18: 2. Erfahrungsaustausch über rechnergestütztes Straßenerhaltungsmanagement € 14,50
- S 19: Einfluß der Bruchflächigkeit von Edelsplitten auf die Standfestigkeit von Asphalten  
Teil 1: Literaturoauswertung  
Beckedahl, Nösler, Straube
- Teil 2: Einfluß des Rundkornanteils auf die Scherfestigkeit von Gesteinskörnungen  
Diel € 16,50

### 1999

- S 20: 36. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau € 14,00
- S 21: Walzbeton: Ergebnisse aus neuester Forschung und langjähriger Praxis – Kompendium  
Birmann, Burger, Weingart, Westermann
- Teil 1: Einfluß der Zusammensetzung und der Verdichtung von Walzbeton auf die Gebrauchseigenschaften (1)  
Schmidt, Bohlmann, Vogel, Westermann
- Teil 2: Einfluß der Zusammensetzung und der Verdichtung von Walzbeton auf die Gebrauchseigenschaften (2)  
Weingart, Dreßler
- Teil 3: Messungen an einer Versuchsstrecke mit Walzbeton-Tragschicht an der B54 bei Stein-Neukirch  
Eisenmann, Birmann
- Teil 4: Temperaturdehnung, Schichtenverbund, vertikaler Dichteverlauf und Ebenheit von Walzbeton  
Burger € 17,00

### 2000

- S 22: 3. Bund-Länder-Erfahrungsaustausch zur systematischen Straßenerhaltung – Nutzen der systematischen Straßenerhaltung € 19,50
- S 23: Prüfen von Gesteinskörnungen für das Bauwesen  
Ballmann, Collins, Delalande, Mishellany, v. d. Elshout, Sym € 10,50

### 2001

- S 24: Bauverfahren beim Straßenbau auf wenig tragfähigem Untergrund - Konsolidationsverfahren -  
Teil 1: Vergleichende Betrachtung von Konsolidationsverfahren beim Straßenbau auf wenig tragfähigem Untergrund  
Teil 2: Erfahrungsberichte über ausgeführte Straßenbauprojekte auf wenig tragfähigem Untergrund unter Verwendung von Konsolidationsverfahren  
Koch € 17,50
- S 25: 37. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau € 16,50

### 2002

- S 26: Bauverfahren beim Straßenbau auf wenig tragfähigem Untergrund - Aufgeständerte Gründungsplaster  
Rogner, Stelter € 14,00
- S 27: Neue Methoden für die Mustergleichheitsprüfung von Markierungsstoffen – Neuentwicklung im Rahmen der Einführung der ZTV-M 02  
Killing, Hirsch, Boubaker, Krotmann € 11,50
- S 28: Rechtsfragen der Bundesauftragsverwaltung bei Bundesfernstraßen – Referate eines Forschungsseminars der Universität des Saarlandes und des Arbeitsausschusses „Straßenrecht“ am 25./26. September 2000 in Saarbrücken € 13,00
- S 29: Nichtverkehrliche Straßennutzung – Referate eines Forschungsseminars der Universität des Saarlandes und des Arbeitsausschusses „Straßenrecht“ am 24./25. September 2001 in Saarbrücken € 13,50

### 2003

- S 30: 4. Bund-Länder-Erfahrungsaustausch zur systematischen Straßenerhaltung – Workshop Straßenerhaltung mit System – € 19,50
- S 31: Arbeitsanleitung für den Einsatz des Georadars zur Gewinnung von Bestandsdaten des Fahrbahnaufbaues  
Golkowski € 13,50
- S 32: Straßenbaufinanzierung und -verwaltung in neuen Formen – Referate eines Forschungsseminars der Universität des Saarlandes und des Arbeitsausschusses „Straßenrecht“ am 23. und 24. September 2002 in Saarbrücken € 13,50
- S 33: 38. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau € 17,50
- S 34: Untersuchungen zum Einsatz von EPS-Hartschaumstoffen beim Bau von Straßendämmen  
Hillmann, Koch, Wolf € 14,00

### 2004

- S 35: Bauverfahren beim Straßenbau auf wenig tragfähigem Untergrund – Bodenersatzverfahren  
Grundhoff, Kahl € 17,50
- S 36: Umsetzung und Vollzug von EG-Richtlinien im Straßenrecht – Referate eines Forschungsseminars der Universität des Saarlandes und des Arbeitsausschusses „Straßenrecht“ am 22. und 23. September 2003 in Saarbrücken € 13,50

S 37: Verbundprojekt „Leiser Straßenverkehr – Reduzierte Reifen-Fahrbahn-Geräusche“  
Projektgruppe „Leiser Straßenverkehr“ € 16,50

## 2005

S 38: Beschleunigung und Verzögerung im Straßenbau – Referate eines Forschungsseminars der Universität des Saarlandes und des Arbeitsausschusses „Straßenrecht“ der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen am 27./28. September 2004 in Saarbrücken € 16,50

S 39: Optimierung des Triaxialversuchs zur Bewertung des Verformungswiderstandes von Asphalt  
Renken, Büchler € 16,00

S 40: 39. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau  
€ 17,50

S 41: Chemische Veränderungen von Geotextilien unter Bodenkontakt – Untersuchungen von ausgegrabenen Proben  
Schröder € 13,50

S 42: Veränderung von PmB nach Alterung mit dem RTFOT- und RFT-Verfahren – Veränderungen der Eigenschaften von polymer-modifizierten Bitumen nach Alterung mit dem RTFOT- und RFT-Verfahren und nach Rückgewinnung aus Asphalt  
Wörner, Metz € 17,50

S 43: Eignung frostempfindlicher Böden für die Behandlung mit Kalk  
Krajewski, Kuhl € 14,00

S 44: 30 Jahre Erfahrungen mit Straßen auf wenig tragfähigem Untergrund  
Bürger, Blossfeld, Blume, Hillmann € 21,50

## 2006

S 45: Stoffmodelle zur Voraussage des Verformungswiderstandes und Ermüdungsverhaltens von Asphaltbefestigungen  
Leutner, Lorenzl, Schmoedel, Donath, Bald, Grätz, Riedl, Möller, Oeser, Wellner, Werkmeister, Leykauf, Simon € 21,00

S 46: Analyse vorliegender messtechnischer Zustandsdaten und Erweiterung der Bewertungsparameter für Innerortsstraßen  
Steinauer, Ueckermann, Maerschalk € 21,00

S 47: Rahmenbedingungen für DSR-Messungen an Bitumen  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.  
Hase, Oelkers € 24,50

S 48: Verdichtbarkeit von Asphaltmischgut unter Einsatz des Walzsektor-Verdichtungsgerätes  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.  
Wörner, Bönisch, Schmalz, Bösel € 15,50

## 2007

S 49: Zweischichtiger offenporiger Asphalt in Kompaktbauweise  
Ripke € 12,50

S 50: Finanzierung des Fernstraßenbaus – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitsausschusses "Straßenrecht" der FGSV am 25./26. September 2006 in Tecklenburg-Leeden  
€ 15,50

S 51: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Straßenmarkierungsfolien  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.  
Killing, Hirsch € 14,50

S 52: Statistische Analyse der Bitumenqualität aufgrund von Erhebungen in den Jahren 2000 bis 2005  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.  
Hirsch € 16,00

## 2008

S 53: Straßenrecht und Föderalismus – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises "Straßenrecht" am 24./25. September 2007 in Bonn € 15,50

S 54: Entwicklung langlebiger dünner Deckschichten aus Beton  
Silwa, Roßbach, Wenzl € 12,50

S 55: Dicke Betondecke auf Schichten ohne Bindemittel (SoB/STSuB)  
Leykauf, Birmann, Weller € 13,50

## 2009

S 56: Vergangenheit und Zukunft der deutschen Straßenverwaltung – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises "Straßenrecht" am 22./23. September 2008 in Bonn € 14,00

S 57: Vergleichende Untersuchung zweischichtiger offenporiger Asphaltbauweisen  
Ripke € 13,50

S 58: Entwicklung und Untersuchung von langlebigen Deckschichten aus Asphalt  
Ludwig € 15,50

S 59: Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode  
Hirsch, Friemel-Göttlich € 16,00

---

Alle Berichte sind zu beziehen beim:

Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Postfach 10 11 10  
D-27511 Bremerhaven  
Telefon: (04 71) 9 45 44 - 0  
Telefax: (04 71) 9 45 44 77  
Email: [vertrieb@nw-verlag.de](mailto:vertrieb@nw-verlag.de)  
Internet: [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de)

Dort ist auch ein Kompletverzeichnis erhältlich.