

Onderzoek naar calciumhydroxide gehalten in ZOAB

Jan Voskuilen, Groen Asfalt
Wilfred Nijssen, Rijkswaterstaat PPO
Inge van Vilsteren, Rijkswaterstaat GPO
Paul Kuijper, Rijkswaterstaat GPO
Cyrus Gharabaghy, Cyrus Infra Engineering

Samenvatting

In ZOAB wordt al decennia lang middelsoort vulstof met hydroxide voorgeschreven om de hechting tussen mineraal aggregaat en bitumen en de bitumeneigenschappen te verbeteren. Hierdoor neemt de rafelingsweerstand toe, waardoor een langere levensduur wordt verkregen. Conform NEN 6240 artikel 5 moet het percentage calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in middelsoort vulstof met hydroxide minimaal 25% bedragen.

Hoewel het volgens de RAW geen bouwstof is voor asfalt, wordt in de praktijk ook een deel eigen stof toegepast als vulstof. Dit omdat steenslag en zand ook materiaal $< 63 \mu\text{m}$ bevatten en er tijdens productie en verwerking ook materiaal $< 63 \mu\text{m}$ ontstaat.

Afhankelijk van de toegepaste hoeveelheid en korrelgrootte van de eigen stof, heeft dit een negatieve invloed op het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de fractie $< 63 \mu\text{m}$ in het ZOAB en de kwaliteit van de mastiek. Het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan in de tijd mogelijk verminderen door chemische reactie met koolstofdioxide (CO_2) uit de lucht en met bestanddelen uit bitumen.

Omdat hierover weinig bekend is, is een onderzoek hiernaar uitgevoerd. Hiertoe is van 3 DZOAB 16 praktijkmengsels, variërend in leeftijd van 3 t/m 5 jaar, het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de teruggewonnen fractie $< 63 \mu\text{m}$ bepaald. Ook zijn deze 3 DZOAB 16 mengsels, die ook een deel eigen stof bevatten, op het lab vervaardigd met een dwangmenger met zoveel mogelijk dezelfde bouwstoffen. Speciemonsters hiervan zijn in een oven kunstmatig verouderd om de korte- en lange-termijn veroudering te simuleren. In verschillende fasen van het verouderingsproces zijn speciemonsters genomen om het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de penetratie en het verwekingspunt ring & kogel van het bitumen te bepalen. In deze paper wordt verslag gedaan van de resultaten van het uitgevoerde onderzoek.

Steekwoorden: calciumhydroxide, eigen stof, DZOAB 16, lab en praktijkveroudering

1. Inleiding

Rijkswaterstaat wordt regelmatig geconfronteerd met vroegtijdige schade in DZOAB 16. De oorzaak hiervan is vaak een complex van factoren, maar een te laag gehalte aan calciumhydroxide (Ca(OH)_2) in de teruggewonnen fractie $< 63 \mu\text{m}$ komt regelmatig voor [1,2,3]. Conform de RAW moet in DZOAB 16 een middelsoort vulstof met hydroxide worden toegepast, omdat Ca(OH)_2 de hechting tussen mineraal en bitumen verbetert en omdat ook de bitumeneigenschappen positief worden beïnvloed.

Het is bekend dat Ca(OH)_2 chemisch reageert met bitumencomponenten en CO_2 , maar onbekend is hoe snel deze processen verlopen in de tijd. Om hier antwoord op te geven is in het onderhavige onderzoek onderzocht of de in DZOAB 16 gedoseerde hoeveelheid Ca(OH)_2 überhaupt is terug te vinden en of de hoeveelheid Ca(OH)_2 in DZOAB 16 vermindert als gevolg van kunstmatige thermische veroudering.

2. Rol van vulstof in ZOAB

In een ZOAB mengsel zorgt de mastiek, het mengsel van zand, vulstof en bitumen, er voor dat het steen-op-steen-skelet intact blijft. De mastiek kan als de lijm van het steenskelet worden beschouwd. De levensduur van ZOAB wordt voornamelijk bepaald door het optreden van rafeling. De weerstand tegen rafeling wordt beïnvloed door de kwaliteit van de toegepaste bouwstoffen, de mengselsamenstelling, het productie- en verwerkingsproces en de verkeers- en klimatologische belastingen. Vroegtijdige rafeling kan ontstaan door o.a. de volgende bezwijkmechanismen:

- verbrijzeling van gesteente
- bezwijken onder invloed van overschrijding treksterkte en/of afschuifsterkte
- bezwijken onder invloed van herhaalde belastingen (vermoeiing).

De laatste twee bezwijkmechanismen worden beïnvloed door de initiële kwaliteit van de mastiek, maar de kwaliteit van de mastiek kan in de loop der tijd ook nog negatief worden beïnvloed door:

- veroudering van de mastiek onder invloed van de inwerking van o.a. zuurstof en UV
- onthechting van mastiek aan steen onder invloed van water (stripping)
- erosie van mastiek, waardoor bitumenverlies optreedt en de veroudering dieper in de mastiek doordringt richting steen
- vervormingsgestuurde belastingen die volgen uit afkoeling/opwarming of deflecties van onderliggende lagen. Door temperatuurwisselingen (zomer- versus wintertemperaturen, maar ook dag- en nachttemperaturen) kunnen ook vervormingsgestuurde belastingen ontstaan door het verschil in lineaire uitzettingscoëfficiënt tussen bitumen en mineraal. Dit is grofweg een factor 17.

Een kwalitatief goede mastiek moet de juiste viscositeit hebben t.b.v. het verwerken/verdichten, moet goed homogeen verdeeld zijn in het ZOAB (geringe mate van afdruipe), blijven hechten aan de stenen en moet een goede weerstand hebben tegen scheurvorming/vermoeiing als gevolg van verkeersbelasting en vervormingsgestuurde belastingen. Dit kan alleen worden bereikt door toepassing van de juiste verhouding brekerzand/vulstof met een relatief hoog bitumengehalte en door toepassing van voldoende Ca(OH)_2 . Door het bitumengetal Van der Baan en de hoge Rigden holle ruimte wordt voldoende ruimte gecreëerd voor het hoge bitumengehalte. Op deze wijze wordt voorkomen dat er door een te hoog gehalte vrije bitumen teveel bitumen zou afdruipe, zodat aan de eis

voor afdruipten (RAW 2015 81.26.04 lid 07) kan worden voldaan. Hierin staat dat het verschil in bitumengehalte tussen onderin en bovenin de laag niet meer mag bedragen dan 0,7%. Het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zorgt voor een betere hechting tussen bitumen en mineraal aggregaat en zou ook nog eens de weerstand tegen veroudering van bitumen verbeteren. Daarom is het van belang dat voldoende middelsoort vulstof met hydroxide wordt toegepast in ZOAB mengsels. Volgens de RAW is eigen stof geen officiële bouwstof, maar het is algemeen bekend dat dit wel wordt toegepast bij de productie van ZOAB. Eigen stof bestaat voor een groot deel uit materiaal $< 63 \mu\text{m}$ afkomstig van overig mineraal aggregaat (steen en zand). Dit eigen stof bestaat voor een deel uit materiaal dat al in het aangevoerde mineraal aggregaat aanwezig is en voor een deel aan materiaal $< 63 \mu\text{m}$ dat tijdens het asfaltproductieproces ontstaat door abrasie van het aggregaat in de droogtrommel, de zeefstraat in de opslagsilo's, tijdens het droge voormengen en het mengen zelf. Uit [4] blijkt dat zowel de korrelverdeling als de eigenschappen van eigen stof enorm kunnen variëren. Uit onderzoek op eigen stof van zes asfaltcentrales bleek dat het percentage $> 63 \mu\text{m}$ kan variëren tussen 8 en 57%, het percentage holle ruimte Rigden tussen 30 en 42% en het bitumengehalte Van der Baan tussen 27 en 42%! Op basis van dit onderzoek kunnen 4 van de onderzochte eigen stof monsters worden gekwalificeerd als zeer zwakke vulstof en 2 monsters als zwakke vulstof. Een hoog percentage $> 63 \mu\text{m}$ heeft een relatief laag specifiek oppervlak, waardoor minder bitumen kan worden gebonden. Dus hoe meer eigen stof wordt gedoseerd, hoe meer vrije bitumen ontstaat waarmee de kans op afdruipten van mastiek toeneemt. Voor het doseren van eigen stof hanteren aannemers vaak wat de VBW-Asfalt [5] hierover schrijft: *“Om ongewenste effecten te voorkomen is arbitrair vastgesteld dat bij de asfaltproductie de verschuiving van de hoeveelheid fabrieksvulstof (fractie $< 63 \mu\text{m}$) ten opzichte van het vooronderzoek niet meer mag bedragen dan 1,5% (m/m). Zal blijkens ervaring van de asfaltproducent deze verschuiving groter zijn, dan moet bij het vooronderzoek de verwachte hoeveelheid “eigen stof” (in totaal) in rekening worden gebracht”*. Uit de praktijk blijkt dat veel aannemers maximaal 1,0% eigen stof doseren, maar conform [5] zou er ook meer eigen stof mogen worden gedoseerd. Dit is niet wenselijk. Als teveel eigen stof wordt gedoseerd bij de productie van ZOAB gaat dit ten koste van de fabrieksvulstof. Hierdoor wordt het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en de holle ruimte Rigden in de fractie $< 63 \mu\text{m}$ vermindert. Het gevolg hiervan is dat de hechting tussen mineraal en bitumen vermindert, de weerstand tegen waterbelasting vermindert en dat door het hogere vrije bitumengehalte meer bitumen kan afdruipten. Het zal duidelijk zijn, dat het doseren van teveel eigen stof een negatief effect zal hebben op de rafelingsweerstand en de levensduur van ZOAB.

3. Doel van het onderzoek

Het doel van dit onderzoek is om vast te stellen of de gedoseerde hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in DZOAB 16 direct na productie is terug te vinden in de teruggewonnen fractie $< 63 \mu\text{m}$. Daarnaast is het doel om vast te stellen of de gedoseerde hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in DZOAB 16 vermindert als gevolg van kunstmatige thermische veroudering. De invloed van vocht wordt niet onderzocht.

4. Onderzoeksopzet

Als uitgangspunt voor het onderzoek zijn drie verschillende DZOAB 16 mengsels gekozen die in voorgaande jaren in RWS werken zijn toegepast. Deze mengsels zijn geselecteerd op basis van verschillen in typen steenslag en bitumenproducent. Als eerste zijn in de

wegvakken, waar deze drie DZOAB 16 mengsels zijn toegepast, kernen geboord om het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ van de teruggewonnen fractie $< 63 \mu\text{m}$ en de penetratie en verwekingspunt van het teruggewonnen bitumen te bepalen. De wegvakken waren al resp. 3, 4 en 5 jaar oud. Tevens zijn van de drie DZOAB 16 mengsels zo goed als het kan dezelfde bouwstoffen bemonsterd als destijds zijn toegepast. Van het toe te passen middelsoort vulstof met hydroxide is de fractie $< 63 \mu\text{m}$ bepaald en het gehalte calciumhydroxide in de fractie $< 63 \mu\text{m}$. Op basis van de op de CE verklaring vermelde mengselsamenstellingen zijn op het lab de drie geselecteerde DZOAB 16 mengsels vervaardigd met een dwangmenger, waarbij de mengselsamenstelling zodanig was gewijzigd dat elk DZOAB 16 mengsel als “worst case” exact 1,5% eigen stof $< 63 \mu\text{m}$ bevatte. De drie DZOAB 16 speciemonsters zijn in siliconen bakjes in een oven geplaatst t.b.v. kunstmatige veroudering. Eerst zijn de speciemonsters 2 uur verouderd bij 155°C om de productie, opslag en transport te simuleren, daarna zijn de speciemonsters 1323 uur (7 weken) verouderd bij 80°C om de lange-termijn praktijkveroudering (ca. 4 jaar) te simuleren. Er zijn monsters genomen na 2 uur verouderen bij 155°C en na 24, 48, 72, 168, 504 en 1323 uur verouderen bij 80°C . Van deze speciemonsters is het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bepaald van de teruggewonnen fractie $< 63 \mu\text{m}$ en is de penetratie en verwekingspunt bepaald van het teruggewonnen bitumen. Omdat exact bekend is hoeveel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is gedoseerd in de fractie $< 63 \mu\text{m}$ kan worden onderzocht hoeveel verlies aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ plaatsvindt als gevolg van het simuleren van veroudering tijdens productie, opslag, transport, verwerken. Daarnaast wordt inzicht verkregen of het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vermindert in de tijd als gevolg van thermische veroudering. Zie voor meer achtergrondinformatie over het uitgevoerde onderzoek [6].

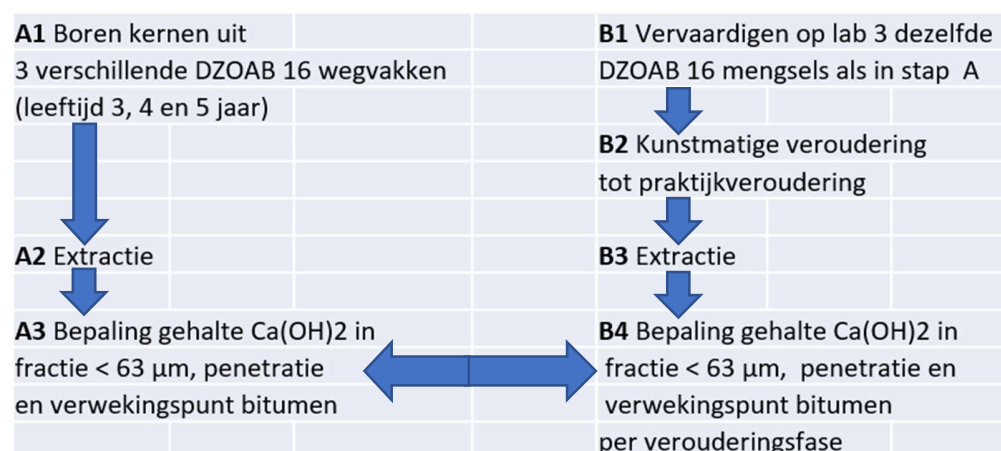
5. Overzicht van toegepaste testmethoden

Het onderzoek is gericht op het vaststellen van de in DZOAB 16 gedoseerde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gehalten en de vaststelling van de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gehalten in de teruggewonnen fracties $< 63 \mu\text{m}$ van oud DZOAB 16, van nieuw geproduceerd DZOAB 16 en van in de verschillende fasen van kunstmatig verouderd DZOAB 16 specie.

Om de fractie $< 63 \mu\text{m}$ terug te winnen, is voor alle onderzochte monsters, behalve die 3 en 7 weken waren verouderd, gebruik gemaakt van de decanteer bekercentrifugemethode conform RAW 2015 proef 65.2. Monsters na 3 en 7 weken veroudering zijn geëxtraheerd conform RAW 2015 proef 65.1. De vulbeker is 15 minuten gedroogd bij 60°C om het contact met open lucht te minimaliseren, daar contact met CO_2 invloed kan hebben op de afname van het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bitumen is teruggewonnen conform NEN 3971. Om de mate van veroudering te kunnen volgen is van het teruggewonnen bitumen per verouderingsfase de penetratie conform NENEN 1426 en het verwekingspunt conform EN 1427 van het teruggewonnen bitumen bepaald. Om het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de verschillende verouderingsfasen te bepalen is gebruik gemaakt van de standaard titratiemethode conform DIN EN 459-2, TP Gestein-StB Teil 3.9. Er is ook een alternatieve methode ingezet op basis van de XRPD-Rietveld methode [7]. Omdat exact bekend is hoeveel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is gedoseerd in de fractie $< 63 \mu\text{m}$ van de 3 labvervaardigde DZOAB 16 mengsels, kan worden vastgesteld of met de toegepaste twee testmethoden dezelfde hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan worden teruggevonden na productie en of het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ afneemt na de verschillende verouderingsfasen.

In figuur 1 is een schematische samenvatting gegeven van het uitgevoerde onderzoek. Door vergelijking van de resultaten in A3 en B4 kan een indicatie worden verkregen of in

de 3 DZOAB 16 mengsels van stap A voldoende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is gedoseerd tijdens de productie.



Figuur 1. Schematisch overzicht van uitgevoerd onderzoek in stap A en stap B.

6. Resultaten

6.1 Resultaten onderzoek praktijk DZOAB 16 proefstukken

De onderzochte DZOAB 16 mengsels komen uit wegvakken 1, 8 en 11 en worden in deze paper aangeduid met mengselcode of 1, 8 en 11. In tabel 1 worden de meest relevante resultaten weergegeven van het onderzoek op DZOAB 16 boorkernen uit de weg.

Mengselcode DZOAB 16	1	8	11
Leeftijd (jaar)	4	5	3
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%) DIN EN 459-2, TP Gestein-StB Teil 3.9	1,2	8,3	9,5
Penetratie (10^{-1} mm)	20	18	21

Tabel 1. Resultaten DZOAB 16 praktijk mengsels.

6.1 Resultaten labonderzoek

6.1.1 Vervaardiging DZOAB 16 mengsels.

Het gehalte eigen stof in DZOAB 16 mengsels bestaat uit aanhangend stof $< 63 \mu\text{m}$ van de toegepaste zand- en steenfracties en de te verwachten hoeveelheid eigen stof $< 63 \mu\text{m}$ die ontstaat tijdens het mengen. Het uitvoerend lab, waar de mengsels zijn geproduceerd, had een inschatting gemaakt van de te verwachten productie eigen stof op basis van opgedane ervaringen met de toegepaste steenslagen bij de productie van AC mengsels met de gebruikte dwangmenger. Rekening houdend met het percentage $> 63 \mu\text{m}$ in Wigro 60K en het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hierin is berekend hoeveel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per DZOAB 16 mengsel is gedoseerd in de fractie $< 63 \mu\text{m}$, zie tabel 2.

	1)			2)		3)	4)		5)	
	Doel < 63 µm	Gedoseerd Wigro 60K (%)	% < 63 µm Wigro 60K	Fractie < 63 µm uit zand+steen	Extra < 63 µm uit fractie 2/5	Verwachte productie < 63 µm tijdens mengen	Totaal < 63 µm	Totaal % eigen stof	% Ca(OH) ₂	
Meng- sel	sel (%)									
1	5,1	4,2	3,6	0,7	0,3	0,5	5,1	1,5	20,86	
8	4,5	3,5	3,0	0,5	0,5	0,5	4,5	1,5	19,70	
11	5,5	4,7	4,0	0,6	0,3	0,6	5,5	1,5	21,65	

Tabel 2. Samenstelling gedoseerde fractie < 63 µm per DZOAB 16 mengsel.

- 1) de fractie < 63 µm van Wigro 60K bevat 29.8% Ca(OH)₂
- 2) aanhangend stof < 63 µm in gedoseerde fracties zand en steen
- 3) extra gedoseerd eigen stof < 63 µm verkregen door zeven van de fractie 2/5
- 4) verwachte productie eigen stof < 63 µm tijdens het mengen
- 5) gedoseerd Ca(OH)₂ in de fractie < 63 µm.

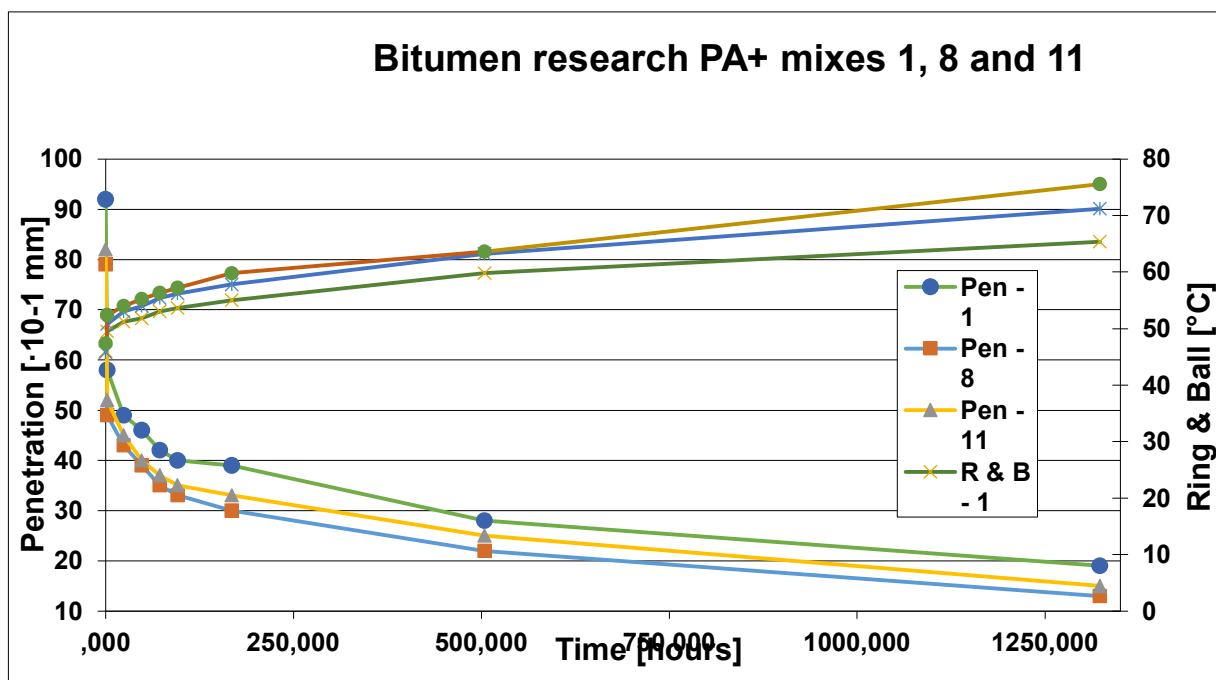
6.1.2 Veroudering DZOAB 16 specie

Na productie is de DZOAB 16 specie in siliconen bakjes verdeeld en zijn de monsters 2 uur opgeslagen in een oven bij 155°C. Daarna zijn de DZOAB 16 speciemonsters 7 weken (1323 uur) opgeslagen in een oven bij 80°C. Na 24, 48, 72, 96, 168, 504 en 1323 uur zijn er speciemonsters genomen t.b.v. het volgen van het verouderingsonderzoek. Bij elke verouderingsstap zijn van het teruggewonnen bitumen de penetratie en het verwekingspunt bepaald. Van de teruggewonnen fracties < 63 µm van elke verouderingsstap zijn door BAST en Core Power de gehalten Ca(OH)₂ bepaald met resp. de titratie en XRPD Rietveld methode. In figuur 2 zijn de resultaten van de penetraties en verwekingspunten per verouderingsstap van de drie onderzocht DZOAB 16 mengsels weergegeven.

6.1.3 Gehalte Ca(OH)₂ in teruggewonnen fracties < 63 µm

Van de 3 DZOAB 16 speciemonsters is van elke verouderingsstap d.m.v. extractie en zeping de korrelverdeling bepaald. Hieruit bleek dat de fractie < 63 µm in de DZOAB 16 speciemonsters hoger was dan was gedoseerd. Een mogelijke reden voor de foute inschatting is, dat de aanname van het ontstaan van eigen stof was gebaseerd op ervaring met de toegepaste steenslagen in AC mengsels.

Kennelijk ontstaat er bij de productie van DZOAB 16 meer eigen stof dan bij continu-gegradeerde mengsels als AC. Doordat er nu meer eigen stof in de fractie < 63 µm aanwezig is, heeft dit consequenties voor het gehalte Ca(OH)₂ in de fractie < 63 µm. In tabel 3 is weergegeven waaruit de fractie < 63 µm bestaat. Door de laatste kolom in tabel 3 te vergelijken met de laatste kolom in tabel 2 wordt inzicht verkregen hoeveel ‘verdunning’ er heeft plaats gevonden in het gehalte Ca(OH)₂ door meer eigen stof in de DZOAB 16 mengsels.



Figuur 2. Penetratie en verwekingspunt ring en kogel per verouderingsstap.

Mengsel Code	Terug-gewonnen % < 63µm	Gedoseerd Wigro 60K (%)	% < 63µm Wigro 60K	Fractie <63µm uit zand en steen	Extra <63 µm uit 2/5	Geproduceerd <63 µm tijdens mengen	Totaal <63 µm	Totaal % eigen stof	% Ca(OH) ₂
1	6,6	4,2	3,6	0,7	0,3	1,5	6,6	2,5	16,25
8	6,2	3,5	3	0,5	0,5	1,7	6,2	2,7	16,82
11	7,7	4,7	4	0,6	0,3	2,2	7,7	3,1	18,19

Tabel 3. Teruggevonden samenstelling fractie < 63 µm per DZOAB 16 mengsel.

In tabel 4 zijn de percentages (m/m) Ca(OH)₂ in de fracties < 63 µm weergegeven bepaald met de titratie en de XRPD-Rietveld methode van alle onderzochte lab verouderingsstappen.

	Titratie methode			XRPD-Rietveld methode		
	1	8	11	1	8	11
DZOAB 16 mengsel	12,3	11,3	12,2	15,2	16,8	16,7
Na productie	12,5	12,1	12,3	17,6	20,8	17,8
2 uur bij 155°C	12,0	12,2	12,8	14,3	16,8	16,7
24 uur bij 80°C	11,4	10,1	12,7	14,3	19,8	18,2
48 uur bij 80°C	12,1	10,5	12,6	19,2	17,6	18,3
72 uur bij 80°C	10,3	10,8	12,9	14,2	17,7	17,8
96 uur bij 80°C	11,6	11,0	12,3	14,8	16,2	18,0
168 uur bij 80°C	10,9	10,9	12,6	-	-	-
3 weken bij 80°C	11,2	10,9	12,5	-	-	-
7 weken bij 80°C	11,6	11,1	12,5	15,7	17,9	17,7
Gemiddelde	0,7	0,7	0,2	1,9	1,6	0,7
Standaardafwijking						

Tabel 4. Percentages (m/m) Ca(OH)₂ in de fracties < 63 µm in de verouderingsstappen.

7. Discussie

7.1 Onderzoek naar teruggewonnen fractie < 63 µm

Zowel de resultaten van titratie methode van de monsterserie tot en met 7 weken lab veroudering bij 80°C en de XRPD-Rietveld methode van de monsterserie t/m 168 uur tonen aan dat de Ca(OH)_2 gehalten in de teruggewonnen fracties < 63 µm van alle verouderingsstappen erg constant zijn. Dit betekent dat er als gevolg van labveroudering geen chemische reactie met bitumen of CO_2 heeft plaats gevonden of dat dit zo gering is dat het niet is te meten. Om te checken of dit ook zo is voor praktijk veroudering, zou in DZOAB 16 mengsels vanaf nieuwbouw tot einde levensduur jaarlijks het gehalte Ca(OH)_2 in de teruggewonnen fractie < 63 µm onderzocht moeten worden. Met de titratiemethode is gemiddeld in alle verouderingsstappen 11,7% Ca(OH)_2 teruggevonden met een standaardafwijking van 0,5. Dit betekent dat met de titratie methode gemiddeld maar 68,5% van de gedoseerde hoeveelheid Ca(OH)_2 is teruggevonden.

Ook met de XRPD-Rietveld methode zijn nauwelijks verschillen gevonden tussen de gedoseerde en teruggevonden Ca(OH)_2 gehalten in de teruggewonnen fracties < 63 µm van alle onderzochte verouderingsstappen. De XRPD-Rietveld methode geeft wel meer spreiding in vergelijking met de titratie methode. Met de XRPD-Rietveld methode is gemiddeld 17,1% Ca(OH)_2 teruggevonden, wat betekent dat gemiddeld 100,0% Ca(OH)_2 is teruggevonden in alle onderzochte verouderingsstappen. Omdat er in beide onderzoeken dezelfde deelmonsters zijn onderzocht en er nog geen oorzaak is gevonden voor het verschil in resultaten, wordt aanbevolen om hier verder onderzoek naar te doen. Dat er met de titratie methode beduidend minder Ca(OH)_2 is teruggevonden kan mogelijk zijn veroorzaakt doordat na extractie met methyleenchloride het oppervlak van mineraal aggregaat nog steeds gedeeltelijk is bedekt met een monomere oliefilm, waardoor geen volledige bepaling van het Ca(OH)_2 plaats kan vinden. Afhankelijk van het type mineraal aggregaat en bitumen kunnen ook chemische reacties optreden tussen Ca(OH)_2 en oliezuren. Calciumnaftanaten en -stearaten kunnen in meer of mindere mate leiden tot de 'consumptie' van Ca(OH)_2 , zodat het gebonden Ca(OH)_2 niet kan worden gedetecteerd na extractie, omdat het niet langer bestaat in chemische vorm.

7.2 Is er voldoende Ca(OH)_2 gedoseerd in de DZOAB 16 wegvakken?

In tabel 5 zijn de gehalten Ca(OH)_2 in de fracties < 63 µm als volgt weergegeven:

- in de 1e kolom staan de mengsels incl. de ouderdom
- in de 2^e kolom staan de met de door BASt gebruikte titratiemethode bepaalde gehalten Ca(OH)_2 in de teruggewonnen fracties < 63 µm van de boorkernen van DZOAB 16 mengsels 1, 8 en 11 van resp. 4, 5 en 3 jaar oud
- in de 3^e kolom staan de gedoseerde hoeveelheden Ca(OH)_2 in de DZOAB 16 mengsels t.b.v. het lab verouderingsonderzoek
- in de 4^e kolom staan de met de door BASt gebruikte titratiemethode bepaalde gemiddelde Ca(OH)_2 gehalten in de teruggewonnen fracties < 63 µm van alle lab verouderingsstappen tot en met 7 weken
- in de 5^e kolom staan de met de door Core Power gebruikte XRPD-Rietveld methode bepaalde gemiddelde Ca(OH)_2 gehalten in de teruggewonnen fracties < 63 µm van alle lab verouderingsstappen tot en met 168 uur

	Praktijk veroudering	Lab veroudering	Titratie	XRPD-Rietveld
DZOAB 16 wegvak (leeftijd)	Ca(OH) ₂ gehalte in teruggewonnen fractie < 63 µm van de boorkernen (%) bepaald met titratie	Gedoseerd gehalte Ca(OH) ₂ in fractie < 63 µm in DZOAB 16 voor lab veroudering (%)	Gemiddelde teruggewonnen Ca(OH) ₂ gehalte in fractie < 63 µm van alle lab verouderde DZOAB 16 mengsels (%)	Gemiddelde teruggewonnen Ca(OH) ₂ gehalte in fractie < 63 µm van alle lab verouderde DZOAB 16 mengsels (%)
1 (4 jaar)	1,2	16,3	11,6	15,7
8 (5 jaar)	8,3	16,8	11,1	17,9
11 (3 jaar)	9,5	18,2	12,5	17,7
Gemiddelde		17,1	11,7	17,1

Tabel 5. Gemiddelde Ca(OH)₂ percentages in fracties < 63 µm in boorkernen en lab verouderingsonderzoek.

De in de DZOAB 16 boorkernen teruggewonnen gehalten Ca(OH)₂ in de fracties < 63 µm zijn in alle gevallen lager in vergelijking met die van lab verouderingsonderzoeken. Dat geldt voor zowel de door BAST toegepaste titratie methode als voor de door Core Power toegepaste XRPD-Rietveld methode. Hierbij moet ook bedacht worden dat voor het lab verouderingsonderzoek de mengselsamenstelling op de CE verklaring als uitgangspunt was genomen en dat deze gecorrigeerd is voor het gehalte eigen stof, zodat elk onderzocht DZOAB 16 mengsel exact 1,5% eigen stof bevatte. Omdat voor zowel de titratie als de XRPD-Rietveldmethode dezelfde deelmonsters zijn onderzocht, kan op basis van tabel 5 worden geconcludeerd dat de XRPD Rietveld methode, hoewel er enige spreiding in de resultaten zit, een betere methode is om in te schatten of wel de juiste hoeveelheid Ca(OH)₂ is gedoseerd. Als wordt aangenomen dat ook door praktijkveroudering de hoeveelheid Ca(OH)₂ niet afneemt in de tijd of dat het zo weinig afneemt in de tijd dat het niet meetbaar is, kan worden geconcludeerd dat in alle 3 de DZOAB 16 mengsels te weinig Ca(OH)₂ is gedoseerd, met name in DZOAB 16 mengsel 1. Mogelijk is er teveel eigen stof gedoseerd of bevatte de toegepaste fabrieksvulstof, om wat voor reden dan ook, te weinig Ca(OH)₂. Opgemerkt wordt dat bij de lab veroudering DZOAB 16 specie is verouderd, waardoor de mastiek mogelijk meer toegankelijker is voor lucht dan in de praktijk. Als DZOAB 16 in de praktijk is verouderd en geërodeerd, wordt de mastiek toegankelijker voor lucht en kan Ca(OH)₂ mogelijk eerder gaan reageren met CO₂. Ook kan vocht tot een eerdere reactie leiden.

7.3 Invloed eigen stof

Als teveel eigen stof wordt toegepast, gaat dit ten koste van de fabrieksvulstof. Omdat dan ook het gehalte Ca(OH)₂ wordt verlaagd, neemt de kans op rafeling hierdoor toe. Ook is bekend dat eigen stof de eigenschappen heeft van zeer zwakke tot zwakke vulstof [4]. Dit betekent dat als er teveel eigen stof wordt gedoseerd, dat het vrije bitumengehalte in de mastiek wordt verhoogd. Als consequentie hiervan zal de mastiek minder stijf worden en afdruipevoeliger. Indien zich minder bitumen/mastiek in de bovenste steenlaag van DZOAB 16 bevindt, zal dit de rafelingsgevoeligheid negatief beïnvloeden. Een negatief punt van eigen stof is dat zowel de samenstelling als de eigenschappen van eigen stof enorm kunnen variëren [4]. Het is dus zaak om t.b.v. een goede rafelingsweerstand het gehalte aan eigen stof zoveel mogelijk te beperken. Als bekend is hoeveel eigen stof er in de praktijk in DZOAB 16 wordt toegepast, is het aan te bevelen om dit gehalte eigen stof ook in het typeonderzoek te doseren daar dit effect kan hebben op de weerstand tegen water (ITSR).

7.4 Ideale hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

Indien rekening wordt gehouden met toepassen van 1% eigen stof en dat de toegepaste fabrieksvulstof 25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bevat, zou de fractie $< 63\mu\text{m}$ ca. 15% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ moeten bevatten. Hiermee zijn in het verleden goede levensduren bereikt met ZOAB 16. Dit wordt bevestigd met onderzoek van SHRP-NL [8].

Er zijn toen van 11 goed presterende ZOAB wegvakken gehalten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bepaald van de teruggewonnen fractie $< 63\mu\text{m}$. Gemiddeld werd 15,1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ teruggewonnen met een standaard afwijking van 3,11. Dosering van minder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan leiden tot eerder verlies van hechting tussen mineraal en bitumen, maar dosering een teveel aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan leiden tot een te stijf bindmiddel. Beide afwijkingen kunnen leiden tot een kortere levensduur als gevolg van vroegtijdige rafeling. Het optimale gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zou zo gekozen moeten worden dat er zo min mogelijk adhesief en cohesief falen optreedt in ZOAB.

Om te onderzoeken wat het ideale gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zou moeten zijn voor OPA 8, zijn LOT proeven (DSR frequentie sweeps en DSR vermoeiingsproeven) uitgevoerd op kunstmatig verouderde mastiek zonder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en met verschillende gehalten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [9]. Uit de resultaten bleek dat de prestatie voor beide faal-mechanismen (adhesief en cohesief) bijna tegengesteld was en dat mastiek met 14% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de beste keuze bleek.

8 Conclusies

1. Zowel de resultaten van de titratie als de XRPD-Rietveld methode op teruggewonnen fracties $< 63\mu\text{m}$ van elke lab verouderingsstap tonen aan dat de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ niet significant verandert als gevolg van thermische lab veroudering. Daling van het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gehalte in de tijd als gevolg van lab veroudering en chemische reactie met bitumen en/of CO_2 kan niet worden vastgesteld.
2. Met de titratie en XRPD-Rietveld methode kon gemiddeld van alle lab verouderde speciemonsters resp. 68,5 en 100,0% worden teruggewonnen van de gedoseerde hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
3. In DZOAB 16 praktijk mengsels 1, 8 en 11 is te weinig $\text{Ca}(\text{OH})_2$ teruggewonnen in vergelijking met wat er op basis van de CE verwacht mag worden. Deze lage $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gehalten kunnen niet zijn veroorzaakt door thermische veroudering tijdens productie en door resp. 3, 4 en 5 jaar praktijk veroudering. Vooral DZOAB 16 mengsel 1 heeft een te laag gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
4. Na 2 uur verouderen bij 155°C gevolgd door bijna 7 weken lab veroudering bij 80°C wordt de veroudering van bitumen in DZOAB 16 boorkernen, die 3 tot 5 jaar oud zijn, benaderd.

9 Aanbevelingen

1. Aanbevolen wordt om het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gehalte in de fractie $< 63\mu\text{m}$ met de Europese titratiemethode (EN 459-2) te bepalen bij het typeonderzoek en FPC onderzoek, zodat kan worden vastgesteld of wel de juiste hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is gedoseerd
2. Stel een eis in voor de minimale hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2\mu\text{m}$ van bv. 15%, wetende dat er ook eigen stof wordt gedoseerd en er $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verdwijnt door chemische reactie
3. Aanbevolen wordt om t.b.v. de kwaliteitscontrole na productie regelmatig het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de fractie $< 63\mu\text{m}$ van (D)ZOAB 16 mengsels te bepalen
4. Voer onderzoek uit naar de oorzaak van de verschillen in resultaten van de titratie en XRPD-Rietveld methode

- 5 Er zou een standaard lab verouderingsmethode moeten ontwikkeld voor ZOAB, zodat de praktijkveroudering beter kan worden voorspeld. Indien er een standaard methode beschikbaar is, is men ook in staat om onderling resultaten te kunnen vergelijken. Een belangrijk punt hierbij is naar welke bitumeneigenschap moet worden gekeken voor de mate van praktijkveroudering, zie [10].
- 6 Het is aan te bevelen om te onderzoeken of met praktijkveroudering ook wordt gevonden dat het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de tijd niet afneemt zoals nu is aangetoond met thermische lab veroudering. Door bij nieuwbouw het gehalte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ te onderzoeken en dit jaarlijks te herhalen, kan hier inzicht in worden verkregen.
- 7 Er wordt aanbevolen om eigen stof als bouwstof op te nemen in de RAW standaard en per mengsel de toepassing ervan te limiteren. Opgenomen zou moeten worden dat als eigen stof in de praktijk wordt toegepast, ook hetzelfde eigen stof in dezelfde hoeveelheid met het typeonderzoek moet worden gedoseerd.
- 8 Onderzoek of tijdens langdurige opslag van middelsoort vulstof met hydroxide in de silo het gehalte aan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in de tijd vermindert.

Referenties

- [1] J. Voskuilen, M. v.d. Ven en W. Nijssen, Causes of premature ravelling with single-layer Porous Asphalt, ISAP Zurich, 2008
- [2] A. Molenaar en M. v.d. Ven, Vroegtijdige Schade aan ZOAB Wegvakken gemaakt onder Bestek LB 6424 (A76), TU Delft rapport, oktober 2005
- [3] J. Voskuilen, Oorzaken van vroegtijdige rafeling in ZOAB op RW1. Rapport DWW2001-069, Rijkswaterstaat, oktober 2001
- [4] Onderzoek "Eigen stof", VBW 1993
- [5] Richtlijn vooronderzoek van asfalt, VBW 1995
- [6] J. Voskuilen, Groen Asfalt, rapport Porous Asphalt Research, phase 2 - Influence of aging on calcium hydrate content in Porous Asphalt, December 2019
- [7] <https://de.wikipedia.org/wiki/Rietveld-Methode>
- [8] Rapportage betreffende onderzoeken op materialen uit SHRP-vakken, KOAC.WMD, V00.0807/OEAZ, 2000
- [9] A. de Bondt, K. Plug, J. van de Water, P. The en J. Voskuilen, Development of a durable third generation Porous Asphalt with a high noise reduction, E&E, Praag, 2016
- [10] S. Mohan en J. Voskuilen, Effect of fillers on mastic behaviour, EATA, Braunschweig, 2013.