

Scientific Paper

동적전단 마스터곡선을 이용한 개질 아스팔트 바인더 특성 비교

나일호*

한국석유공업 철도팀 책임연구원(공학박사)

Comparison of dynamic shear modulus mastercurve of modified asphalt binders

Il Ho Na*

Senior Research Engineer, Railway team, Korea Petroleum Industries Corporation (Ph.D.)

*Corresponding author: Tel. +82-2-799-3126, E-mail. ihna@koreapetroleum.com

Received: November 4, 2020; Revised: November 25, 2020; Accepted: December 8, 2020

ABSTRACT

Asphalt binders are applied to various industries through various chemical properties. In the case of asphalt concrete, Modifier is used for improvement of field performance in which breakage is intensified by summer temperature rise and explosive traffic. Therefore, it is important to composition of asphalt binder for high quality so that modified asphalt identifies the Physic-chemical bond mechanism and rheological characteristics. The objective of this study is to identify properties by chemical analysis and temperature changes of developed modified asphalt for asphalt pavement. Regarding the temperature change from solid to liquid state, the PG76-22 binder was melted at a temperature range 10~20% higher than that of PG64-22.

Keywords: Asphalt, Binder, DSR, BBR, Viscosity

1. 서론

아스팔트는 원유의 정제과정에서 생산되며, 탄화수소가 콜로이드 형태로 석유에 분산되어 있는 구조를 가지고 있다. 1900년대 초 원유의 정제방법이 발명된 이래로, 자동차 산업과 더불어 정유 산업이 급속도로 발전됨에 따라 점차적으로 좋은 품질의 아스팔트가 대량으로 생산되기 시작하였다(Roberts et al., 1996). 하지만 1990년대 중반부터 국내 아스팔트 포장에 여름철의 온도 상승과 폭발적인 교통량으로 인해 파손이 심화되었고, 이를 개선하여 파손을 줄이고 공용성능을 향상시키기 위해 개질재를 사용하였다. 이는 국내뿐만 아니라 전 세계적으로도 마찬가지였으며 아스팔트에 개질재를 사용하기 시작한 것은 이미 약 60년이 되어 현재는 사용목적에 따라



다양한 개질재들이 적용되고 있는 실정이다.

아스팔트 개질재는 도로포장 아스팔트 혼합물의 내구성 및 내유동성을 향상시킬 목적으로 스트레이트 아스팔트에 일정량을 첨가하여 아스팔트의 물성을 향상시키는데 이용되는 첨가재로서 매우 다양한 종류가 상품화되어 있다. 아스팔트 개질재는 일반적으로 열가소성 수지 계통을 많이 사용하고 가열 아스팔트에 첨가된 수지계는 팽창하며, 혼합 시 전단력을 가해 폴리머를 유동화시킴으로서 아스팔트에 분산 되도록 한다. 폴리머 입자의 아스팔트 내 분산 속도는 입자의 크기, 전단력, 온도에 영향을 받는다(Ryu et al., 2000).

이를 평가하기 위한 방법으로 SUPER PAVE PG등급 실험을 진행하며, 수행되는 동적 전단 레오미터(Dynamic Shear Rheometer, DSR) 실험과 휨저항(Bending beam rheometer, BBR) 실험은 아스팔트 바인더의 고온 및 저온 등급을 결정한다. DSR 실험은 특정한 온도와 빈도(Frequency)에서의 동적전단 탄성계수(G^*)를 바인더의 평가기준으로 사용하며, BBR 실험은 특정한 온도에서 하중을 재하하여 변위가 발생한 60초 시험에서의 크리프 스티프니스(Creep stiffness, $S(t)$ 와 기울기 크리프율(Creep rate, m -value)을 평가기준으로 적용한다. DSR 실험에 온도와 빈도 조건을 추가하여 수행할 수 있는 온도-빈도 변화실험(Temperature sweep test)은 매우 넓은 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 이러한 특성으로 아스팔트 바인더의 PG등급을 결정하는데 사용될 수 있을 뿐만 아니라 넓은 온도 범위에서 바인더 거동을 확인하는데 유용하게 사용될 수 있다(Yun et al., 2013).

Marasteanu and Anderson(1996)은 모듈러스(G^*)-온도(T), 위상각(δ)-온도(T)의 유변학적 마스터 곡선에 대해 수학적 모델식을 제시하였고, 이 모델에 따르면 한 온도의 측정값으로 다른 온도의 유변학적 특성을 예측할 수 있다(Marasteanu et al., 2004). 또한, 일정한 온도와 주파수에서 아스팔트 바인더에 변형(Strain)을 증가시키고 모듈러스(G^*) 변화를 통해 선형 및 비선형 점탄성 영역을 결정하는 데 사용할 수 있다(Bahia et al., 2008).

본 연구에서는 DSR의 온도-빈도 변화실험 결과를 활용하여 개질 아스팔트 바인더의 특성을 확인하고 거동을 예측하는데 사용될 수 있는 동적 전단 마스터 곡선(Dynamic shear modulus mastercurve)을 PG64-22 바인더와 PG76-22의 개질 바인더에 대하여 구축하고, 동적전단 마스터 곡선은 아스팔트 바인더의 특성을 상대 비교하는데 활용할 수 있으며 향후, 아스팔트 혼합물의 물성을 이해하기 위한 기본 자료로 사용될 수 있다.

2. 사용재료 및 시험방법

2.1 사용재료

개질 아스팔트의 유변학적 특성을 평가하기 위하여 기존에 상용화 되어 있는 SBS(Styrene-butadiene-styrene), STE(Styrenic Thermoplastic Elastomer), CRM(Crumb rubber modifier)으로 아래 Table 1과 같이 스트레이트 아스팔트에 물리적, 화학적 반응을 통해 개질 하였다. 이때 스트레이트 아스팔트는 PG64-22등급의 일반 아스팔트를 사용하였다.

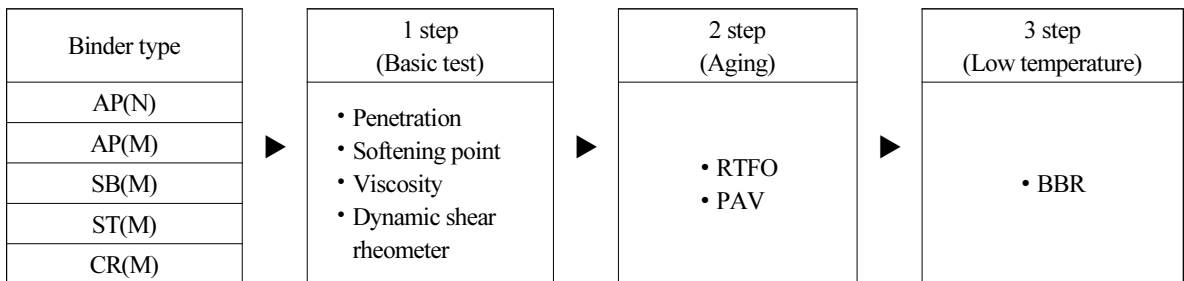
Table 1. Asphalt designation

Asphalt naming	Performance grade	Polymer and content
AP(N)	PG64-22	None
AP(M)	PG64-22	STE 1.5%
SB(M)	PG76-22	SBS 5%
ST(M)	PG76-22	STE 5%
CR(M)	PG76-22	CRM 10%

2.2 시험방법

2.2.1 아스팔트 바인더 물리적 특성 실험

본 실험에 사용된 개질 아스팔트는 스트레이트 아스팔트를 185°C로 가열 후 개질재를 서서히 넣으며 교반기를 이용하여 제조하였다. 5종류의 아스팔트 바인더에 대하여 Fig. 1과 같이 다양한 아스팔트 시험을 KS 규격에 따라 각각 실시하고, 일반적으로 사용하는 아스팔트 물리적 특성 평가 시험으로 침입도 시험, 연화점 시험, 회전 점도 시험과 온도에 의한 하중변화, 노화에 따른 아스팔트의 공용성능(PG) 시험을 진행하였다.

**Fig. 1.** Asphalt test process

2.2.2 동적 변형(Dynamic strain sweep) 실험

본 테스트를 통해 선형 및 비선형 점탄성 영역을 판단할 수 있으며 Fig. 2와 같은 장비를 이용하여 측정된 선형 영역에서의 저장(G') 및 손실(G'')계수, 복합전단 계수(G^*)는 고정 주파수에서 사인파 응력을 나타낸다. 그러나 비선형 영역에서 저장 및 손실 계수는 고정 주파수에서 변형된 진폭($G'(\gamma_0)$ 및 $G''(\gamma_0)$)의 함수가 되고 응력 파형은 왜곡된 사인파를 나타낸다(Fig. 3). 선형 영역에서 진동 전단 테스트를 SAOS(Small amplitude oscillatory shear)라고하며 LAOS(Large amplitude oscillatory shear)를 적용하면 비선형 재료 응답이 발생한다(Kyu et al., 2011).

변형 스위프는 PG 온도 범위 내에서 한 가지 온도 조건 하에서 초기 변형률은 0.1%로, 최종 변형률은 100%로 설정하고 테스트 주파수는 10 rad/s로 하였다. 복합 전단 모듈러스(G^*)는 적어도 20% 떨어질 때까지 모니터링 되었고, 샘플은 시험 전에 10분 동안 안정화 하였다.

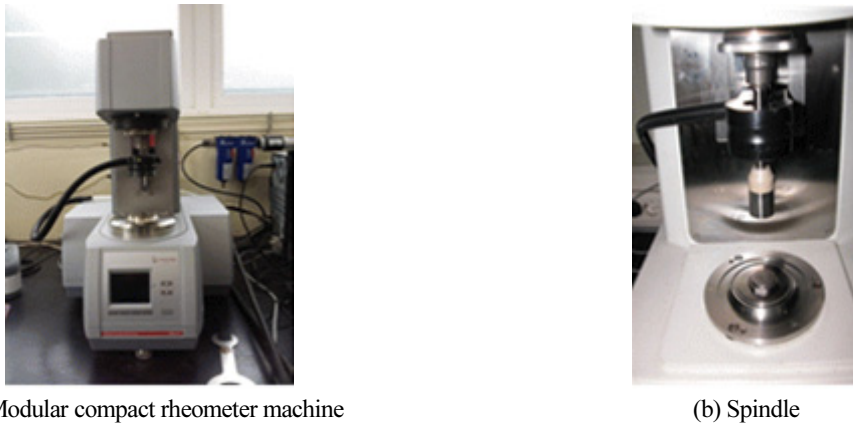


Fig. 2. Set of test machine

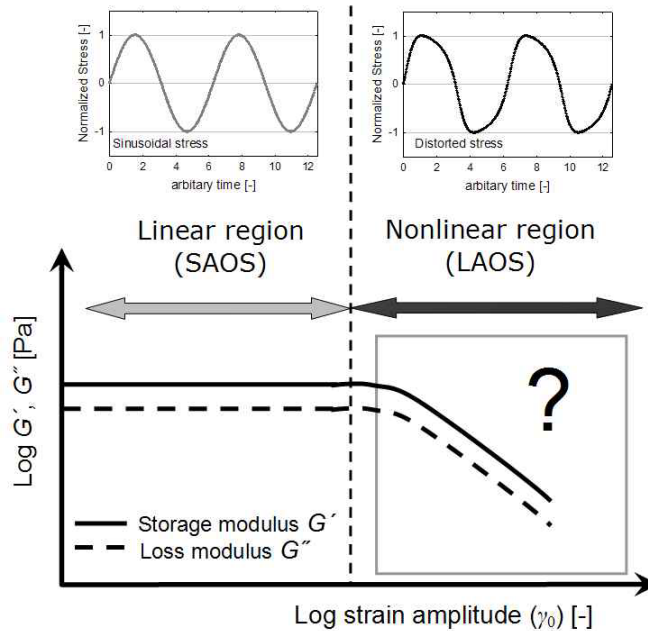


Fig. 3. Schematic illustration of the strain sweep test at a fixed frequency (Kyu et al., 2011)

2.2.3 온도-빈도 변화(Temperature sweep) 실험

온도-빈도 변화 실험은 여러 온도범위에서 여러 빈도로 특정 변형률을 발생시키도록 반복적으로 수행하는 실험으로서 예비실험을 통해 바인더의 특성을 반영하여 온도와 빈도를 결정한다. 본 연구에서는 넓은 범위에서의 아스팔트 바인더 동적 전단 마스터 곡선을 구축하기 위하여 13°C부터 90°C까지 7°C를 증가시키면서 12개 온도에서 실험을 수행하였으며, 각 온도에서의 주파수 빈도는 0.1~100 rad/sec의 범위 내에서 6개의 빈도를 적용한다. Dynamic strain amplitude sweep test의 예비실험을 통해 Strain값을 측정하고 유사한 전단 탄성계수를 확인

하여 목표전단변형률을 0.1%로 설정하였다.

기준온도(Reference Temperature)인 20°C에서 얻어진 복합전단계수를 제외하고 11개의 온도에서 얻어낸 복합전단계수(G^*)를 x 축인 빈도축(Frequency Axis)을 따라 좌우 방향으로 이동시켜 부드러운 S자형 함수(Sigmoidal function)의 형태로 나타내는 순간의 각 복합전단계수의 이동거리가 이동계수 $\log(aT)$ 로 표현된다. 이를 위해 분자의 이완 전이(Relaxation transition)에 관한 2차적 점탄성 메카니즘에 관련된 거동-활성화 에너지 그리고 3차적 에너지 경계까지 고려하고 고온에서도 적용이 가능한 Arrhenius-식을 식 (1)과 같이 적용하였으며 (Min, 2012), 각 온도에서 얻어진 복합전단계수를 기준온도에 의해 이동시켰을 때의 이동거리를 나타내는 이동계수(Shift Factor)가 온도의 함수 형태로 Fig. 4에 나타냈다. 이것을 연속된 S형 곡선을 만들기 위하여 일반적으로는 다음 식 (2)가 적용되며, 모형계수 a, b, c, d 를 결정하기 위하여 다양한 최소 오차법(Error minimization technique)이 적용 될 수 있다. Fig. 5는 log-log 공간에 나타낸 전단복합모듈러스(G^*)를 시간-온도 중첩의 원리에 의해 이동시킨 형태의 마스터커브 나타낸다.

$$\log a_T = \left[\frac{-E_a^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \tag{1}$$

여기서, T =측정온도, T_0 =기준온도, E_a =거동-활성화 에너지(J/mol), R =기체상수

$$\log(|G^*(w)|) = a + \frac{b}{1 + e^{c-d \times \log(w)}} \tag{2}$$

여기서, $|G^*|$: 동적전단계수(Pa), a, b, c, d : 모형계수, w : 각속도(rad/sec)

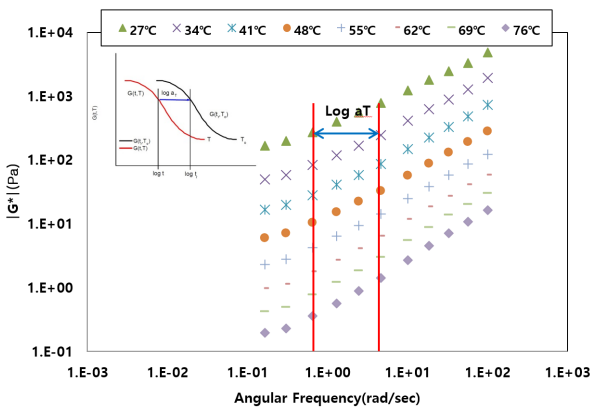


Fig. 4. Experimental measurements of Shift factor aT

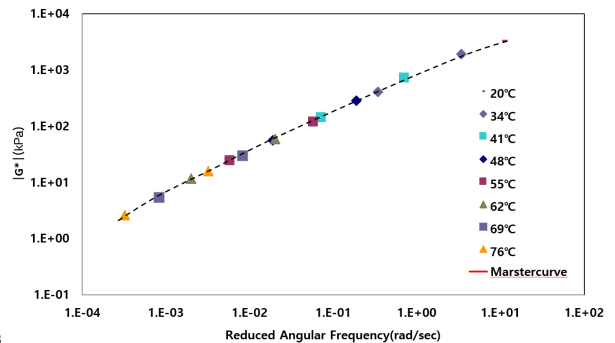


Fig. 5. Dynamic shear modulus master curve

3. 시험결과

3.1 기초 물성 실험

아스팔트 바인더 5종에 대한 Table 2의 실험결과와 같이 침입도는 PG64-22보다 PG76-22의 개질 아스팔트 바인더가 좀 더 낮은 수치를 보여 단단함을 나타냈고, 연화점, 점도는 PG64-22보다 PG76-22가 약 1.6배, 4.4배 크게 나타났다. 동일한 PG64-22 등급인 AP(N)과 AP(M) 비교 시 침입도는 AP(M)이 약 1.1배, 연화점과 점도는 AP(N)보다 AP(M)이 약 6°C, 약 100cP 높았다. PG76-22 등급 CR(M), SB(M), ST(M)의 바인더는 침입도와 연화점에서 유사한 값을 보였고, 점도는 3가지 바인더 모두 약 1,000 cP 이상으로 고점도의 특성을 나타냈다. 이중 SB(M)이 2,231 cP로 가장 높은 점도를 보여 골재와 혼합 시 높은 온도에서의 사용이 필요할 것으로 예상되지만 아스팔트 혼합물에 적용 시 요구되는 135°C 점도 기준인 $\geq 3,000$ cP를 만족하여 적용에는 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

일반적으로 회전점도계를 이용한 아스팔트의 평가는 135°C에서 주로 시험을 진행하여 아스팔트의 유동성을 평가한다. 본 연구에서는 아스팔트의 온도에 따른 점도변화를 측정하여 유동학적 특성을 분석하고자 하였다. 실험결과는 Fig. 6과 같이 도출하였고, 125~205°C 범위에서 비 개질 보다 개질 아스팔트 점도가 높게 나타났다.

Table 2. Results of asphalt binder

Asphalt type	Penetration (1/10 mm)	Softening point (°C)	Viscosity (cP, 135°C)
AP(N)	64	47.7	415
AP(M)	71	54.3	513
SB(M)	45	83.6	2,231
ST(M)	48	85.2	1,965
CR(M)	44	84.8	1,025

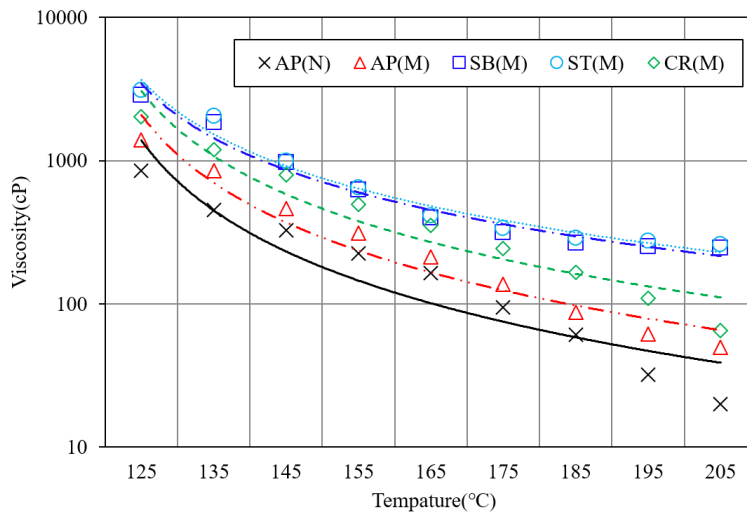


Fig. 6. Viscosity graph by temperature

PG64-22의 아스팔트 경우 AP(M)이 AP(N)보다 높게 나타남을 확인하였고, 개질된 PG76-22의 아스팔트에서는 CR(M)이 SB(M)과 ST(M)보다 개질재의 함량이 높았음에도 불구하고 온도변화에 따라 낮은 점도 값을 보였다. 이러한 고점도 개질 아스팔트의 점도를 낮추는 것은 아스팔트 혼합물 제조 시 골재와의 용착을 증가 시킬 수 있는 요인으로 작용하게 되고 생산온도와 다짐온도의 범위의 확대에 의해 안정적인 품질을 확보할 수 있을 것으로 판단되며, 개질아스팔트의 특성을 파악하는데 유용한 자료로 활용 될 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 공용성 등급

아스팔트 바인더의 공용성 등급 시험 결과 Table 3과 같이 AP(N), AP(M)은 PG64-22, SB(M), ST(M), CR(M)은 PG76-22를 나타냈다. PG64-22인 AP(M)은 AP(N) 보다 Original 상태 70°C에서 $G^*/\sin\delta$ 값이 1.33 kPa을 보여 1.0 kPa 기준을 상회하였으나 RTFO 후에는 70°C에서 1.08 kPa을 보여 고온등급 70°C를 만족하지 못한 결과를 얻었다. PG76-22의 등급은 3가지 개질 아스팔트 중 CR(M)이 전체적으로 $G^*/\sin\delta$ 이 높음을 보여 향후 아스팔트 혼합물의 소성변형 저항성에 좀더 유리할 수 있을 것으로 판단되며, 저온등급을 평가하는 강성 값 기준치인 -12°C의 300이하 값을 5종류의 아스팔트 바인더가 모두 만족하였고, M-value 값도 기준치 0.3 이상을 모두 만족하였다.

Table 3. Results of DSR and BBR test

Contents		Spec.	AP(N)	AP(M)	SB(M)	ST(M)	CR(M)
G*/sinδ, kPa	64°C		1.21	2.81			
	70°C	≥1.0	0.57	1.33	2.41	2.62	2.54
	76°C				1.18	1.39	1.48
	82°C				0.64	0.77	0.90
after (R)TFO							
G*/sinδ, kPa	64°C		2.6	2.31			
	70°C	≥2.2	1.1	1.08	4.78	4.66	7.28
	76°C				2.23	2.27	3.84
	82°C				0.81	0.94	2.06
PAV Residue							
Stiffness, MPa	-12°C	≤300	190	124	187	176	156
M-value	-12°C	≥0.3	0.35	0.32	0.30	0.31	0.42
PG grade			64-22	64-22	76-22	76-22	76-22

3.3 유동학적 특성 평가

3.3.1 Strain sweep test(SST)

전단변형에 따른 G^* 의 변화가 어느 한 전단 변형 점부터 발생하는 경우 이점이 항복점이며, 이때의 G^* 값은 항

복 응력이다. 본 시험결과 사용된 아스팔트는 Fig. 7과 같이 전단변형에 따른 G^* 의 변화가 발생하므로 항복점을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 사용된 아스팔트는 Log-log scale의 그래프 상에서 전단변형(혹은 전단변형속도)에 따른 동적 유변성이 종류에 따라 상이함으로 재료마다 서로 다른 선형적 점탄성을 갖고 있으며 PG64-22가 PG76-22보다 긴 항복점을 보였다.

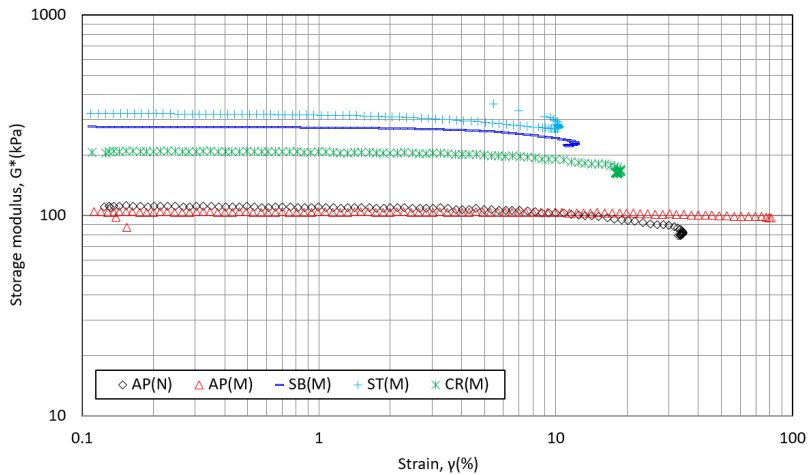


Fig. 7. Strain sweep results

3.3.2 Temperature sweep test(TST)

온도가 증가됨에 따라 아스팔트의 구조적 변화가 발생하는 온도를 측정하였으며, 아스팔트의 변형에 대한 저항성을 높이기 위해서는 스티프니스(G^*)의 증가가 필수적이다. Fig. 8에 나타난 결과에 따르면 PG64-22보다

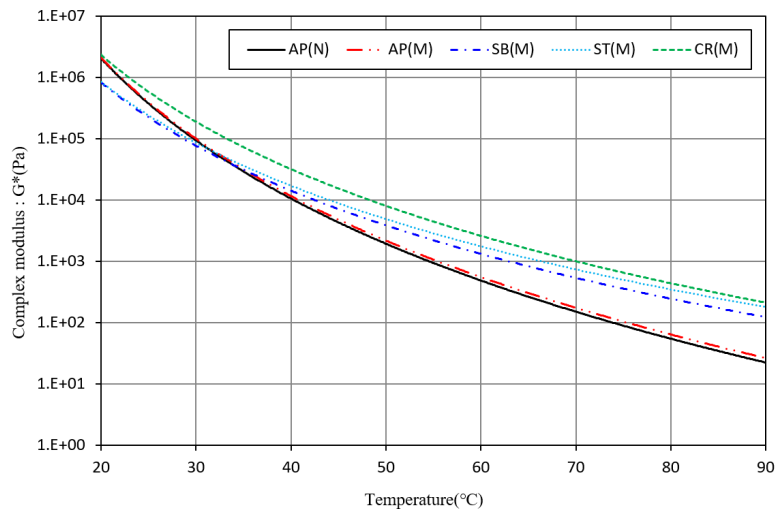


Fig. 8. Results of temperature sweep test

PG76-22의 개질아스팔트가 전단탄성계수 G^* 가 높게 나타나는 경향을 보였고, 온도의 증가에 따라서는 모두 감소되는 것으로 나타났다. 기울기는 PG64-22보다 PG76-22등급의 개질 아스팔트 바인더가 좀 더 완만함을 보였다. 또한, 20°C의 온도에서 CR(M)은 AP(N)과 유사한 G^* 값을 가졌지만, SB(M), ST(M)은 AP(N)에 비해 1.6배 작았고, 90°C에서는 PG64-22보다 PG76-22가 8~10배 큼을 확인하였다. 또한, 온도가 증가할수록 그 차이 폭이 증가되는 것으로 나타났다.

3.3.3 Time-Temperature superposition(TTS)

선형적 점탄성 영역(linear viscoelastic region, LVR)내에서 응력과 변형 관계가 이들의 크기가 아니고 온도와 재하시간(주파수)에 의해 영향을 받으며(Ferry et al., 1980), TTSP를 사용하여 작성한 아스팔트의 마스터 곡선은 이러한 점탄성의 선형도에 의존한다(Min, 2012). 한편 도로의 장기간 열적 피로와 하중에 의한 표면 균열 등에 대해 DSR을 사용한 아스팔트 바인더 동적 마스터 커브로 예측할 수 있다(Nunn et al., 1997).

즉, 동적전단계수 마스터곡선을 작성하기 위해 Dynamic strain amplitude sweep test를 온도별로 진행하여 개질 아스팔트 바인더의 점탄성 연구에 시간-온도 중첩원리(Time temperature superposition principal)를 적용하고, 특정 온도에서 측정된 점탄성(동적-모듈러스)을 시간(혹은 주파수)의 축으로 수평 이동할 수 있는 이동인자(Shift factor, aT)를 구하여 Master curve를 작성하고 장기적 수행성능을 예측할 수 있다.

사용 개질 아스팔트 바인더에 따른 온도-빈도 변화실험을 통해 대표적인 PG64-22와 PG76-22 아스팔트 바인더의 동적전단계수를 Figs. 9~10에 나타냈고, 온도상승에 따라 동적전단계수의 감소를 확인하였다.

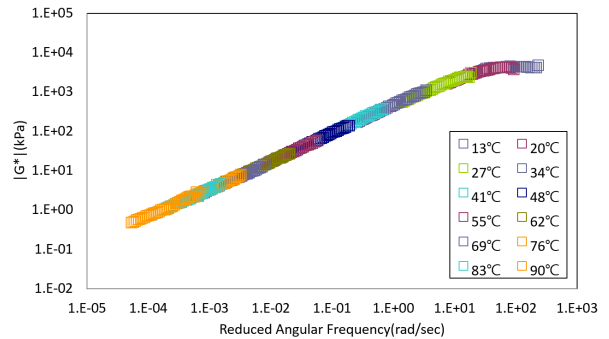
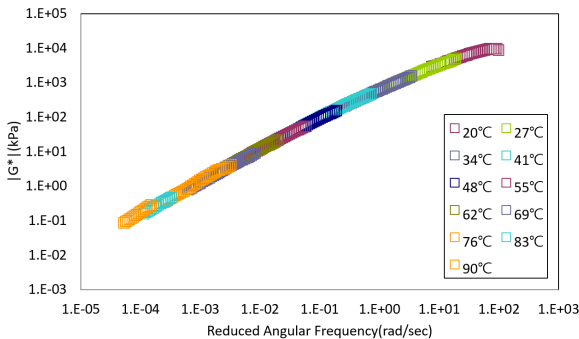


Fig. 9. Dynamic shear modulus of AP(N) of PG64-22 Fig. 10. Dynamic shear modulus of ST(M) of PG76-22

온도-빈도 변화 실험에서 얻어진 동적전단 계수는 시간-온도 중첩이론(Time-temperature Superposition principle)을 이용하여 Fig. 11과 같이 연속된 S곡선으로 만들어 지고, 이는 아스팔트 바인더가 열역학적으로 단순(Thermorheologically simple)한 것을 의미한다.

또한, 프리퀀시에 따라 강성의 차이를 보이고 낮은 프리퀀시에서는 개질 아스팔트가 높은 강성을 유지하고 있어 높은 프리퀀시에서는 AP(N)와 AP(M)이 높은 경향을 보이고 있었으나 전체적으로 모든 종류의 아스팔트가 높은 값을 나타낸다. 즉, 전체적으로 살펴보면 높은 프리퀀시에서는 강성이 크게 작용하고 낮은 프리퀀시에서는

낮은 강성을 보인다. 이는 순간적인 충격에 강한 아스팔트 고유의 점탄성 특성 때문인 것으로 판단된다. 이로 미루어 볼 때 고속으로 주행시 발생하는 영구변형 보다는 정차구간 및 저속구간에서의 영구변형 발생이 더 클 수 있을 것으로 추정된다.

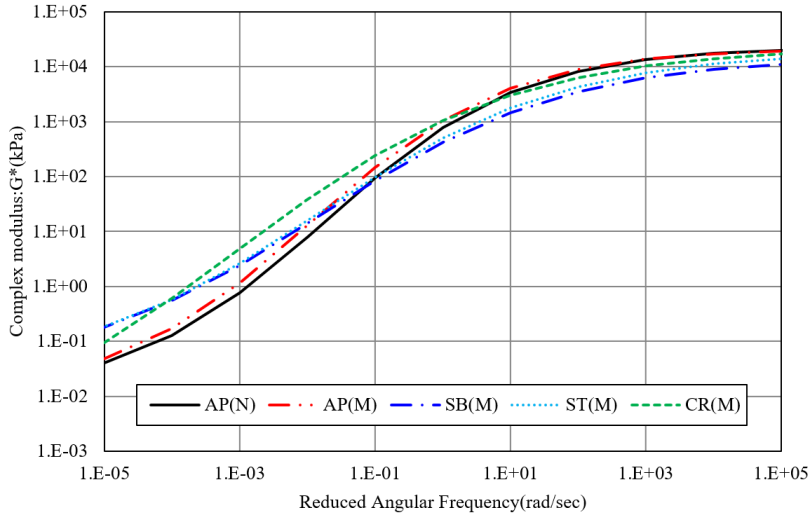


Fig. 11. Dynamic shear modulus mastercurve

4. 결론

본 연구를 통해 아스팔트 바인더의 온도변화 및 프리컨시에 따른 강성변화 특성을 확인함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 온도가 증가할수록 고체에서 액체 상태로 변화되는 온도 시점은 PG64-22보다 PG76-22 바인더가 10~20% 높은 온도 영역대에서 용융되는 것으로 나타나 고온에서의 점도가 기존 아스팔트에 비해 높았고, 온도 상승에 의한 증가폭도 큰 것으로 나타났다.
2. 동일한 실온조건에서 SST에 의한 아스팔트 바인더 변형특성은 개질과 비개질, 개질재의 종류에 따라 차이가 나타났고 이는 신축을 요하는 구간에 아스팔트를 적용 시 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.
3. TST로부터 온도가 낮을수록 PG64-22가 PG76-22보다 G*값이 1.6배 높게 나타났고 PG76-22의 동일한 등급 내에서도 개질재의 종류에 따라 G*값 차이가 있으므로 아스팔트 바인더의 평가 시 높은 온도 보다는 낮은 온도의 공용성능 평가에 집중 할 필요가 있을 것으로 사료된다.
4. TTS를 통해 프리컨시에 의한 아스팔트 바인더의 강성변화를 확인한 결과 높은 프리컨시 일수록 강성이 크게 작용하고 낮은 프리컨시 일수록 강성이 작아졌다. 이는 순간적인 충격에 강한 아스팔트 고유의 점탄성 특성 때문인 것으로 판단되며 주행속도에 따른 아스팔트 혼합물의 영구변형 발생에 미칠 수 있을 것으로 판단

된다. 그러나 본 연구의 결과는 아스팔트 바인더에 한하여 얻어진 결과임으로 아스팔트 혼합물과의 관계를 증명하기 위한 연구가 지속적으로 추진할 필요가 있다.

참고문헌

- Bahia, H., Hanz, A. and Jenkins, K. (2008). "Performance grading of bitumen emulsions for sprayed seals", 1st Sprayed Sealing Conference, Australia, pp. 1-13.
- Ferry, J.D. (1980). Viscoelastic properties of polymers. 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Kyu, H., Manfred, W., Klein, C.O., Cho, K.S., Nam, J.G., Ahn, K.H., Lee, S.J., Ewoldt, R.H. and McKinley, G.H. (2011). "A Review of nonlinear oscillatory shear tests: analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)", *Progress in Polymer Science*, 36(12), pp. 1697-1753.
- Marasteanu, M. and Anderson, D. (1996). "Time-temperature dependence of asphalt binders-an improved model", *Association of Asphalt Paving Technologists (AAPT)*, 65, pp. 408-448.
- Marasteanu, M., Basu, A., Hesp, S. and Voller, V. (2004). "Time-temperature superposition and AASHTO MP1a critical temperature for low-temperature cracking", *International Journal of Pavement Engineering*, 5(1), pp. 31-38.
- Min, K.E. (2012). A study on rheological property of processed resultant and reaction mechanism for high performance processing of petroleum asphaltic residue, Ph.D. thesis, University of Ulsan.
- Nunn, M.E., Brown, A., Weston, D. and Nicholls, J.C. (1997). Design of long-life flexible pavements for heavy traffic. TRL Report 250, TRL, Crownthorne House, United Kingdom.
- Roberts, F.L., Kandhal, P.S., Ray Brown, E., Lee, D.Y. and Kennedy, T.W. (1996). Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction. National Asphalt Pavement Association, Lanham.
- Ryu, M.C., Cha, S.M. and Park, S.J. (2000). "Asphalt and asphalt modifier", *Journal of the Korea Society of Road Engineers*, 2(2), pp. 25-33.
- Yun, T.Y., Ham, S.M. and Yoo P.J. (2013). "Characteristics of dynamic shear modulus mastercurve of Aged or unaged asphalt binders", *Journal of the Korea Society of Road Engineers*, 15(1), pp. 87-94.