

Low temperature characterization of bitumen with the 4mm-DSR and correlation to the chemical composition

Submitted in satisfaction of the requirements for the degree of
Diplom-Ingenieur / Diplom-Ingenieurin
of the TU Wien, Faculty of Civil Engineering

DIPLOMARBEIT

Tieftemperatur-Charakterisierung von Bitumen mit dem 4mm-DSR und Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines / einer
Diplom-Ingenieurs/ Diplom-Ingenieurin
eingereicht an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen

von

Marco Antonio Magnini

Matr.Nr.: 01125252

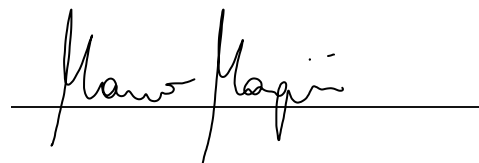
unter der Anleitung von

Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. **Bernhard Hofko**

Dipl.-Ing. **Kristina Hofer**

Institut für Verkehrswissenschaften
Forschungsbereich Straßenwesen
Technische Universität Wien,
Gußhausstraße 28/E230-3, A-1040 Wien

Wien, im November 2021



Kurzfassung

Bitumen, das bei der Aufbereitung von Erdöl gewonnen wird, ist als Bindemittel ein Bestandteil von Asphaltstraßen. Durch Umwelteinflüsse wie Sauerstoff und andere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) in der Atmosphäre, UV-Licht, großen Temperaturspannen und mechanische Beanspruchung erfährt dieses eine Alterung über die jeweilige Lebensdauer. Diese Alterung kann im Labor mittels dem Rolling thin film oven test (kurz RTFOT) und dem Pressure ageing vessel (PAV) simuliert werden. Bei gealterten Bitumenproben tritt ein Versagen hauptsächlich bei tiefen Temperaturen auf. In den letzten Jahren ist das Interesse entstanden die mechanischen Kennwerte von Bitumen im Tieftemperaturbereich mit dem dynamischen Scherrheometer (DSR) anstatt des Biegebalkenrheometers (BBR) zu prüfen, da diese Methode zeit- und materialsparender ist. Im letzten Jahrzehnt wurde versucht BBR-Daten in DSR-Daten umzuwandeln. Diese Umwandlung gestaltet sich aufgrund der Komplexität des Problems und des Zeitaufwands als schwierig. Eine Forschungsgruppe von der University of Texas in Austin forscht deshalb an einer Methode der direkten Umwandlung von BBR in DSR-Werten. Erste Untersuchungen deuten auf eine starke Korrelation zwischen den Ergebnissen des BBR (S und m-Wert) und des DSR ($|G^*|$ und δ). Aufgrund eines mangelhaften Messgerätes konnten die BBR-Ergebnisse in dieser Arbeit jedoch nicht mehr weiterverwendet werden.

Neben den mechanischen Eigenschaften ist auch die chemische Zusammensetzung ein wichtiger Bestandteil der Charakterisierung von Bitumen. Dafür bieten sich zwei Methoden an: Durch ein chromatographisches Verfahren namens SARA-Analyse und ein Infrarotspektroskopieverfahren (FTIR) werden die chemischen Eigenschaften und die Einflüsse der Alterung auf die Bitumen untersucht. Die SARA-Analyse macht es möglich Bitumen in verschiedene Fraktionen mit unterschiedlichen Polaritäten aufzutrennen. Saturates, Aromatics, Resins und Asphaltenes werden die vier Gruppen genannt. Zudem kann der in den letzten Jahren immer öfter verwendete Wert des Colloidal Instability Index berechnet werden, der für die Anfälligkeit zu Ablagerungen in Verarbeitung und Transport verwendet wird. Durch erhöhte Lichtabsorption kann der alterungsbedingte Sauerstoffeintrag in den Infrarotspektren untersucht werden. Mittels Auswertung der Spektren lässt sich ein dimensionsloser Alterungsindex berechnen, der einen weiteren Hinweis auf Alterung geben könnte. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die mechanischen Eigenschaften mit der jeweiligen chemischen Zusammensetzung in Verbindung zu bringen.

Die Entwicklung der 4mm-DSR-Messmethode war erfolgreich. Es wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass bei sinkender Prüftemperatur der komplexe Schubmodul $|G^*|$ steigt und der Phasenverschiebungswinkel sinkt. BBR-Messungen zeigen, dass die Biegekriechsteifigkeit mit sinkender Temperatur steigt und der m-Wert sinkt. Eine gute Korrelation zwischen diesen Daten ist vorhanden, doch aufgrund des Messgerädefekts nicht brauchbar.

Durch Alterung konnte ein Anstieg in den stark polaren Fraktionen der Resins und Asphaltenes und eine Reduktion in der Fraktion der Aromatics beobachtet werden. Die Saturates zeigten keinen eindeutigen Trend. Die erhaltenen Infrarotspektren zeigen den erhöhten Sauerstoffeintrag durch eine erhöhte Absorption vor allem in den Wellenzahlbereichen der Carbonyl- und Sulfoxidenbande. Durch Auswertung der Spektren erhält man den Alterungsindex, welcher als Indiz für die Alterungsanfälligkeit herangezogen werden könnte. Es konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der SARA-Fraktionen und der FTIR-Auswertung gefunden werden. Lediglich deutet ein Anstieg der polaren Fraktionen bzw. eine Reduktion der Aromatics auf einen Anstieg des Alterungsindex hin. Weiters konnten Unterschiede in derselben Penetrationsklasse gefunden werden: Bitumen, die derselben Klasse zugeordnet sind, altern nicht gleich stark.

Abstract

Bitumen, which is a product of crude oil processing is a component and the binder of asphalt mix roads. Due to environmental influences such as oxygen in the atmosphere, UV light, large temperature ranges and mechanical stress, it undergoes ageing over its respective service life. This ageing can be simulated in the laboratory using the rolling thin film oven test (RTFOT) and the pressure ageing vessel (PAV). In aged bitumen specimens, failure occurs mainly at low temperatures. In recent years, interest has arisen in testing the mechanical properties of bitumen at low temperatures using the dynamic shear rheometer (DSR) instead of the bending beam rheometer (BBR), as this method is more time and material efficient. In the last decade, attempts have been made to convert BBR data into DSR data. This conversion is proving difficult due to the complexity of the problem and the time required. Therefore, a research group from the University of Texas at Austin is conducting research on a method of directly converting BBR to DSR values. Initial investigations indicate a strong correlation between BBR (S and m-value) and DSR ($|G^*|$ and δ) results. However, due to a defective measuring device, the BBR results could not be further used in this work.

In addition to the mechanical properties, the chemical composition is also an important part of the characterization of bitumen. Two methods can be used for this purpose: By a chromatographic method called SARA analysis and an infrared spectroscopy method (FTIR), the chemical properties and the influences of ageing on the bitumen are investigated. SARA analysis makes it possible to separate bitumen into different fractions with different polarities. Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes are the four groups. In addition, the Colloidal Instability Index value, which has been used more and more in recent years, can be calculated. This index is used for the susceptibility to deposits in processing and transport. Increased light absorption can be used to investigate the age-related oxygen ingress in the infrared spectra. By evaluating the spectra, a dimensionless ageing index can be calculated, which could give a further indication of ageing. Another goal of this work is to relate the mechanical properties to the respective chemical composition.

The development of the 4mm DSR measurement method was successful. Measurements were performed at different temperatures and frequencies. It was shown that as the test temperature decreases, the complex shear modulus $|G^*|$ increases and the phase shift angle decreases. BBR measurements show that the flexural creep stiffness increases and the

m-value decreases with decreasing temperature. A good correlation between these data exists but is not useful due to defect of the BBR.

Ageing showed an increase in the highly polar fractions of resins and asphaltenes and a reduction in the fraction of aromatics. The saturates did not show a clear trend. The obtained infrared spectra show the increased oxygen incorporation by an increased absorption especially in the wavenumber regions of the carbonyl and sulfoxide bands. By evaluating the spectra, the ageing index is obtained, which could be used as an indication of the susceptibility to ageing. No clear correlation could be found between the SARA fractions and the FTIR evaluation. Only an increase of the polar fractions or a reduction of the aromatics indicates an increase of the ageing index. Furthermore, differences in the same penetration class could be found: Bitumens assigned to the same class do not age to the same extent.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	2
Abstract.....	4
1 Einleitung und Motivation	8
2 Theoretischer Hintergrund	9
2.1 Bitumen.....	9
2.1.1 Gewinnung und Aufbereitung.....	9
2.1.2 Allgemeine Eigenschaften.....	9
2.1.3 Alterung.....	10
Simulation der Kurzzeitalterung mittels Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT).....	11
Simulation der Langzeitalterung mittels „Pressure Ageing Vessel“ (PAV)	12
2.2 Prüfmethoden.....	12
2.2.1 BBR.....	12
2.2.2 DSR.....	13
2.2.3 Korrelation BBR/DSR Ergebnisse	15
2.2.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion	16
2.2.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	16
3 Materialien	17
4 Versuchsdurchführung	18
4.1 Alterung	18
4.1.1 RTFOT-Alterung.....	18
4.1.2 PAV-Alterung	19
4.2 BBR	20
4.3 DSR.....	22
4.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion.....	23
4.5 ATR-FTIR.....	25
5 Resultate und Diskussion.....	28
5.1 BBR	28
5.2 DSR.....	34
5.3 Korrelation der BBR- und DSR-Ergebnisse.....	35
5.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion FAST SARA	37
5.4.1 Alterung.....	38
50/70 und PmB 45/80-65.....	38
Penetrationsklasse 70/100	38
Penetrationsklasse 160/220	40
Mehrfach PAV-Alterungen.....	41
5.4.2 Durchschnittliche Änderungen der Fraktionen.....	42
5.4.3 Zusammenhang der Fraktionen und mechanischen Kennwerten.....	44
5.4.4 CCI.....	46
5.5 ATR-FTIR.....	51

5.6	Zusammenhang Alterungsindex und SARA-Fractionen.....	58
5.6.1	70/100.....	58
5.6.2	160/220.....	59
6	Zusammenfassung.....	60
7	Literaturverzeichnis.....	62
8	Abbildungsverzeichnis.....	63
9	Tabellenverzeichnis.....	64

1 Einleitung und Motivation

Aufgrund seines viskoelastischen Verhaltens eignet sich Bitumen gut für einen effizienten und wirtschaftlichen Einsatz im Straßenbau. Zunehmende Verkehrs- und Klimabelastungen sind der Grund dafür, dass Bindemittel immer höhere Ansprüche erfüllen müssen (z.B. große Temperaturspanne und viele Last-Zyklen). Während Bitumen bei hohen Temperaturen stark ausgeprägte viskose Eigenschaften aufweist und viskoelastische und viskoplastische Verformungen in Form von Spurrinnen den hauptsächlichen Versagensmechanismus darstellen, versagt Bitumen bei kalten Temperaturen mehr wie ein sprödes Material in Form von Rissen an der Oberfläche. Bisher wurde für die Beschreibung und Überprüfung des Tieftemperaturverhaltens das Biegebalkenrheometer (BBR) und der Brechpunkt nach Fraaß verwendet. Diese Methoden sind jedoch zeit- und vor allem materialaufwendig. Deshalb wird seit einiger Zeit versucht das dynamische Scherrheometer (DSR) zur Tieftemperatur-Charakterisierung von Bitumen zum Einsatz zu bringen. Durch Weiterentwicklung der DSR-Geräte ist es nun möglich unter Verwendung der 4mm-Platte genügend Kraft auf die Probe aufzubringen, um mechanische Kennwerte im Tieftemperaturbereich zu erhalten.

Außerdem gewannen in den letzten Jahren Analysemethoden zur Bestimmung der Zusammensetzung von Bitumen, wie z.B. SARA (**S**aturates, **A**romatics, **R**esins, **A**sphaltenes) Fraktionierung und Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie immer mehr an Bedeutung. Mittels SARA-Fraktionierung können Bitumenproben in vier verschiedene Polaritätsfraktionen aufgetrennt werden und die FTIR-Spektroskopie gibt durch Wechselwirkung von Infrarotstrahlung mit der untersuchten Probe Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung

Der Fokus dieser Arbeit liegt einerseits auf der Durchführung und dem Vergleich von DSR- und BBR-Versuchen und andererseits wird versucht die erhaltenen mechanischen Resultate mit den Ergebnissen der chemischen Analysen zu verknüpfen, um somit ein besseres Verständnis des Tieftemperaturverhaltens von Bitumen zu erhalten.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Theoretischer Hintergrund und Eigenschaften von Bitumen (Kapitel 2.1), eine Beschreibung der Durchführung der Versuche (Kapitel 2.2), Ausführung (Kapitel 4) und Interpretation der Ergebnisse (Kapitel 5) und schließlich eine Zusammenfassung mit Ausblick auf die Zukunft (Kapitel 6).

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Bitumen

2.1.1 Gewinnung und Aufbereitung

Im Zuge der Aufbereitung von Erdölen wird Bitumen als Destillationsrückstand beim Raffinerieprozess gewonnen. Dabei wird Erdöl erhitzt und aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen trennen sich die verschiedenen Bestandteile des Erdöls (Treibstoffe, Gase und andere Öle) auf mehreren Stufen in der Destillationskolonne auf. Auf diesen Etagenböden befinden sich Glocken, auf denen die Destillationsprodukte abtropfen können. Auf der untersten Etage bleibt Bitumen als nicht mehr (wirtschaftlich) aufbereiterer Rückstand übrig. Danach kann das Bitumen durch Einblasen von Luft oder Zugabe von Lösungsmittel bzw. Kunststoffen zu Oxidations-, Flux- oder Polymerbitumen verarbeitet werden (Straube & Krass, 2009).

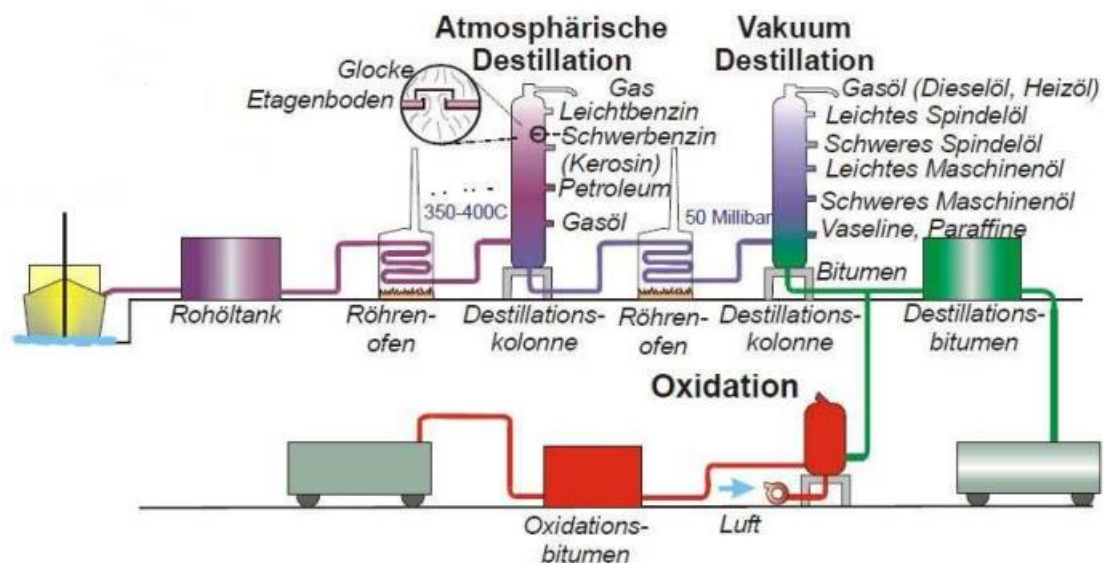


Abb. 1: Schematische Darstellung des Raffinerieprozesses (Partl, 2011)

2.1.2 Allgemeine Eigenschaften

Bitumen ist ein schwarzes, schwerflüchtiges Gemisch aus organischen Substanzen. Es besteht aus verschiedenen langkettigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Spuren von anorganischen Stoffen wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in verschiedenen Anteilen. Aufgrund seiner weniger toxischen Eigenschaften löste Bitumen das bis zum Ende der 1970er-Jahre verwendete Teer als Bindemittel im Straßenbau ab. Bitumen

wird vor allem als Bindemittel in der Deck- und Tragschicht von Asphaltstraßen verwendet. Aufgrund seiner guten Abdichtungsfähigkeit wird Bitumen auch in der Dachdeckung oder als Dammbabdichtung verwendet (Thienel, 2021).

Bitumen weist viskoelastische Eigenschaften auf, die stark temperatur- und last abhängig sind. Wie diese viskoelastischen Eigenschaften charakterisiert werden können, wird weiter unten beschrieben.

2.1.3 Alterung

Aufgrund von Alterung wird Bitumen im Laufe der Zeit spröder und steifer. Generell wird zwischen Kurzzeit- und Langzeitalterung unterschieden. Kurzzeitalterung beschreibt eine Oxidation bei hohen Temperaturen (um 150°C), die vorrangig bei der Produktion und beim Einbau von bitumengebundenen Materialien auftreten. Langzeitalterung hingegen beschreibt Alterungsprozesse, die während der Lebensdauer von Bitumen auftreten. Im Labor können beide Stufen der Alterung repräsentativ simuliert werden. Tab. 1 zeigt eine Übersicht der Alterungsstufen und der dafür benötigten Versuche. Eine Beschreibung dieser Geräte und des Ablaufs findet sich im nächsten Unterpunkt.

Tab. 1: Bitumenalterungsstufen (Litzka & Strobl, 1999)

Alterungsstufe	Bitumenzustand	Simuliert durch
A	Ungealtert	
B	Mit Gestein und Mischgut eingebaut	RTFOT
C	Nach 5 bis 10 Jahren Liegedauer	RTFOT+PAV

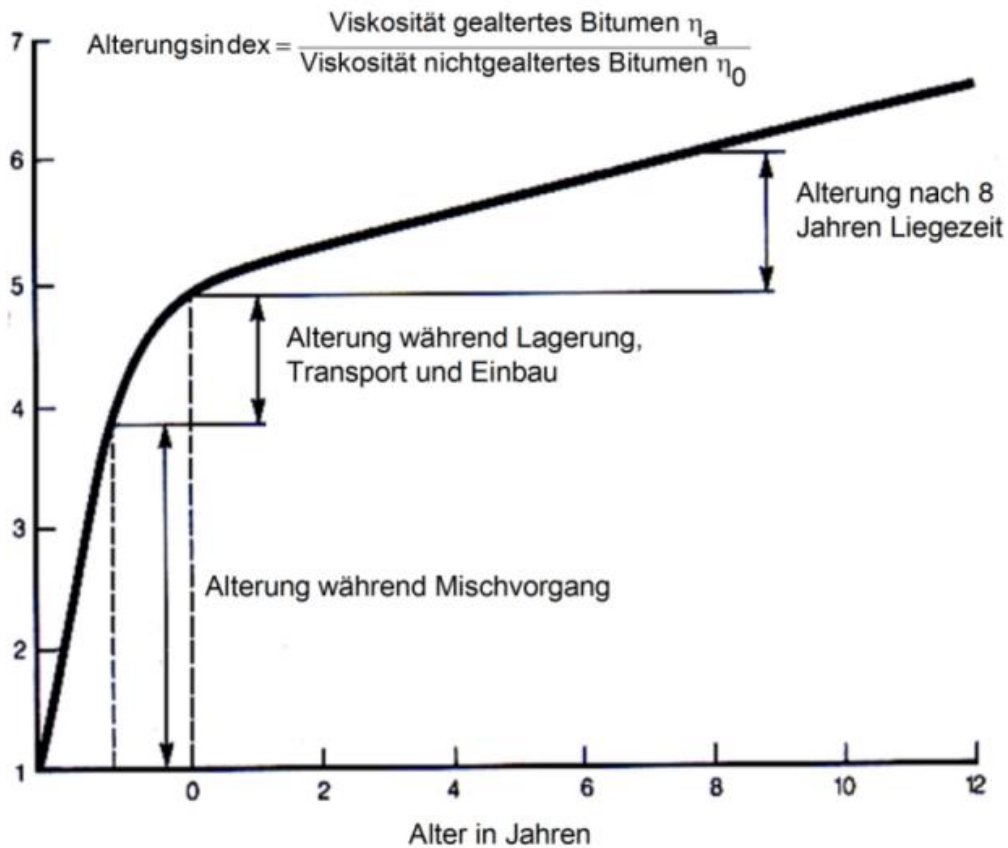


Abb. 2: Alterungsverlauf von Bitumen (Read & Whiteoak, 2003)

Simulation der Kurzzeitalterung mittels Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)

Die Kurzzeitalterung mittels RTFOT soll die Bedingungen und Prozesse simulieren, die bei der Herstellung von Heißmischgut (120-185°C) herrschen. Dabei werden Glasbehälter mit Bitumen befüllt und in einer Wärmekammer durch ein Luftgebläse behandelt. Durch die Rotation ergibt sich eine große Oberfläche, die zu einer rascheren Oxidation des Bitumens führt. (ÖNORM EN 12607-1, 2014).

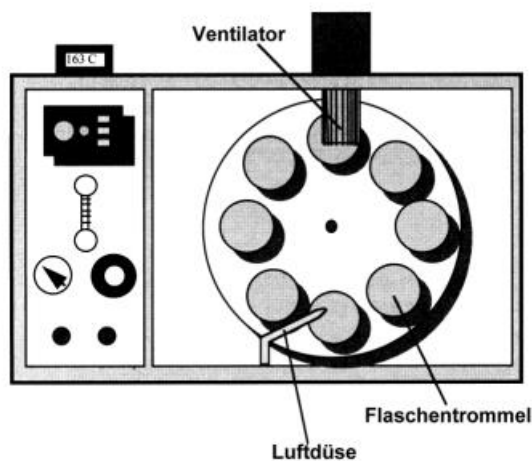


Abb. 3: Schematische Darstellung eines RTFOT-Ofens (Litzka & Strobl, 1998)

Simulation der Langzeitalterung mittels „Pressure Ageing Vessel“ (PAV)

Die Langzeitalterung von Bitumen wird mittels eines Druckalterungsbehälters simuliert (Pressure Ageing Vessel = PAV). Die Langzeitalterung im PAV soll einer Feldalterung von fünf bis zehn Jahren entsprechen. Dafür wird das Bitumen in einem geschlossenen Druckbehälter unter einem hohen Druck und einer Temperatur von rund 100°C für 20h unter einem Druck von 2,07MPa (=300psi) behandelt und somit eine Feldalterung von 5 bis 10 Jahren erreicht (ÖNORM EN 14769, 2012).

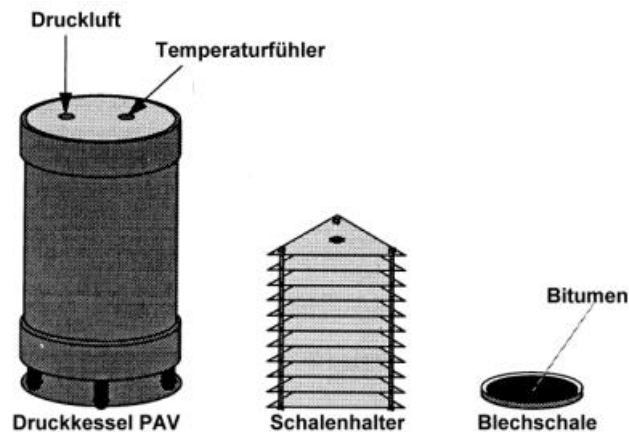


Abb. 4: Schematische Darstellung eines PAV-Kessels (Litzka & Strobl, 1998)

2.2 Prüfmethoden

2.2.1 BBR

Die Versuchsausführung des Biegebalkenrheometers dient dazu die Biegekriechsteifigkeit S und den m -Wert bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen. Die Biegekriechsteifigkeit dient zur Beurteilung der Steifigkeit des Bitumens bei niedrigen Gebrauchstemperaturen. Der m -Wert gibt die Steigung der doppelt-logarithmischen dargestellten Kurve der Steifigkeit über die Zeit an und wertet das Relaxationsverhalten. Dabei wird der Probekörper einem Drei-Punkt-Biegeversuch unterzogen. Eine punktförmige, konstante Einzellast ($980\text{mN} \pm 50\text{mN}$) belastet den Probekörper mittig und die dazugehörige Verformung wird über die Zeit gemessen. Die gemessenen Werte nach 60s werden für die Auswertung herangezogen. Dabei wird gefordert, dass die Biegekriechsteifigkeit den Wert von 300MPa über- und der m -Wert 0,3 nicht unterschreitet. Die Biegekriechsteifigkeit und der m -Wert werden mittels folgender Formeln ermittelt (ÖNORM EN 14771, 2012):

$$S(t) = \frac{PL^3}{4bh^3\delta(t)}$$

P... Einzelkraft

- L... Abstand zwischen Auflagern
- b... Breite des Probekörpers (mm)
- h... Dicke des Probekörpers (mm)
- $\delta(t)$... Durchbiegung zum Zeitpunkt t (mm)

$$m(t) = \left| \frac{\log [S(t)]}{\log (t)} \right|$$

- t... Belastungsdauer

Ein Bitumen mit hoher Steifigkeit S und einem niedrigen m-Wert eignet sich generell schlecht für einen Einsatz bei tiefen Temperaturen, da hohe Spannungen und das fehlende Relaxationsverhalten zu den bereits erwähnten Rissen führen kann.

2.2.2 DSR

Die viskoelastischen Eigenschaften von Bitumen können mit dem dynamischen Scherrheometer (DSR) bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen gemessen werden. Die Last des DSR oszilliert und kann so wie die Deformation durch eine Sinuskurve beschrieben werden. Bei der Messung gibt es zwei Parameter: Den komplexen Schubmodul $|G^*|$ und den Phasenverschiebungswinkel δ .

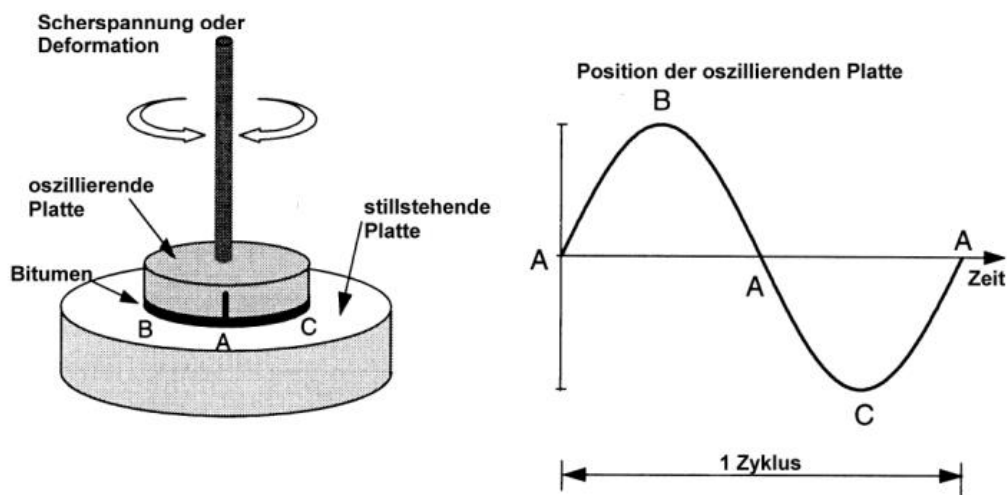


Abb. 5: Funktionsweise eines DSR (Litzka & Strobl, 1998)

Der Phasenverschiebungswinkel δ beschreibt den messbaren Zeitunterschied zwischen aufgebrachtener Last und Deformation. Wenn $\delta 90^\circ$ erreicht so liegt rein viskoses Verhalten vor. Bei 0° verhält sich der Probekörper rein elastisch. Zwischen 0° und 90° verhält sich die Probe viskoelastisch. δ kann auf folgende Weise berechnet werden:

$$\delta = \frac{\Delta t}{T} * 360^\circ$$

Dabei ist:

δ ... Phasenverschiebungswinkel [°]

T ... Zeit einer Schwingung [s]

Δt ... Zeitverschiebung zwischen max. Spannung und max. Deformation [s]

Der komplexe Schubmodul $|G^*|$ beschreibt die Verformbarkeit viskoelastischer Materialien. Ein hoher komplexer Schubmodul deutet auf eine schwere Verformbarkeit hin. Eine geringere Kraft für Deformationen ist hingegen bei den Stoffen notwendig, die ein geringes $|G^*|$ haben. Die für den komplexen Schubmodul $|G^*|$ benötigten Größen τ und γ werden wie folgt berechnet:

$$\tau = \frac{2 * M_d}{\pi * r^3}$$

Dabei ist:

τ ... Schubspannung [Pa]

M_d ... aufgebrachtes Drehmoment [Nm]

r ... Plattenradius [m]

$$\gamma = \frac{\alpha * r}{h}$$

γ ... Schubdeformation []

α ... Verdrehwinkel [rad]

r ... Plattenradius [m]

DSR-Messungen mit der 8mm- und mit der 25mm-Platte sind standardisiert. Aktuell wird die 4mm-Platte (Abb. 6) zunehmend auf die Tauglichkeit zur Bestimmung des Tieftemperaturverhalten untersucht. Als das SHRP Programm vorgestellt wurde, waren die meisten DSR-Geräte technisch nicht in der Lage, den notwendigen Schub auf das Bitumen aufzutragen, um eine Verformung zu erreichen. Da die Steifigkeiten der Proben in den für die Tieftemperaturversuche relevanten Temperaturbereich sehr hoch sind, werden hohe Drehmomente erfordert (Sui, Farrar, & et al., 2010).



Abb. 6: 4mm-Platte

2.2.3 Korrelation BBR/DSR Ergebnisse

Um den Temperatureinsatzbereich von Bitumen zu definieren, wurden in der Vergangenheit zur Bestimmung des oberen Gebrauchslimit das DSR und für das untere Gebrauchslimit das BBR verwendet. Es ist zwar möglich die 8mm Messgeometrie (PP08) für tiefe Temperaturen zu verwenden, für Bereiche unter -20°C ist aufgrund der hohen Torsionssteifigkeit des Bitumens das maximale Drehmoment der meisten Prüfgeräte erreicht. Daher wurde die 4mm Platte (PP04) als Alternative zur PP08 verwendet, um größere Kräfte aufbringen zu können (Sui, Farrar, & et al., 2010). Mit der PP04-Geometrie ist es unter anderem möglich Bitumen bei Temperaturen bis zu -40°C zu untersuchen. Ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der 4mm -Messmethode und den anderen Kälteprüfungsmethoden (vor allem BBR-Daten) konnte in wissenschaftlichen Untersuchungen festgestellt werden (Sui, Farrar, & et al., 2011, Laukkanen, Winter, & Soenen, 2015). 2015 wurde deshalb beim US-amerikanischen Regelwerk AASHTO ein Entwurf eingereicht (Farrar, Sui, & et al., 2015), der genau diese Methode beschreibt. In einer weiteren Untersuchung konnten die in den USA festgestellten Zusammenhänge nicht exakt reproduziert werden (Abweichungen von teils über 25%) (Schäffler Michael, 2015).

In der Literatur finden sich verschiedene Methoden die Ergebnisse des DSR in Ergebnisse des BBR zu konvertieren (Sui, Farrar, & et al., 2011, Farrar, Sui, & et al., 2015). Neben empirischen Korrelationen gibt es zahlreiche Annäherungsformeln, um die frequenzab-

hängigen Werte (Schub) des DSR in die zeitabhängigen Werte des BBR (Biegung) umzuwandeln. Um diese Unterschiede zu beseitigen, mussten Modelle entwickelt werden, die zeit- und frequenzabhängige dynamische/statische Modulmessungen zu einer Masterkurve zusammenfassten. Diese zwei Modelltypen, die auf die Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip beruhen, sind das Generalized Maxwell Model und das Christensen-Anderson-Marasteanu Model (Medina & Muniz de Farias, 2020). Da diese Methoden nicht Teil dieser Arbeit sind, wird nicht näher darauf eingegangen. Eine weitere Möglichkeit DSR- in BBR-Ergebnisse in Verbindung zu setzen ist sie direkt miteinander zu korrelieren. Dieser Ansatz wurde von Wissenschaftlern der University of Texas in Austin entwickelt.

2.2.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion

Die Sara-Analyse ist eine Trennmethode, die Bitumen in vier Fraktionen aufteilt: **Saturates**, **Aromatics**, **Resins** und **Asphaltenes**. Der Versuch basiert auf der Norm D4124-09 des ASTM. In einem ersten Schritt werden die n-Heptan löslichen Bestandteile von den unlöslichen Bestandteilen getrennt. Eine Vakuumfiltration trennt danach die Asphaltene von der Malten-Phase. Die im Filtrat enthaltenen Maltene werden anschließend durch Wechselwirkung mit der festen Phase und durch die Verwendung verschiedener mobiler Phasen in Saturates, Aromatics und Resins aufgetrennt. Beginnend mit einem schwach polaren Lösungsmittel, wird mit jedem Schritt der Extraktion ein stärker polares Lösungsmittel verwendet. Zuerst werden die Saturates, danach die Aromatics und zuletzt die stark polaren Resins extrahiert (Mirwald & et al., 2020).

Der Colloidal Instability Index (kurz CII) dient zur Identifikation von instabilen Schwerölen, die Asphaltene-Ablagerungen begünstigen. Er wird durch die SARA Fraktionen berechnet und kann wie folgt angegeben werden (Yen & et al., 2001):

$$CII = \frac{F_{As} + F_{Sa}}{F_{Re} + F_{Ar}}$$

Auf Bitumen angewandt, kann der CII die Bitumen mit schlechter Verarbeitungsmöglichkeit identifizieren. Wenn der CII einen Wert von unter 0,7 aufweist, ist das jeweilige Bitumen gut verarbeitbar. Wenn der Wert über 0,9 steigt, ist das jeweilige Bitumen als instabil zu sehen und neigt zu Asphaltene-Ablagerungen (Hamouda & Chouri, 2011).

2.2.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie basiert auf der Wechselwirkung von Infrarotstrahlung und den in der zu untersuchenden Probe vorkommenden chemi-

schen Verbindungen. Die Moleküle werden von der Strahlung getroffen und angeregt. Dabei wird ein Teil der Strahlung absorbiert und der nicht absorbierte Teil der Strahlung detektiert. Anhand der Wellenlänge und Intensität der absorbierten Strahlung können Aussagen über die in der Probe vorhandenen Moleküle getroffen werden. Infrarotstrahlung liegt im Wellenlängenbereich von $\lambda = 500-0,75\mu\text{m}$, wobei in der FTIR-Spektroskopie die Wellenzahl ($1/\lambda$) üblicherweise zur Charakterisierung von Strahlung verwendet wird. Die Wellenzahl kann als Anzahl der Wellen über eine Längeneinheit verstanden werden, somit steigt die Wellenzahl bei abnehmender Wellenlänge (Weigel, 2018).

Der klassische FTIR Spektrometer besteht aus folgenden Teilen: Einer Strahlungsquelle, einem festen, halbdurchlässigen und beweglichen Spiegel, einer Probe und dem Detektor. Die Probe wird dabei von überlagerten Teilstrahlen, die durch die Spiegel erzeugt werden, durchstrahlt. Der Detektor misst die Strahlung, die die Probe passiert hat. Das Infrarotspektrum, das durch Fourier-Transformation in Transmissionsspektren umgewandelt wird, ist das Ergebnis der Analyse (Göbel, 1989).

Für diese Arbeit wurde ein Attenuated-total-reflection (kurz ATR)-FTIR verwendet. Die Messtechnik wird für undurchsichtige Materialien verwendet und unterscheidet sich vom gewöhnlichen FTIR darin, dass nicht die Strahlung, die durch das Medium geht, sondern die Intensität des reflektierten Lichts gemessen wird. Das Hauptelement des ATR-FTIR ist der Lichtwellenleiter, der gewöhnlich ein Kristallprisma mit einer hohen optischen Dichte ist. Mit dem Kristall sind Mehrfachreflexionen möglich (Griffith & Haseth, 2006). Mit den Messergebnissen kann der Alterungsindex berechnet werden, und so Rückschlüsse über den Alterungszustand des Bitumens gewonnen werden. Je größer der Wert des Alterungsindex, desto stärker ist die Probe gealtert (Mirwald & et al., 2020).

3 Materialien

Für die vorliegende Arbeit wurden 9 verschiedene Bitumen verwendet, welche von zwei verschiedenen Raffinerien bezogen wurden. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese anonymisiert. Die Buchstaben A und B kennzeichnen die beiden Raffinerien. Von den untersuchten Bitumen sind acht unmodifiziert und eines polymermodifiziert (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Für das Prüfprogramm verwendete Bitumen

Code	Raffinerie	Nadelpenetration	Erweichungspunkt Ring & Kugel	PG-grade
1	X	70/100	45,8°C	58-28
2	X	50/70	49,6°C	64-28
3	X	160/220	38,4°C	46-34
4	X	45/80	81,5°C	82-28
5	Y	160/220	nicht gemessen	46-28
6	Y	160/220	n.g.	52-34
7	Y	160/220	n.g.	52-34
8	Y	70/100	n.g.	58-28
9	Y	70/100	n.g.	64-28

4 Versuchsdurchführung

4.1 Alterung

Es wurden alle Bitumen RTFOT- und PAV-gealtert. Die Bitumen 1 und 3 wurden außerdem zweifach und dreifach PAV gealtert. Das bedeutet, dass die PAV-gealterten Bitumenproben noch zwei weitere Male mit dem PAV-Gerät gealtert wurden.

4.1.1 RTFOT-Alterung

Für die RTFOT-Alterung wurde ein Gerät der Firma MATEST, des Typs B066-01, verwendet. Es wurden acht Glasbehälter mit Bitumen befüllt (35g \pm 0,5g je Behälter). Die Wärmekammer wurde auf 163°C vorgeheizt, bevor die befüllten Glasbehälter horizontal montiert wurden. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur in der Kammer während des Montierens nicht um mehr als 20°C fällt. Die Glasbehälter rotierten auf einer Trommel, während eine stationäre Lanze Luft in die Behälter blies. Das Drehgestell erfuhr eine Rotation 15 Umdrehungen pro Minute. Der Luftstrom betrug zwischen 4000 \pm 200ml pro Minute. Die Länge des Versuchs betrug 75 Minuten (ÖNORM EN 12607-1, 2014).



Abb. 7: RTFOT-Ofen mit Trommel für 8 Flaschen

4.1.2 PAV-Alterung

Das verwendete Gerät ist ein Modell 9300 PAV der Firma Prentex Alloy Fabricators. Für die PAV-Alterung wurde ein Bindemittelfilm auf eine Schale gegossen und auf ein Rack gelegt (bis zu 10 Schalen mit einem Durchmesser von 14cm à 50g möglich). Der Ofen wurde auf 90-110°C vorgeheizt. Nach dem Einlegen der Proben wurde der Druckbehälter verschlossen und der Druck auf 300psi erhöht (ca. 2,1 MPa). Eine konstante Temperatur und ein konstanter Druck wurden durch den System-Controller geregelt.



Abb. 8: PAV-Gerät

4.2 BBR

Zur Messung wurde ein BBR der Firma COESFELD verwendet. Je Temperatur wurden drei Balken gemessen. Das Bitumen wurde geschmolzen und in dafür präparierte Formen mit einem geringen Überstand gegossen. Die Gussformen selbst wurden auf der Innenseite mit einer Fettschicht bestrichen und über dieser Schicht mit einer Druckerfolie ausgekleidet. Die Endstücke wurden ebenfalls eingefettet, um das Ausformen zu erleichtern. Nach einer Stunde Abkühlzeit wurde der Überstand mittels Spachtel der Gussform angeglichen und der Balken aus der Form abgezogen (Abb. 9). Dabei wurde immer darauf geachtet, dass der Balken währenddessen nicht verformt oder vorbelastet wird. Um Verformungen zu vermeiden, wurde die Gussform samt Balken zuvor noch in einer Kühlkammer oder einem Kältebad gekühlt. Nach dem Abschalen wurden die Balken in einem Abstand von sieben Minuten in ein Ethanol-Bad gelegt (Abb. 10), um das Bitumen auf die Prüftemperatur zu konditionieren. Die Temperatur des Ethanols war dabei dieselbe wie die Prüftemperatur.

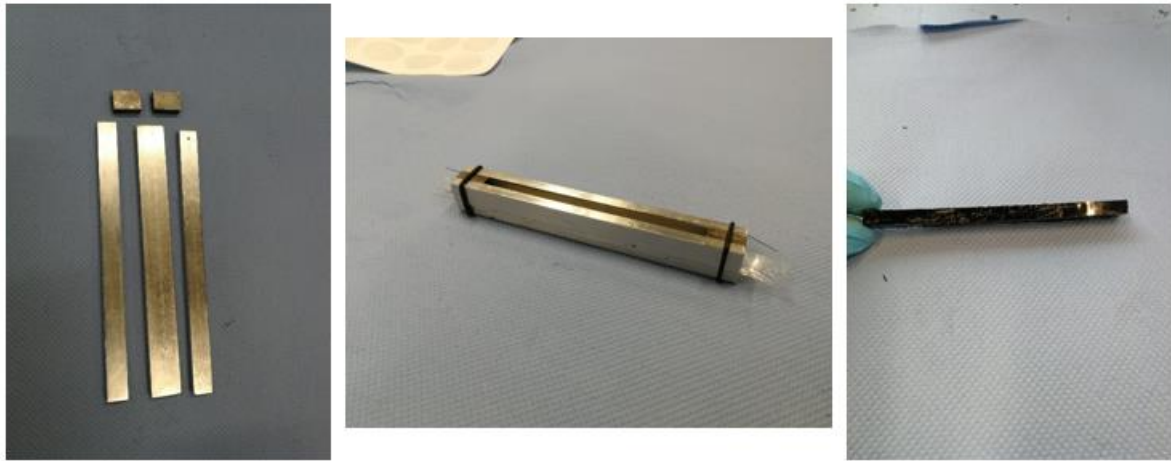


Abb. 9: Gussform und fertiger Bitumenbalken

Nach einem einstündigen Ethanolbad wurde der jeweilige Balken vorsichtig in die Messvorrichtung gelegt. Danach wurde die Messung unverzüglich gestartet. Zuerst wurde eine Auflast von $980\text{mN} \pm 30\text{mN}$ für eine Sekunde angelegt, danach entlastet und dem Probekörper eine Erholungsphase von 20s gewährt. Während der Erholungsphase lag die Kraft bei 25-45mN. Daraufhin wurde die Prüflast von $980 \pm 30\text{mN}$ angelegt. Der Versuch dauerte 240s und währenddessen wurden die Prüflast und die Durchbiegung als Funktion der Zeit aufgezeichnet.



Abb. 10: Bitumenbalken im Ethanolbad (links) und in der Messvorrichtung (rechts)

Die Ergebnisse wurden als arithmetische Mittelwerte aus mindestens zwei Werten angegeben. Dabei wurden die Kriechsteifigkeit S und der m -Wert für die Zeiten nach 8s, 15s, 30s, 60s, 120s und 240s nach Versuchsbeginn aufgezeichnet (ÖNORM EN 14771, 2012).

Für diese Arbeit wird die Kriechsteifigkeit S und der m -Wert bei 60s verwendet. Es wurden alle PAV-gealterten Proben dem BBR-Versuch unterzogen (bei 1 und 3 auch die zweifach und dreifach gealterte Probe). Es wurden 3 Proben von jedem Bitumen hergestellt und anschließend gemessen.

In dieser Arbeit sollte unter anderem ein möglicher Zusammenhang zwischen BBR- und DSR-Ergebnissen untersucht werden. Da im Zuge der Messungen im Labor festgestellt wurde, dass das BBR fehlerhafte Ergebnisse lieferte, werden die BBR-Ergebnisse in dieser Arbeit nicht weiter für die Untersuchung einer Umrechnung von BBR- in DSR-Ergebnisse und der eigentlich geplanten PG-Bestimmung verwendet. Lediglich für eine Untersuchung der direkten Korrelation werden die TUW-Daten gebraucht. Der Fokus wird dadurch mehr auf die 4mm-DSR-Ergebnisse und auf die chemischen Untersuchungsmethoden gelegt.

4.3 DSR

Für die Messungen wurde ein DSR ein Modular Compact Rheometer des Typs 302 von der Firma Anton Paar verwendet. Die Kernstücke des DSR bilden zwei parallele Platten, zwischen denen die Bitumenprobe kraftschlüssig aufliegt und das Peltierelement, das die Platten abschirmt und temperiert. Die untere der beiden Platten ist unbeweglich, wohingegen die obere beweglich ist und eine oszillierende Bewegung (siehe Abb. 5) ausübt. Eine schematische Darstellung der Bewegung findet sich bereits in Abb. 5. Obwohl auch statische Kriechversuche mittels DSR möglich sind, sind in den aktuellen Normen nur Beschreibungen zu dynamischen Versuchen zu finden (ÖNORM EN 14770, 2012).

Für den Versuch wurde ca. 1g Bitumen in eine 4mm große Silikonform gegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt (Abb. 11). Die 4mm-Platte wurde auf das Gerät montiert und auf ungefähr 70°C temperiert, bevor die Probe vorsichtig auf die Platte gelegt wurde.

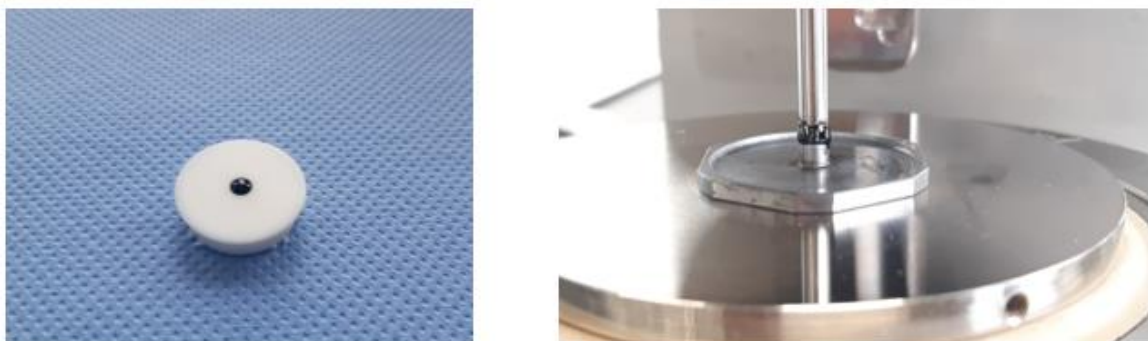


Abb. 11: Probe in Silikonform (links) und in Messvorrichtung direkt vor Messbeginn (rechts)

Danach wurde die obere Platte so weit heruntergefahren, bis der Messspalt von 2,2mm erreicht war und dann der Überstand getrimmt. Anschließend wurde die Messung gestartet.

Es wurden Messungen bei 0°C bis -36°C in 6°C-Schritten gemessen. Zu jeder Temperatur wurde jeweils ein Wert bei den Frequenzen 0,03183Hz, 0,1Hz, 0,3Hz, 1Hz, 1,592Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz und 10Hz aufgezeichnet. Jedes Bitumen wurde doppelt gemessen und aus den Ergebnissen ein Mittelwert berechnet.

Für diese Arbeit wurden die Werte für $|G^*|$ und δ bei der Frequenz 0,03183Hz herangezogen, da die UT Austin bei dieser Frequenz eine gute Korrelation zu den BBR-Ergebnissen feststellte. Für jede Probe wurden zwei Versuche durchgeführt und daraus der Mittelwert ermittelt.

4.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion

Für jede SARA-Analyse wurden 20 Phiolen beschriftet und abgewogen, wobei immer darauf geachtet wurde, dass die Phiolen sauber waren. Zunächst wurde eine kleine Menge Bitumen in einem Metalltiegel erhitzt. Das geschmolzene Bitumen wurde in eine Silikonform gegossen und 400mg (± 20 mg) Bitumen abgewogen (Abb. 12). Die abgekühlte Probe wurde 24h (± 2 h) in einem geschlossenen Behälter in 40ml n-Heptan gerührt (Abb. 13).



Abb. 12: Vorbereiten der Probe



Abb. 13: Lösen/Rühren in n-Heptan

Zuerst wurden die unlöslichen Asphaltene von den Maltenen mittels vier 0,2µm PTFE-Spritzenfilter (Thermo Scientific™ Titan3™) in vier Phiolen abfiltriert (siehe Abb. 14), wobei jeweils mit 5ml n-Heptan nachgespült wurde. Zwei der vier Phiolen wurden auf eine Heizplatte (ca. 150°C) gestellt und die Lösung mittels Stickstoffzuluft verdampft. Danach werden die Phiolen abgewogen, um den Malten-Gehalt zu messen. Dies erfolgte durch folgende Formel:

$$m_{maltenes} = \frac{m_{maltenes, getrocknet}}{4 * m_{bitumen}} * 100 [\%]$$



Abb. 14: Asphaltene-Filter

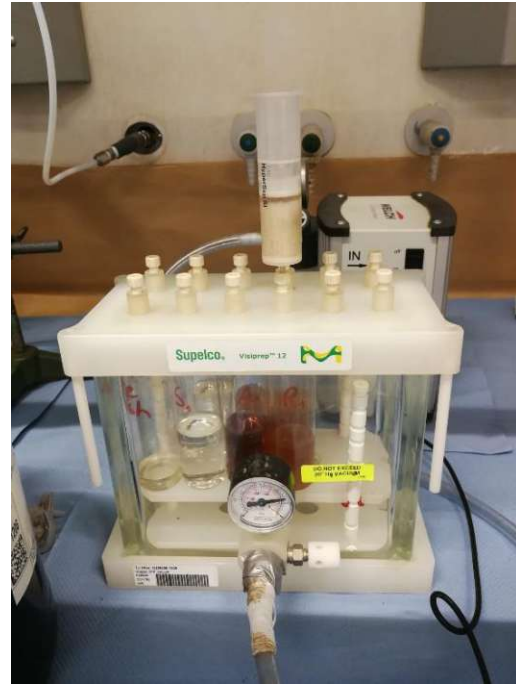


Abb. 15: Feste Phase über den Resins

Die zwei übrigen Phiolen mit der Malten-Lösung wurden daraufhin mittels n-Heptan zu einer 3,33mg Lösung verdünnt. Anschließend wurden 15ml dieser verdünnten Lösungen für die Festphasenextraktion auf die feste Phase (Thermo Scientific™ HyperSep™ Silica-Patrone) aufgetragen. Durch verschieden stark polare Lösungsmittel (Dichlormethan, n-Heptan, Methanol und Toluol) wurden die übrigen drei Fraktionen erhalten. Um die Saturates zu lösen, wurden 10ml n-Heptan zugeführt und durch die feste Phase gezogen (siehe Abb. 15). Eine 80/20 Toluol/n-Heptan-Mischung wurde für die Aromatics und eine 90/10 Dichlormethan/Methanol-Mischung für die Resins verwendet. Um die Masse der jeweiligen Fraktionen bestimmen zu können, wurden die Lösungen erneut auf die Heizplatte gestellt und getrocknet. Übrig bleiben die Fraktionen (Abb. 16), die dann nach einer Abkühlungsphase, mittels Waage auf den Mikrogramm genau gewogen werden. Für den Versuch ist ein Vakuumbehälter notwendig der durch Unterdruck die Lösungen durch den Filter oder dem Silikagel in die Phiolen zieht.

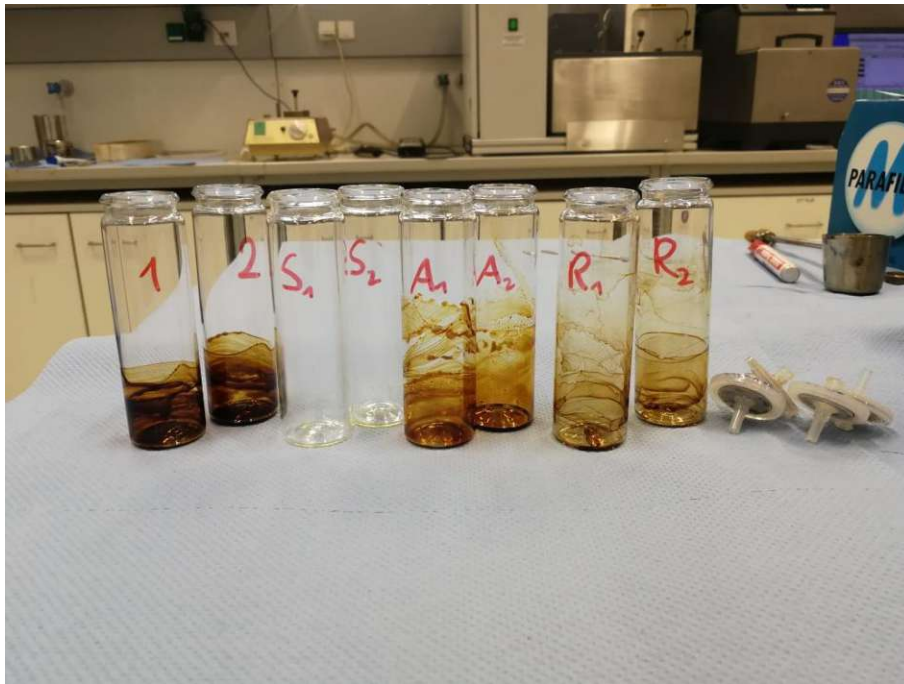


Abb. 16: Getrocknete Lösungen (von links nach rechts: Maltene, Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes)

Die Auswertung sieht die Auswaagen sämtlicher getrockneter Lösungen vor. Der Anteil der Fraktionen in Prozent der Gesamtmasse konnte so bestimmt werden. Für jedes Bitumen wurden zwei SARA-Analyse durchgeführt. Zusätzlich wurde der jeweilige Colloidal Instability Index analysiert.

4.5 ATR-FTIR

Für die Messung wurden linsengroße Bitumenproben benötigt, wozu eine kleine Menge Bitumen in einem Löffel erhitzt wurde. Es war von großer Wichtigkeit, dass das Bitumen nicht zu stark erhitzt wurde, um keine Alterung zu verursachen (<180°C). Vor dem Abtropfen wurde durch Rühren eine möglichst homogene Probe hergestellt. Danach wurden mind. vier Messproben auf einer Silikonfolie abgetropft (Abb. 17).



Abb. 17.: Herstellung der FTIR-Proben

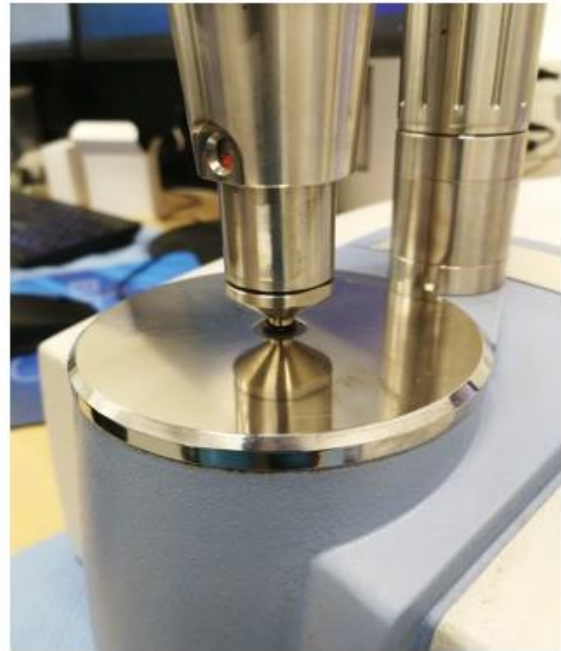
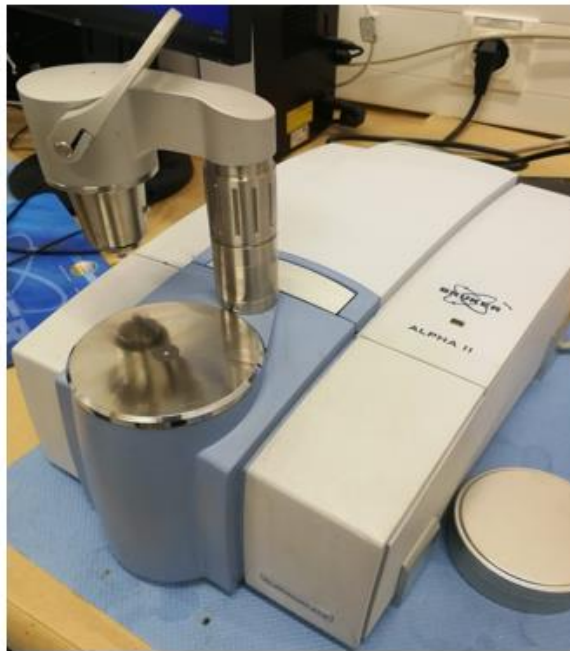


Abb. 18: Messgerät vor und während Messzustand

Das verwendete Gerät ist ein Alpha II der Firma Bruker. Um die Homogenität der Probe und eine Wiederholbarkeit zu gewährleisten, wurden mindestens vier verschiedene Proben desselben Bitumens gemessen. Vor jeder Messung wurde die Hintergrundstrahlung des Kristalls gemessen und daraufhin die Probe auf den Kristall gelegt und jede Probe 4-mal gescannt. Nach jeder Messung wurde die Messoberfläche mit Limonen und Isopropa-

not gereinigt. Das Spektrum wurde zwischen 680 und 4000cm^{-1} aufgenommen. Um verschiedene Spektren vergleichbar zu machen, wurden sie bei den Wellenzahl 2800cm^{-1} bis 3200cm^{-1} normalisiert.

Durch Integration gewisser FTIR-Banden konnte der Alterungsindex bestimmt werden. Gealterte Proben weisen einen höheren Carbonyl- und Sulfoxidengehalt auf. Diese können eindeutig durch ihre Banden bei 1700 cm^{-1} und 1030 cm^{-1} identifiziert werden. Der Alterungsindex wurde mit folgender Formel bestimmt:

$$AI_{FTIR} = \frac{AI_{CO} + AI_{SO}}{AI_{CH}}$$

Carbonyl-Bande: AI_{CO} : $1800\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$

Sulfoxid-Bande: AI_{SO} : $1079\text{-}984\text{ cm}^{-1}$

Aliphatische-Bande: AI_{CH} : $1525\text{-}1350\text{cm}^{-1}$

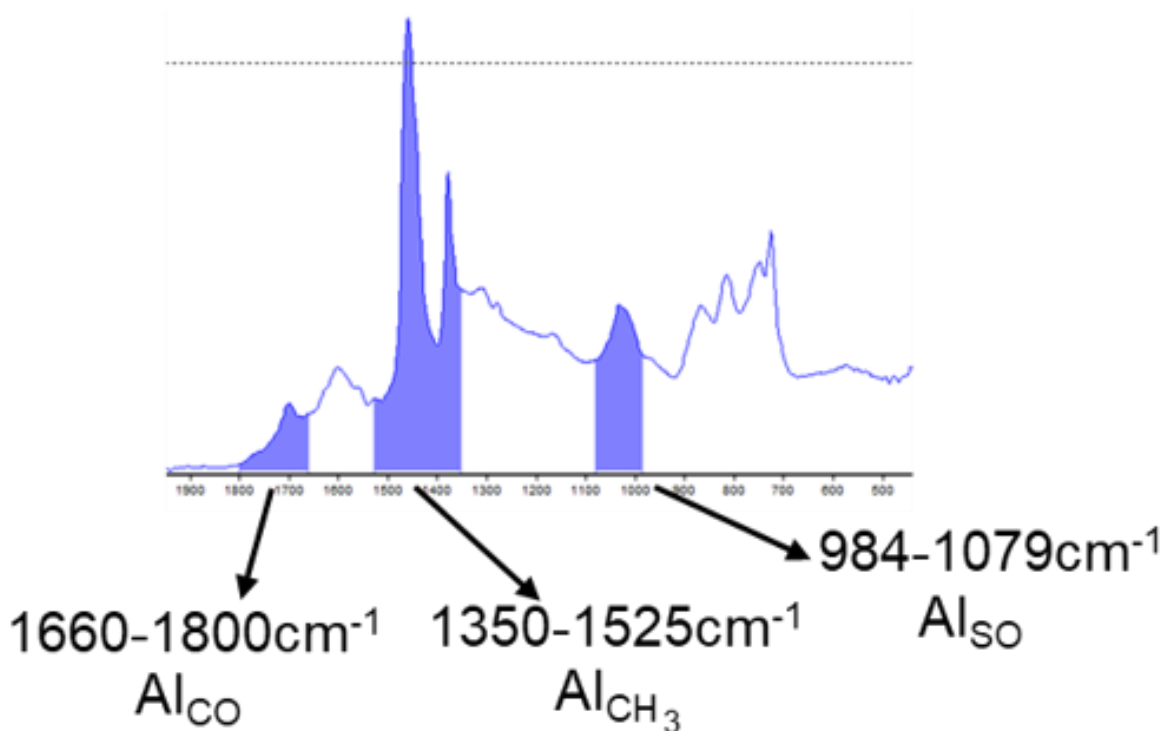


Abb. 19: Bestimmung des Alterungsindex

5 Resultate und Diskussion

5.1 BBR

Die Steifigkeiten und m-Werte der PAV-gealterten Proben bei den Temperaturen von -12°C , -18°C , -24°C und -30°C können aus den folgenden beiden Abbildungen entnommen werden (Abb. 20 & Abb. 21). Bindemittel derselben Nadelpenetrationsklasse sind in einem ähnlichen Farbton abgebildet (z.B.: die Graphen der 70/100er Bitumen sind rötlich gefärbt). Die zwei verschiedenen Herkünfte der Bitumen werden durch unterschiedliche Markierungspunkte gekennzeichnet.

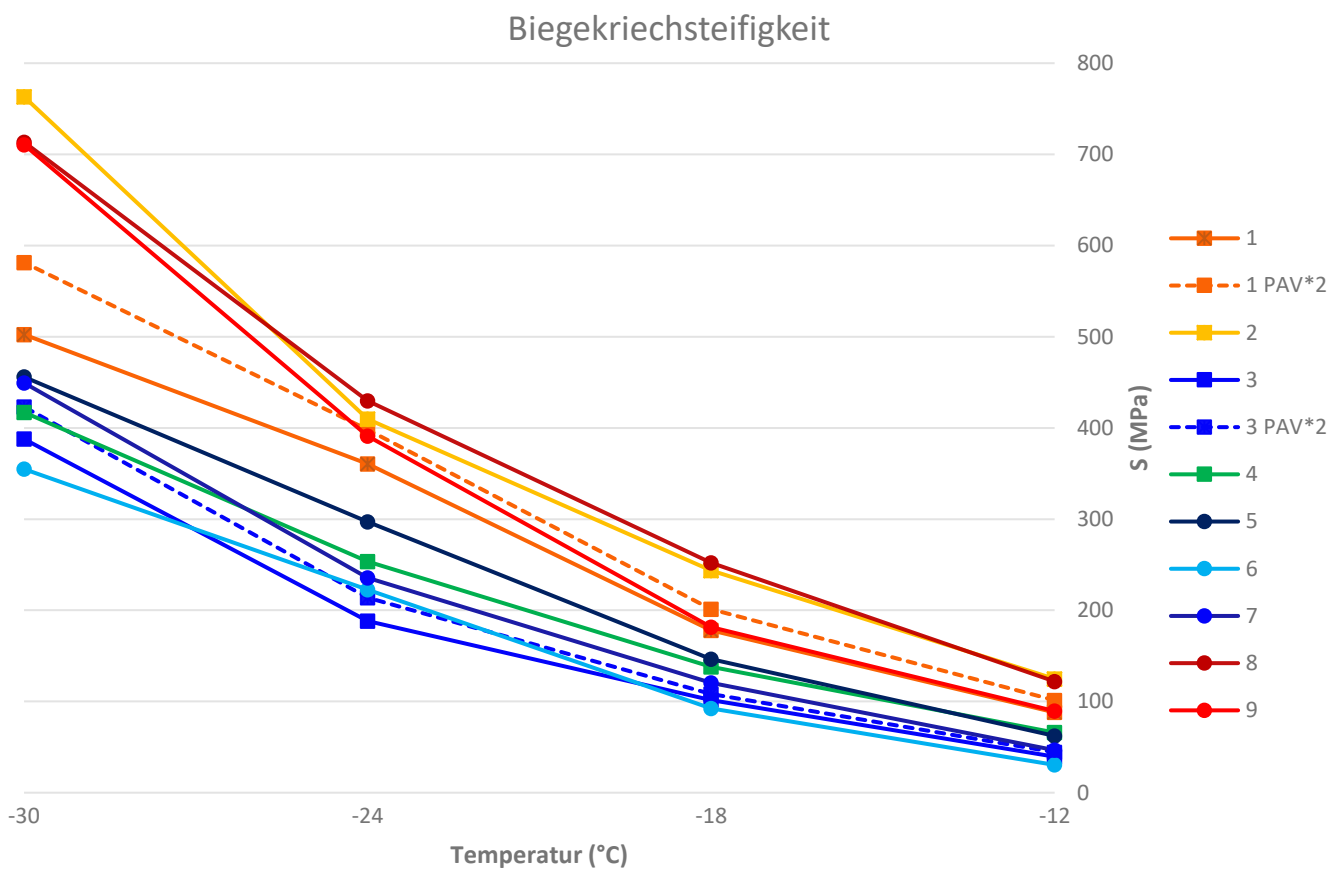


Abb. 20: Steifigkeiten der PAV-gealterten Bindemittelproben

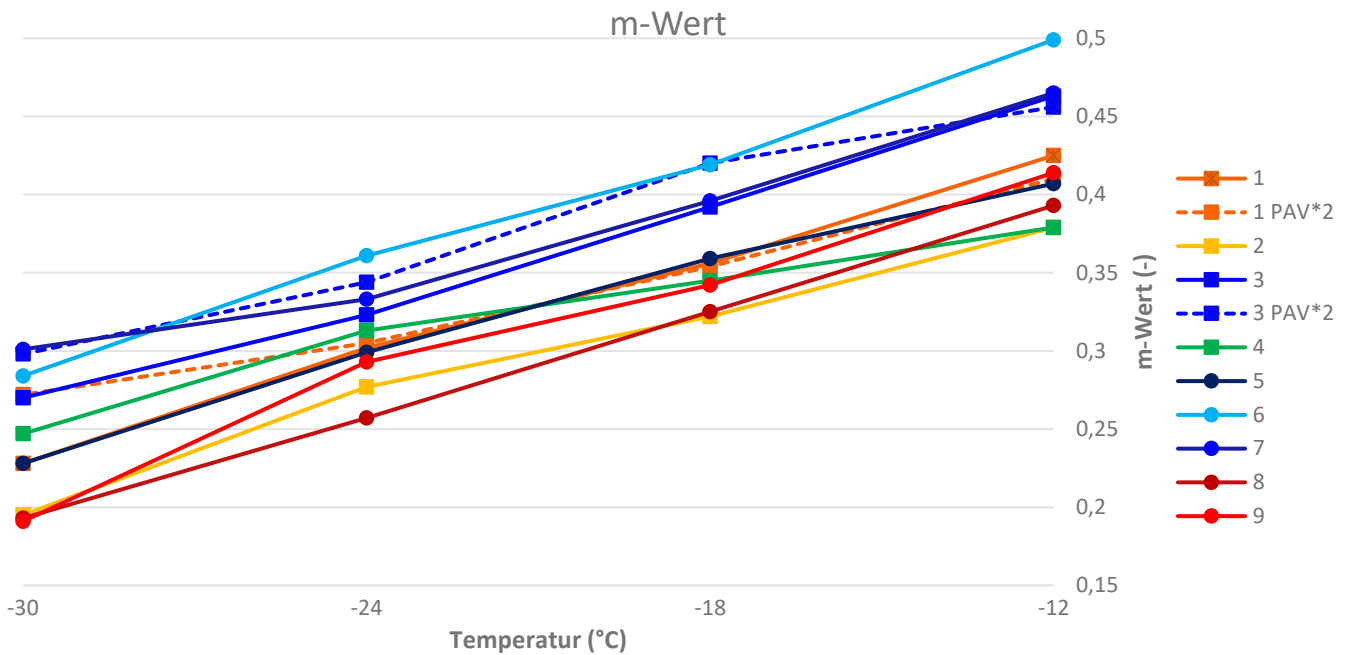


Abb. 21: m-Werte der PAV-gelalterten Bindemittelproben

Man erkennt, dass die Bindemittel mit sinkender Temperatur steifer werden und ihr Relaxationsvermögen sinkt. Die drei Proben mit der höchsten Steifigkeit haben demnach auch den kleinsten m-Wert. Im nächsten Unterpunkt werden die Proben mit derselben Nadelpenetrationsklasse untereinander verglichen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Ergebnisse an. Die Standardabweichung muss laut Norm für die m-Werte der Biegekriechsteifigkeit S unter 9% und für die m-Werte unter 4% liegen.

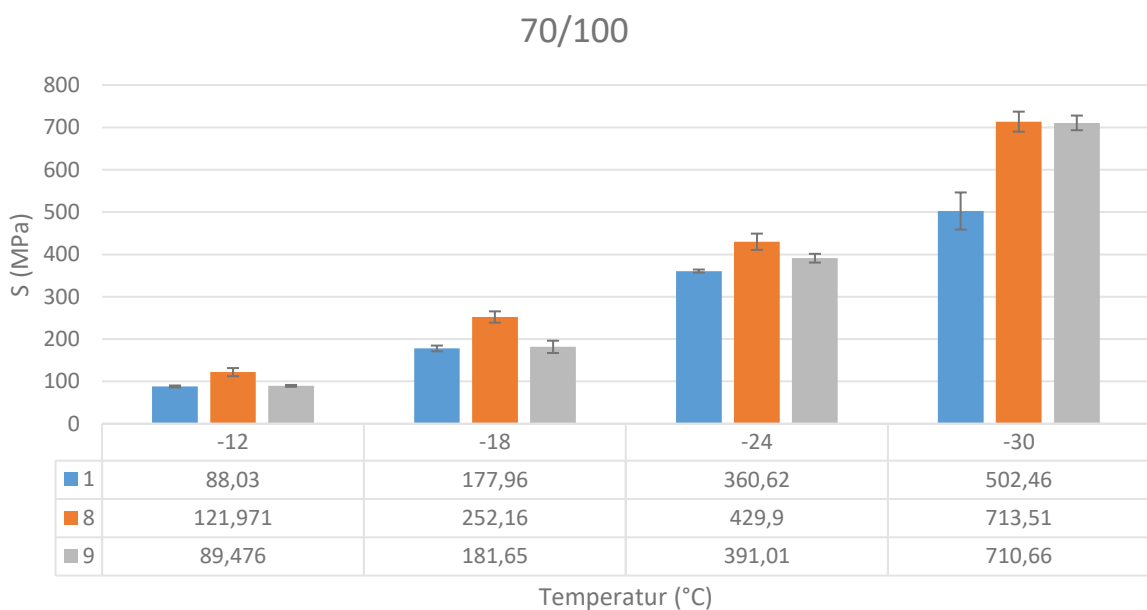


Abb. 22: Steifigkeiten der Bitumen in der Penetrationsklasse 70/100

In Abb. 22 sieht man auf dem ersten Blick, dass die Steifigkeiten innerhalb derselben Nadelpenetrationsklasse teilweise stark voneinander abweichen. Jedoch steigen die Steifigkeiten mit fallender Temperatur recht gleichmäßig. Im Laufe der Arbeit wird untersucht, ob die Unterschiede in den Steifigkeiten mit möglichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Bitumen erklärt werden kann.

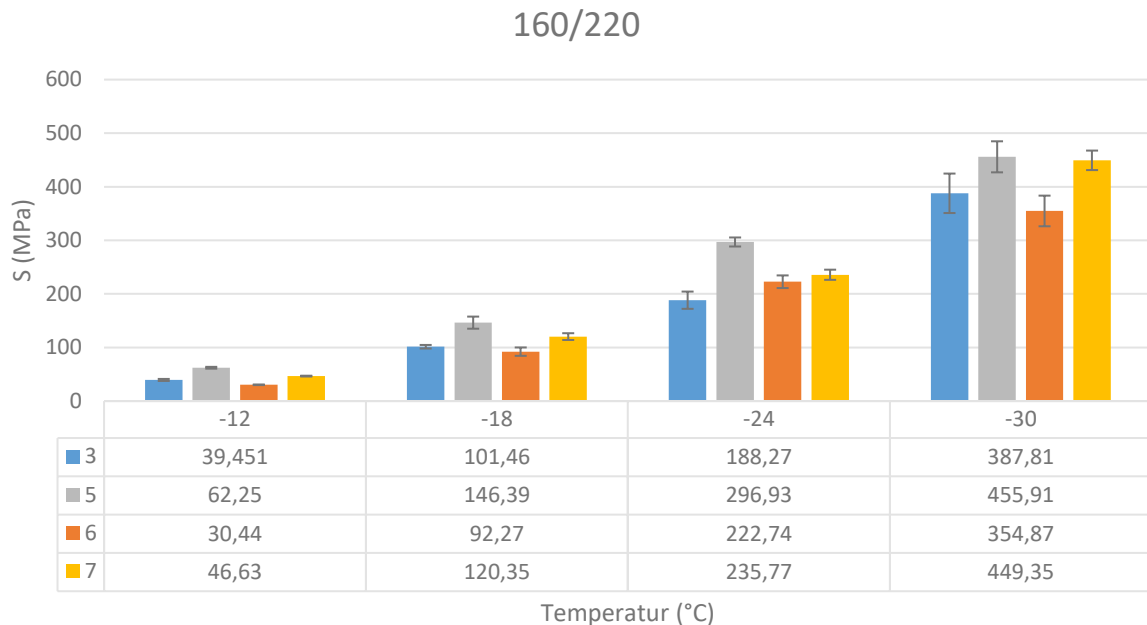


Abb. 23: Steifigkeiten der Bitumen in der Penetrationsklasse 160/220

Auch die Unterschiede zwischen den 160/220er Bitumen sind recht groß (siehe Abb. 23). Diese großen Abweichungen deuten darauf hin, dass die Nadelpenetration keine gute Methode zum Klassifizieren der Bindemittel ist, da sich innerhalb derselben „Klasse“ Bitumen mit verschiedensten Eigenschaften befinden können. Im Vergleich zu den Bitumen mit Nadelpenetration 70/100 weisen die vorliegenden Bitumen größere Unterschiede auf.

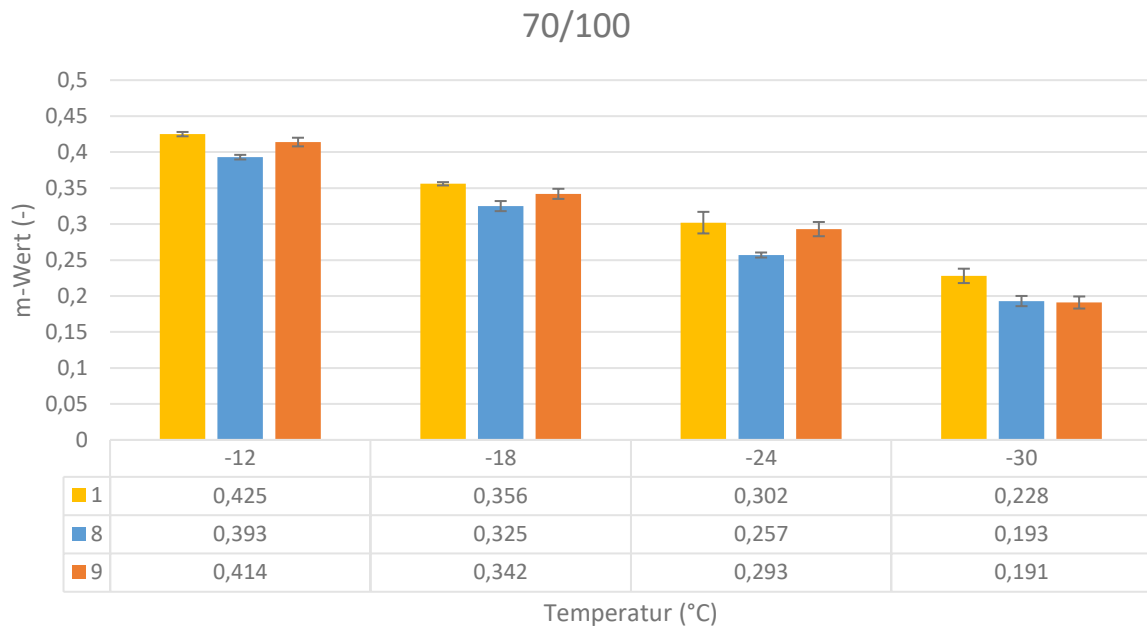


Abb. 24: m-Werte der Bitumen mit Nadelpenetration 70/100

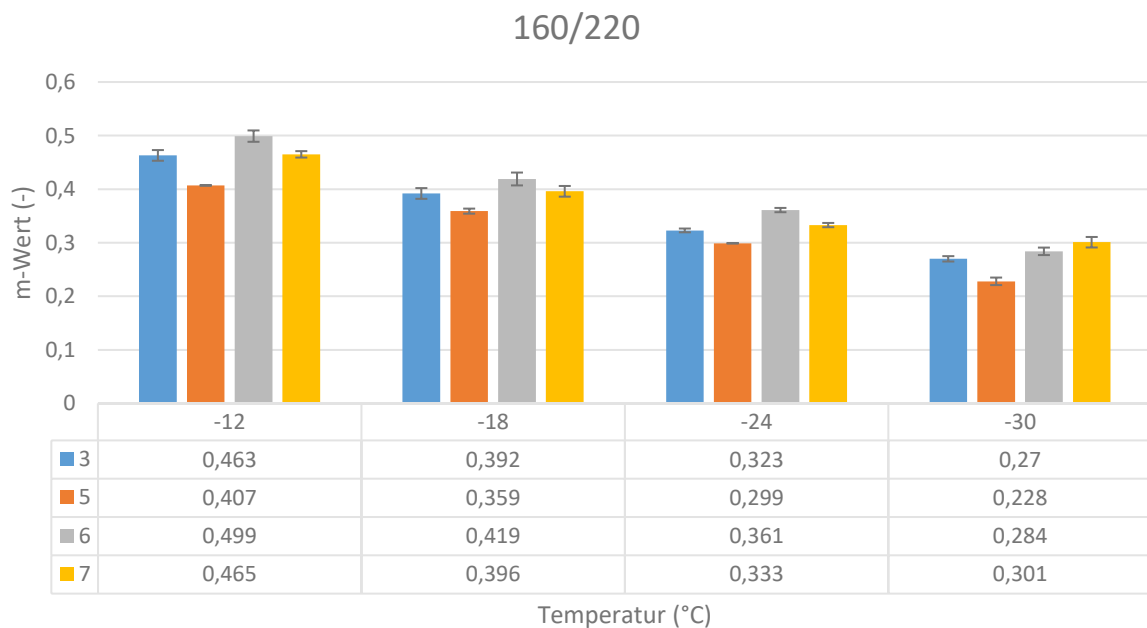


Abb. 25: m-Werte der Bitumen mit Nadelpenetration 160/220

Die Abb. 24 und Abb. 25 zeigen die m-Werte der Bitumen in der Nadelpenetrationsklasse 70/100 und 160/220. Erwartungsgemäß fallen die m-Werte mit fallender Temperatur und es können ähnliche Unterschiede wie bei den Steifigkeiten in Abbildungen 22 und 23 erkannt werden.

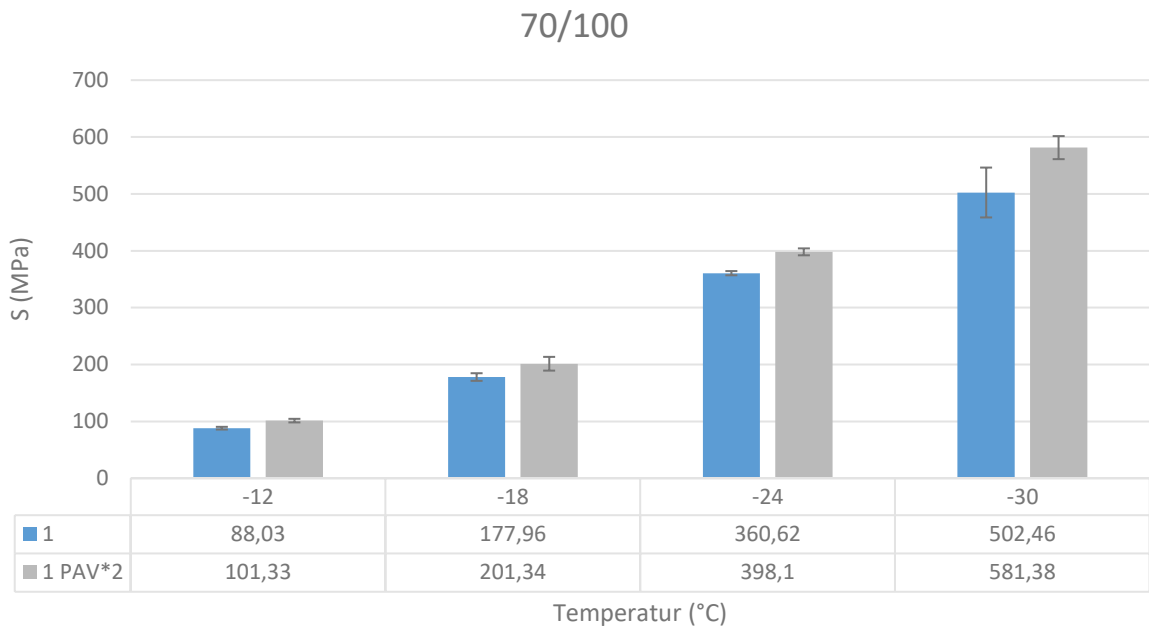


Abb. 26: Steifigkeiten von Bitumen 1 einfach und zweifach PAV gealtert

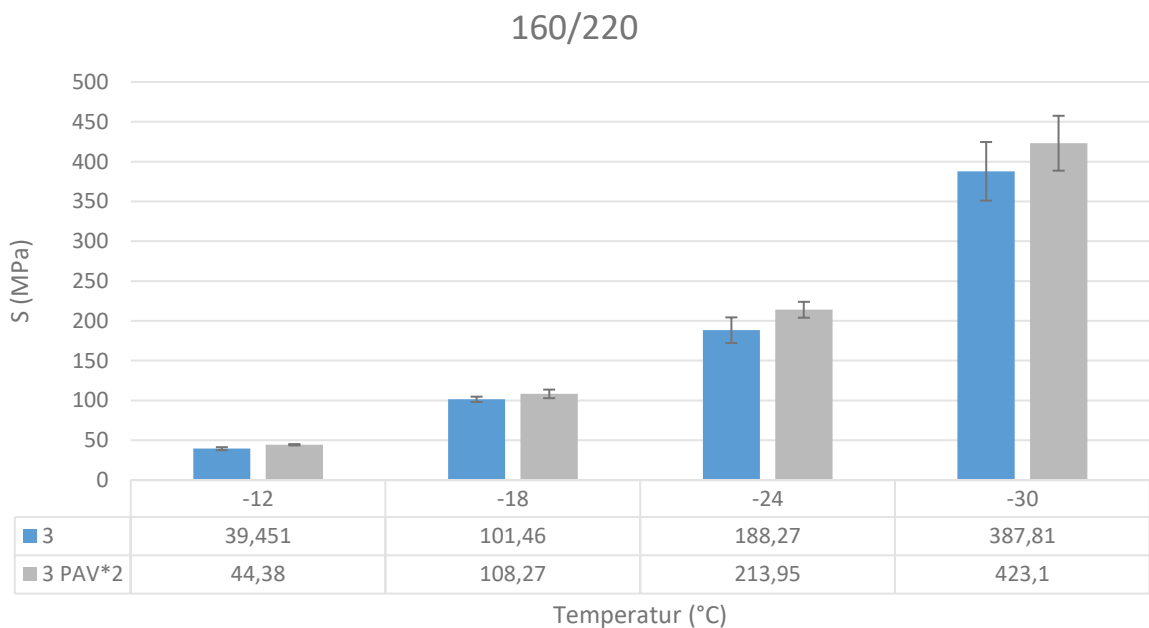


Abb. 27: Steifigkeiten von Bitumen 3 einfach und zweifach PAV gealtert

In Abb. 26 und Abb. 27 werden jeweils die Steifigkeiten derselben Bitumen verglichen. Dabei ist eine Probe einfach und die zweite Probe zweifach PAV gealtert worden. Bitumen 1 wurde durch die zweite Alterung durchschnittlich rund 13,5% steifer, während Bitumen 3 rund 10,5% an Steifigkeit zugenommen hat. Man erkennt, dass die Steifigkeiten bei -30°C die größten Standardabweichungen aufweisen.

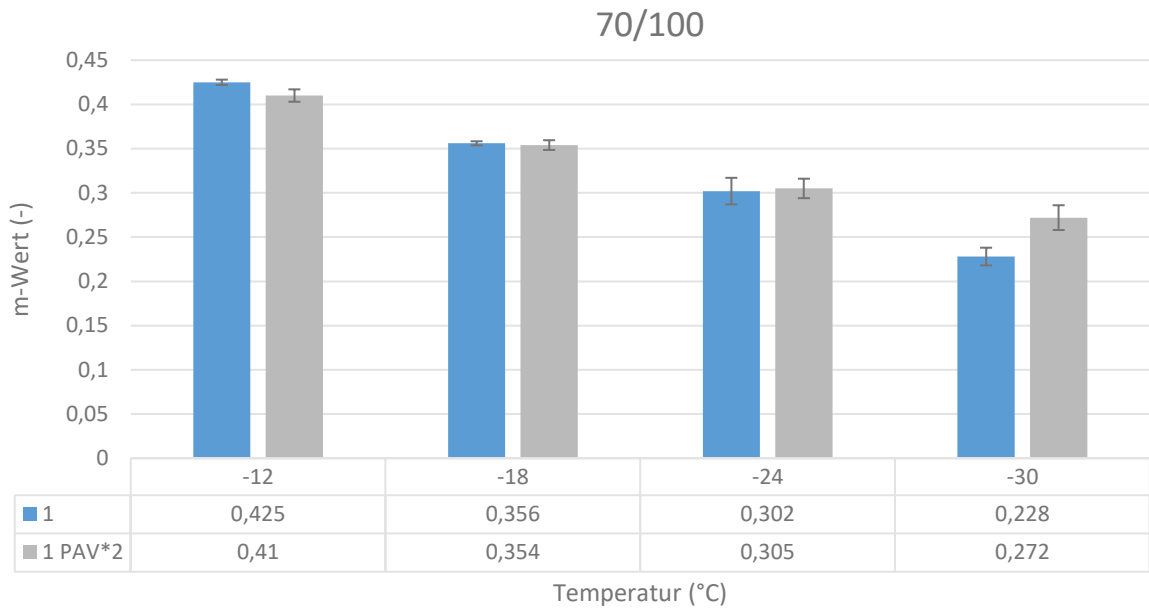


Abb. 28: m-Werte von Bitumen 1 einfach und zweifach PAV gealtert

Der m-Wert sinkt bei beiden Proben mit fallender Temperatur (Abb. 28). Jedoch scheint die zweifach gealterte Probe im Tieftemperaturbereich nicht so viel vom Relaxationsvermögen zu verlieren. Dies ist auch bei Bitumen 3 zu sehen (siehe Abb. 29).

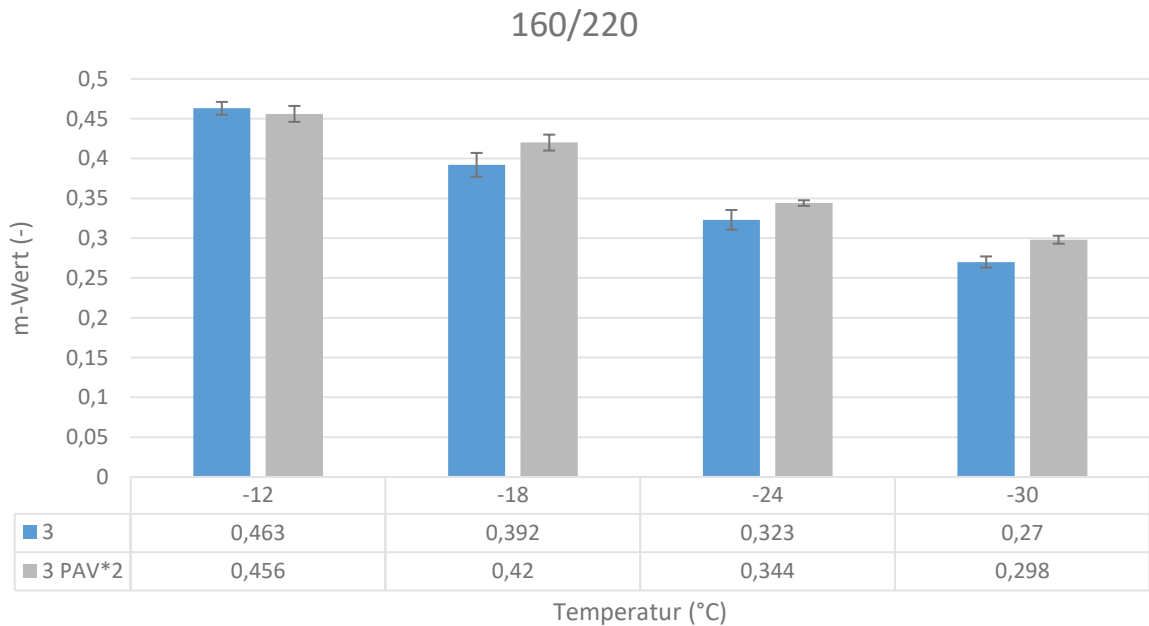


Abb. 29: m-Werte von Bitumen 3 einfach und zweifach PAV gealtert

5.2 DSR

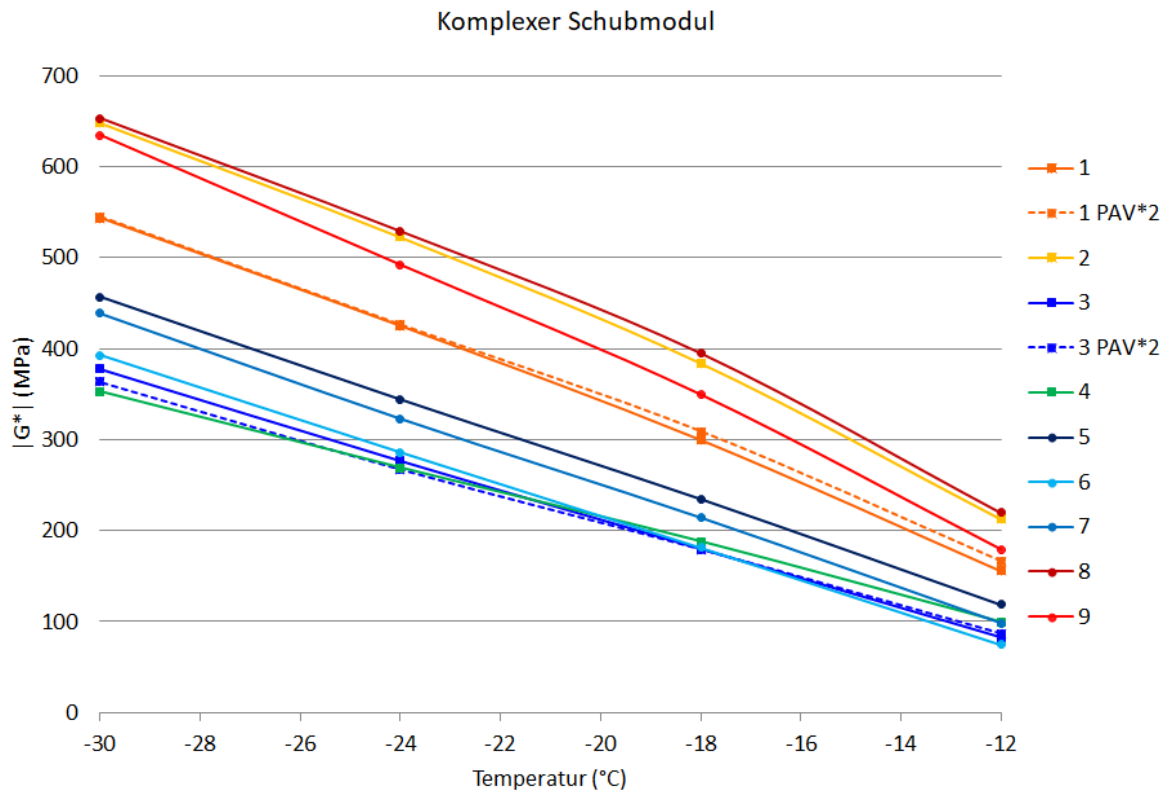


Abb. 30: Komplexer Schubmodul der Bindemittel in Abhängigkeit mit der Temperatur

In Abb. 30 ist $|G^*|$ aller Bindemittel, gemessen bei 0,3183Hz in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet. Der Schubmodul sinkt für jedes Bitumen mit steigender Temperatur, was bedeutet, dass sie einen geringeren Scherwiderstand bei steigenden Temperaturen haben. Dabei weisen die drei Bitumen 2, 8 und 9, die die höchste Biegekiechsteifigkeit hatten, auch den höchsten komplexen Schubmodul auf.

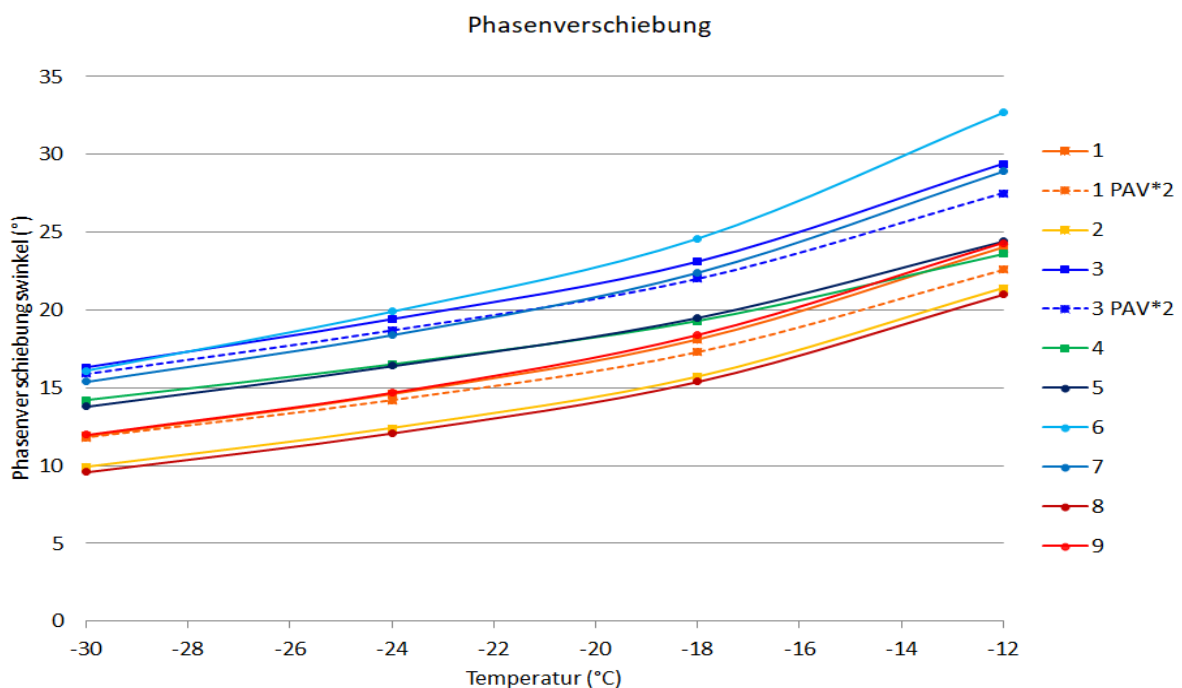


Abb. 31: Phasenverschiebungswinkel in Abhängigkeit mit der Temperatur

In Abb. 31 ist der Phasenverschiebungswinkel in Abhängigkeit mit der Temperatur dargestellt. Man sieht, dass dieser mit steigender Temperatur größer wird. Das bedeutet, dass sich das Material bei steigender Temperatur viskoser verhält. Bei -30°C verhalten sich alle Bitumen fast ausschließlich elastisch. Die Bitumen mit dem kleinsten Phasenverschiebungswinkel sind auch die Bitumen mit dem kleinsten m-Wert.

5.3 Korrelation der BBR- und DSR-Ergebnisse

In diesem Unterpunkt werden die BBR und DSR Daten auf einen möglichen Zusammenhang untersucht. Alle Ergebnisse stammen von PAV-gealterten Proben.

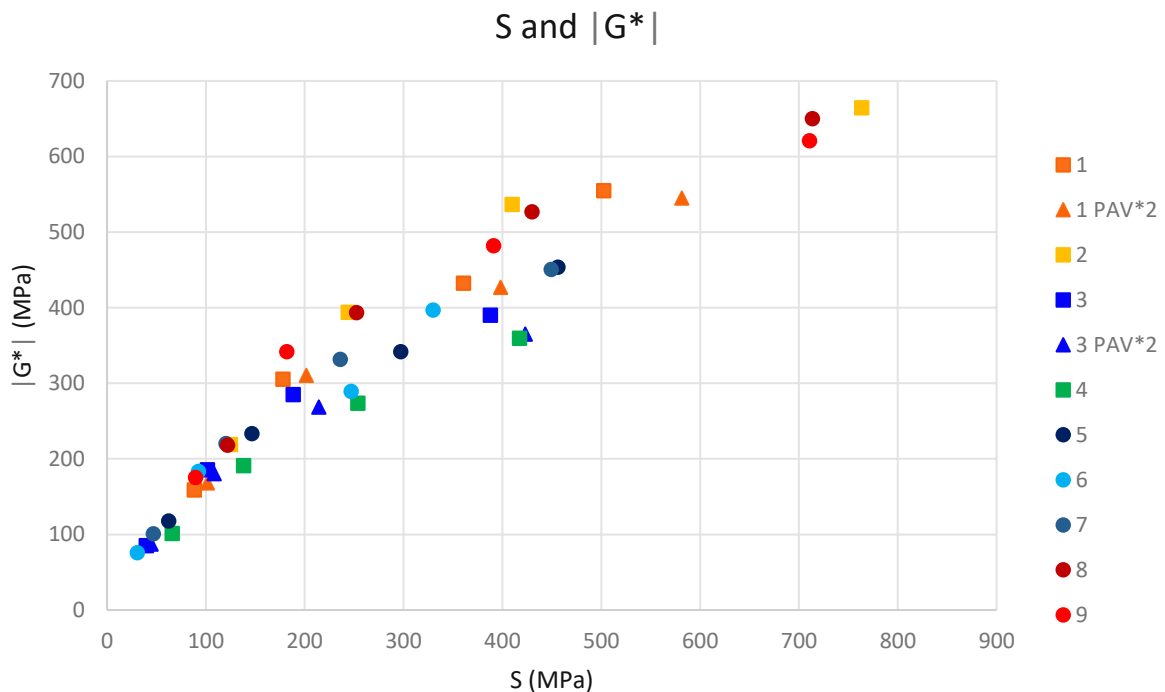


Abb. 32: Biegekriechsteifigkeit in Abhängigkeit vom komplexen Schubmodul

In Abb. 32 sind die Werte der BBR Messungen den Werten des DSR gegenübergestellt. Je größer die Biegekriechsteifigkeit, desto größer ist auch der komplexe Schubmodul. Auf den ersten Blick lässt sich eine deutliche lineare Korrelation erkennen. Dies gilt auch für den Phasenverschiebungswinkel und den m-Wert (siehe Abb. 33).

m-Wert und Phasenverschiebung

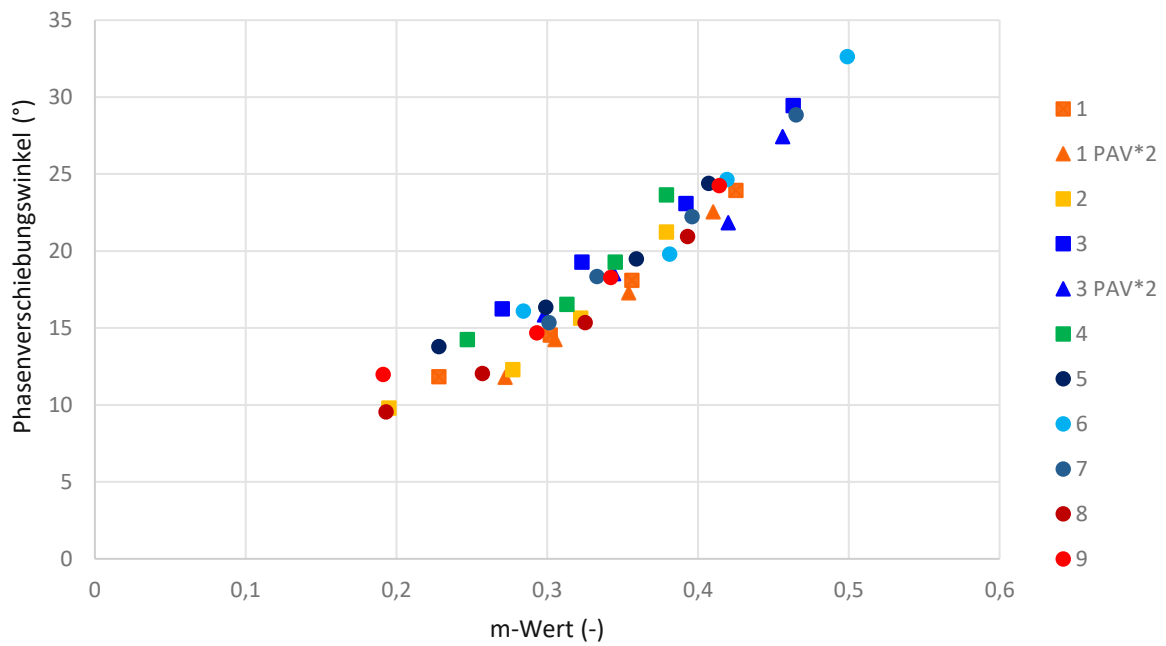


Abb. 33: Phasenverschiebungswinkel in Abhängigkeit vom m-Wert

In Abb. 33 sind der Phasenverschiebungswinkel und der m-Wert gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt eine direkte Proportionalität zwischen m-Wert und Phasenverschiebungswinkel. Generell erkennt man, dass die weichen Bitumen ein höheres Relaxationsvermögen haben.

S and $|G^*|$

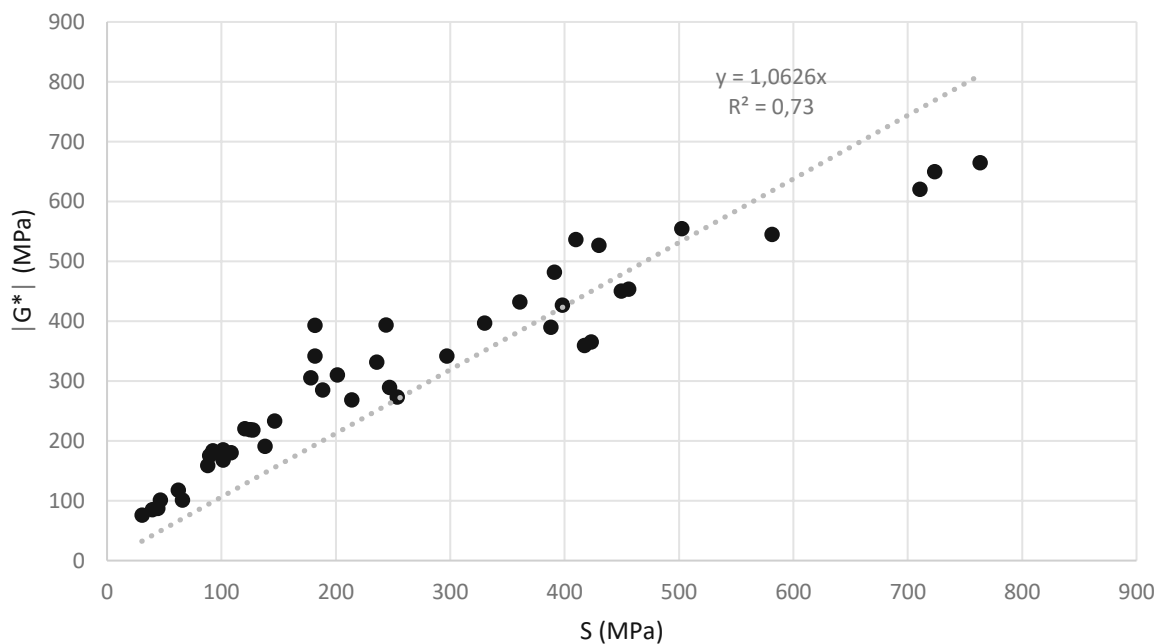


Abb. 34: Lineare Abhängigkeit zwischen komplexem Schubmodul und Biegekriechsteifigkeit

Eine gute Korrelation zwischen $|G^*|$ und S lässt sich in Abb. 34 erkennen. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 73%, wenn die Regressionsgerade durch den Nullpunkt geht. Eine noch stärkere Korrelation herrscht zwischen dem m -Wert und dem Phasenverschiebungswinkel. Dort liegt das Bestimmtheitsmaß bei 88% (siehe Abb. 35).

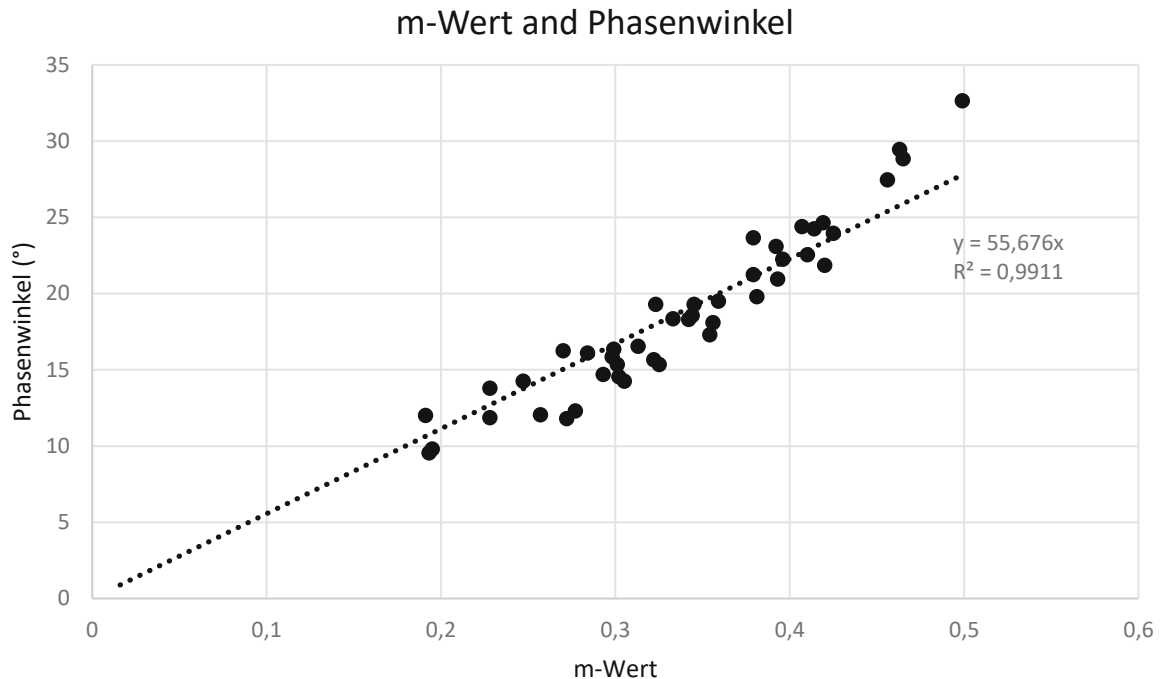


Abb. 35: Lineare Abhängigkeit zwischen m-Wert und Phasenverschiebungswinkel

Abbildung 34 und Abbildung 35 bestätigen einen bedingt linearen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der beiden Prüfmethode. Wie bereits erwähnt, wurde während den Messungen festgestellt, dass das BBR-Prüfgerät des Straßenbaulabors an der TU Wien schadhaft ist und falsche Messergebnisse liefert. Deshalb werden die BBR-Ergebnisse in dieser Arbeit nicht weiter für die PG-Bestimmung verwendet.

5.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion FAST SARA

Im ersten Unterpunkt wird der Einfluss der Alterung auf die verschiedenen Bitumensorten untersucht. Es wird analysiert, ob Bitumen der gleichen Nadelpenetration ähnlich altern oder ob Unterschiede auftreten. Im zweiten Unterpunkt wird ein Zusammenhang zwischen SARA-Fractionen und dem mechanischen Verhalten gesucht. Im letzten Unterpunkt wird der CII analysiert und mögliche Korrelationen mit den SARA-Fractionen hergestellt. Generell werden ungealterte Proben im nächsten Kapitel mit dem Buchstabenzusatz A und PAV-gealterte Proben mit dem Zusatz C bezeichnet.

5.4.1 Alterung

50/70 und PmB 45/80-65

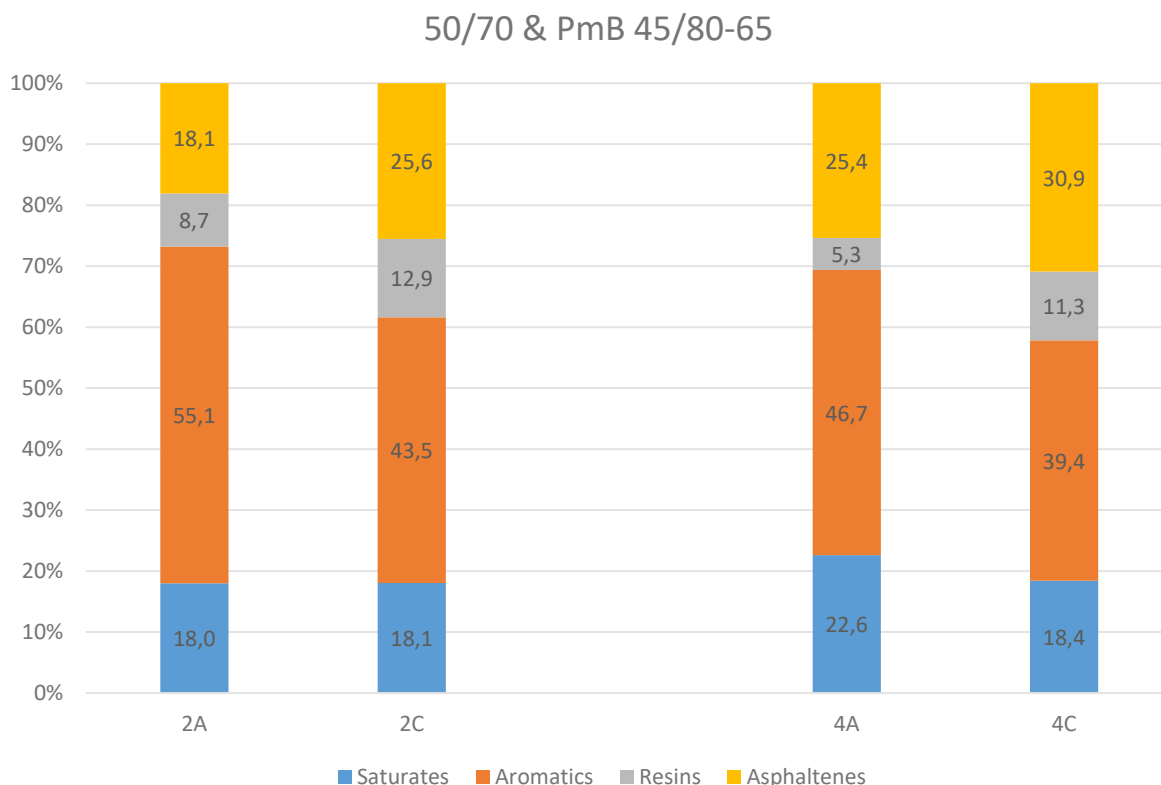


Abb. 36: SARA-Fraktionen von Bitumen 2 und Bitumen 4 im (un-)gealterten Zustand

Tab. 3: Standardabweichungen der Fraktionen der Bitumen 2 und 4 (Angabe in %)

	Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
2A	0,5	1,0	0,3	0,0
2C	0,6	0,8	0,4	0,3
4A	1,3	0,3	0,5	1,1
4C	1,1	1,5	0,1	0,3

In Abb. 36 sind die chemischen Fraktionen der SARA-Analyse der Bitumen 2 und 4 dargestellt. Dabei werden die ungealterten Fraktionen mit den Fraktionen nach einer RTFOT und PAV-Alterung verglichen. Man erkennt, dass beide Proben durch die Alterung eine Zunahme in den Fraktionen der Asphaltenes und Resins hat, wohingegen eine starke Abnahme der Aromatics-Fraktion zu verzeichnen ist. Die Saturates erfahren nur eine geringe Änderung.

Penetrationsklasse 70/100

Ähnliche Änderungen können auch für die Bitumen 1, 8 und 9 in der 70/100 Penetrationsklasse beobachtet werden. Die Fraktionen der Asphaltenes und Resins werden durch die Alterung größer und die Fraktion der Aromatics wird kleiner. Die Fraktion der Saturates unterliegt auch hier nur geringen Änderungen (siehe Abb. 37). Bemerkenswert ist,

dass die Fraktion der Asphaltenes für das Bitumen 8 im Vergleich zu den anderen nur minimal (+1,5%) steigt.

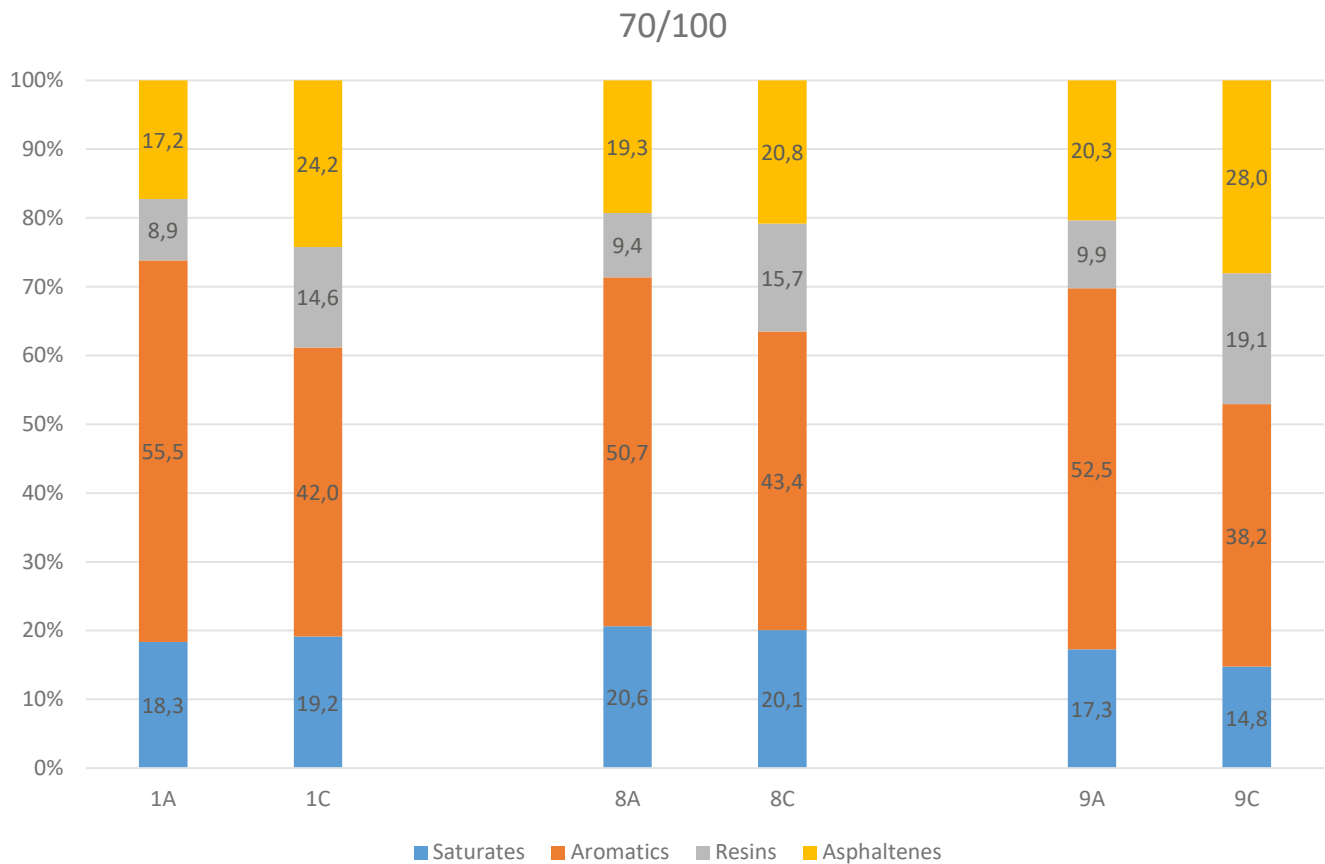


Abb. 37: SARA-Fractionen der Bitumen mit Nadelpenetration von 70/100

Tab. 4.: Standardabweichungen der Fraktionen der Bitumen 1, 8 und 9 (Angabe in %)

	Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
1A	0,2	0,1	0,0	0,0
1C	1,4	2,0	0,4	0,1
8A	0,7	1,0	0,6	1,1
8C	0,4	0,6	0,2	0,2
9A	0,4	0,4	0,4	0,5
9C	0,5	0,3	0,4	0,5

Penetrationsklasse 160/220

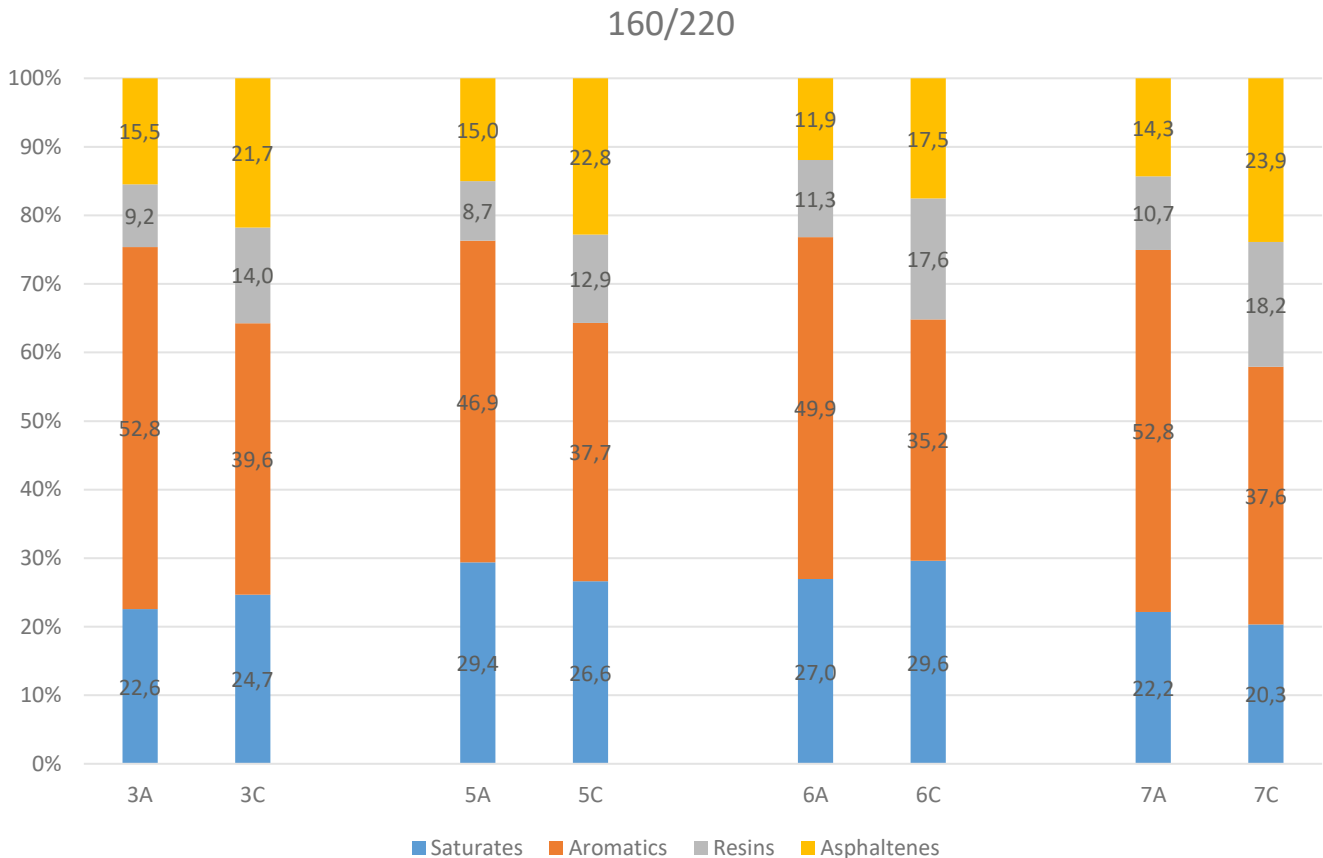


Abb. 38: SARA-Fractionen der Bitumen mit Nadelpenetration von 160/220

Tab. 5.: Standardabweichungen der Fraktionen der Bitumen 3, 5, 6 und 7 (Angabe in %)

	Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
3A	0,5	0,5	0,6	0,0
3C	1,1	1,3	0,2	0,4
5A	0,9	0,9	0,8	0,6
5C	0,7	0,5	0,6	1,3
6A	0,6	0,1	0,5	0,0
6C	0,7	0,6	1,0	1,1
7A	0,4	0,6	0,4	1,2
7C	0,9	0,6	0,9	0,1

Erwartungsgemäß steigen auch für die Bitumen in der Penetrationsklasse 160/220 mit der Alterung die Fraktionen der Asphaltenes und Resins. Demnach gibt es auch einen Rückgang in der Fraktion der Aromatics bei jeder Probe

Generell kann gezeigt werden, dass sich die Resins- und Asphaltenes-Fractionen jedes Bitumens einen Anstieg durch die Alterung erfahren. Die Fraktion der Aromatics hingegen scheint am reaktivsten zu sein und hat durch die Alterung stets einen starken Rückgang erfahren. Die Saturates sind in drei Fällen gestiegen und in sechs Fällen gesunken. Daher ist in diesem Fall von keiner Tendenz auszugehen.

Mehrfach PAV-Alterungen

1 und 3

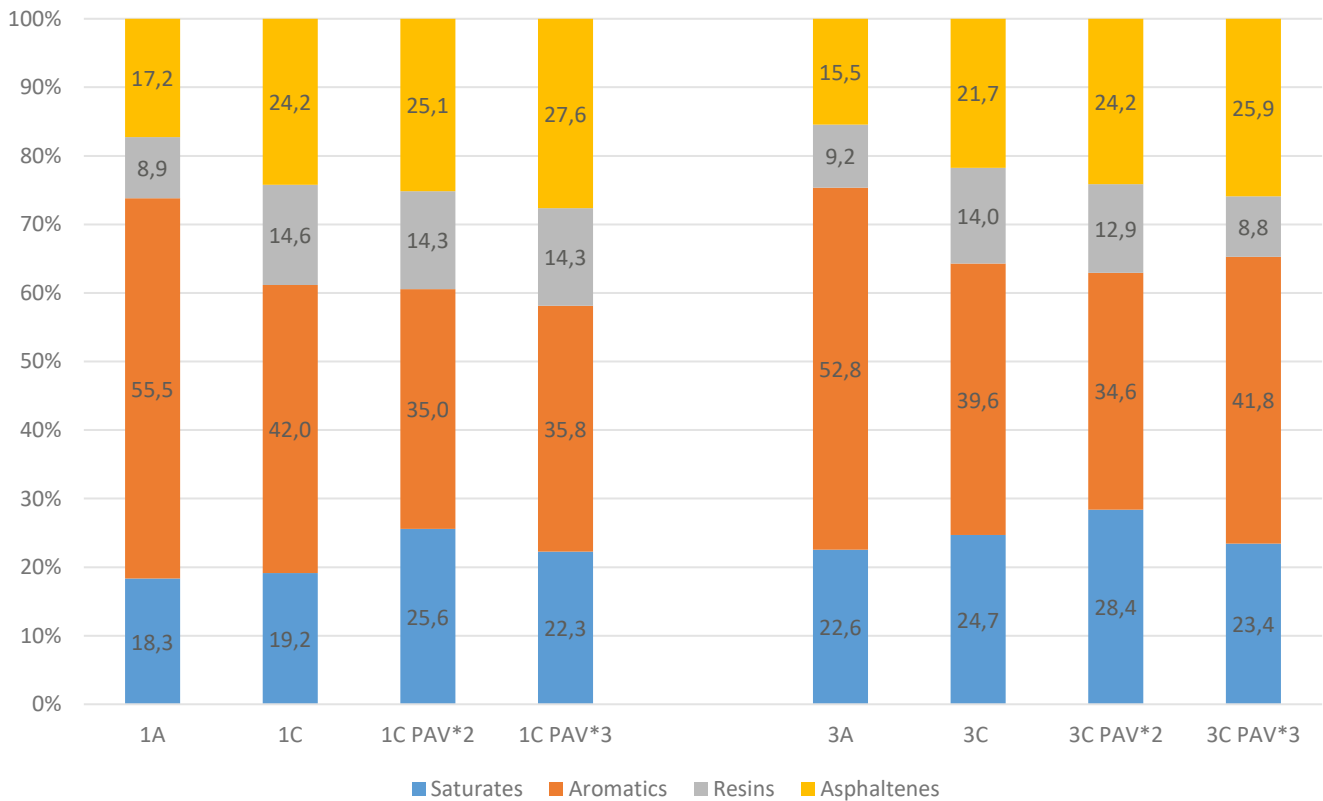


Abb. 39: Bitumen 1 und 3 im ungealterten Zustand, ein-, zwei-, und dreifach gealtert

Tab. 6: Standardabweichungen der mehrfach gealterten Fraktionen 1 und 3 (Angabe in %)

	Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
1A	0,2	0,1	0,0	0,0
1C	1,4	2,0	0,4	0,1
1C 2*PAV	2,0	1,9	0,1	1,7
1C 3*PAV	0,2	0,8	0,4	1,1
3A	0,5	0,5	0,6	0,0
3C	1,1	1,3	0,2	0,4
3C 2*PAV	0,4	0,4	0,5	0,0
3C 3*PAV	0,9	0,4	0,8	0,1

Verglichen mit den Fraktionen im ungealterten Zustand sind die Änderungen nach der ersten PAV-Alterung größer als nach jeder weiteren PAV-Alterung. Das liegt vor allem daran, dass die Auswertung der RTFOT-Alterung, die vor der ersten PAV-Alterung stattfindet, hier nicht berücksichtigt wurde. Jede weitere PAV-Alterung bewirkt zwar noch kleine Änderungen, relativ gesehen jedoch nicht mehr so stark, wie die erste RTFOT+PAV-Alterung. Auch hier kann wieder dieselbe Steigerung der Fraktionen der Asphaltenes beobachtet werden (siehe Abb. 39). Die sonst erwartungsgemäße Reduktion der Aromatics-

Fraktion kann hier nur bis zur zweiten PAV-Alterung erkannt werden. Beide Bitumen erfahren durch die dritte PAV-Alterung wieder einen Zuwachs in der Aromatics-Fraktion und eine Reduktion in der Fraktion der Resins.

5.4.2 Durchschnittliche Änderungen der Fraktionen

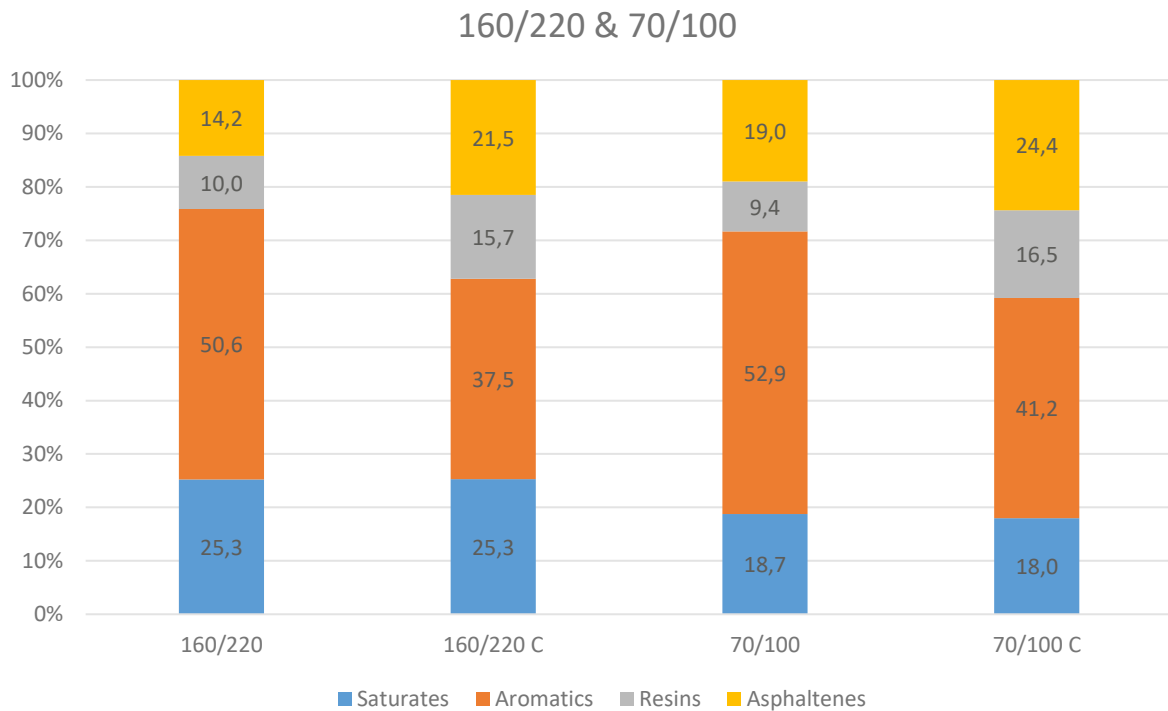


Abb. 40: Durchschnittliche Änderungen in den Nadelpenetrationsklassen 160/200 & 70/100

Tab. 7: Durchschnittliche relative und absolute prozentuelle Änderungen der Fraktionen

	160/220	160/220 C	160/220	160/220 C	70/100	70/100 C	70/100	70/100 C
Saturates	+0,2%		+0,1%		-0,8%		-4,0%	
Aromatics	-25,9%		-13,1%		-22,1%		-11,7%	
Resins	+57,5%		+5,7%		+75,3%		+7,1%	
Asphaltenes	+51,5%		+7,3%		+28,5%		+5,4%	

In Abb. 40 und Tab. 7 können die Änderungen in den einzelnen Fraktionen abgelesen werden. Dabei sind die Werte in den jeweiligen Nadelpenetrationsklassen als Durchschnitt von vier (160/220) und drei (70/100) Bitumen angegeben.

Man erkennt, dass die Saturates in beiden Klassen kaum durch die Alterung beeinflusst werden. Die Änderung beläuft sich relativ und absolut in beiden Fällen auf unter 1%. Dies könnte vielleicht damit erklärt werden, dass die Fraktion der Saturates Stoffe beinhaltet, die reaktionsträge sind oder durch die Bedingungen während der Alterung nicht beein-

flusst werden. Die Aromatics nehmen in beiden Fällen signifikant ab. Die relativen Änderungen belaufen sich auf -25,9% und -21,1%. Absolut gesehen, ist die Änderung der Aromatics am signifikantesten. Eine Erklärung könnte dafür in der Reaktionsfreudigkeit der Stoffe in dieser Fraktion gefunden werden. Die Resins und Asphaltenes verhalten sich in ihrer Änderung ähnlich: Relativ gesehen steigen die Resins am stärksten gefolgt von den Asphaltenes.

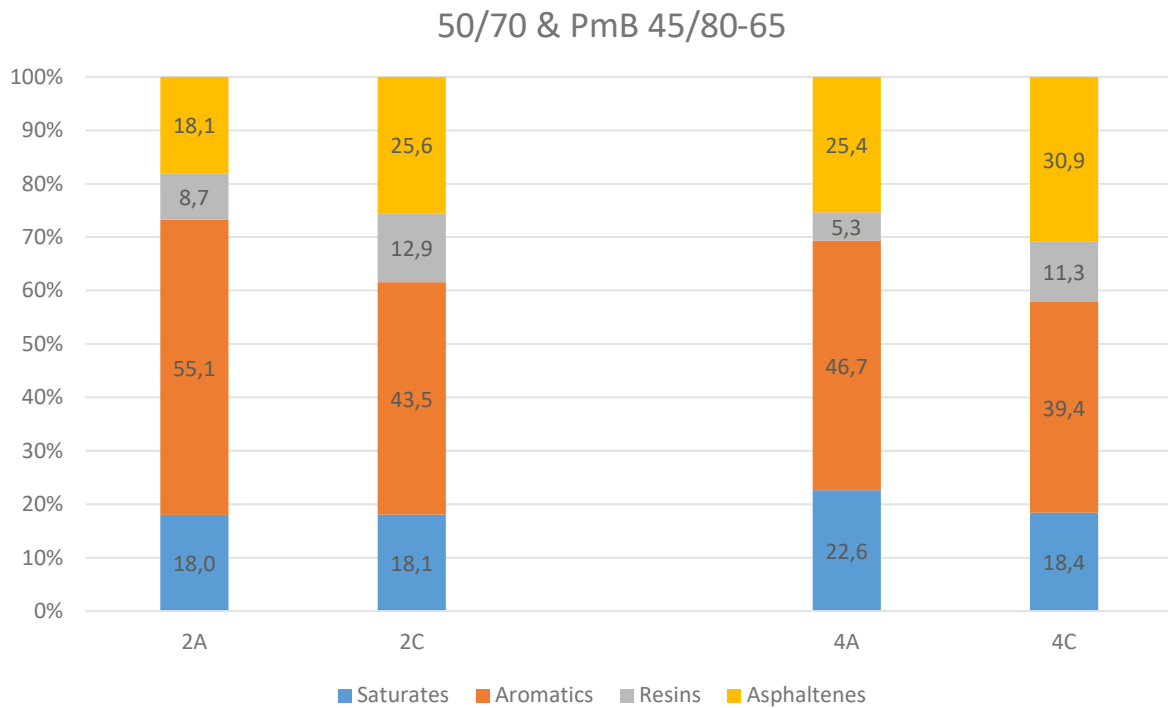


Abb. 41: Durchschnittliche Änderungen in den Nadelpenetrationsklassen 50/70 & PmB 45/80-65

	50/70	50/70 C	50/70	50/70 C	PmB 45/80	PmB 45/80	PmB 45/80 C	PmB 45/80 C
Saturates	+0,6%		+0,1%		-18,6%		-4,2%	
Aromatics	-21,1%		-11,6%		-15,6%		-7,3%	
Resins	+48,3%		+4,2%		+114,7%		+6,0%	
Asphaltenes	+41,6%		+7,5%		+21,7%		+5,5%	

Tab. 8: Durchschnittliche relative/absolute prozentuelle Änderungen der Fraktionen

In der 50/70er Penetrationsklasse zeigt sich dasselbe Verhalten wie zuvor: Die Saturates unterliegen keiner nennenswerten Änderung (siehe Abb. 41). Für das polymermodifizierte Bitumen jedoch gibt es erstmals eine signifikante Änderung in dieser Fraktion. Die Fraktion verliert absolut -4,2% im Zuge der Alterung (Tab. 8). Für die Aromatics gilt das Erwartbare: Auch in diesen beiden Penetrationsklassen ist die absolute Änderung der

Aromatics am stärksten. Die Resins verzeichnen in beiden Klassen einen deutlichen Anstieg, wobei im PmB der Anteil mehr als verdoppelt wird. Auch die Asphaltene steigen erwartungsgemäß.

5.4.3 Zusammenhang der Fraktionen und mechanischen Kennwerten

Anhand folgender Abbildungen soll ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Fraktionen und der Biegekriechsteifigkeit S von den PAV-gealterten Proben bei -30°C erkannt werden.

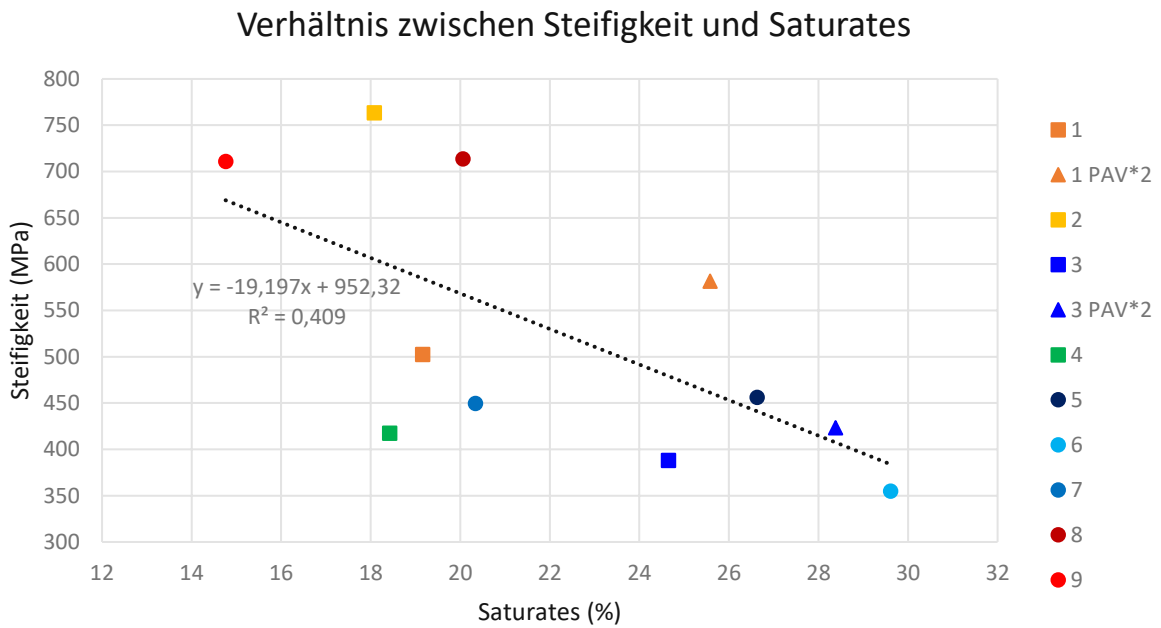


Abb. 42: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Saturates

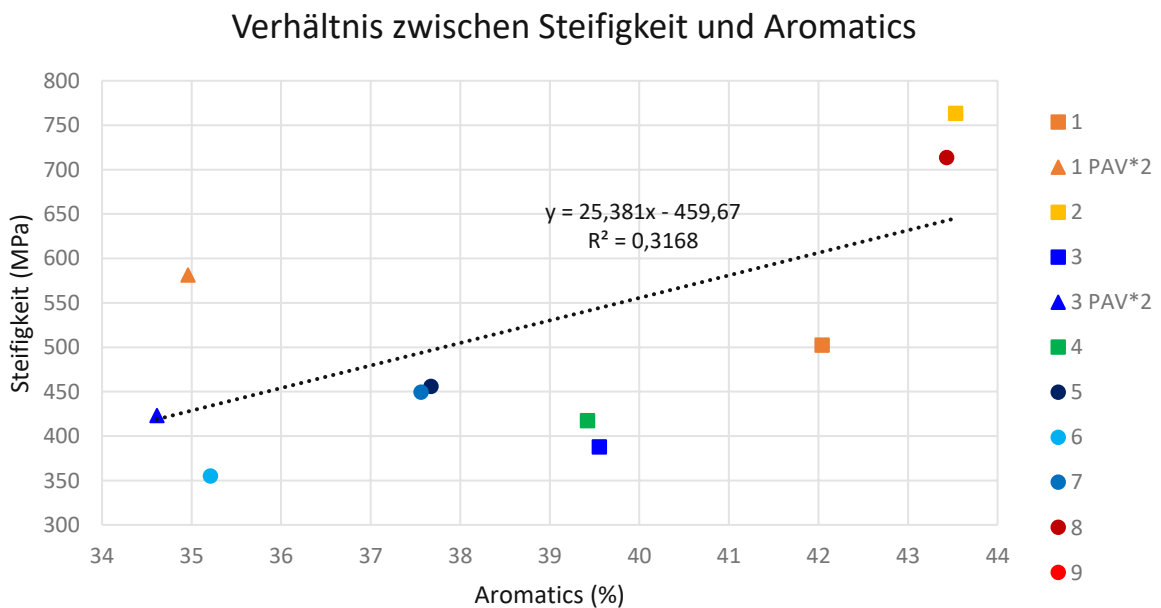


Abb. 43: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Aromatics

Verhältnis zwischen Steifigkeit und Resins

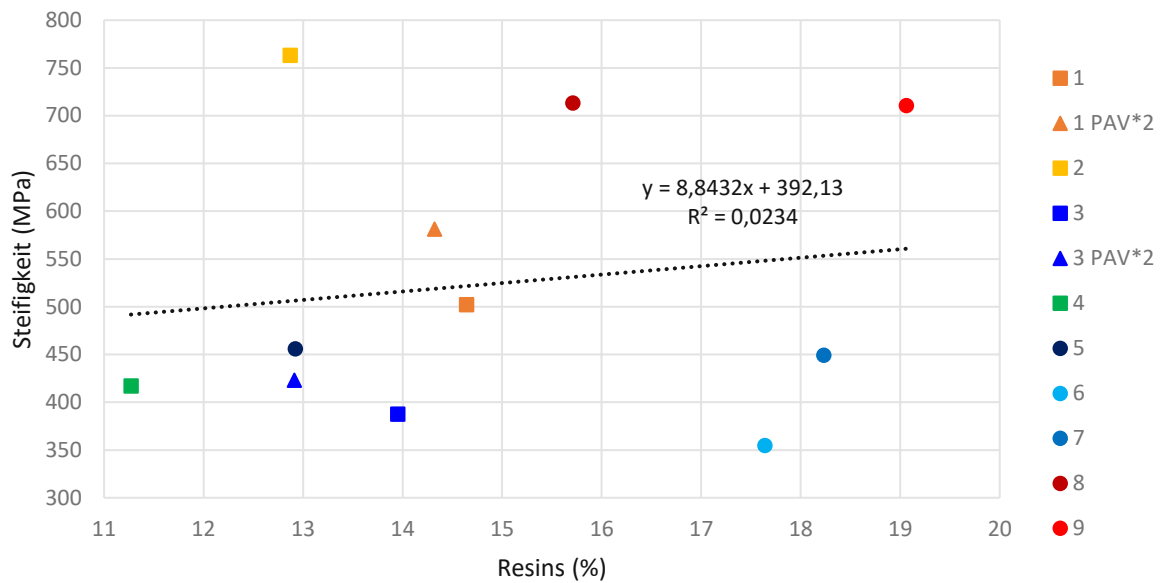


Abb. 44: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Resins

Verhältnis zwischen Steifigkeit und Asphaltenes

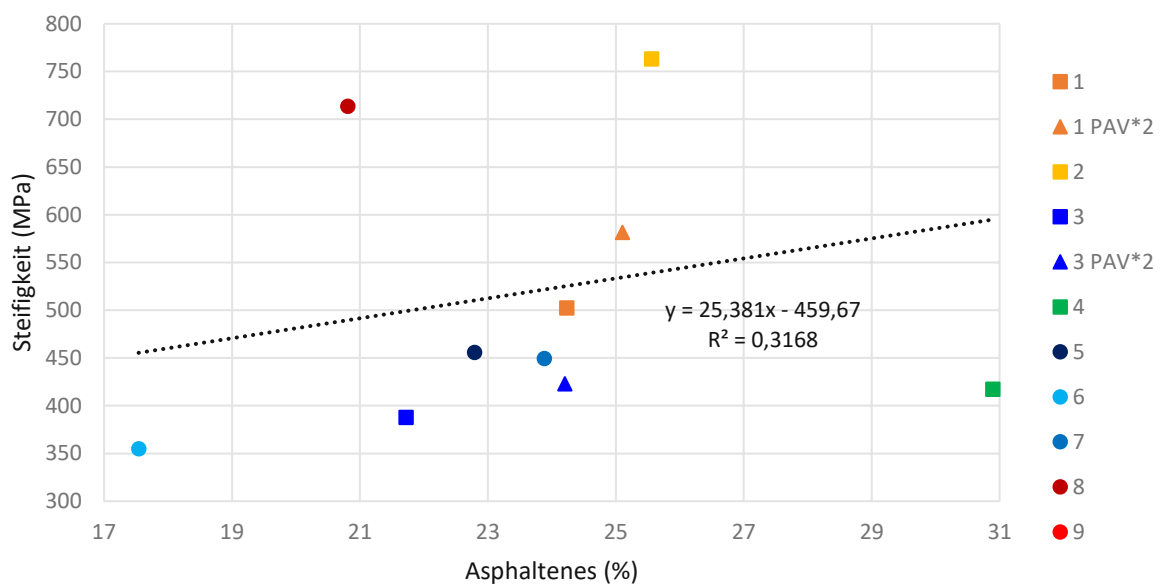


Abb. 45: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Asphaltenes

In Abb. 42 sieht man die Steifigkeit und die Fraktion der Saturates gegenübergestellt. Man kann beobachten, dass die Bitumen, die die größte Steifigkeit besitzen einen geringen Anteil an Saturates besitzen. Zusätzlich haben die Bitumen mit der geringsten Steifigkeit den höchsten Anteil dieser Fraktion. Somit kann daraus geschlossen werden, dass die ein steigender Anteil an Saturates mit einer Reduktion der Steifigkeit S einhergeht. Die Regressionsfunktion hat ein Bestimmtheitsmaß von rund 41%.

In der darauffolgenden Abbildung sieht man die Fraktion der Aromatics. Abb. 43 deutet daraufhin, dass die steiferen Bitumen einen höheren Anteil an Aromatics haben. Dieser Trend ist jedoch nicht eindeutig zu erkennen, was auch durch das geringe Bestimmtheitsmaß der linearen Regression bestätigt wird.

Abb. 44 behandelt die Fraktion der Resins: Hier scheint erneut kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar zu sein. Sowohl die weichen als auch die steiferen Bitumen weisen unterschiedliche Anteile dieser Fraktion auf. Zuletzt zeigt Abb. 45 noch das Verhältnis zwischen der Steifigkeit und den Asphaltenes. Es ist kein Trend zwischen Steifigkeit und der Fraktion der Asphaltenes erkennbar.

5.4.4 CCI

In Abbildung 46 wird untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen den DSR-Ergebnissen ($|G^*|$) und dem CII besteht. Sowohl die DSR-Daten als auch die CII-Werte stammen von den PAV-gealterten Proben. Die DSR-Ergebnisse stammen aus der Messung bei -30°C und bei 0,1Hz.

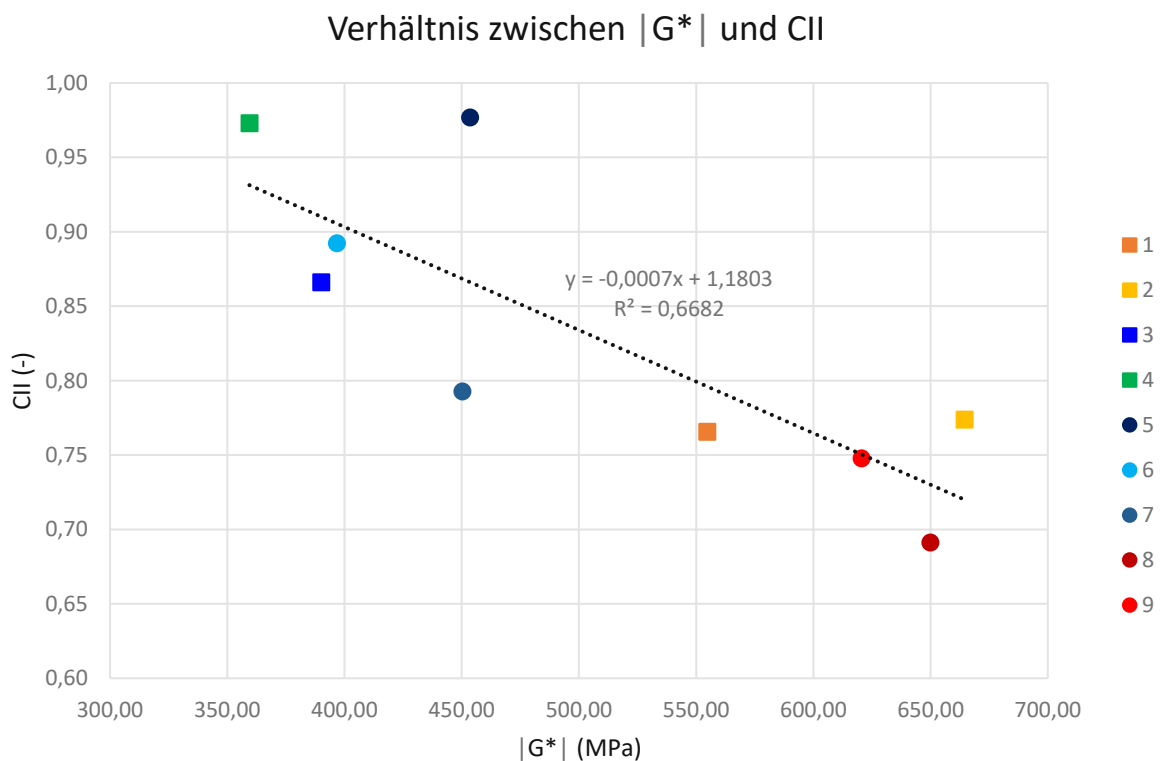


Abb. 46: Korrelation zwischen CII und $|G^*|$

Ein mäßig guter Zusammenhang wird durch die Regressionsfunktion in Abb. 46 dargestellt. Mit steigendem komplexen Schubmodul sinkt laut dem Graphen der CII. Ein ähnlich

guter Zusammenhang wurde zwischen den BBR-Daten und dem CII gefunden (Bestimmtheitsmaß 59%), doch der Graph wird hier aufgrund der fehlerhaften BBR-Daten nicht gezeigt.

Die nächsten Abbildungen widmen sich den Zusammenhängen von den ungealterten und gealterten Fraktionsanteilen und dem Colloidal Instability Index.

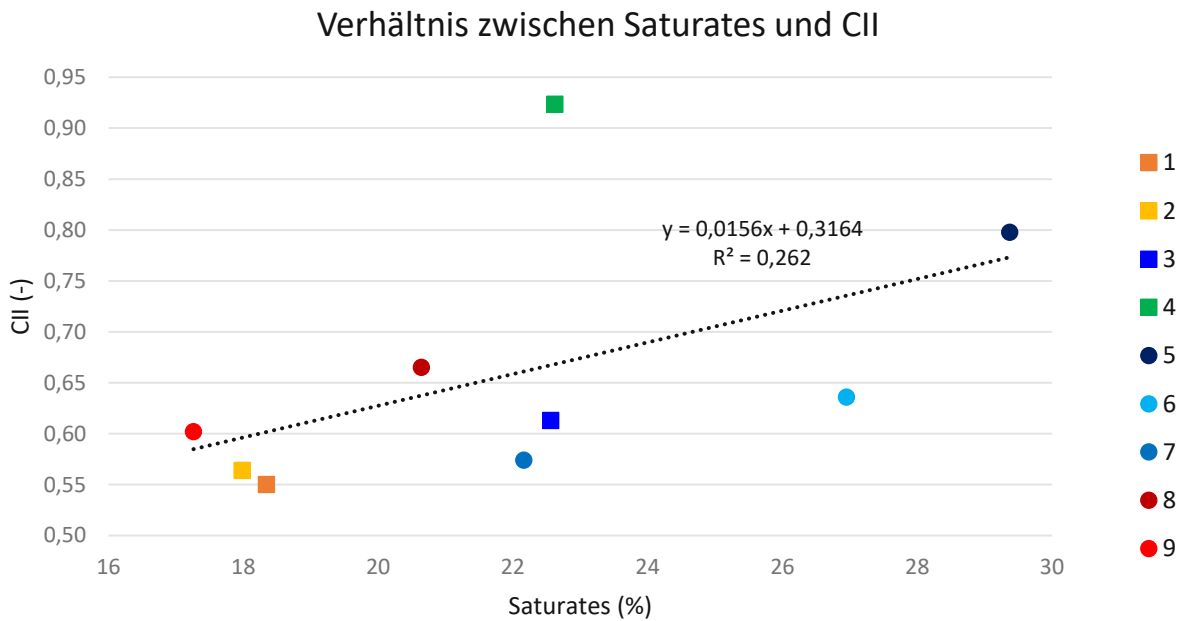


Abb. 47: Korrelation zwischen der Fraktion der Saturates und dem CII

Laut der Formel zur Berechnung des CII müsste die Fraktion der Saturates direkt proportional zum CII sein. Diese Vermutung wird in Abbildung 47 nicht bestätigt. Die Bitumen weisen tendenziell einen höheren CII auf, wenn die Fraktion der Saturates steigt, jedoch ist das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade mit 26,2% gering.

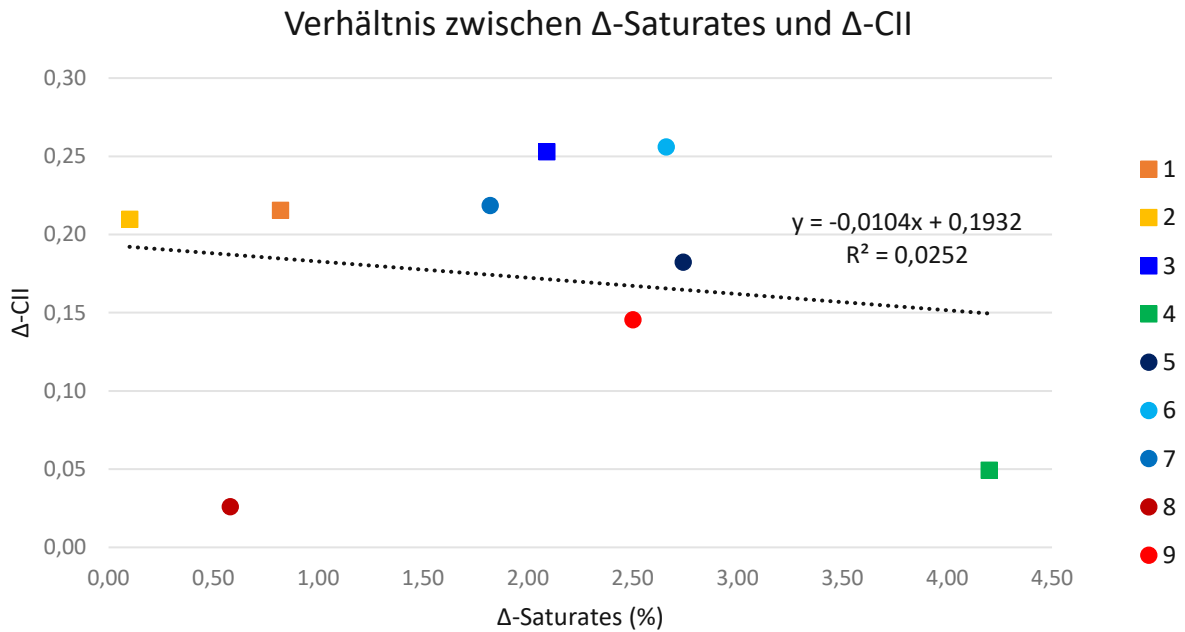


Abb. 48: Verhältnis zwischen der Änderung der Saturates und der Änderung des CII durch eine PAV-Alterung

Eine Änderung der Fraktion der Saturates durch Alterung bewirkt laut Abb. 48 keine zusammenhängende Änderung im CII.

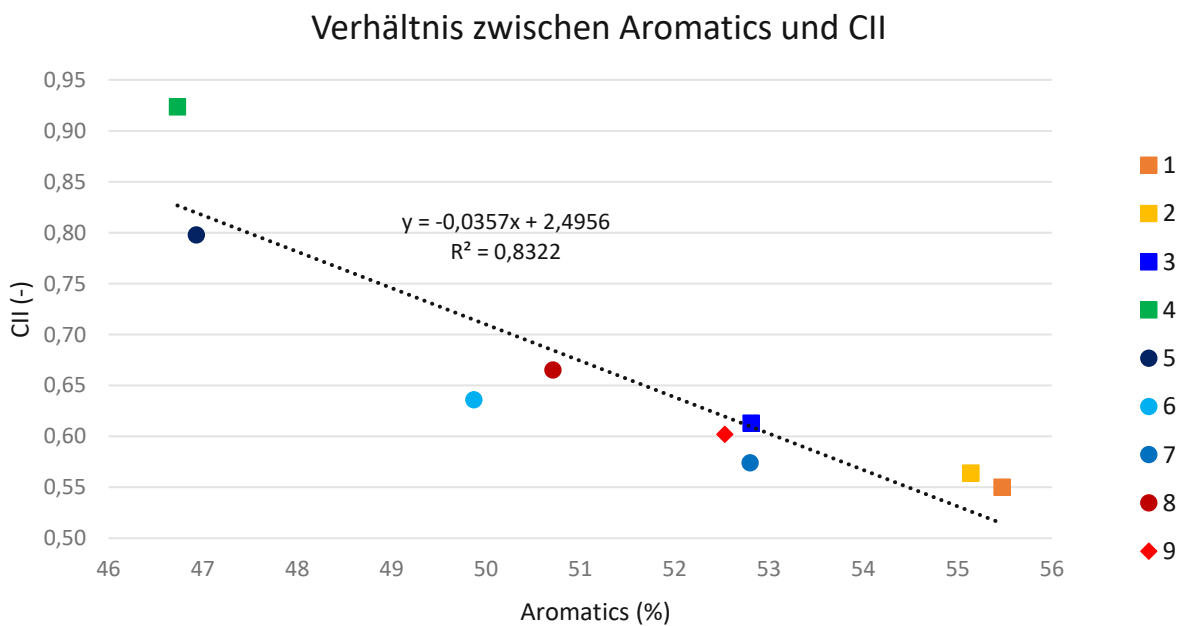


Abb. 49: Korrelation zwischen der Fraktion der Aromatics und dem CII

Eine gute Korrelation kann zwischen den Aromatics und dem CII erkannt werden. Mit zunehmender Fraktion der Aromatics wird der CII kleiner. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsfunktion liegt bei 83,22%.

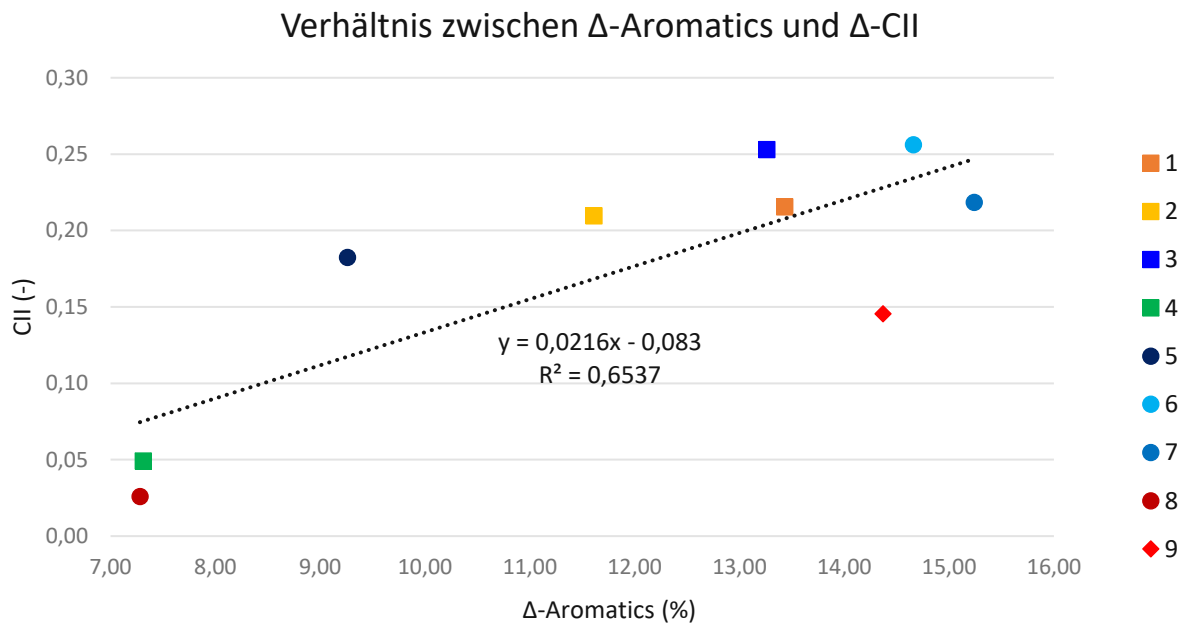


Abb. 50: Verhältnis zwischen der Änderung der Aromatics und der Änderung des CII aufgrund einer PAV-Alterung

Auch die relativen Änderungen des CII und der Fraktion der Aromatics können durch eine lineare Funktion gut beschrieben werden. In Abb. 50 kann man erkennen, dass sich tendenziell mit einer starken Änderung des CII auch eine starke Änderung im Aromatics-Gehalt einher geht.

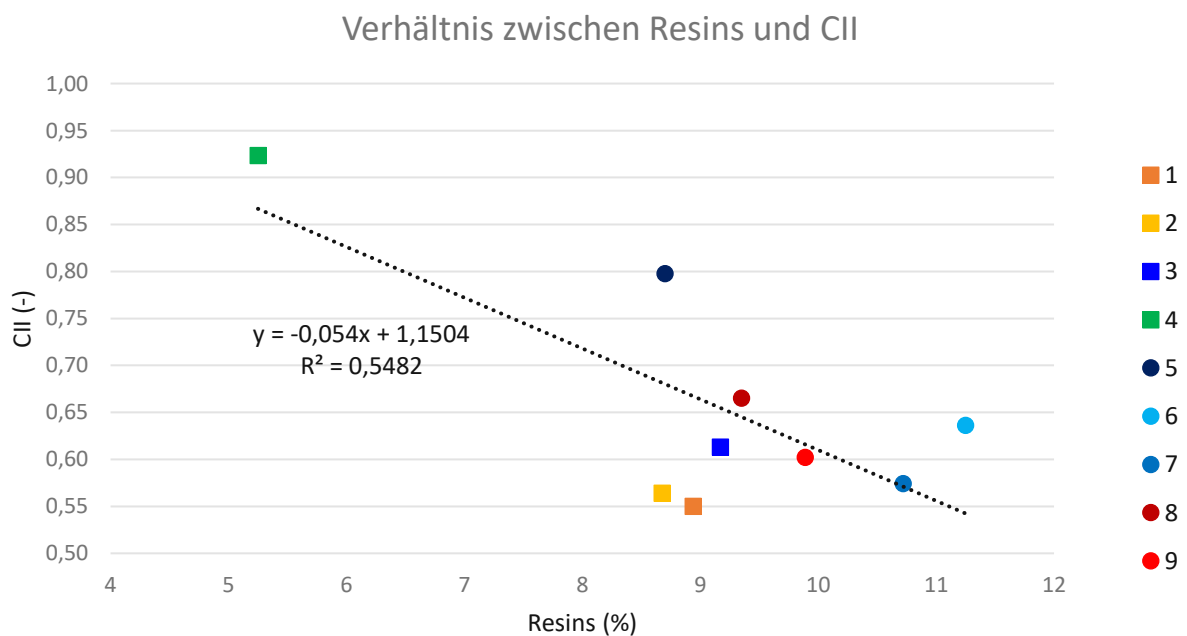


Abb. 51: Korrelation zwischen der Fraktion der Resins und dem CII

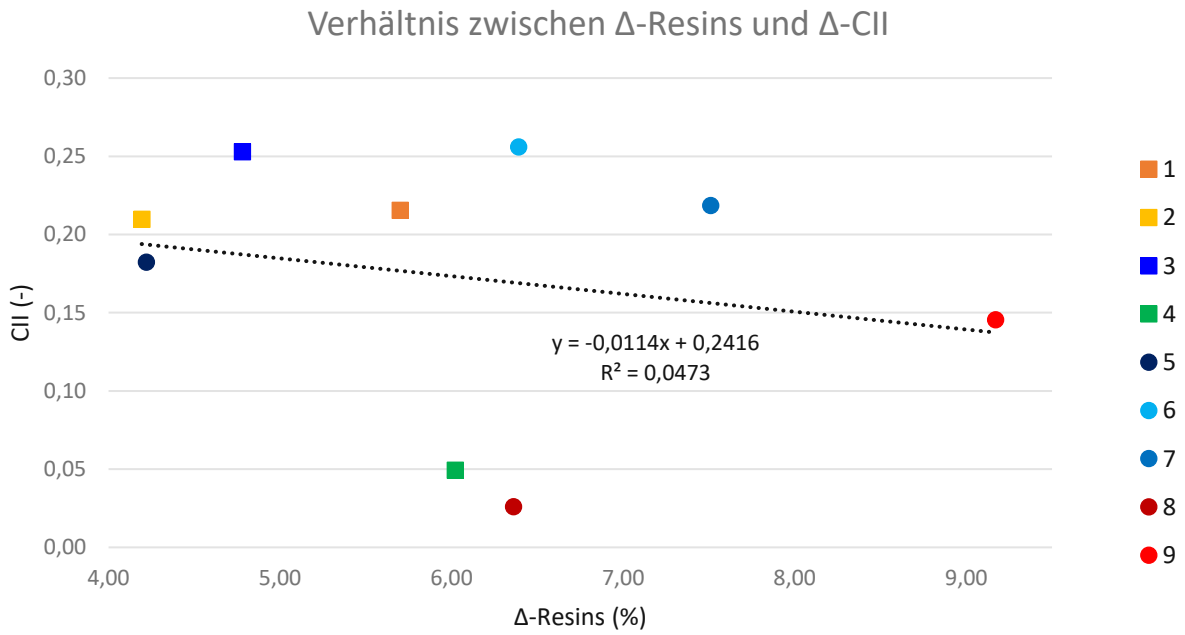


Abb. 52: Verhältnis zwischen der Änderung der Resins und der Änderung des CII aufgrund einer PAV-Alterung

Für die Fraktion der Resins konnte ein mittelmäßiger Zusammenhang mit dem CII erkannt werden, jedoch ist steht die Änderung der Fraktion in keinem Zusammenhang mit dem CII (siehe Abb. 51 und Abb. 52).

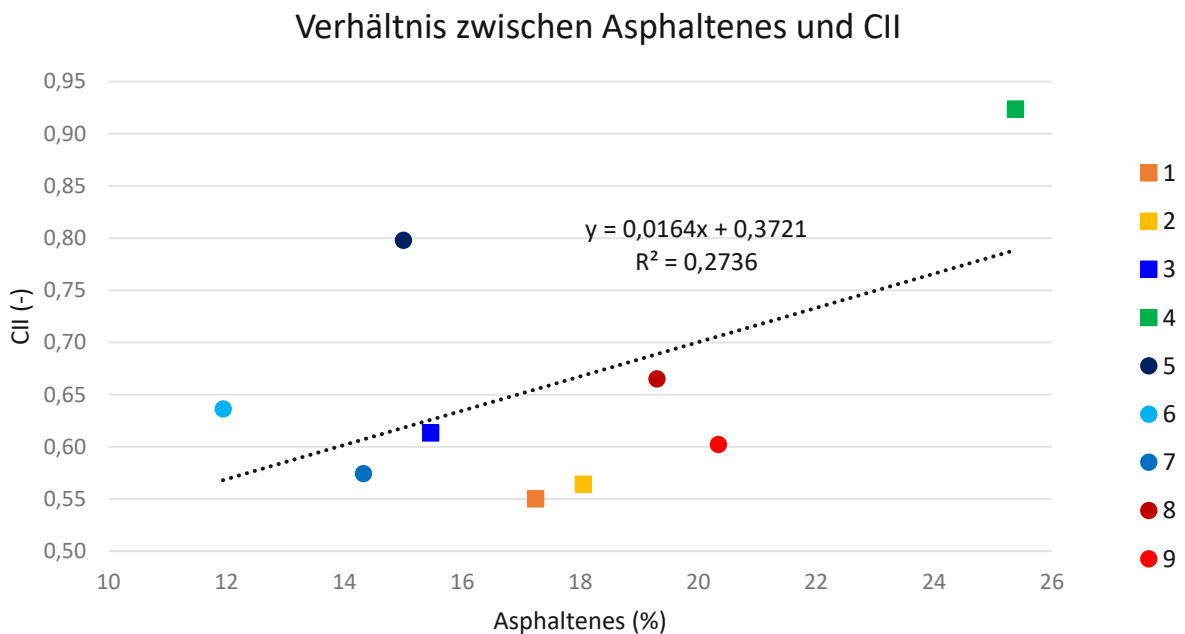


Abb. 53: Korrelation zwischen der Fraktion der Asphaltenes und dem CII

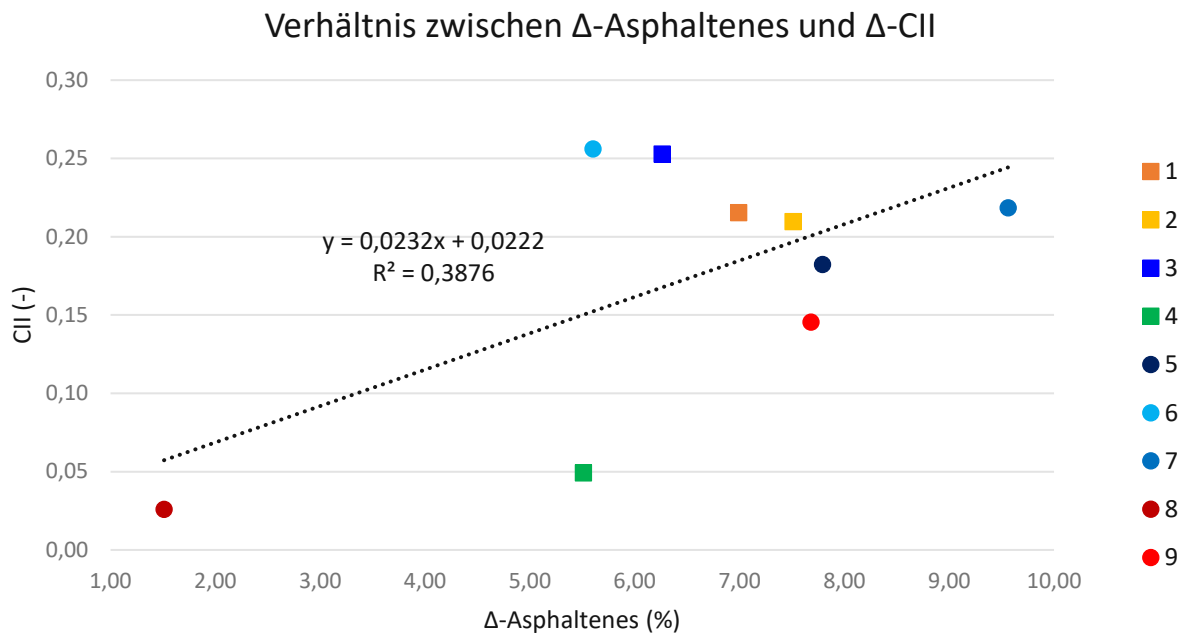


Abb. 54: Verhältnis zwischen der Änderung der Asphaltenes und der Änderung des CII aufgrund Alterung

Die Fraktion der Asphaltenes weist laut Abb. 53 eine schwache Linearität mit dem CII auf. Diese kann auch (besser) bei der relativen Änderung durch die PAV-Alterung erkannt werden (Abb. 54).

Zusammenfassend scheinen die Fraktionen, bis auf die Aromatics, kaum mit dem CII zu korrelieren. Dass die Aromatics eine gute Übereinstimmung mit der linearen Funktion aufzeigen, kann daran liegen, dass diese Fraktion auch die mit Abstand größte ist. Zudem wurde im vorigen Kapitel gezeigt, dass die Aromatics den größten relativen Unterschied (Reduktion) durch die Alterung aufweisen. Somit wird der CII durch diese Fraktion am stärksten beeinflusst.

5.5 ATR-FTIR

Die Auswertung der Infrarotspektren und die darauf basierende Berechnung des Alterungsindex gibt uns Auskunft über die Sauerstoffaufnahme in das jeweilige Bitumen aufgrund von Alterung. Kombiniert mit einem zusammenhängenden Anstieg der Steifigkeit können Aussagen über den Alterungsgrad einer Bitumenprobe getroffen werden.

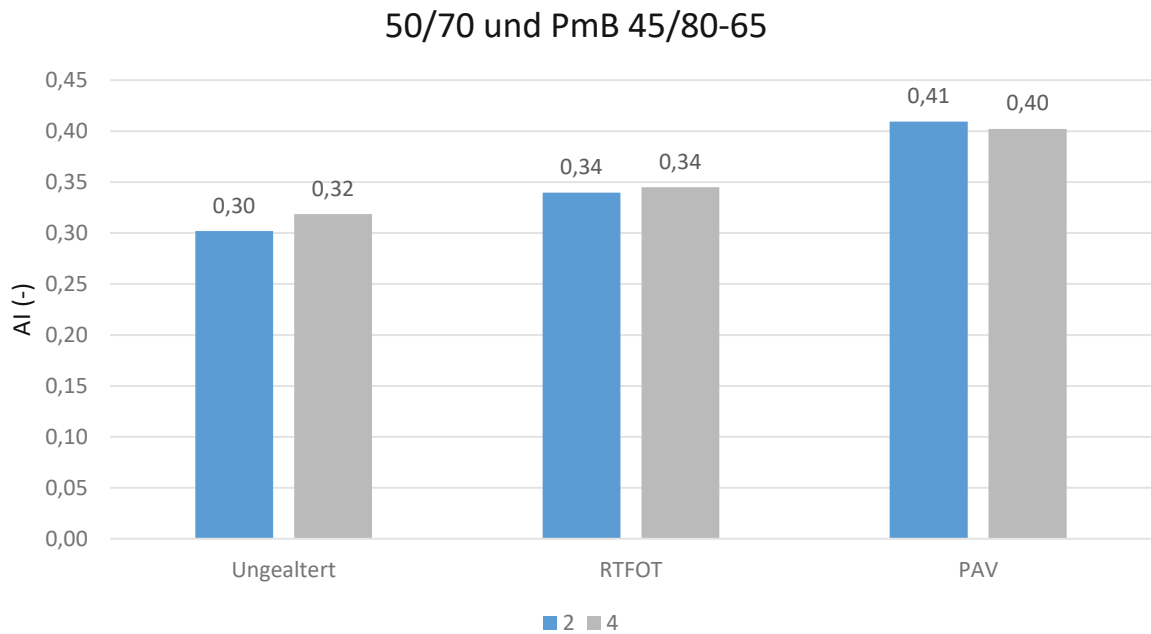


Abb. 55: Alterungsindizes von Bitumen 2 und 4

Abb. 55 zeigt wie sich der Alterungsindex der Bitumen 2 und 4 aufgrund der RTFOT- und der PAV-Alterung geändert hat. Es ist zu erkennen, dass Bitumen 2 bei beiden Alterungsmethoden einen höheren Sauerstoffeinbau aufgrund von Oxidation erfährt als Bitumen 4. Der Alterungsindex steigt für Bitumen 2 um 0,11 und für Bitumen 4 um 0,08 vom ungealterten in den PAV-gealterten Zustand.

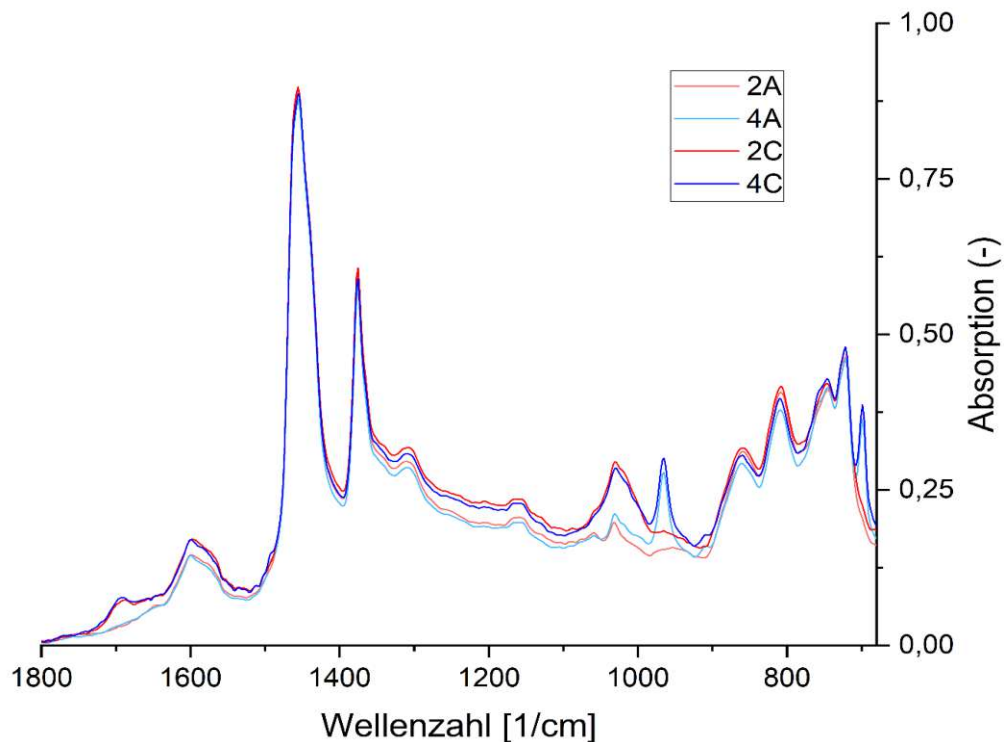


Abb. 56: Infrarotspektrum der Bitumen 2 und 4 im ungealterten und im PAV-gealterten Zustand

Diese Aussagen können auch durch die jeweiligen Infrarotspektren bestätigt werden. Bitumen 4 hat im ungealterten Zustand eine geringere Sulfoxid-Bande, wodurch der geringere Alterungsindex erklärt werden kann. Nach der Alterung weist jedoch Bitumen 2 eine höhere Sulfoxid-Bande auf, was darauf schließen lässt, dass in Bitumen 2 mehr Sauerstoff eingebaut wird und mehr Sulfoxide entstehen.

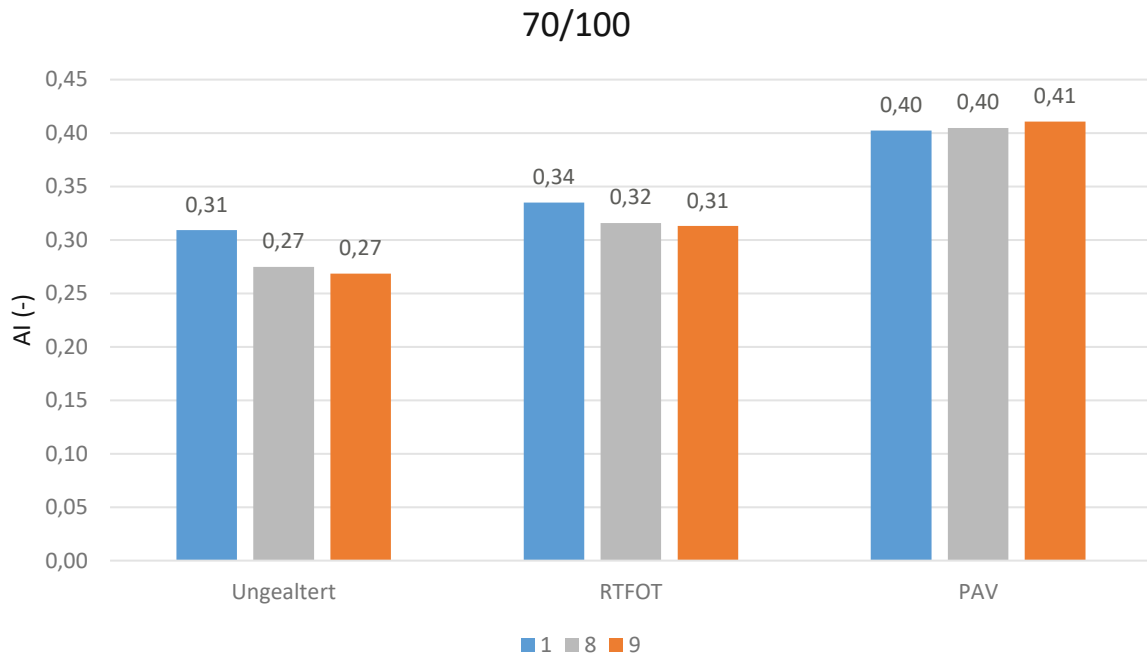


Abb. 57: Alterungsindizes der 70/100er Bitumen

Die Bitumen 8 und 9 weisen im Vergleich zu 1 einen niedrigeren AI im ungealterten Zustand auf. Nach der PAV-Alterung haben alle drei Bitumen einen ähnlichen AI. Dies könnte daraufhinweisen, dass Bitumen 8 und 9 stärker altern als Bitumen 1.

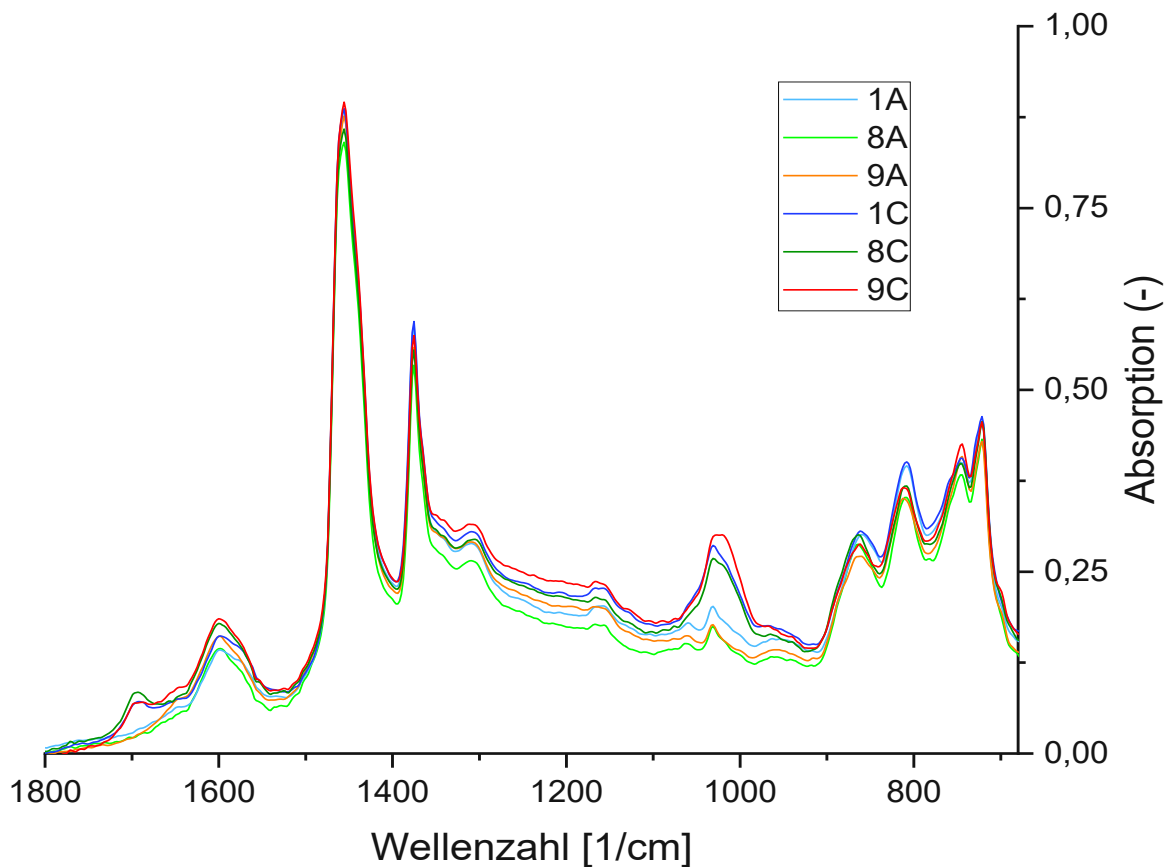


Abb. 58: Infrarotspektren der 70/100er Bitumen im (un-)gealterten Zustand

Die Behauptung, dass 8 und 9 einen höheren Sauerstoffeintrag erfahren kann an den Infrarotspektren in Abb. 58 gezeigt werden. Die hellen Linien zeigen die ungealterten Spektren. Bitumen 8 und 9 zeigen im ungealterten Zustand eine geringere Sulfoxid-Bande als Bitumen 1. Nach der Alterung zeigt jedoch Bitumen 8 eine deutlich stärkere Carbonyl-Bande und Bitumen 9 eine stärkere Sulfoxid-Bande als Bitumen 1, wodurch der jeweils höhere Alterungsindex erklärt werden kann.

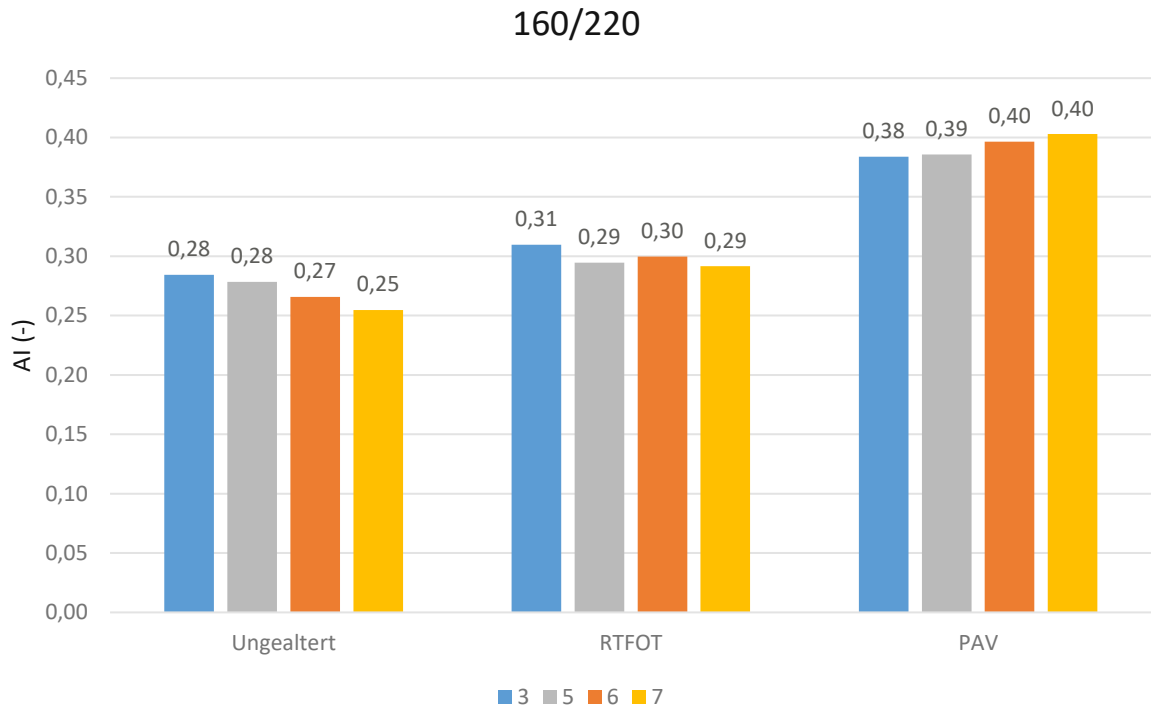


Abb. 59: Alterungsindizes der 160/220er Bitumen

Bitumen 7 zeigt die stärkste Änderung im Alterungsindizes im Vergleich zu den anderen Bitumen in der Penetrationsklasse 160/220, wohingegen Bitumen 3 die geringste Änderung zeigt. Die Alterungsindizes von Bitumen 5 und Bitumen 6 liegen dazwischen.

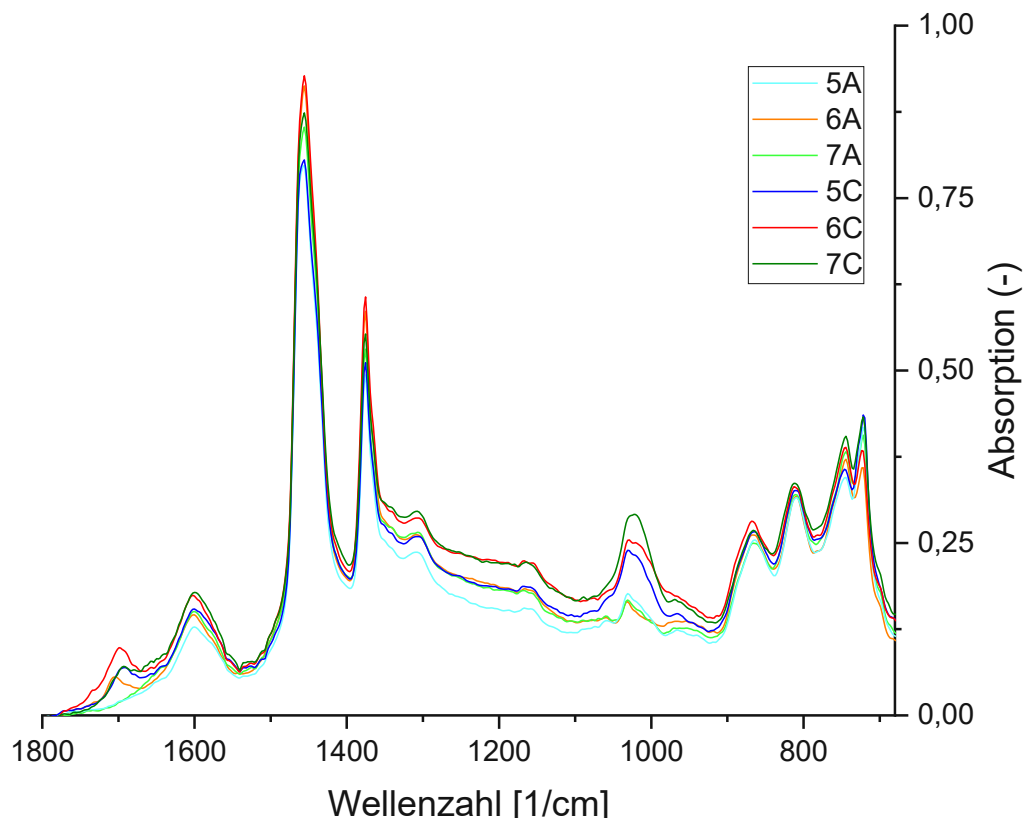


Abb. 60: Infrarotspektren der Bitumen 5/6/7

Bitumen 3 wird in Abb. 60 nicht gezeigt, da einerseits sonst der Graph überladen wird und weil dieses auch im Unterpunkt „Mehrfachalterungen“ genauer besprochen wird. Bitumen 6 ist das einzige Bitumen, das im ungealterten Zustand eine Carbonyl-Bande aufweist. Diese wird durch die PAV-Alterung nochmals deutlich vergrößert. Bitumen 5 weist im gealterten Zustand eine geringere Sulfoxid-Bande auf als die anderen zwei Bitumenproben in dieser Penetrationsklasse, was den geringeren Anstieg des Alterungsindex vom ungealterten in den PAV-gealterten Zustand erklärt. Dadurch lässt sich vermuten, dass Bitumen 5 eine geringere Alterungsempfindlichkeit aufweist als die anderen Bitumen in dieser Penetrationsklasse. 7 besitzt die stärkste Sulfoxid-Bande in dieser Penetrationsklasse. 6 hingegen weist auch in der aliphatischen Bande die größte Absorption auf.

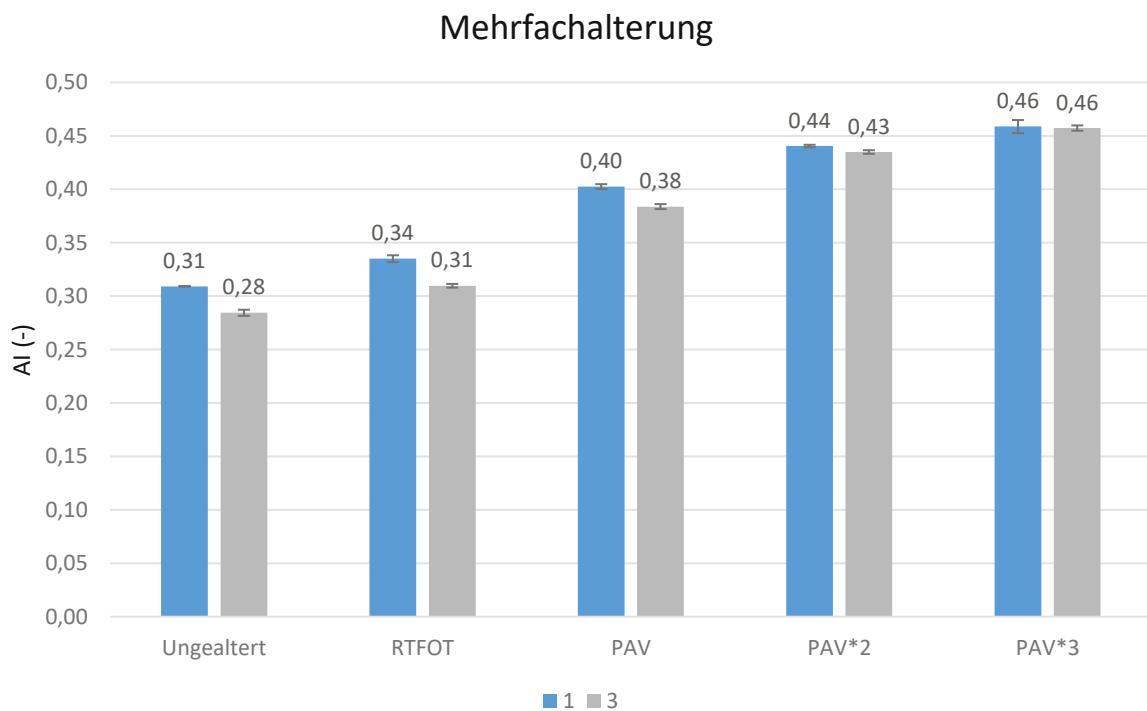


Abb. 61: Alterungsindizes der mehrfach gealterten Proben 1 und 3

Die Alterungsindizes steigen mit jeder Alterungsstufe (siehe Abb. 61), jedoch nimmt die relative Änderung des AI von Alterungsstufe zu Alterungsstufe ab der ersten PAV-Alterung ab (siehe Abbildung 62).

Änderung des AI durch Mehrfach-PAV-Alterungen

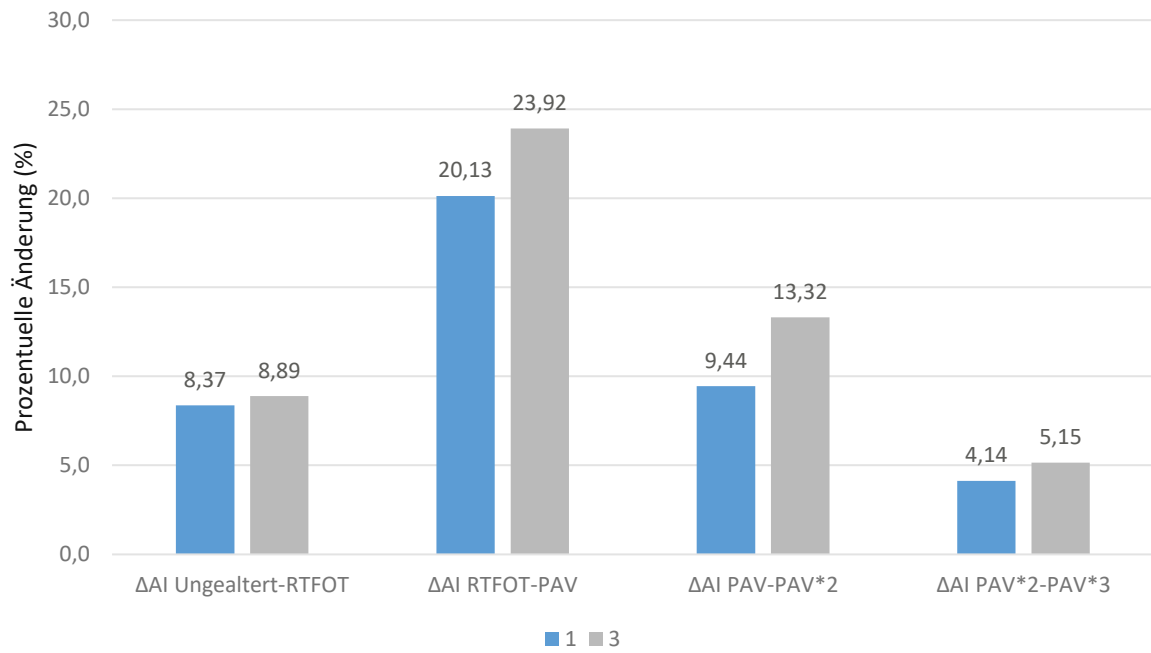


Abb. 62: Änderung des Alterungsindex verglichen zur jeweiligen vorherigen Alterungsstufe

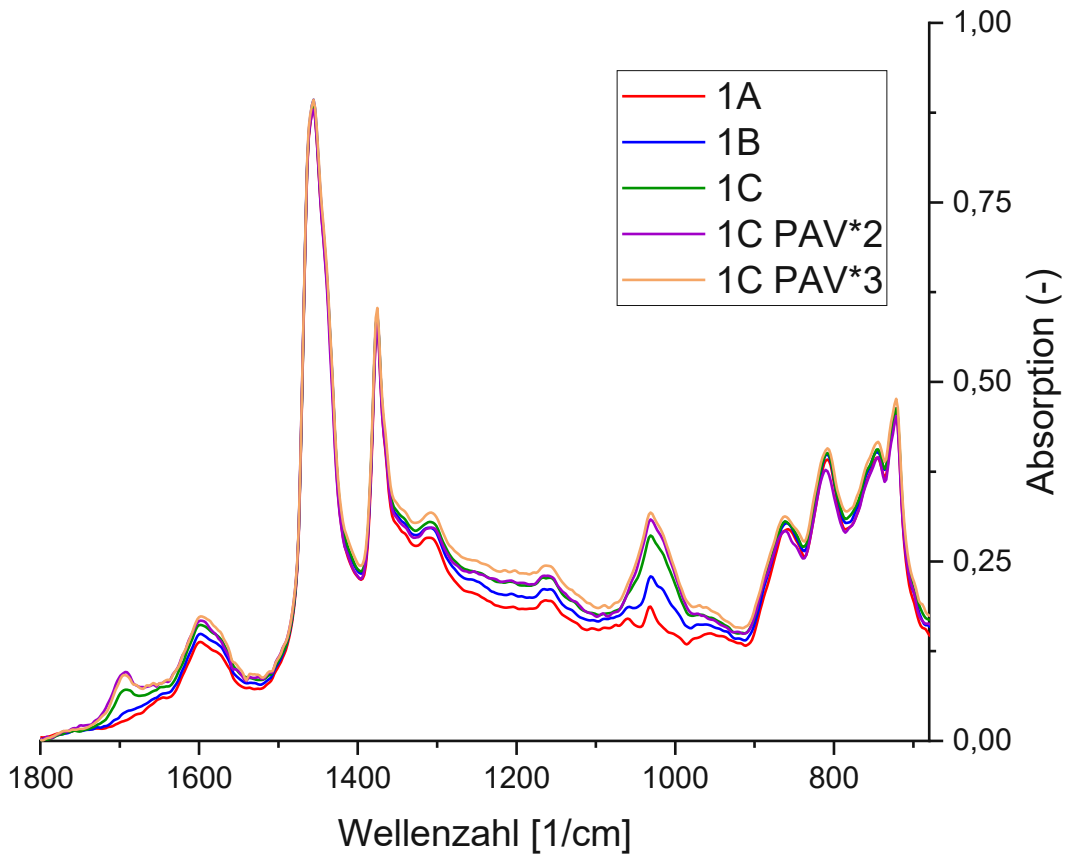


Abb. 63: Infrarotspektren Bitumen 1

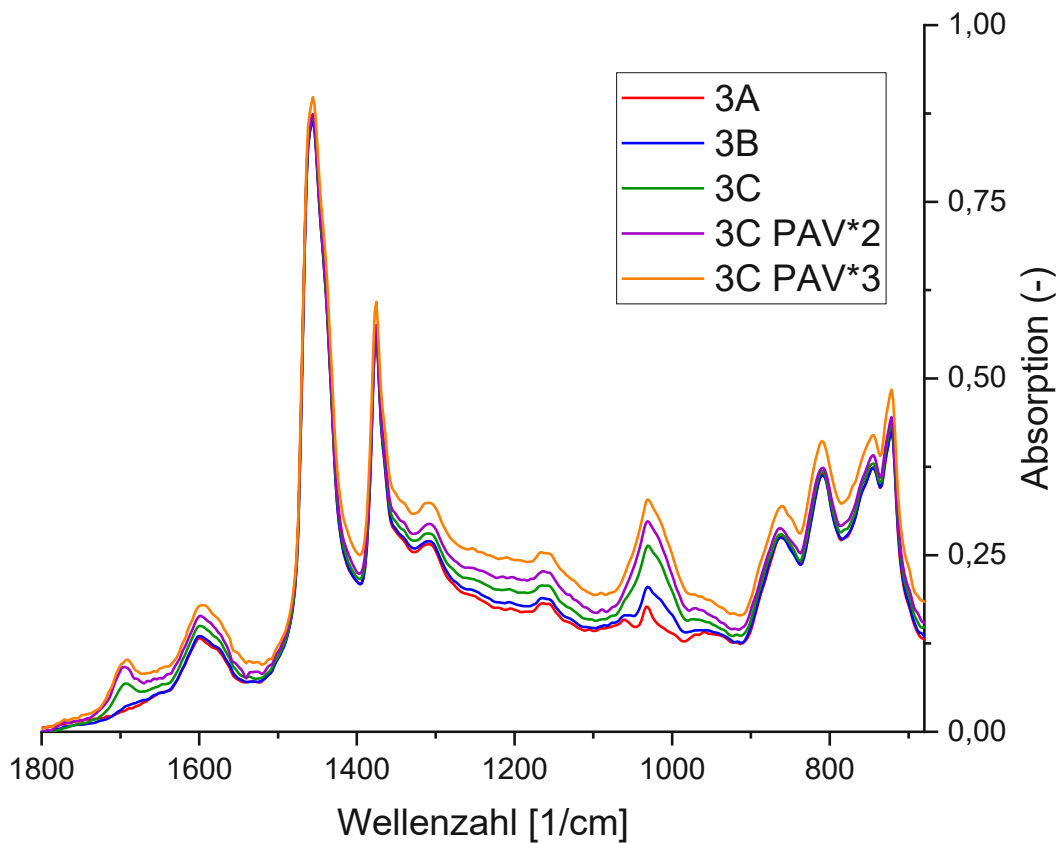


Abb. 64: Infrarotspektrum Bitumen 3

Die Infrarotspektren von Bitumen 1 und 3 weisen mit jedem Alterungsschritt einen Anstieg der Carbonyl- und der Sulfoxid-Bande auf (siehe Abb. 63 und Abb. 64). Bei Bitumen 1 sind im IR-Spektrum zwischen der zweifach und der dreifachen PAV-Alterung nur sehr geringe Unterschiede zu erkennen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass Bitumen 1 durch die dritte PAV-Alterung keine signifikante Alterung erfahren hat.

5.6 Zusammenhang Alterungsindex und SARA-Fraktionen

Dieses Kapitel widmet sich dem Zusammenhang zwischen den Änderungen der Fraktionen und dem Alterungsindex für die jeweiligen Bitumen durch die PAV-Alterung. Die Nadelpenetrationsklassen 70/100 und 160/220 werden dabei separat behandelt.

5.6.1 70/100

Alterungsindex

Tab. 9: Prozentueller Anstieg des Alterungsindex mittels RTFOT/PAV

	Ungealtert-RTFOT	Ungealtert-PAV
1	+8,4%	+30,2%
8	+15%	+47,3%
9	+16,6%	+53%

Δ -SARA-Fractionen**Tab. 10: Absoluter Anstieg der Fraktionen aufgrund einer PAV-Alterung**

	Δ -Saturates	Δ -Aromatics	Δ -Resins	Δ -Asphaltenes
1	+0,8%	-13,4%	+5,7%	+7,0%
8	-0,6%	-7,3%	+6,4%	+1,5%
9	-2,5%	-14,4%	+9,2%	+7,7%

Tab. 9 und Tab. 10 weisen darauf hin, dass ein Anstieg des Alterungsindex mit einer Erhöhung der Fraktionen der Resins und Asphaltenes und mit einer Reduktion der Aromatics einhergeht. Es scheint keinen Zusammenhang zwischen dem Anstieg des Alterungsindex und einer spezifischen Fraktion zu geben. Bitumen 9 weist dabei den stärksten Anstieg des Alterungsindex auf und auch die stärkste Änderung in den SARA-Fractionen, was darauf schließen lässt, dass Bitumen 9 generell etwas alterungsempfindlicher ist als Bitumen 1 und 8. Bemerkenswert ist, dass Bitumen 8 kleine Änderungen in den Fraktionen aufweist, jedoch eine deutlich höhere Änderung im Alterungsindex aufweist als Bitumen 1.

5.6.2 160/220

Alterungsindex

Tab. 11: Prozentueller Anstieg des Alterungsindex mittels RTFOT/PAV

	Ungealtert-RTFOT	Ungealtert-PAV
3	+8,9%	+34,9%
5	+5,8%	+38,6%
6	+12,8%	+49,3%
7	+14,4%	+58,2%

 Δ -SARA-Fractionen**Tab. 12: Absoluter Anstieg der Fraktionen aufgrund einer PAV-Alterung**

	Δ -Saturates	Δ -Aromatics	Δ -Resins	Δ -Asphaltenes
3	+2,1%	-13,3%	+4,8%	+6,3%
5	-2,7%	-9,3%	+4,2%	+7,8%
6	+2,7%	-14,7%	+6,4%	+5,6%
7	-1,8%	-15,2%	+7,5%	+9,6%

Auch für die Bitumen der Nadelpenetrationsklasse 160/220 geht eine Erhöhung des Alterungsindex stets mit einer Erhöhung der Resins und Asphaltenes einher. Ebenso fällt

hier eine Reduktion der Aromatics an. Von den Bitumen in dieser Penetrationsklasse scheint das Bitumen 7 alterungsanfälliger zu sein als die anderen: Der Alterungsindex weist für Bitumen 7 den größten Anstieg auf und auch die Änderungen in den Fraktionen ist stärker als für die anderen Bitumen. Bitumen 3 weist den geringsten Zuwachs im Alterungsindex auf, was sich auch an den durchschnittlich geringen Änderungen in seinen Fraktionen zeigt.

6 Zusammenfassung

In Hinblick auf eine schnellere und materialsparende Methode hat die University of Texas in Austin in den letzten Jahren versucht mechanische Kennwerte von Bitumen mit dem 4mm-DSR zu beschreiben. Ein Ziel dieser Arbeit war die (noch nicht standardisierte) 4mm-Platte für Messungen zu verwenden und die Daten den BBR-Ergebnissen gegenüberzustellen. Weiters wurde, um die stofflichen Änderungen zu untersuchen, denen Bitumen im Laufe der Alterung unterliegt, die SARA-Analyse herangezogen. Die SARA-Analyse ist ein chromatographisches Verfahren, das die Bestandteile des Bitumens in vier verschiedene Fraktionen basierend auf ihrer Polarität aufteilt. Mittels Infrarotspektroskopie konnte zudem der Sauerstoffeintrag in das Material gezeigt und durch Auswertung der Alterungsindex berechnet werden. Mit diesen beiden Methoden wurden verschiedene Bitumen aus unterschiedlichen Nadelpenetrationsklassen charakterisiert und ihre Unterschiede aufgezeigt.

Die DSR- und BBR-Daten geben einen eindeutigen Hinweis auf eine lineare Korrelation zwischen der Biegekriechsteifigkeit S und dem komplexen Schubmodul $|G^*|$ bzw. dem m -Wert und dem Phasenverschiebungswinkel. Da die BBR-Daten jedoch aufgrund des mangelhaften Geräts nicht weiterverwendet werden konnten, ist die Fragestellung der möglichen Beschreibung des Low-PG von Bitumen mittels direkter Korrelation von BBR- und DSR-Daten noch offen.

Die SARA-Analysen haben Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Bitumen gegeben. Aufgrund von RTFOT- und PAV-Alterungen haben sich die Fraktionen einheitlich verändert: Die Fraktion der Asphaltenes ist in jedem Fall gestiegen, dasselbe gilt für die Fraktion der Resins. Die Aromatics hingegen sind in jedem Fall gesunken. Die Fraktion der Saturates hatte keinen eindeutigen Trend, in fünf der Fälle ist sie leicht gesunken und in vier leicht gestiegen. Generell haben die Saturates von allen Fraktionen die geringste Änderung aufgrund von Alterung erfahren. Absolut (auf die Masse) gesehen, haben die

Aromatics die größte Änderung erfahren, während die Resins (gefolgt von den Asphaltenes) relativ die nennenswerteste Änderung erfuhren. Eine mehrfache PAV-Alterung erhöhte die Asphaltenes kontinuierlich, während die anderen Fraktionen keinen eindeutigen Trend aufwiesen.

Es scheint keine eindeutige Korrelation zwischen der Steifigkeit und einer einzelnen Fraktion zu geben, außer bei den Saturates, wo ein Zusammenhang zwischen Steifigkeit und dem Saturates-Gehalt erahnt werden konnte.

Der berechnete Colloidal Instability Index korreliert gut mit dem komplexen Schubmodul. Der CII sinkt dabei mit steigender Steifigkeit, was daraufhin deutet, dass steifere Bitumen weniger zu Asphaltablagerungen bei der Verarbeitung neigen. Der CII selbst korreliert mit der Fraktion der Aromatics am stärksten. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Aromatics die mit Abstand mengenmäßig größte Fraktion darstellen.

Mittels FTIR-Auswertung (Infrarotspektren) und dem Alterungsindex konnte gezeigt werden, dass Bitumen der Nadelpenetrationsklasse 160/220 einen durchschnittlich höheren Sauerstoffeintrag durch Alterung erfahren als die anderen untersuchten Penetrationsklassen. Je härter das Bitumen desto geringer ist die Sauerstoffaufnahme ausgefallen. Mehrfache PAV-Alterungen haben die Alterungsindizes stets erhöht, jedoch fiel die Erhöhung bereits bei der zweiten Alterung deutlich geringer aus. Die dritte PAV-Alterung schien kaum noch einen Einfluss zu haben.

Der relative Anstieg des Alterungsindex scheint in keinem eindeutigen Zusammenhang mit einer der Fraktionen zu sein. Ein Anstieg des AI geht jedenfalls mit einem Anstieg der Resins und Asphaltenes einher und mit einer Reduktion der Aromatics. Dies kann für die Bitumen der Nadelpenetrationsklasse 70/100 und 160/220 gezeigt werden.

Sollte in Zukunft die Beschreibung des Low PG mittels DSR untersucht werden, so müssten die BBR Versuche wiederholt werden. Für eine eindeutigere Bewertung der Alterung sollte der relative Anstieg der Steifigkeiten von ungealterten zu gealterten Proben untersucht werden. Dieser kann danach mit dem relativen Anstieg des Alterungsindex und der Fraktionen verglichen werden.

7 Literaturverzeichnis

- Bernhardt, A., Kleemann, F., Neubauer, M., & Walter, B. (2019). *Behandlung von mineralischen Bau- und Abbruchsabfällen*. Wien: Umweltbundesamt.
- Bundesanstalt für Straßenwesen, P. (1996). *Offenporige Asphaltdeckschichten auf Außerortsstraßen*. Bergisch Gladbach: Wirtschaftsverlag NW.
- EAPA. (2017). *Asphalt in Figures*. European Asphalt Pavement Association.
- Farrar, M., Sui, C., & et al. (2015). *Determining the low temperature rheological of asphalt binder using a DSR*. Wyoming.
- Filonzi, A., Ki Lee, S., Ferreira, W., Hajj, R., & Bhasin, A. (2020). *A micro-extraction method for use with 4 mm plate geometry in the Dynamic Shear Rheometer to evaluate asphalt binder rheolog*. Elsevier.
- Georgy, W. (1961). *Der Baustoff Bitumen, Aufbau, Eigenschaften*. Hamburg: ARBIT – Schriftreihe, Heft 13.
- Göbel, R. (1989). *Aufbau eines FTIR-Spektrometers*. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt.
- Griffith, P., & Haseth, J. (2006). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons.
- Hamouda, A., & Choiri, M. (2011). *Study of CO2 Effect on Asphaltene Precipitation and Compositional Simulation of Asphaltic Oil Reservoir*. The Woodlands: Society of Petroleum Engineers.
- Hofko, B., & Hospodka, M. (2016). *Rolling Thin Film Oven Test and Pressure Ageing vessel Conditioning Parameters*.
- Hospodka, M. (2013). *Alterungsmechanismen von Bitumen und Simulation der Alterung im Labor*. Universität für Bodenkultur Wien : Institut für Verkehrswesen.
- Kandhal, P., Rao, S., Young, B., & Watson, D. (1995). *Performance of recycled hot mix asphalt*. Auburn: National Center for Asphalt Technology.
- Kent R. Hansen, P. a. (2013). *2nd Annual Asphalt Pavement Industry Survey*. Lanham, MD : National Asphalt Pavement Association.
- Komaragiri, S., Filonzi, A., & et al. (2021). *Using the Dynamic Shear Rheometer for Low Temperature Grading of Asphalt Binders*. Austin: ASTM Journal of testing and Evaluation.
- Laukkanen, O.-V., Winter, H., & Soenen, H. (2015). *Rheological analysis of the low-temperature dynamics of bitumen*. Nordic rheology society.
- Litzka, J., & Strobl, R. (1998). *Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfung-Heft 9*. Wien: Technische Universität Wien.
- Litzka, J., & Strobl, R. (1999). *Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfung-Heft 9*. Wien.
- Litzka, J., & Strobl, R. (1. Jänner 2003). *Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfung Teil 2 - Polymermodifizierte Bindemittel. Straßenforschungsheft Nr. 530*.
- Medina, L., & Muniz de Farias, M. (August 2020). *Rheological and mechanical evaluation of a polymer modified asphalt binder. Revista ingenieria de construccion*.
- Mirwald, J., & et al. (2020). *Investigating bitumen long-term-ageing in the laboratory by spectroscopic analysis of the SARA fractions*. ELSEVIER.
- ÖNORM EN 12593. (2015). *Bitumen und bitumhaltige Bindemittel - Bestimmung des Brechpunkts nach Fraaß*. CEN.
- ÖNORM EN 12607-1. (2014). *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft: RTFOT-Verfahren*. Austrian Standards Institute.
- ÖNORM EN 1426. (2007). *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadepenetration*. CEN (Europäisches Komitee für Normung).
- ÖNORM EN 1427. (2015). *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunkts - Ring und Kugel*. CEN .
- ÖNORM EN 14769. (2012). *Bitumen und bitumehaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeitalterung mit einem Druckalterungsbehälter (PAV)*. CEN.
- ÖNORM EN 14770. (2012). *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels - Dynamisches Scherrheometer (DSR)*. Austrian Standards Institute.

- ÖNORM EN 14771. (2012). *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel-Bestimmung der Biegebiegesteifigkeit-Biegebalkenrheometer (BBR)*. Austrian Standards Institute.
- ÖNORM/CEN TR 15352. (2006). *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Entwicklung von auf das Gebrauchsverhalten bezogenen Spezifikationen: Statusbericht 2005*. CEN.
- Partl, M. (2011). *Asphalt und Bitumen*. Zürich.
- Read, J., & Whiteoak, D. (2003). *The Shell bitumen handbook*. Thomas Telford.
- Schäffler Michael, e. a. (2015). *Ansprache des Tieftemperaturverhaltens von Bitumen mit dem DSR. Untersuchung des frequenzabhängigen Verhaltens von fünf Straßenbaubitumen bei tiefen Gebrauchstemperaturen mit der Festkörpereinspannung und der PP04*. Online verfügbar unter http://www.asphalta.de/prueflabor//downloads/DSR_PP04_SRF.pdf.
- Straube, E., & Krass, K. (2009). *Straßenbau und Straßenerhaltung-Ein Handbuch für Studium und Praxis*. Erich Schmidt Verlag.
- Sui, C., Farrar, M., & et al. (2010). *A new technique for measuring low-temperature properties of asphalt binders with small amounts of material*. Washington D.C.: Transportation Research Record.
- Sui, C., Farrar, M., & et al. (2011). *A new low temperature performance grading method: Using 4mm-plates on a DSR*. Washington D.C.: Transportation Research Record.
- Terhorst, C. (2006). *Bestimmung des Gehaltes an Naturasphalt in Asphaltgemischen verschiedener Herkunft mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie-Kopplung*. München.
- Thienel, K.-C. (2021). *Bitumen*. Institut für Werkstoffe des Bauwesens.
- Wagner, J., Steinmetzer, S., Knappe, F., & Muchow, N. (2018). *Entsorgung von Ausbaustoffen mit teer-/ pechtypischen Bestandteilen*. Freistaat Sachsen: Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie.
- Weigel, S. (2018). *Bitumen und Chemometrie-Innovative Wege der Bitumencharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie und multivariater Analysemethoden*. Berlin: Technische Universität Berlin.
- Wiehler, H.-G., & Wellner, F. (2005). *Straßenbau, Konstruktion und Ausführung*.
- Yen, A., & et al. (2001). Evaluating asphaltene inhibitors: laboratory tests and field studies. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry* (S. 613-619). Houston: Society of Petroleum Engineers.

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung des Raffinerieprozesses (Partl, 2011)	9
Abb. 2: Alterungsverlauf von Bitumen (Read & Whiteoak, 2003)	11
Abb. 3: Schematische Darstellung eines RTFOT-Ofens (Litzka & Strobl, 1998)	11
Abb. 4: Schematische Darstellung eines PAV-Kessels (Litzka & Strobl, 1998)	12
Abb. 5: Funktionsweise eines DSR (Litzka & Strobl, 1998)	13
Abb. 6: 4mm-Platte	15
Abb. 7: RTFOT-Ofen mit Trommel für 8 Flaschen	19
Abb. 8: PAV-Gerät	20
Abb. 9: Gussform und fertiger Bitumenbalken	21
Abb. 10: Bitumenbalken im Ethanolbad (links) und in der Messvorrichtung (rechts)	21
Abb. 11: Probe in Silikonform (links) und in Messvorrichtung direkt vor Messbeginn (rechts)	22
Abb. 12: Vorbereiten der Probe	23
Abb. 13: Lösen/Rühren in n-Heptan	23
Abb. 14: Asphaltene-Filter	24
Abb. 15: Feste Phase über den Resins	24
Abb. 16: Getrocknete Lösungen (von links nach rechts: Maltene, Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes)	25
Abb. 17.: Herstellung der FTIR-Proben	26
Abb. 18: Messgerät vor und während Messzustand	26
Abb. 19: Bestimmung des Alterungsindex	27
Abb. 20: Steifigkeiten der PAV-gealterten Bindemittelproben	28
Abb. 21: m-Werte der PAV-gealterten Bindemittelproben	29
	63

Abb. 22: Steifigkeiten der Bitumen in der Penetrationsklasse 70/100	29
Abb. 23: Steifigkeiten der Bitumen in der Penetrationsklasse 160/220	30
Abb. 24: m-Werte der Bitumen mit Nadelpenetration 70/100	31
Abb. 25: m-Werte der Bitumen mit Nadelpenetration 160/220	31
Abb. 26: Steifigkeiten von Bitumen 1 einfach und zweifach PAV gealtert	32
Abb. 27: Steifigkeiten von Bitumen 3 einfach und zweifach PAV gealtert	32
Abb. 28: m-Werte von Bitumen 1 einfach und zweifach PAV gealtert	33
Abb. 29: m-Werte von Bitumen 3 einfach und zweifach PAV gealtert	33
Abb. 30: Komplexer Schubmodul der Bindemittel in Abhängigkeit mit der Temperatur	34
Abb. 31: Phasenverschiebungswinkel in Abhängigkeit mit der Temperatur	35
Abb. 32: Biegekriechsteifigkeit in Abhängigkeit vom komplexen Schubmodul	35
Abb. 33: Phasenverschiebungswinkel in Abhängigkeit vom m-Wert	36
Abb. 34: Lineare Abhängigkeit zwischen komplexem Schubmodul und Biegekriechsteifigkeit	36
Abb. 35: Lineare Abhängigkeit zwischen m-Wert und Phasenverschiebungswinkel	37
Abb. 36: SARA-Fractionen von Bitumen 2 und Bitumen 4 im (un-)gealterten Zustand	38
Abb. 37: SARA-Fractionen der Bitumen mit Nadelpenetration von 70/100	39
Abb. 38: SARA-Fractionen der Bitumen mit Nadelpenetration von 160/220	40
Abb. 39: Bitumen 1 und 3 im ungealterten Zustand, ein-, zwei-, und dreifach gealtert	41
Abb. 40: Durchschnittliche Änderungen in den Nadelpenetrationsklassen 160/200& 70/100	42
Abb. 41: Durchschnittliche Änderungen in den Nadelpenetrationsklassen 50/70 & PmB 45/80-	43
65	
Abb. 42: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Saturates	44
Abb. 43: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Aromatics	44
Abb. 44: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Resins	45
Abb. 45: Biegekriechsteifigkeit S in Abhängigkeit mit dem Gehalt an Asphaltenes	45
Abb. 46: Korrelation zwischen CII und G*	46
Abb. 47: Korrelation zwischen der Fraktion der Saturates und dem CII	47
Abb. 48: Verhältnis zwischen der Änderung der Saturates und der Änderung des CII durch eine PAV-Alterung	48
Abb. 49: Korrelation zwischen der Fraktion der Aromatics und dem CII	48
Abb. 50: Verhältnis zwischen der Änderung der Aromatics und der Änderung des CII aufgrund einer PAV-Alterung	49
Abb. 51: Korrelation zwischen der Fraktion der Resins und dem CII	49
Abb. 52: Verhältnis zwischen der Änderung der Resins und der Änderung des CII aufgrund einer PAV-Alterung	50
Abb. 53: Korrelation zwischen der Fraktion der Asphaltenes und dem CII	50
Abb. 54: Verhältnis zwischen der Änderung der Asphaltenes und der Änderung des CII aufgrund Alterung	51
Abb. 55: Alterungsindizes von Bitumen 2 und 4	52
Abb. 56: Infrarotspektrum der Bitumen 2 und 4 im ungealterten und im PAV-gealterten Zustand	52
Abb. 57: Alterungsindizes der 70/100er Bitumen	53
Abb. 58: Infrarotspektren der 70/100er Bitumen im (un-)gealterten Zustand	54
Abb. 59: Alterungsindizes der 160/220er Bitumen	55
Abb. 60: Infrarotspektren der Bitumen 5/6/7	55
Abb. 61: Alterungsindizes der mehrfach gealterten Proben 1 und 3	56
Abb. 62: Änderung des Alterungsindex verglichen zur jeweiligen vorherigen Alterungsstufe	57
Abb. 63: Infrarotspektren Bitumen 1	57
Abb. 64: Infrarotspektrum Bitumen 3	58

9 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bitumenalterungsstufen (Litzka & Strobl, 1999)	10
	64

Tab. 2: Für das Prüfprogramm verwendete Bitumen.....	18
Tab. 3: Standardabweichungen der Fraktionen der Bitumen 2 und 4 (Angabe in %).....	38
Tab. 4.: Standardabweichungen der Fraktionen der Bitumen 1, 8 und 9 (Angabe in %).....	39
Tab. 5.: Standardabweichungen der Fraktionen der Bitumen 3, 5, 6 und 7 (Angabe in %).....	40
Tab. 6: Standardabweichungen der mehrfach gealterten Fraktionen 1 und 3 (Angabe in %).....	41
Tab. 7: Durchschnittliche relative und absolute prozentuelle Änderungen der Fraktionen.....	42
Tab. 8: Durchschnittliche relative/absolute prozentuelle Änderungen der Fraktionen.....	43
Tab. 9: Prozentueller Anstieg des Alterungsindex mittels RTFOT/PAV.....	58
Tab. 10: Absoluter Anstieg der Fraktionen aufgrund einer PAV-Alterung.....	59
Tab. 11: Prozentueller Anstieg des Alterungsindex mittels RTFOT/PAV.....	59
Tab. 12: Absoluter Anstieg der Fraktionen aufgrund einer PAV-Alterung.....	59