

DIPLOMA THESIS

# **Realistic laboratory aging and analysis of bitumen**

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

---

DIPLOMARBEIT

# **Realistische Laboralterung und Analyse von Bitumen**

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

von

**Paul Schönauer, BSc.**

Matr. Nr.: 51812135

unter der Anleitung von

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

Dipl.-Ing. **Kristina Hofer**

Institut für Verkehrswissenschaften  
Christian Doppler Labor für Chemo-Mechanische Analyse von bituminösen Stoffen  
Technische Universität Wien,  
Karlsplatz 13/E230-3, A-1040 Wien

Wien, im Mai 2022

---

# Kurzfassung

Die Alterung von Bitumen ist einer der Hauptverursacher für das frühzeitige Versagen des Werkstoffes. Der Prozess an sich ist äußerst komplex, weshalb es von großem Interesse ist, die Alterung von Bitumen im Labor zu simulieren, um die auftretenden Mechanismen besser verstehen zu können. Konventionelle Labormethoden zur Simulation der Langzeitalterung (LZA), wie beispielsweise das Pressure Aging Vessel (PAV), ermöglichen zwar eine schnelle Oxidation des Materials, weichen jedoch in einigen Aspekten von den Alterungsfaktoren in der Realität ab. Ausschlaggebend dabei ist vor allem das Vernachlässigen wesentlicher Einflussfaktoren wie z.B. reaktiver Sauerstoffspezies (ROS), UV-Strahlung und Feuchtigkeit. Eine Alternative zu den konventionellen Alterungsmethoden bietet die Viennese Bitumen Aging (VBA) Methode, bei welcher diese Einflussfaktoren in den Alterungsprozess mit einfließen.

Diese Arbeit beschäftigte sich zum einen mit der Durchführung von Alterungsstudien und zum anderen mit der Modifizierung, Erweiterung und genaueren Untersuchung des VBA-Aufbaus. Das Setup wurde mit einem Wassersprüh-System erweitert, welches zukünftig ermöglichen soll, Versuche unter dem Einflussfaktor der Feuchtigkeit durchzuführen. Der Ozongenerator wurde kalibriert, um eine genauere Menge an Ozonkonzentration generieren zu können.

Im Rahmen der durchgeführten Alterungsstudien wurde die bis dato zur Kurzzeitalterung (KZA) verwendete PreVBA genauer untersucht und festgestellt, dass sich nach einer 75-minütigen Dauer eine wesentlich höhere Alterung einstellt als beim Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT). Weiters wurden Alterungsversuche simultan mit mehreren Bitumenproben durchgeführt und es ließ sich beobachten, dass sich kein relevanter Alterungsgradient in der Zelle einstellte. Aufgrund der Tatsache, dass der Versuch nur einmalig durchgeführt wurde, lässt sich die Bildung eines Gradienten jedoch nicht ausschließen.

Außerdem wurde auch eine kombinierte ROS-Studie durchgeführt, um den Effekt von Ozon ( $O_3$ ) in Kombination mit Stickoxiden ( $NO_x$ ) auf die Alterung von Bitumen zu analysieren. Zur Bewertung der Alterung wurde auf mechanischer Basis der komplexe Schubmodul  $|G^*|$  bzw. der Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  und auf chemischer Basis der Alterungsindex  $AI_{FTIR}$  verwendet. Die Ergebnisse zeigten, dass die Steifigkeit des jeweiligen Bitumens bei zusätzlichem  $O_3$  gestiegen ist. Diese mechanischen Veränderungen konnten jedoch nicht anhand des  $AI_{FTIR}$  chemisch detektiert werden. Generell gibt die Studie Hinweise darauf, dass die Kombination von  $O_3$  mit  $NO_x$  zu einer stärkeren Alterung führt als die Verwendung von  $NO_x$  ohne weitere ROS. Zur Bestimmung welchen genauen Einfluss das zusätzliche  $O_3$  auf die Alterung von Bitumen hat, sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig.

Zuletzt konnte man beim Vergleich der SARA-Fraktionen von einfachen und mehrfachen PAV gealterten Proben und verschiedenen Feldalterungen feststellen, dass der Asphaltene- und

Resins-Gehalt einer einfachen PAV-Alterung in den meisten Fällen gleich, oder manchmal sogar geringer ausfällt als bei einer sechsmonatigen Feldalterung von Bitumenfilmen.

# Abstract

Bitumen aging is one of the main contributors for premature material failure. As the process itself is highly complex, the interest of accurate laboratory aging simulation grows in order to properly investigate the occurring mechanism. Conventional long-term aging (LTA) methods in the laboratory, as for instance the Pressure Aging Vessel (PAV), are providing a quick oxidation of the material, but differ in some aspects to field aging. This is caused by neglecting essential influence factors, such as reactive oxygen species (ROS), UV-radiation and humidity. An alternative to these conventional LTA methods represents the Viennese Bitumen Aging (VBA) method, which is taking these factors into account.

The two main tasks in this thesis are on one hand the execution of aging studies and on the other hand the modification, expansion and closer examination of the VBA setup. A water injection system has been attached to the cell, to introduce humidity into future aging simulations. In addition, the ozone generator has been calibrated to ensure an accurate ozone concentration during aging experiments.

As part of the aging studies, the until now used short-time aging (STA) method PreVBA, has been investigated and it was determined, that the duration of 75 minutes causes more severe aging than the conventional method Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT). Moreover, when aging multiple samples in the VBA, no significant aging gradient was observed. However, since the experiment was not repeated with different binders, the formation of an aging gradient cannot be ruled out.

Furthermore, a multiple ROS study has been conducted, to analyse the impact of ozone ( $O_3$ ) in combination with nitrogen oxides ( $NO_x$ ) on the LTA of bitumen. To evaluate the investigated binders, the complex shear modulus  $|G^*|$  or phase angle  $\delta$  were used for mechanical properties and the aging index ( $AI_{FTIR}$ ) has been applied to gather information about the chemical composition. The results have shown that the stiffness of the respective bitumen increased when both  $O_3$  and  $NO_x$  were present during the aging process. These mechanical changes could not be justified chemically, based on  $AI_{FTIR}$ . In general, this study indicates, that  $O_3$  and  $NO_x$  in combination, have a more severe impact on the aging of bitumen, than  $NO_2$  without any additional ROS. For more detailed information concerning the specific impact of the additional  $O_3$ , further investigations have to be performed.

Based on SARA fractioning, the impact of single and multiple PAV cycles and different field aging durations and methods, on the chemical composition of bitumen has been investigated. When comparing the amount of asphaltenes and resins, single PAV aged binders show approximately the same amount as 6 months field aged bitumen films.

# Inhaltsverzeichnis

1	Motivation .....	1
2	Einleitung.....	3
2.1	Bitumen.....	3
2.1.1	Allgemeines .....	3
2.1.2	Gewinnung und Bitumenarten .....	4
2.1.3	Chemische Struktur.....	5
2.1.4	Rheologische Eigenschaften .....	9
2.2	Bitumenalterung und Alterungsmethoden.....	10
2.2.1	Alterung .....	10
2.2.2	Alterungsmethoden .....	14
2.3	Prüf- und Analysemethoden .....	19
2.3.1	Konventionelle Prüfmethode n .....	19
2.3.2	Dynamisches Scherrheometer (DSR) .....	20
2.3.3	ATR-FTIR.....	22
2.3.4	SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion.....	24
3	Durchführung.....	25
3.1	Materialien und allgemeine Handhabung .....	25
3.2	DSR.....	27
3.3	ATR-FTIR.....	28
3.4	SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion.....	30
3.5	VBA .....	33
4	Resultate und Diskussion.....	39
4.1	PreVBA-Studie.....	39
4.2	Feuchtigkeitsstudie.....	43
4.3	Kalibrierung der Ozongenerators.....	46
4.4	Gradientenstudie .....	49
4.5	Kombinierte ROS-Studie.....	51

4.6	Feldalterung vs. mehrfach PAV.....	54
5	Zusammenfassung.....	62
6	Literaturverzeichnis.....	64

# 1 Motivation

Bitumen ist ein organisches Produkt, welches durch Destillation aus Erdöl gewonnen wird. Es wird zum Großteil als Bindemittel im Straßenbau verwendet und kommt auch als Abdichtungsmaterial in verschiedenen Fällen zum Einsatz. Grund für die hohe Nachfrage an Bitumen, sind vor allem die viskoelastischen Materialeigenschaften und die Resistenz gegen Wasser. Diese Eigenschaften verändern sich jedoch im Laufe der Zeit aufgrund von Alterung durch verschiedene Umwelteinflüsse und können den hohen Ansprüchen nicht mehr gerecht werden. Das Material wird steifer und spröder. Um den Alterungsprozess von Bitumen besser untersuchen bzw. verstehen zu können, ist es wesentlich die Alterung möglichst realitätsnah im Labor zu simulieren. Dies ermöglicht eine akkurate Vorhersage, wie sich der Werkstoff in Zukunft verhalten wird, mit dem Ziel, dessen Lebensdauer zu erhöhen.

Grundsätzlich wird zwischen zwei Arten der Alterung bei Bitumen unterschieden: die Kurz- und Langzeitalterung. Die Kurzzeitalterung (KZA) beschreibt jene Prozesse, welche während der Produktion bzw. des Einbaus ablaufen. Das Bitumen wird hier in einem kurzen Zeitraum von einigen Stunden hohen Temperaturen ausgesetzt. Die in Europa und in den USA am meisten verbreiteten Simulation der KZA im Labor ist der Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT). Dieser liefert zielführende Ergebnisse.

Die Langezeitalterung (LZA) stellt jedoch einen etwas komplexeren Prozess dar. Jene beschreibt die gesamte Alterung, welche nach der KZA stattfindet bzw. während des Gebrauches. Folglich wird der Werkstoff von den unterschiedlichsten Faktoren in der Natur beeinflusst und bringt die konventionellen Prüfmethode an ihre Grenzen. Die Alterung mit dem Pressure Aging Vessel (PAV) ist das am meisten verbreitete Verfahren zur Simulation der LZA. Seine Funktionsweise basiert auf der Generierung von Druck und hoher Temperatur über einen kurzen Zeitraum. Diese Parameter im Kessel, sind jedoch nicht mit den Gegebenheiten in der Natur zu vergleichen. Hinzu kommt, dass weitere Einflussfaktoren wie reaktive Sauerstoffspezies (ROS), Feuchtigkeit und UV-Strahlung nicht berücksichtigt werden. Somit stellt sich die Frage, inwiefern eine Alterung mittels PAV im Labor mit einer Feldalterung verglichen werden kann.

Eine Alternative zur PAV-Alterung bietet die Viennese Bitumen Aging (VBA) Methode. Die zylindrische Alterungszelle aus Edelstahl, ermöglicht durch die Implementierung von Temperatur, Feuchtigkeit, ROS und UV-Strahlung, eine vielseitige Alterungskonfiguration für das Bitumen. Der Aufbau und der Alterungsvorgang sind hierbei jedoch noch nicht standardisiert.

Ziel dieser Arbeit ist es zum einen das Alterungssetup der VBA genau zu untersuchen und weiterzuentwickeln, um in Zukunft Alternativen zu bisherigen Standardalterungsmethoden

## *Motivation*

bieten zu können. Zum anderen werden anhand Alterungsstudien verschiedene Einflussfaktoren auf die Bitumenalterung untersucht.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 fasst sämtlich theoretischen Grundlagen zusammen, welche für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendig sind. Zudem werden noch die verschiedenen Alterungsmethoden angeführt, sowie die Prüfmethode zur Bewertung der Alterung. In Kapitel 3 wird die Vorgehensweise und Durchführung der verschiedenen Prüf- und Alterungsmethoden beschrieben und in Kapitel 4 werden die dazugehörigen Ergebnisse präsentiert und analysiert. Kapitel 5 fasst den gesamten Umfang der Arbeit zusammen und gibt einen kleinen Ausblick bzgl. der Alterung von Bitumen.

## 2 Einleitung

### 2.1 Bitumen

#### 2.1.1 Allgemeines

Die ÖNORM EN 12597 definiert Bitumen als ein nahezu nicht flüchtiges, klebriges und abdichtendes erdölstämmiges Produkt, das auch in Naturasphalt vorkommt und in Toluol vollständig oder nahezu vollständig löslich ist. Dabei ist es nicht mit Teer zu verwechseln, welcher ursprünglich für die gleichen Verwendungszwecke wie Bitumen angewendet wurde [1].

Die Anwendungsgebiete von Bitumen werden in Abb. 1 dargestellt. Diese decken mehrere Bereiche ab, wobei sich zwei Haupteinsatzgebiete abzeichnen. Das erste Haupteinsatzgebiet ist der Straßenbau. Ungefähr 85% des jährlich hergestellten Bitumens, wird als Bindemittel im Asphalt zur Herstellung verschiedenster Verkehrsflächen (Straßen, Fahrradwege, Gehwege, Flughäfen, Parkplätze usw.) verwendet. Unter Asphalt versteht man das Gemisch aus Bitumen bzw. bitumenhaltigen Bindemittel und mineralischen Zuschlagstoffen, wobei im Straßenbau der Massenanteil des Bindemittels nur ungefähr 5 m% ausmacht. Die Aufgabe der Gesteinskörnung im Asphalt, besteht darin, die auftretenden Druckkräfte aufzunehmen und über die ausgebildeten Kornstruktur im Mischgut auf die untere Schicht abzuleiten. Zusätzlich ist die Gesteinskörnung noch wesentlich für die Beschaffenheit bzw. für die Griffigkeit der Straßenoberfläche und dessen Langlebigkeit hinsichtlich des Verschleißes. Das Bitumen dient dabei als Bindemittel der Gesteinskörnung und dichtet die Schicht gegen eindringendes Wasser ab. Zudem verleiht es der Straße die erforderliche Zugfestigkeit, sowie das für die Temperatureinwirkungen wichtige viskoelastische Verhalten [1, 2].

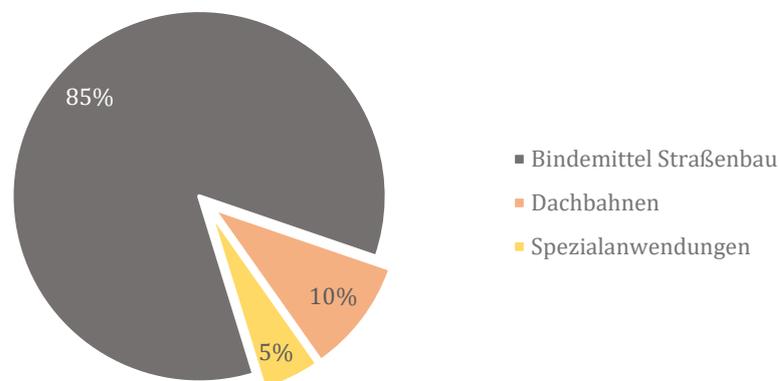


Abb. 1: Anwendungsgebiete Bitumen

## Einleitung

Das zweite Haupteinsatzgebiet ist mit ungefähr 10 % des hergestellten Bitumens der Dachbau, wobei das Bindemittel zur Abdichtung vor Wasser eingesetzt wird. Die restlichen 5 % werden zum Beispiel als Dämmstoff, Farbe, Lack oder zum Isolieren verwendet [2].

### 2.1.2 Gewinnung und Bitumenarten

Erdöl, Naturasphalte und natürliche Bitumenvorkommnisse sind Ablagerungen von abgestorbenen Organismen auf dem Meeresgrund [3]. Sie entstehen durch die Einwirkung von hohem Druck und Temperaturen über mehrere tausende von Jahren und sind auf den unterschiedlichsten Orten der Welt zu finden. Bitumen kann durch Aufarbeitung solcher geeigneten Erdöle gewonnen werden. Es handelt sich dabei um ein klebriges, schwerflüchtiges und dunkelfärbiges Gemisch aus verschiedenen organischen Stoffen [1]. Es ist daher ein Erdölprodukt, welches in der Menge begrenzt ist und dessen chemische Zusammensetzung stark vom Rohölursprung abhängt. Zudem kommt noch, dass nicht alle Erdöle für die Herstellung von Bitumen geeignet sind (etwa nur 1/10 der gesamten Erdölvorkommnisse) [4].

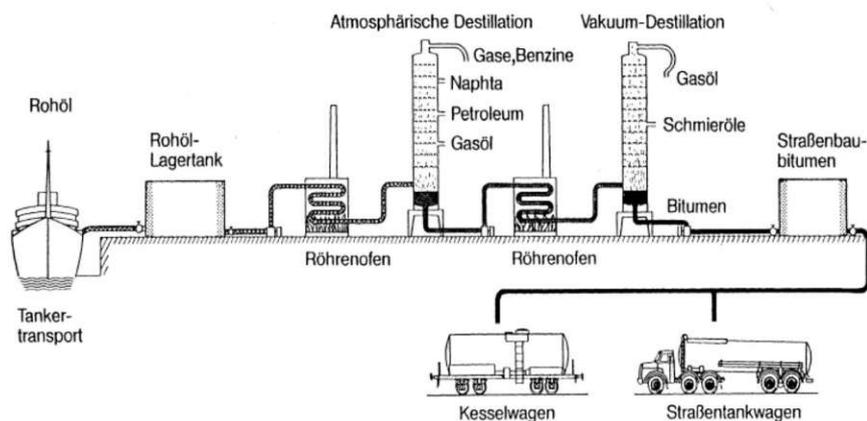


Abb. 2: Bindemittelgewinnung aus Rohöl [5]

Die verschiedenen Destillationsvorgänge zur Produktion von Bitumen werden in Abb. 2 dargestellt. Sobald das aus der Erde gepumpte Erdöl bei der Erdölraffinerie angekommen ist, kann mit der Aufspaltung der einzelnen Erdölprodukte begonnen werden. Als erster Schritt, wird das Rohöl in einem Röhrenofen auf 350 - 400°C erwärmt und unter atmosphärischem Druck mittels Destillationskolonne, bei unterschiedlichen Siedetemperaturen, von seinen leichteren Bestandteilen, wie z.B. verschiedenen Gasen, Leichtbenzin, Kerosin und Petroleum, gelöst. In einer weiteren Destillationskolonne, bei einem reduzierten Druck von etwa 50 mbar unter Vakuum, werden noch die schwereren Bestandteile aus dem ursprünglichen Erdöl gewonnen, wie z.B. Schmieröle und Paraffin. Der schwerste Bestandteil, welcher sich dann am Boden des Destillationsgefäßes sammelt, ist Bitumen [6].

Das vorliegende Bitumen wird auch Destillationsbitumen genannt. In weiteren Prozessen kann dieses noch mit verschiedensten Methoden aufbereitet werden, um die Eigenschaften des

## Einleitung

Bindemittels zu verändern und die Produktpalette zu erweitern. Solche Prozesse wären zum Beispiel das Einblasen von Luft (Oxidationsbitumen), Aufbereitung mittels Lösemittel (Fluxbitumen), Aufbereitung mit Polymer (polymermodifiziertes Bitumen) oder die Zugabe von Wasser und Emulgatoren (Bitumenemulsion). In Abb. 3 ist die Klassifizierung der bitumenhaltigen Bindemittel laut ÖNORM EN 12591 dargestellt, mit den dazugehörigen Normen. Die im Straßenbau am meisten verwendeten Bitumen sind das Straßenbaubitumen und das polymermodifizierte Bitumen [6].

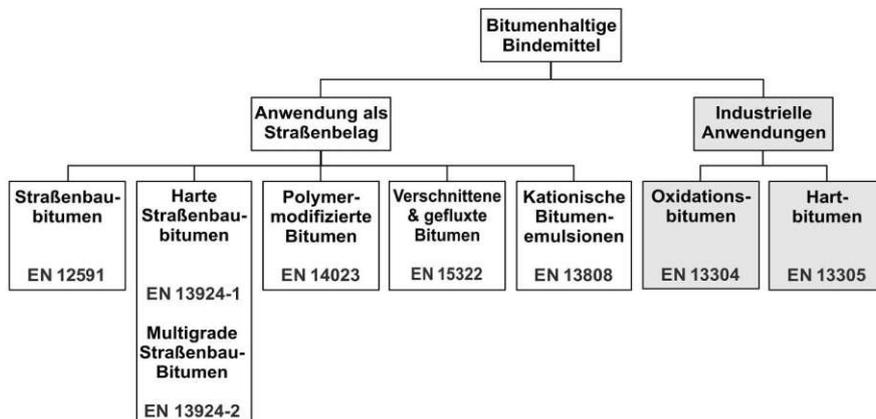


Abb. 3: Klassifizierung der bitumenhaltigen Bindemittel nach EN [7]

### 2.1.3 Chemische Struktur

Wie bereits erwähnt, kann die chemische Zusammensetzung von Bitumen aufgrund der verschiedenen Einflussfaktoren bei der Entstehung von Erdöl sehr unterschiedlich sein. Die Komplexität von Bitumen ist auf die hohe Anzahl der verschiedenen enthaltenen Moleküle zurückzuführen. Hauptbestandteile des organischen Bindemittels sind Kohlenwasserstoffe, welche meistens durch Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff oder Metalle ergänzt werden [8].

Tab. 1: Hauptbestandteile Bitumen [1]

Chemisches Element	Abkürzung des chem. Elementes	Massenanteil [%]
Kohlenstoff	C	80 - 85
Wasserstoff	H	7 - 10
Sauerstoff	O	2 - 9
Stickstoff	N	0.1 - 1
Schwefel	S	0.5 - 7
Sonstiges	n.v.	< 0.1

Eine Möglichkeit einen vereinfachteren Zugang zum komplexen Materialverhalten von Bitumen zu erlangen, ist das Bindemittel nach seiner Polarität und Löslichkeit in mehrere Fraktionen aufzuteilen und zu untersuchen. Eine Variante eine solche Fraktionierung durchzuführen, ist die

## Einleitung

sogenannte SARA-Analyse [9]. Das Wort SARA setzt sich aus den englischen Anfangsbuchstaben der einzelnen vier Fraktionen zusammen: Saturates, Aromatics, Resins und Asphaltene (Asphaltene). Da die englischen Bezeichnungen der drei ersteren Fraktionen nur auf dieses spezielle Trennverfahren zutreffend sind und es auch keine chemisch korrekte Übersetzung vom Englischen in das Deutsche gibt, wird aus diesem Grund im Kontext dieser Arbeit, einheitlich mit den vier englischen Bezeichnungen fortgefahren.

Die standardisierte SARA-Fraktionierung wird nach ASTM D4124-01 ausgeführt. Das Verfahren, welches im Rahmen dieser Arbeit zur Auftrennung der vier Polaritätsgruppen praktiziert wurde, wird im Kapitel 3.4 genauer erklärt. In diesem Abschnitt wird lediglich über die Eigenschaften der einzelnen Fraktionen berichtet: Angefangen mit den Saturates bis hin zu den Asphaltene, geordnet nach deren zunehmendem Heteroatomgehalt und Gehalt an aromatischen Verbindungen bzw. abnehmenden atomaren Wasserstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis (H/C-Verhältnis) und aliphatischen Verbindungen [10].

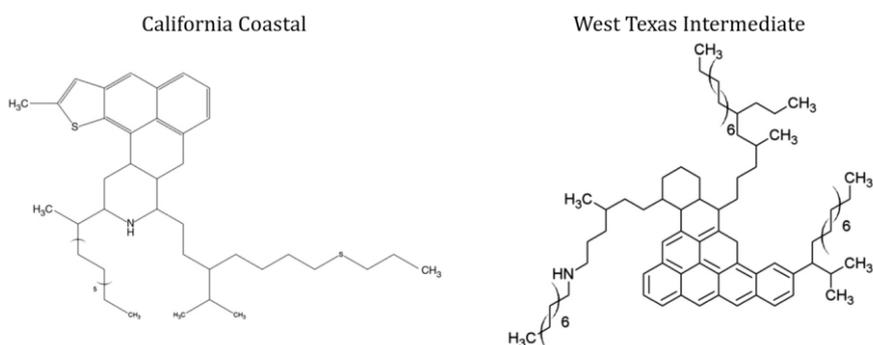


Abb. 4: Allgemeine Molekülstruktur zweier Bitumen aus unterschiedlichen Raffinerien [4]

## Saturates

Wie bereits der Name schon sagt, besteht diese Fraktionsgruppe hauptsächlich aus gesättigten (im engl. saturated) Kohlenwasserstoffen und kleinen aromatischen Strukturen. Sie ist farblos und gilt aufgrund ihrer tiefen Glasübergangstemperatur<sup>1</sup>, welche bei  $-70\text{ °C}$  liegt, als leicht flüssig bei Raumtemperatur. Im Durchschnitt liegt ihr Massenanteil im Bitumen zwischen 5 - 15 m% [4]. Die Moleküle dieser Fraktion bestehen zu einem Großteil aus linearen, verzweigten und zyklischen aliphatischen Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene, Cycloalkane) mit einem überschaubaren Anteil an Heteroatomen oder Aromaten [10]. Daher ist auch das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis (H/C-Verhältnis) relativ hoch- es liegt ungefähr bei 2,0. Saturates sind somit eine relativ inerte Fraktion, welche bei Alterung keine wesentlichen Veränderungen aufweist [11].

<sup>1</sup> Temperatur, bei welcher beim Überschreiten ein Polymer vom festen in einen zähflüssigen Zustand übergeht

## Einleitung

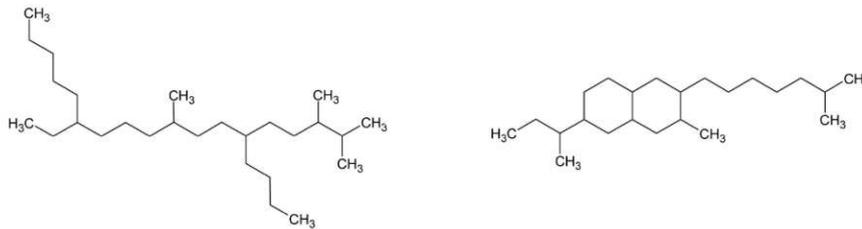


Abb. 5: Allgemeine Struktur gesättigter Kohlenwasserstoffe [10]

## Aromatics

Aromatics sind die in der Regel die am meisten vertretene Fraktion im Bitumen mit ungefähr 30 – 55 m%. Sie sind bei Raumtemperatur gelb/bräunlich und weisen eine Glasübergangstemperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf, welche ungefähr mit der von Bitumen gleichgesetzt werden. Sie weisen somit ein äußerst viskoses Verhalten auf [11]. Grundsätzlich bestehen Aromatics aus Mono-, Di- und Polyaromaten, welche sich aus aliphatischen Strukturen mit schwach kondensierten aromatischen Ringsystemen und wenigen Heteroatomen zusammensetzen [10]. Verglichen mit Saturates, ist die chemische Zusammensetzung somit wesentlich komplexer. Das Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenstoffmoleküle liegt ungefähr bei 1,5, was auch den im Vergleich mit Saturates zunehmenden aromatischen Charakter erklärt [4]. Aufgrund der Alterung von Bitumen, sind Veränderungen in Form einer Abnahme der Aromatics-Fraktion festzustellen.

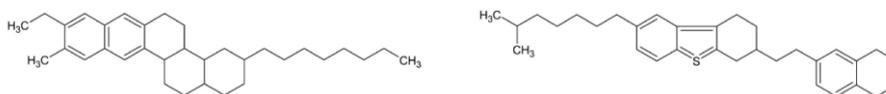


Abb. 6: Allgemeine Struktur der Aromatics [10]

## Resins

Die Resins machen mit 30 – 45 m% einen wesentlichen Bestandteil im Bitumen aus [11]. Bei Raumtemperatur weisen sie eine dunkelbraune bis schwarze Farbe auf und sind eher fest – die Glasübergangstemperatur ist nicht bekannt [11]. Im Allgemeinen handelt es sich bei Resins um polare Aromaten, welche sich im Vergleich zur Aromatics-Fraktion aus höherkondensierten aromatischen Verbindungen, mit einer höheren Anzahl an Heteroatomen, zusammensetzen [10]. Das H/C-Verhältnis liegt ungefähr bei 1,4. Somit liegt deren Polarität zwischen den weniger polaren Fraktionen (Saturates und Aromatics) und der höher polaren Fraktionen (Asphaltenes). Dies macht sie zu einer Polaritätsbrücke [11].

Bei der Alterung von Bitumen erhöht sich aufgrund von Oxidation die Polarität der Moleküle, was zur Folge hat, dass sich jene von den Fraktionen tieferer Polarität zu hoher Polarität verschieben. Das bedeutet, dass oxidierte Moleküle der Aromatics von den Resins aufgenommen

## Einleitung

werden können, aber auch, dass Resins oxidierte Moleküle an die Asphaltene weitergeben können. Aufgrund der Tatsache, dass stark oxidierte Moleküle der Aromatics direkt zu den Asphaltene verschoben werden können, ist das Nachverfolgen der Polaritätsverschiebungen äußerst komplex [11].

Die drei eben genannten Fraktionen, können auch als Maltene zusammengefasst werden, welche alle in n-Heptan löslich sind.

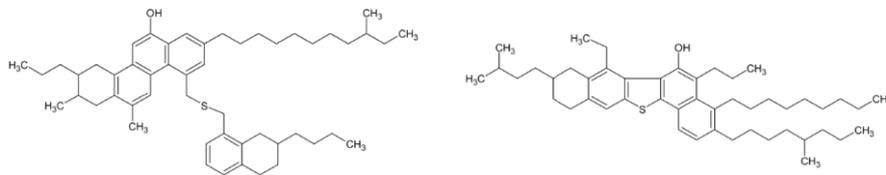


Abb. 7: Allgemeine Struktur der Resins [10]

## Asphaltene

Abhängig vom Ursprung des Rohöls kann der Asphaltene-Gehalt zwischen 5 – 25 m% variieren [11]. Sie stellen die Fraktion dar, welche den größten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes hat. Bei Raumtemperatur sind sie schwarze Festkörper, welche wasserunlöslich, nicht schmelzbar und amorph sind. Zudem gelten Asphaltene als oberflächenaktiv, was sich wesentlich auf die Haftung des Bindemittels am Gestein auswirkt. Im Allgemeinen setzen sich die Moleküle der Asphaltene aus mehreren aliphatischen und aromatischen Ringen und auch des Öfteren aliphatischen Ketten zusammen.

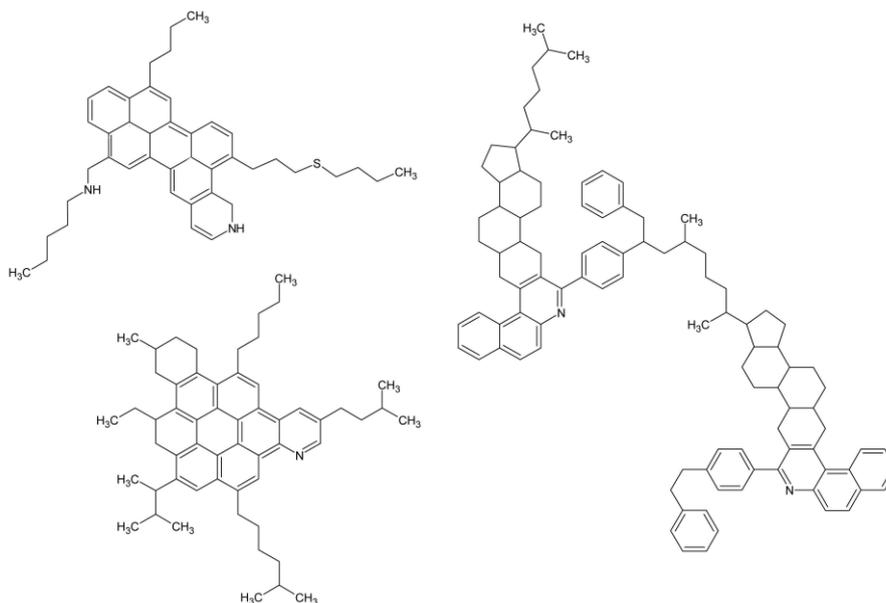


Abb. 8: Allgemeine Struktur der Asphaltene [10]

Zudem sind noch Spuren von Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen enthalten [10]. Vergleicht man die Asphaltene-Moleküle mit den Molekülen der restlichen Fraktionen, fällt die

## *Einleitung*

hohe Anzahl der aromatischen Ringe und Heteroatomen auf, welche die hohe Polarität erklären [11]. Das H/C-Verhältnis liegt ungefähr bei 1,0 [4].

### 2.1.4 Rheologische Eigenschaften

#### ***Viskoelastizität***

Bitumen ist ein viskoelastischer Werkstoff, dessen Verformungsverhalten stark von der umgebenden Temperatur abhängt. Bei tiefen Temperaturen verhält sich Bitumen hart, spröde und eher elastisch. Bei hohen Temperaturen verhält es sich jedoch eher viskos. Im Normalfall befindet man sich zwischen den beiden Zuständen, wo sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten festzustellen ist [10]. Grundsätzlich kann man sagen, je weicher das Bitumen, desto größer ist der viskose Anteil [1].

Der Verformungswiderstand ist jedoch nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern auch von der Belastungsdauer. Wird Bitumen durch eine konstante Spannung belastet, reagiert das Material sowohl mit einer elastischen als auch einer plastischen bzw. viskosen Verformung. Bei einer kurzen Belastungsdauer auf dem Körper, herrscht vor allem elastisches Verhalten. Das bedeutet, dass nach der Belastung die Verformung sich fast gänzlich wieder zurückbildet. Bei zunehmender Belastungsdauer wird der Anteil der elastischen Verformung kleiner und der plastische wird größer. Jener Anteil kann nicht mehr zurückgewonnen werden.

#### ***Relaxationsvermögen***

Unter Relaxationsvermögen versteht man die Fähigkeiten eines viskoelastischen Werkstoffes, sich einer aufgezwungenen Beanspruchung durch viskose Verformung zu entziehen. Grundsätzlich gilt, dass je weicher das Bitumen, desto schneller kann die Spannung abgebaut werden. Dies bringt zum Beispiel den Vorteil, dass Asphaltstraßen im Vergleich zu Betonstraßen keine Dilatationsfugen benötigen, da die Zugspannungen, welche aufgrund von schneller Abkühlung entstehen können, durch Relaxationsverformungen abgebaut werden [1].

## 2.2 Bitumenalterung und Alterungsmethoden

### 2.2.1 Alterung

Bitumen ist ein organisches Material, dessen Eigenschaften sich im Laufe der Zeit aufgrund von Alterung verändern. Mit zunehmender Alterung steigt die Viskosität und der elastische Verformungsanteil im Bitumen wächst an. Bezogen auf die physikalischen Größen, welche in Kapitel 2.3 genauer erläutert werden, bedeutet dies, dass bei gleicher Temperatur und Belastungsfrequenz der komplexe Schubmodul  $|G^*|$  steigt und der Phasenwinkel  $\delta$  sinkt. Dies hat im Wesentlichen zur Folge, dass im Tieftemperaturverhalten eine erhöhte Rissbildungsgefahr besteht, aber im Hochtemperaturbereich die Spurrinnenbildungsgefahr verringert wird. Die dafür zuständigen Alterungsprozesse können durch innere Umlagerungen, den Einfluss von Sauerstoff, hohen Temperaturen, Feuchtigkeit oder UV-Strahlung hervorgerufen werden [8, 10, 12]. In der Literatur werden meist drei Alterungsprozesse unterschieden, wobei zu vermerken ist, dass nie wirklich nur ein Alterungsprozess eintritt, sondern vielmehr eine Kombination der Phänomene stattfindet:

- Strukturalterung
- Destillative Alterung
- Oxidative Alterung

#### ***Strukturalterung***

Wie der Name schon sagt, handelt es sich hierbei um eine Veränderung der Struktur im Bitumen. Die im Dispersionsmittel dispergierten Teilchen vergrößern sich zu Mizellen und bilden sich zunehmend zu zusammenhängenden Strukturen. Folglich wechselt das kolloidale System<sup>2</sup> von einem Sol- (nicht vernetzte Partikel) zunehmend zu einem Gel-Zustand (vernetzte Partikel) über. Sobald das System vom kolloid-dispergierten in den grob-dispersen Zustand wechselt, endet die Strukturalterung. Hierbei handelt es sich um einen irreversiblen Prozess [1, 10, 13].

#### ***Destillative Alterung***

Die destillative oder auch thermische Alterung ist ein irreversibler Prozess und basiert auf das Verdampfen flüchtiger Stoffe bei hohen Temperaturen. Durch die Abnahme der

---

<sup>2</sup> Unter einem Kolloidalen System versteht man ein Stoffgemisch, welches sich aus mindestens zwei Phasen zusammensetzt: Einer dispersen und einer kontinuierlichen Phase. Im Falle von Bitumen, bilden die höhermolekularen Komponenten die dispersen Kolloidteilchen (Asphaltenes und je nach Modell, Anteile der Resins) und die niedermolekularen Komponenten (Saturates, Aromatics und abhängig vom Modell, Anteilen der Resins) das Dispersionsmittel. Es gibt mehrere Modelle diesbezüglich, wobei die Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Bitumen als kolloidales System stark in Frage gestellt wird.

## Einleitung

niedermolekularen Bestandteile (flüchtige Maltene) im Bitumen, kommt es zu einer Aufkonzentrierung der hochmolekularen Bestandteile – Resins und Asphaltenes. Mit zunehmender Temperatur steigen der Dampfdruck und somit auch die Menge der verdampfenden Ölteile. Diese hohen Temperaturen treten in den meisten Fällen im Verlauf der Kurzzeitalterung auf, welcher in diesem Kapitel noch näher erklärt wird [1, 8, 10].

## Oxidative Alterung

Der wichtigste Alterungsprozess, welcher den größten Einfluss auf die Eigenschaften von Bitumen hat, ist die oxidative Alterung. Die oxidative Alterung ist ein irreversibles diffusionsgetriebenes Phänomen, welches hauptsächlich durch thermale Reaktionen zwischen Luftsauerstoff und Bitumenbestandteilen eingeleitet wird und die chemischen Eigenschaften des Bindemittels verändert. Zuzüglich kann der Alterungsprozess auch durch Photooxidation beeinflusst werden, welche jedoch nur an der UV-Strahlung-ausgesetzten Oberfläche stattfindet [14]. Durch den Oxidationsprozess wird Sauerstoff durch die Bildung funktioneller Gruppen (beispielsweise Carbonyle und Sulfoxide) im Material eingebaut [11]. Die oxidative Alterung wird unter anderem von folgenden Einflussfaktoren geprägt [10, 15]:

- Rohölherkunft (chemische Zusammensetzung)
- Klima (Temperatur, Feuchte, Luftzusammensetzung)
- UV-Lichtintensität
- Belastungszeit
- Filmdicke
- Luft- und Licht-ausgesetzter Fläche
- Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs

Die in der Luft enthaltenen reaktiven Sauerstoffspezies (im engl. reactive oxygen species, ROS) haben einen Einfluss auf die Alterung von Bitumen. Dazu gehören unter anderem:

- Stickoxide ( $\text{NO}_x$ )
- Ozon ( $\text{O}_3$ )
- Hydroxyl-Radikale ( $\text{OH}$ )

In Abb. 9 ist die Wechselwirkung zwischen den in der Troposphäre enthaltenen ROS und organischen Stoffen wie Bitumen dargestellt. Ozon wird durch die Reaktion mit Wasser photolytisch gespalten und es entsteht Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und ein bzw. zwei energetisch angeregte Sauerstoffatome ( $\text{O}^*$ ). Letztere sind sehr reaktiv und reagieren mit Wasser zu Hydroxyl-Radikalen ( $\text{OH}$ ). Daraufhin entstehen neben ROS auch andere Gase, wie z.B. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Salpetrige Säure ( $\text{HNO}_2$ ) oder Wasserperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), welche durch Regen in den

## Einleitung

Asphalt gespült werden können. Letztere rufen auch Alterungsvorgänge hervor, jedoch wird im Kontext dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen [11, 15, 16].

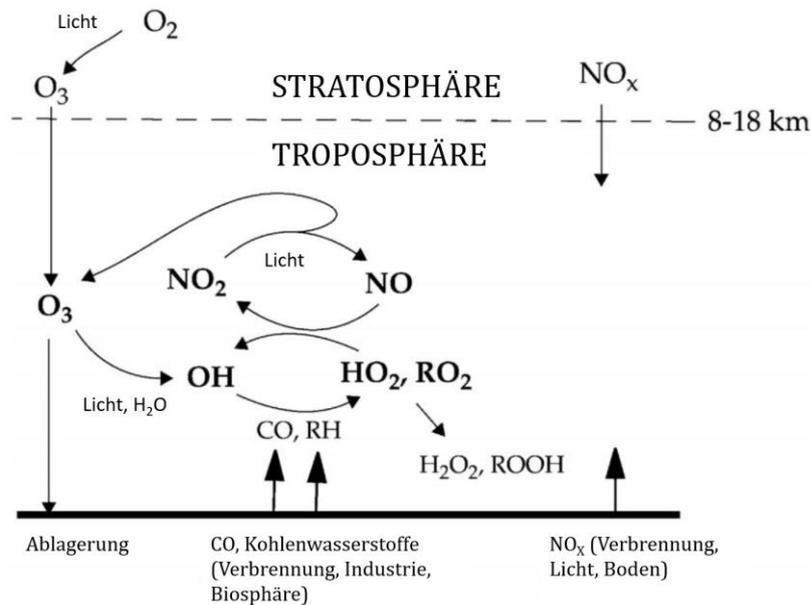


Abb. 9: Troposphärischer Zyklus der reaktiven Sauerstoffspezies [17]

Die nun in der Luft enthaltenen Stoffe oxidieren mit den Kohlenwasserstoffen im Bitumen zu verschiedenen Radikalen wie Hydroperoxide (-OOH). Dazu werden vorwiegend C-H-Bindungen aufgebrochen. Der Großteil der Radikale sind in den Asphaltenen enthalten, was auch zur Folge hat, dass mit zunehmendem Asphaltenen-Gehalt auch die Radikalkonzentration zunimmt. Die Radikale reagieren anschließend weiter, mit der Voraussetzung, dass genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Die Radikale vermehren sich und neue stabile, sauerstoffreiche Verbindungen in Form von Carbonyl- (hauptsächlich Ketone) und Sulfoxid-Verbindungen entstehen. Aufgrund der Anreicherung der funktionellen Gruppen, steigt die Polarität der Moleküle, was folglich eine Verschiebung der SARA-Fractionen verursacht. Die polaren Fraktionen nehmen zu [8, 10, 11, 18].

## Alterungsstufen

Grundsätzlich werden folgende drei Alterungsstufen bei Bitumen unterschieden: Ungealtert, Kurzzeitgealtert und Langzeitgealtert. Als ungealtertes Bitumen, versteht man jenes, welches im unbenutzten und gebrauchsbereiten Zustand aus der Raffinerie kommt. Es wird in manchen Fällen auch Frischbitumen genannt [12].

Um die Terminologie Kurz- und Langzeitalterung von Bitumen besser zu verstehen, wird diese Anhand eines Beispiels im Straßenbau näher erklärt. Der Begriff Kurzeitalterung (KZA) fasst jene Alterungsprozesse zusammen, welche im Zuge der Lagerung, der Mischgutherstellung, dem Mischguttransport und dem Einbau von Asphalt vorgehen. Direkt nach der Herstellung ist

## Einleitung

Bitumen schon den ersten Alterungsprozessen ausgesetzt, wenn es in Heißlagertanks zwischengelagert bzw. ausgeliefert wird. Dort wird es über mehrere Tage oder auch Wochen hohen Temperaturen und dem Kontakt mit Sauerstoff ausgesetzt. Aufgrund des relativ geringen Verhältnisses von Oberfläche und Volumen, ist die Intensität der Alterung jedoch dementsprechend gering. Nach der Lagerung wird das Bitumen zur Herstellung von Asphaltmischgut verwendet. Dabei wird es auf ungefähr 200 °C erwärmt und anschließend mit getrockneten Mineralien bei atmosphärischen Bedingungen vermischt. Bevor es dann zum Einbau kommt, wird es erneut bei hohen Temperaturen gelagert, mit dem Unterschied, dass die Oxidationsangriffsfläche größer ist, da das Asphaltmischgut Hohlräume aufweist. Beim Asphaltieren ist das Bindemittel nochmalig den hohen Temperaturen und dem Kontakt mit Sauerstoff ausgesetzt. Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der KZA das Bitumen vor allem hohen Temperaturen und Sauerstoff ausgesetzt ist und somit sowohl die destillative als auch die oxidative Alterung präsent ist [10].

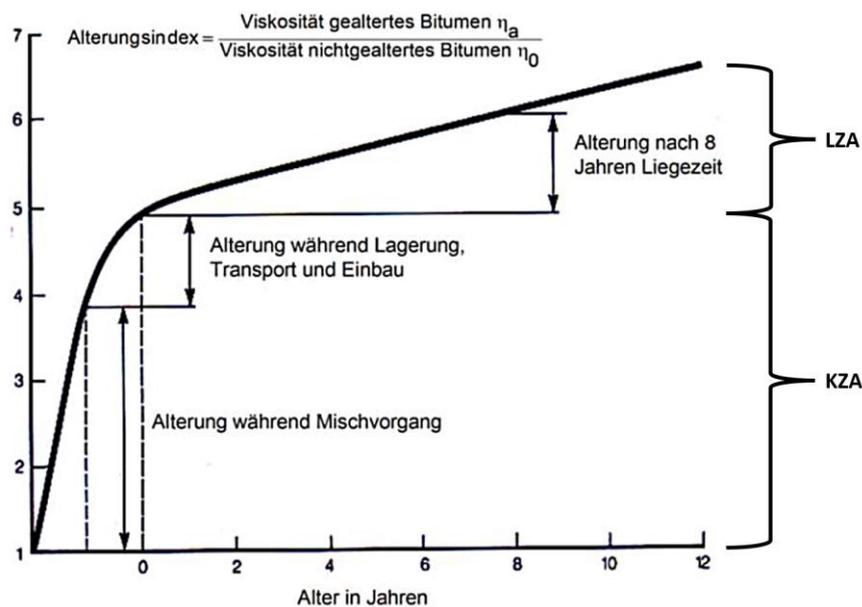


Abb. 10: Alterungsindex während Kurz- und Langzeitalterung [19]

Unter Langzeitalterung (LZA) versteht man jene Alterungsprozesse, welche nach dem Einbau des Asphalts stattfinden, also jene während der Nutzung infolge von Witterung und Verkehr. Diese wirkt sich vor allem an der Fahrbahnoberfläche aus, da dort das Material den größten Belastungen bzgl. Sauerstoff, Temperaturveränderungen und Witterung ausgesetzt ist. Im Zuge der Alterung wird die Fahrbahnoberfläche immer spröder, sodass sich die oberste Schicht des Bindemittels durch äußere Einwirkungen (Frost, Wasser, Verkehr) mit der Zeit abträgt. Dies hat zur Folge, dass die davor geschützte darunterliegende Bitumenschicht nun verstärkt Verwitterung ausgesetzt ist und somit mehr altert. Durch diesen sich wiederholenden Prozess, löst sich das Bindemittel vollständig von der Gesteinskörnung. Somit spielt auch bei der LZA die oxidative Alterung eine wesentliche Rolle, wobei diese verstärkt auf der Fahrbahnoberfläche

## Einleitung

stattfinden, da in den tieferen Schichten eine deutlich geringere Sauerstoffkonzentration vorhanden ist (abhängig vom zunehmenden Hohlraumgehalt im Asphaltmischgut). Eine eher untergeordnete Rolle in der LZA spielen die destillative Alterung, welche durch die hohen Temperaturen im Sommer hervorgerufen werden kann, und die Strukturalterung [10].

In Abb. 10 sind die beiden Alterungsprozesse graphisch dargestellt. Um die Alterung quantitativ zu evaluieren, wurde der Alterungsindex verwendet, welcher sich aus dem Verhältnis der Viskosität des gealterten Bitumen  $\eta_a$  und der Viskosität des nicht gealterten Bitumens  $\eta_0$  bilden lässt. Es wird deutlich, dass die KZA einen sehr starken Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Bindemittels haben, wobei die Auswirkungen der LZA relativ gering sind und erst mit zunehmender Zeit einen wesentlichen Einfluss haben.

### 2.2.2 Alterungsmethoden

Um einschätzen zu können, wie sich die Eigenschaften von Bitumen nach einer gewissen Zeit bei unterschiedlichen Bedingungen verändern, wird die Alterung im Labor simuliert. Sowohl für Kurz- als auch Langzeitalterung gibt es mehrere Alterungsmethoden, welche sich im Aufbau und Ablauf unterscheiden. Ziel der Laboralterungen ist es, eine möglichst realitätsnahe Alterung, in möglichst kurzer Zeit zu simulieren. Die weltweit am meisten verbreiteten Alterungsmethoden sind:

- Kurzzeitalterung
  - Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT
  - Modified Rolling Thin Film Oven Test – MRTFOT
  - Thin Film Oven Test – TFOT
  - Rotating Flask Test – RFT
- Langzeitalterung
  - Pressure Aging Vessel – PAV
  - Rotating Cylinder Aging Test – RCAT
  - Long-Term Rotating Flask Test – LTRFT

Das RTFOT-Verfahren zur KZA und das PAV-Verfahren zur LZA bilden die Standardverfahren der Laboralterung in Österreich [12].

#### **RTFOT**

Das RTFOT-Verfahren (Rolling Thin Film Oven Test) nach ÖNORM EN 12607-1 wird zur Simulation der KZA von Bitumen verwendet. Für die Durchführung werden 8 Glasbehälter mit 35g ( $\pm 0,5$  g) Bitumen befüllt. Diese werden dann auf einer rotierenden Trommel montiert, welche sich in einem auf 163 °C vorgeheizten Spezialofen befindet. Das Drehgestell der Trommel befindet sich an der Rückseite des Innenraums und dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 15

## Einleitung

Umdrehungen die Minute. Durch die Rotation bildet sich ein kontinuierlich fließender Bitumenfilm, welcher eine große Oxidationsfläche für die Alterung bietet. Um diesen Effekt noch zu verstärken, wird während der Rotation noch zusätzlich mittels einer stationären Lanze ein Luftstrom von 4000 ml/min ( $\pm 200$  ml/min) in die Glasbehälter geblasen. Nach 75 Minuten werden die Proben aus dem Ofen geholt und der Versuch ist beendet [20].

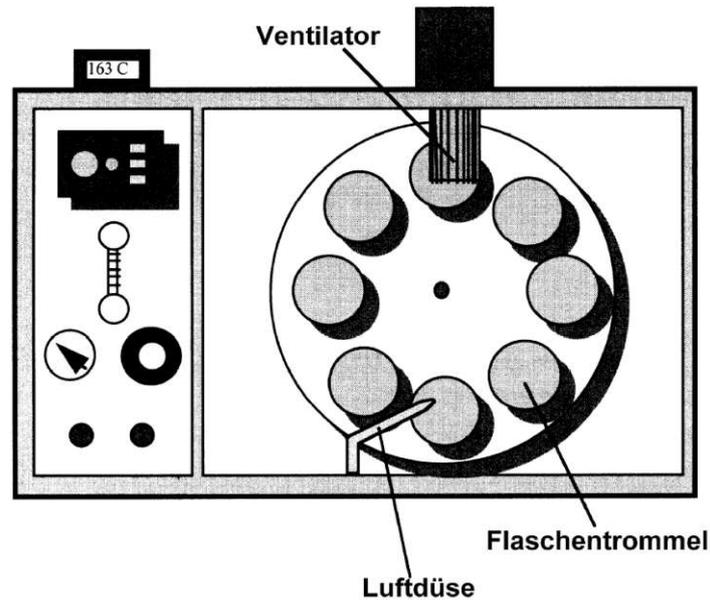


Abb. 11: Schematische Darstellung RTFOT [21]

## PAV

Das PAV-Verfahren (Pressure Aging Vessel) nach ÖNORM EN 14769 wird zur Simulation der Langzeitalterung von Bitumen verwendet. Um eine möglichst realitätsnahe Alterung zu erzielen, wird vor der Langzeitalterung eine Kurzzeitalterung gemacht, welche in den meisten Fällen, mit dem eben beschriebenen RTFOT-Verfahren erfolgt.

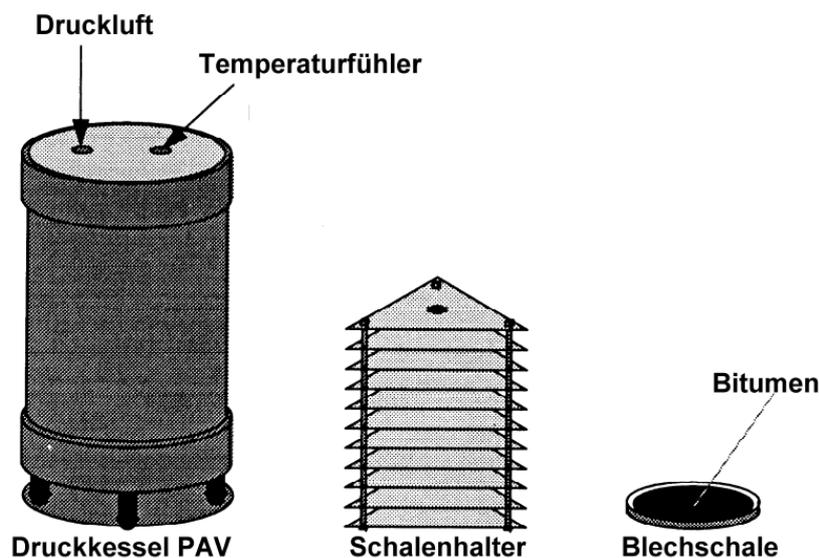


Abb. 12: Schematische Darstellung PAV [21]

## Einleitung

Das kurzzeitgealterte Bitumen wird nun dünn und gleichmäßig auf Blechschalen verteilt und in einen Schalenhalter gelegt, welche dann in den Druckalterungsbehälter (PAV) gestellt wird. Je nach örtlicher Begebenheit, wird im Kessel eine unterschiedliche Temperatur eingestellt. Für den Fall Österreich ist eine Temperatur von 100 °C vorgegeben. Sobald der Behälter verschlossen ist, wird neben der Temperatur noch ein Druck von 2,10 MPa eingestellt, um den Oxidationsprozess zu beschleunigen. Nach 20 Stunden können die Proben aus dem Kessel entnommen werden und der Versuch ist beendet [22].

## VBA

Die Viennese Bitumen Aging (VBA) ist ein Langzeitalterungsverfahren, bei dem Bitumen durch das Implementieren mehrerer Einflussfaktoren, welche in der Natur eine wesentliche Rolle spielen, gealtert werden kann. Grundsätzlich handelt es sich hierbei um eine Zelle, deren Alterungsbedingungen durch von außen angeschlossenen Geräten bestimmt wird.

Die VBA an sich, ist eine Alterungszelle in zylindrischer Form, welche sich im Wesentlichen aus einem Halbnippel mit einem Durchmesser von 254 mm und einer Höhe von 200 mm, und zwei Flanschen, die alle aus hochkorrosionsbeständigen Edelstahl Typ 304 oder 316 bestehen, auseinandersetzt (Siehe Abb. 13). Somit fasst der Behälter ein Volumen von etwa 10 l. Damit die Zelle auch nach thermischer und chemischer Beanspruchung dicht bleibt, sind zwischen den Flanschen und Halbnippel O-Ringe aus Viton verbaut. Um die Flansche zusammenzuhalten, werden jeweils oben und unten vier Doppelkrallenklammern verwendet. Durch das Lösen der oberen Klemmen, kann die Alterungszelle zur Versuchsdurchführung geöffnet werden, was den oberen Flansch somit zum Deckel macht. Auf dem Deckel befinden sich fünf Anschlüsse (wobei drei der fünf Anschlüsse erst nachträglich erstellt wurden und somit nicht in den Renderings von Abb. 13 zu sehen sind) und ein kreisförmiges Quarzsandfenster. Der erste davon wird zur Ermittlung der Temperatur verwendet, wobei der Zweite für die Luft- bzw. Gaszufuhr verwendet wird. Der Dritte dient als Anschluss für das Sprühsystem, um eine gewisse Luftfeuchtigkeit in der Zelle zu generieren. Der vierte Anschluss ist für den Einbau eines NO<sub>x</sub>-Sensors vorgesehen und über den fünften Anschluss ist ein Überdruckventil montiert. Das Glasfenster bietet noch die Möglichkeit, die sich in der Zelle befindende Probe UV-Strahlung auszusetzen. In der Mitte des Zylindermantels befinden sich noch zwei weitere Anschlüsse, welche beispielsweise zur zusätzlichen Drucküberwachung verwendet werden können. In der Mitte des Bodens der Zelle, befindet sich ein weiterer Anschluss, welcher als Abfluss für die zugeführte Luft bzw. zugeführten Gase und Feuchte dient.

In Abb. 14 wird das gesamte Setup der VBA schematisch dargestellt. Da das Alterungsverfahren an sich jedoch relativ jung ist und es sich noch in der Entwicklungsphase befindet, hat sich

## Einleitung

dementsprechend auch das Setup im Laufe der Zeit ständig verändert, weshalb die Darstellung nur zeitweise völlig korrekt ist. Für die weitere Erklärung ist diese jedoch ausreichend.



Abb. 13: Renderings VBA

Für die Erzeugung von Ozon und für die Ermittlung der Ozonkonzentration wird ein Ozongenerator und -analysator verwendet. Komprimierte Luft wird mit einem konstanten Durchfluss durch den Ozongenerator und Ozonanalysator geleitet, bis sie in der Zelle mündet. Bei Bedarf kann diese, durch das Aktivieren des Ozongenerators, mit Spuren von Ozon ( $O_3$ ) und Stickstoffoxiden ( $NO_x$ ) angereichert werden. Der Durchfluss wird mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser kontrolliert. Das Medium wird von oben in die Zelle eingeleitet, fließt am Boden ab und wird mittels eines Gaswaschsystems bereinigt und abgeleitet.

Um eine gewisse Temperatur in der Zelle zu generieren, wird ein elektrischer Heizmantel verwendet, welcher den Zylinder komplett eindeckt. Die Wärme im Kessel wird anhand eines Temperatur-Sensors, welcher am Deckel des Zylinders installiert ist, überwacht.

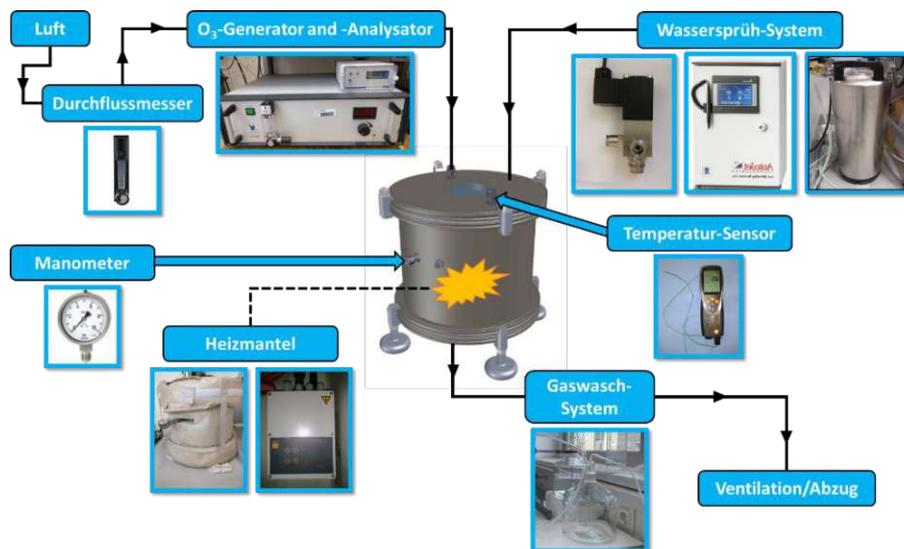


Abb. 14: Schematische Darstellung VBA Setup

## *Einleitung*

Zur Generierung einer gewissen relativen Luftfeuchtigkeit in der Zelle, wird mittels eines Wassersprühsystems Wasser, in einem gewissen Sprühintervall gespritzt. Durch die hohen Temperaturen in der Zelle verdampft das Wasser und reichert die Luft mit Feuchtigkeit an. Der Abfluss funktioniert wie zuvor beschrieben.

## 2.3 Prüf- und Analysemethoden

Zur Bestimmung der Eigenschaften des Bindemittels, gibt es eine große Reihe an empirischen und gebrauchsorientierten Prüfmethode. In diesem Kapitel werden jene Prüfverfahren angeführt, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden oder zum Verständnis der Klassifizierung des Bitumens notwendig sind.

### 2.3.1 Konventionelle Prüfmethode

Bei den konventionellen Prüfmethode handelt es sich um empirische Verfahren, welche keine absoluten Materialparameter liefern, wie zum Beispiel ein komplexes Schubmodul  $|G^*|$  oder einen Phasenwinkel  $\delta$ . Sie liefern lediglich eine Aussage über das Materialverhalten des Baustoffes bei der jeweiligen Prüfmethode im Labor unter gleichen Bedingungen und nicht in der Realität.

#### **Nadelpenetration**

Wie schon bereits erwähnt, wird die Nadelpenetration nach ÖNORM EN 12426 zur Klassifizierung des Bitumens verwendet. Bei dieser Prüfmethode wird die Konsistenz bzw. die Härte des jeweiligen Bitumens ermittelt. Dafür wird zunächst eine Bitumenprobe in einem Wasserbad auf 25 °C temperiert. Dann wird eine genormte 100 g schwere Nadel auf die Oberfläche des Bitumenkörpers angesetzt und losgelassen. Durch das Eigengewicht der Nadel, dringt diese in das Bitumen ein. Nach genau 5 Sekunden wird die Eindringtiefe der Nadel in 1/10 mm gemessen und das Bitumen wird einer Klasse zugewiesen [23].

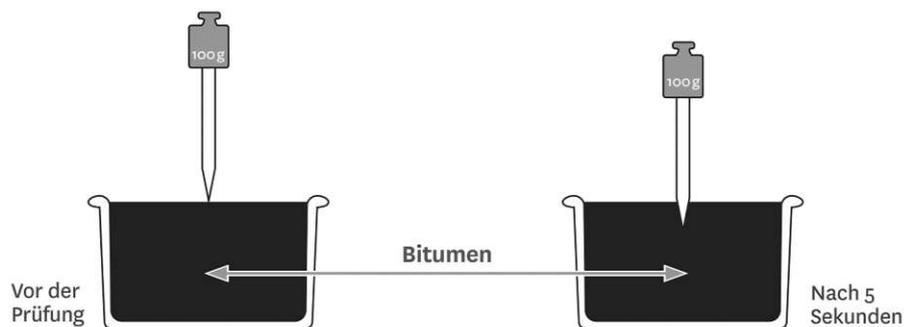


Abb. 15: Schematische Darstellung der Nadelpenetration [24]

#### **Erweichungspunkt Ring-Kugel**

Bei diesem Prüfverfahren nach ÖNORM EN 1427 wird die Temperatur ermittelt, bei welchem das Bitumen eine gewisse Verformung erreicht. Der schematische Ablauf des Prüfverfahrens wird in Abb. 16 dargestellt. Zuerst wird der Prüfkörper erstellt, indem das zu prüfende Bitumen in einem Kupfer-Zinn legierten Ring gegossen wird. Sobald das Bitumen abgekühlt ist, wird eine

## Einleitung

Stahlkugel auf die Bitumenschicht gelegt. Anschließend wird die Probe gleichmäßig mit  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgewärmt. Durch das konstante Aufwärmen wird das Bitumen immer weicher und die Stahlkugel dringt aufgrund ihres Eigengewichts in den Ring ein. Sobald das bitumenhaltige Bindemittel die Messstrecke von  $25,0\text{ mm}$  ( $\pm 0,4$ ) zurückgelegt hat, kann die Temperatur entnommen werden und der Versuch gilt als beendet. Diese Temperatur wird auch als die obere Grenze des Gebrauchspanne von Bitumen bezeichnet und wird in Kombination mit der Penetrationsklasse zur Klassifizierung von polymermodifizierten Bitumen verwendet [25].

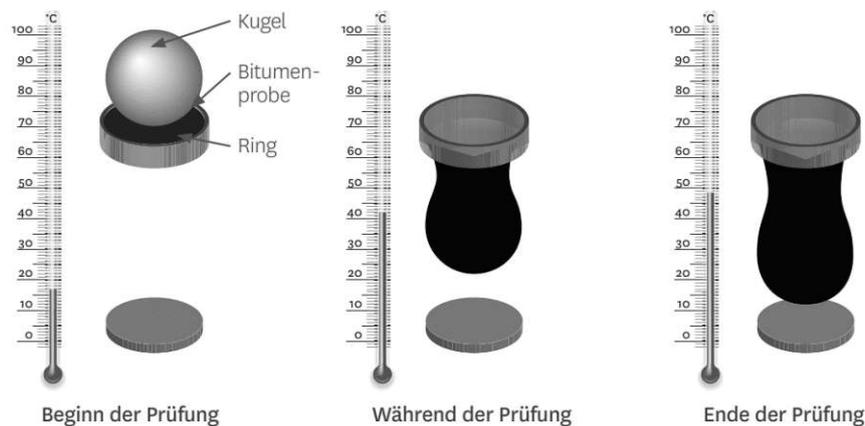


Abb. 16: Schematischer Ablauf des Ring- und Kugelversuchs [26]

Eine weitere Prüfmethode zur Klassifizierung von Bitumen, welche zur Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens verwendet wird, ist der Brechpunkt nach Fraaß laut ÖNORM EN 12593. Da dieses jedoch im Kontext der Arbeit keine wesentliche Rolle einnimmt, wird des Weiteren nicht näher darauf eingegangen.

### 2.3.2 Dynamisches Scherrheometer (DSR)

Beim dynamischen Scherrheometer [27] wird das viskoelastische Materialverhalten von Bitumen untersucht. Der Vorgang des Prüfverfahrens wird in Abb. 17 links abgebildet. Die zu untersuchende Bitumenprobe wird zwischen zwei Platten mit definiertem Abstand voneinander befestigt, wobei die untere Platte fixiert ist und die obere oszillieren kann. Grundsätzlich kann die Ermittlung des Scherverhaltens mittels DSR rotierend oder oszillierend erfolgen, wobei bei viskoelastischen Substanzen wie Bitumen vorrangig mit Oszillation vorgegangen wird. Das bedeutet, dass die obere Platte alternierend einmal im Uhrzeigersinn und einmal gegen den Uhrzeigersinn dreht und somit sinusförmige Spannungen hervorruft. So kann sowohl die Steifigkeit bzw. der komplexe Schubmodul  $|G^*|$  als auch das elastische Potential bzw. der Phasenwinkel  $\delta$  ermittelt werden [8].

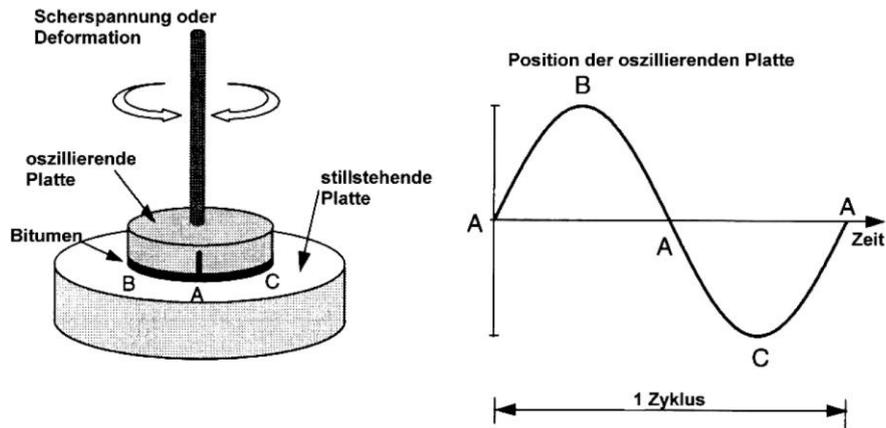


Abb. 17: Schematische Darstellung DSR mit einem vollständigen Oszillationszyklus [28]

Der komplexe Schubmodul  $|G^*|$  ist über das Verhältnis von Schubsteifigkeit  $\tau$  und der Deformation zufolge Scherspannung  $\gamma$  definiert. Er setzt sich aus einem elastischen Anteil  $|G'|$  und einem viskosen Anteil  $|G''|$  zusammen [8, 28].

$$|G^*| = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \quad [\text{Pa}] \quad (1)$$

Der andere wichtige Materialparameter, welcher bei der DSR-Messung ermittelt wird, ist der Phasenwinkel  $\delta$ . Jener beschreibt die Phasendifferenz zwischen Spannung und Dehnung, die bei Oszillation entsteht. In Abb. 18 sind die zwei Idealfälle wie ein Material auf Beanspruchung reagieren kann.

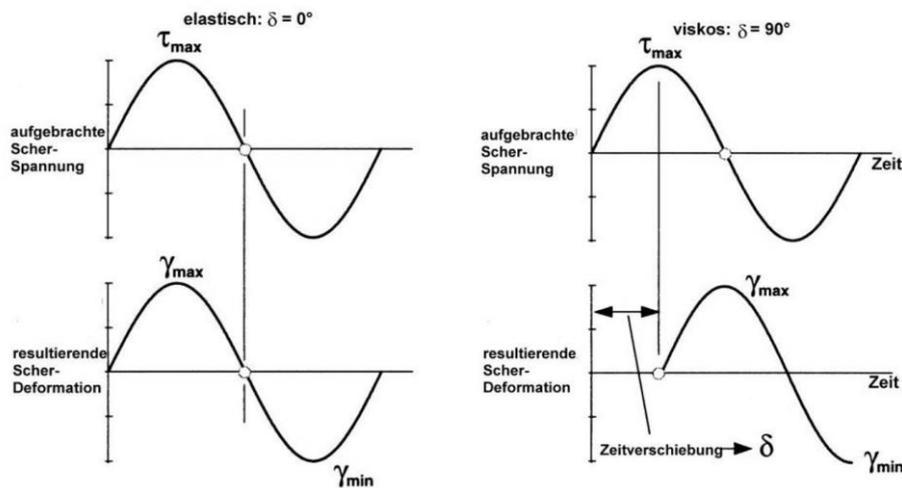


Abb. 18: Ideal elastisches Verhalten (links) und Ideal plastisches Verhalten (rechts) [28]

Links ist das Materialverhalten eines rein elastischen Werkstoffes dargestellt, welcher sich nach der Belastung direkt wieder vollständig zurückverformt (Hooke'sches Gesetz). Der Phasenwinkel  $\delta$  beträgt  $0^\circ$ . Rechts ist das Materialverhalten einer Newton'schen Flüssigkeit dargestellt, bei welchem die erzeugten Spannungen irreversible Verformungen verursachen. Die

## Einleitung

eingebraachte Energie wird durch Reibung in Form von Wärme umgewandelt. In diesem Fall beträgt der Phasenwinkel  $\delta$   $90^\circ$  [8, 11].

Da Bitumen weder eine Newton'schen Flüssigkeit noch ein Festkörper ist, liegt der Phasenwinkel  $\delta$  zwischen den beiden Extremen ( $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ). Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Zeitverschiebung zwischen der maximal aufgebrauchten Scherspannung  $\tau_{\max}$  und der maximal resultierenden Deformation  $\gamma_{\max}$  (zusammenfassend als  $\Delta t$  bezeichnet) und der Dauer einer gesamten Schwingung  $t$ , multipliziert mit einer vollen Umdrehung in Grad [28].

$$|\delta| = \frac{\Delta t}{t} * 360^\circ \quad [^\circ] \quad (2)$$

### 2.3.3 ATR-FTIR

Die eben erläuterten Prüfmethode charakterisieren das Bitumen aufgrund ihres mechanischen Verhaltens. Es ist bekannt, dass das Bindemittel mit der Zeit seine Belastbarkeit verliert und es folglich bei Gebrauch irgendwann zum Versagen kommt. Warum sich jedoch das Material so verhält, bleibt anhand der konventionellen Prüfmethode unbekannt. Aus diesem Grund ist es wichtig die Untersuchung des Bitumens mit chemischen Methoden zu ergänzen.

Eine der am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden für Festkörper ist die Infrarotspektroskopie bzw. IR-Spektroskopie. Das Messprinzip beruht auf die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung des infraroten Wellenlängenbereichs und den Molekülen der zu untersuchenden Probe [10]. Zur Charakterisierung der IR-Wellen wird die Maßzahl der Wellenzahl  $\bar{\nu}$  mit der Dimension  $\text{cm}^{-1}$  verwendet. Sie gibt die Anzahl von Sinuswellen an, die auf einen Bereich von 1 cm passen und ist wie folgt mit der Wellenlänge  $\lambda$  verknüpft [29]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3)$$

Durch die Bestrahlung der zu untersuchenden Probe im IR-Energiebereich, werden die enthaltenen Molekülbindungen in Schwingung (Deformationsschwingungen  $\delta$  und Valenz- bzw. Streckschwingungen  $\nu$ ) versetzt [8, 10].

Wenn ein Molekül zum Schwingen beginnt, nimmt es einen Teil der in der Strahlung enthaltenen Energie auf. Der nicht absorbierte Teil der Strahlung wird dann detektiert und gibt einen Aufschluss über die in der Probe enthaltenen Bindungen. Die Wellenzahl gibt an, um welche Verbindungen bzw. Molekülbausteine es sich handelt. Die Intensität der absorbierten bzw. nicht absorbierten Strahlung, gibt eine quantitative Angabe über die Menge der enthaltenen Stoffe.

## Einleitung

Das Ergebnis der IR-Spektroskopie wird in Form eines Spektrum (Extinktionsspektrums) dargestellt, in welchem die Absorption  $A$  die Ordinate und die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  die Abszisse darstellt [10].

Das klassische Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer basiert auf einem Michelson-Interferometer, welches aus einer Strahlungsquelle, mehreren Spiegeln und einen Detektor besteht. Bei dieser Spektroskopie muss das Bitumen zuerst aufbereitet werden, da eine Durchstrahlung der Probe erforderlich ist. Eine bedeutend einfachere Handhabung zur IR-Spektroskopie, bietet die abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection, ATR). Bei dieser Technik wird die Probe nicht durchstrahlt, sondern lediglich die von der Oberfläche reflektierte Strahlung untersucht.

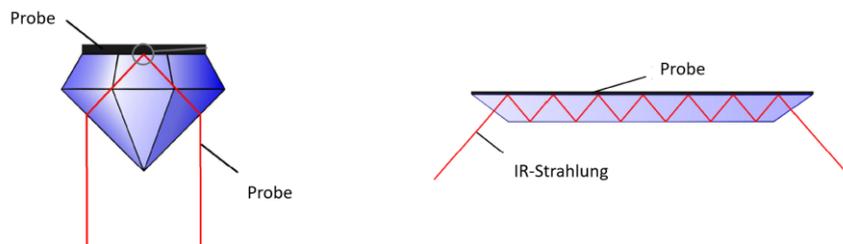


Abb. 19: Schematische Darstellung einer ATR-Einheit mit Einfach- (links) und Mehrfachreflexion (rechts) [10]

In Abb. 19 ist der Vorgang einer Messung schematisch dargestellt. Ein IR-Strahl wird in einem bestimmten Winkel auf einen Kristall, auf welchem sich eine Probe befindet, gerichtet. Durch den hohen Brechungsindex des Kristalles, wird der Strahl auf die Probe geleitet, mehrmals reflektiert und von einem Detektor aufgefangen. Durch die Interaktion von elektromagnetischer Strahlung und Probe, wird die Energie der Strahlung von der Probe absorbiert. Die abgeschwächte Strahlung wird dann vom Detektor als Interferogrammsignal aufgenommen und durch Fourier-Transformation in ein IR-Spektrum umgewandelt [8, 29].

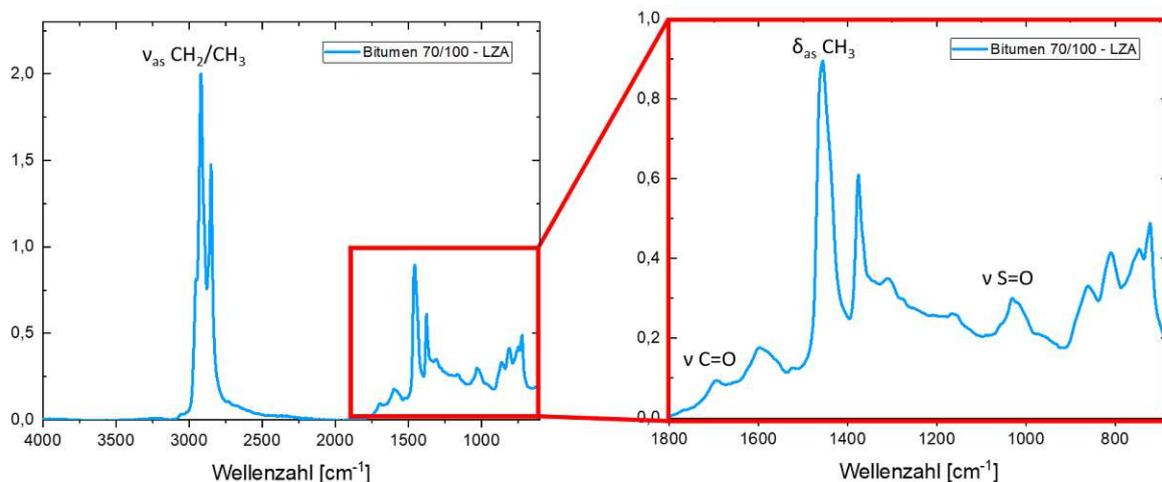


Abb. 20: FTIR-Spektrum eines langzeitgealterten Bitumens

## Einleitung

In Abb. 20 links ist das Spektrum eines langzeitgealterten Bitumens der Penetrationsklasse 70/100 im Wellenzahlbereich von 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt. Die wichtigsten Banden für die Bitumenalterung sind die Carbonyl-Bande ( $\nu \text{C=O}$ ) von 1800 – 1660  $\text{cm}^{-1}$  und die Sulfoxid-Bande ( $\nu \text{S=O}$ ) von 1079 – 984  $\text{cm}^{-1}$ . Diese befinden sich in der sogenannten Fingerprint-Bereich, welche sich im Wellenzahlbereich von 1800 bis 680  $\text{cm}^{-1}$  erstreckt (siehe Abb. 20 rechts). In jenem sind besonders viele charakteristische Banden vorzufinden und die meisten Veränderungen im Zuge der Alterung von Bitumen zu vermerken. Eine weitere wichtige Bande, stellt die aliphatische Bande ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) von 1525 – 1350  $\text{cm}^{-1}$  dar [11, 16].

### 2.3.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion

Eine weitere Prüfmethode um die chemische Zusammensetzung von Bitumen zu untersuchen ist die SARA-Fraktionierung [9]. Dabei handelt es sich um ein chromatografischen Trennverfahren, mit welchem Bitumen in vier Fraktionen (Asphaltenes, Saturates, Aromatics und Resins) aufgetrennt wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit praktizierte SARA-Fraktionierung ist nicht das standardisierte Verfahren nach ASTM [9] sondern ein vereinfachtes und schnelleres. [30]. In Abb. 21 ist das Verfahren in simplifizierter Form schematisch dargestellt, inkl. der zu verwendenden Lösungsmittel bzw. Materialien. Die genaue praktische Durchführung wird im Kapitel 3.4 erläutert.

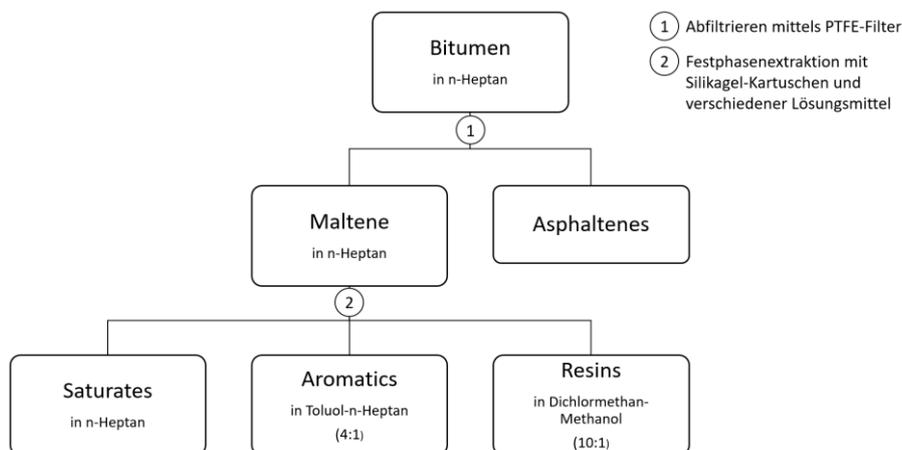


Abb. 21: Vereinfachter schematischer Ablauf der Fast-SARA

### 3 Durchführung

Im folgenden Kapitel werden sämtliche Prüfverfahren und Alterungsmethoden, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, beschrieben. Da die Handhabung des Bitumens für die Probenvorbereitung in den meisten Fällen nicht standardisiert ist und einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften bzw. Prüfergebnisse der Proben haben kann, wird diese zu jedem Vorgang genau beschrieben.

#### 3.1 Materialien und allgemeine Handhabung

Um möglichst repräsentative und allgemeine Aussagen bzgl. der Bitumenalterung zu treffen, wurden in dieser Arbeit mehrere Bitumenarten und -klassen aus verschiedenen Raffinerien verwendet (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Verwendete Bitumen

Laborcode	Raffinerie	Bitumenklasse
B287	1	70/100
B1158	1	70/100
B1160	1	160/220
B1161	1	PmB 45/80-65
B1188	2	70/100
B1189	2	70/100

Um überhaupt mit Bitumen arbeiten zu können, muss es zuerst erhitzt werden, sodass es sich erweicht bzw. verflüssigt. In Abhängigkeit von den verschiedenen Bitumenarten, -klassen und Alterungszuständen ist die Handhabung unterschiedlich. Weiche Bitumen sind in der Regel klebriger und benötigen im Gegensatz zu harten Bitumen weniger Hitze, um zu verflüssigen und umgekehrt. Während bei den standardisierten mechanischen Prüfmethode meist Informationen bzgl. der Vorbereitung und Handhabung vorliegen, wie das Bitumen für die jeweilige Prüfung präpariert werden muss, gibt es bei den chemischen Prüfmethode noch keine Vorgaben diesbezüglich. Dies ist von großem Nachteil, da die chemischen Analysen meist nur wenige  $\mu\text{m}$  bis  $\text{nm}$  untersuchen. Eine falsche Handhabung, bei der vor allem die Oberfläche des Bitumens betroffen ist, führt zu verfälschten Ergebnissen. Aus diesem Grund und um möglichst wiederholbare Ergebnisse zu erzielen, wurden folgende Parameter bei der Handhabung von Bitumen beachtet: Erwärmungstemperatur, Erwärmungsdauer, Homogenität, Lagerungsdauer sowie Lagerungskonditionen [11].

Einen der größten Einflüsse auf die Alterung von Bitumen hat die Temperatur, da infolge zunehmender Hitze der Sauerstoff reaktiver wird und sich einfacher in das organische Material

## Durchführung

einarbeitet. Zudem kommt, dass bei zu hohen Temperaturen (ca. 200 °C) zusätzlich noch flüchtige Komponenten verdampfen können [11]. Eine gewisse Temperatur ist jedoch notwendig, um die Viskosität des Bitumens so zu senken, damit es verarbeitbar wird. Folglich wird bei der Probenvorbereitung die Temperatur stets mittels eines Thermometers kontrolliert und die Erwärmungsdauer so kurz wie möglich gehalten. Im Normalfall liegt die Erwärmungstemperatur zwischen 100 und 130 °C, wobei bei PmB oder stark gealterten Bitumen eine wesentlich höhere Temperatur (ca. 180 °C) notwendig ist.



Abb. 22: Erwärmung einer Bitumenprobe mit Überwachung eines Stabthermometers [31]

Um eine gewisse Homogenität der Proben zu garantieren, wird vor der Probenentnahme das Bitumen schonend erwärmt und – wenn möglich - mit dem Thermometer durchgemischt. Bei großen Bitumenmengen, wo das Umrühren nicht möglich ist, wird die oberste Schicht des Bitumens abgetragen und das Probengut aus einer tieferen Schicht entnommen.

Die Lagerungsdauer wird in den meisten Fällen so kurz wie möglich gehalten und findet bei Raumtemperatur im Dunkeln statt.

### 3.2 DSR

Zur Bestimmung des komplexen Schubmoduls  $|G^*|$  und des Phasenwinkels  $\delta$  wurde der DSR Modular Compact Rheometer 302 der Firma Anton Paar verwendet (Abb. 23 rechts). Im Wesentlichen besteht die Maschine aus zwei Platten, welche im Zuge dieser Arbeit einen Durchmesser von 25 mm aufweisen, und einem Peltier-Element, das für die Temperierung der Proben verwendet wird. Alle Messungen wurden nach EN 14770 [27] durchgeführt.

Für die Durchführung der Messung wurde heißes, homogenisiertes Bitumen in eine kreisförmige Silikonform gegossen (Abb. 23 links). Nach 24-stündiger Lagerung im Dunkeln bei Raumtemperatur wurde die Probe in das DSR verbaut und gestartet. Die Messung wurde bei den Temperaturen 40 °C bis 82 °C in 6 °C Schritten durchgeführt mit jeweils mehreren Frequenzen von 0,1 – 40 Hz. Die für den Straßenverkehr bedeutendste Frequenz liegt bei 1,592 Hz, da diese die Verkehrsbelastung am besten nachahmt. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die beiden DSR-Messgrößen ausschließlich auf diese Frequenz bezogen.

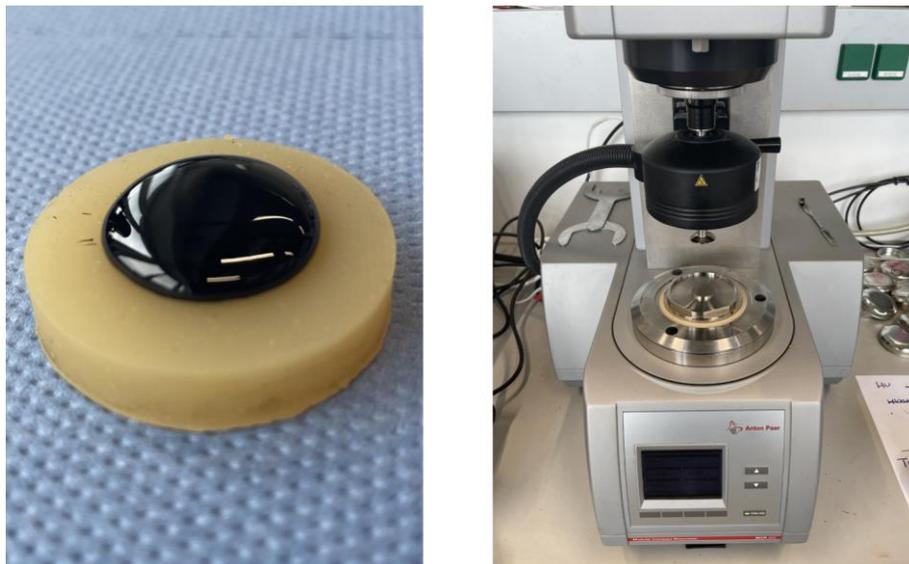


Abb. 23: DSR-Probe (links) und Modular Compact Rheometer 302 von Anton Paar (rechts)

### 3.3 ATR-FTIR

Bevor ein Spektrum einer Bitumenprobe erstellt werden konnte, musste zuerst eine solche hergestellt werden. Dazu wurde mittels einem vorher erhitzten Löffel das zu untersuchende Bindemittel entnommen. Unter Verwendung eines Stabthermometers, wurde das Bitumen vorsichtig über einer Heißluft-Fön erwärmt und durchgemischt, um eine möglichst homogene Probe zu erstellen. Sobald sich die entnommene Probe in einem eher flüssigen Zustand befand, konnte diese mittels Stabthermometer auf mehrere Silikonplättchen getropft werden (siehe Abb. 24). Die Probekörper wurden dann mit einer Blechschale abgedeckt, um sie vor UV-Strahlung zu schützen. Sobald das Bitumen ungefähr auf Raumtemperatur temperiert war, konnte der Messvorgang gestartet werden.

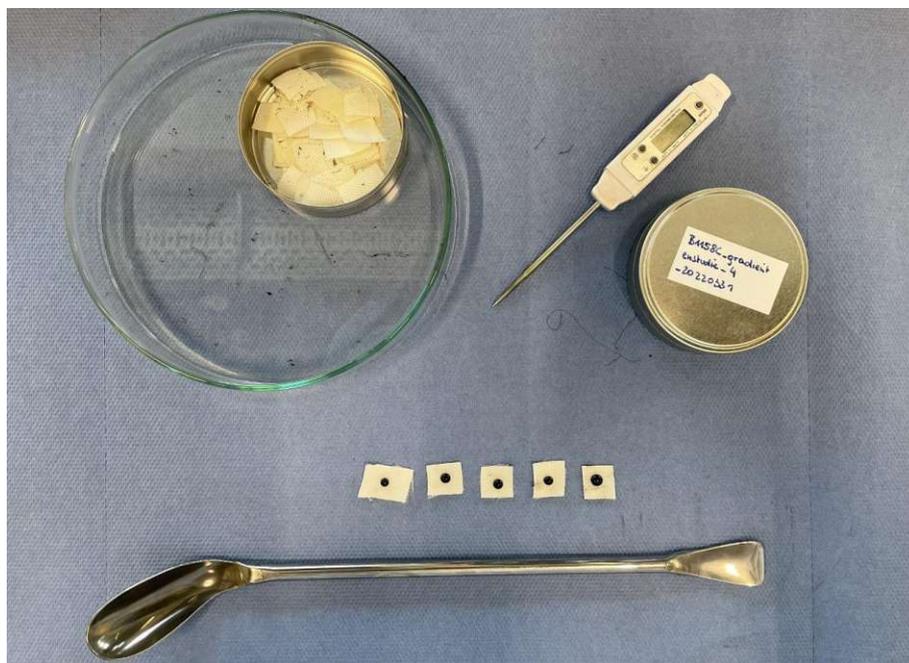


Abb. 24: Setup Probenvorbereitung für ATR-FTIR

Das zur ATR-FTIR-Messung verwendete Geräte ist der Bruker Alpha II. Zuerst wurde ein Hintergrundscan ohne Probe durchgeführt, um die Hintergrundstrahlung des Kristalls zu messen. Nach erfolgreich abgeschlossenem Scan wurde der Probekörper leicht auf den Kristall gedrückt und mit einer Spannvorrichtung in seiner Position fixiert (Abb. 25 links). Mit dem Programm OPUS<sup>®</sup> wurde die Messung gestartet und aufgezeichnet. Anschließend wurde die Probe mit einem Spatel vorsichtig entfernt und der Kristall zuerst mit Limonen und anschließend mit Isopropanol sorgfältig gereinigt.

Von jeder Probe wurden jeweils 4 mal 24 Spektren im Wellenzahlbereich 4000 -400  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet und mittels der Software OPUS<sup>®</sup> weiterverarbeitet. Um die Spektren miteinander vergleichbar zu machen, wurde im Bereich der aliphatischen Hauptbande ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2/\text{CH}_3 = 3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Min/Max-Normalisierung durchgeführt.

## Durchführung

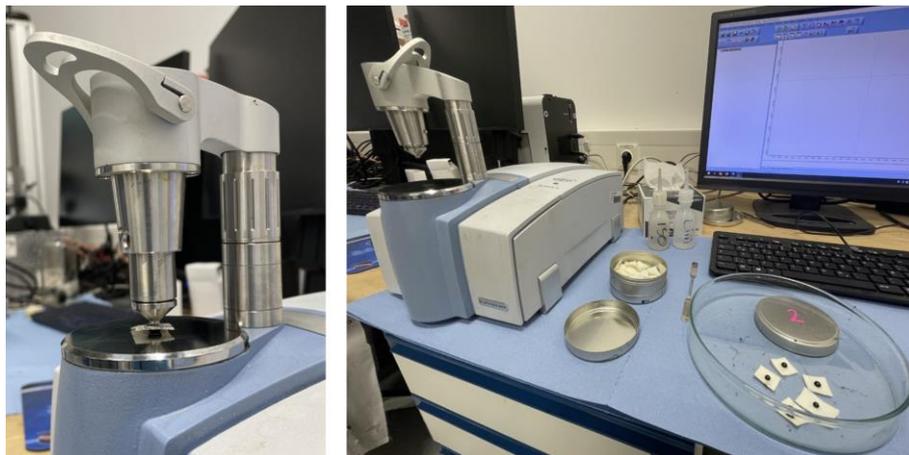


Abb. 25: Eingespannte Probe bei ATR-FTIR-Messung (links) und Bruker Alpha II (rechts)

Um eine quantitative Aussage bezüglich der Alterung zu treffen, wurde anschließend das Integral über die zwei Wellenzahlbereiche der Carbonyle ( $AI_{CO} = 1800 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ ) und Sulfoxide ( $AI_{SO} = 1079 - 984 \text{ cm}^{-1}$ ) summiert und auf das Integral über den Wellenzahlbereich der aliphatischen Bande ( $AI_{CH_3} = 1525 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) referenziert. Das daraus resultierende Verhältnis wurde als Alterungsindex  $AI_{FTIR}$  (Aging Index,  $AI_{FTIR}$ ) definiert:

$$AI_{FTIR} = \frac{AI_{CO} + AI_{SO}}{AI_{CH_3}} \quad [-] \quad (4)$$

Es gilt, je größer der Alterungsindex  $AI_{FTIR}$ , desto stärker die Alterung des Bitumens.

### 3.4 SARA-Analyse mittels Festphasenextraktion

Wie schon bereits erwähnt, wurde aufgrund des hohen Zeitaufwandes nicht das standardisierte Verfahren nach ASTM durchgeführt. Anstatt dessen wurde das vereinfachte Verfahren nach Sakib [30] verwendet. In Abb. 26 ist der gesamte Arbeitsbereich einer bereits laufenden Fraktionierung dargestellt.



Abb. 26: Setup SARA-Fraktionierung

Die genaue praktische Durchführung der Fast SARA-Fraktionierung wurde nach den folgenden Schritten chronologisch durchgeführt:

1.  $400 \pm 20$  mg Bitumen wurden mit 40 ml n-Heptan in einen Glasbehälter gegeben und mittels eines Magnetrührers für  $24 \pm 2$  h gerührt. Da die Asphaltene nicht in n-Heptan löslich sind, war es wichtig, während dem Rührvorgang, die sich am Rand absetzenden Partikel vom Glas zu lösen, um ein möglichst adäquates Ergebnis zu erhalten.
2. Um die ungelösten Asphaltene von den Maltenen aus der Bitumenlösung zu trennen, wurden PTFE<sup>3</sup> Spritzenfilter (Durchmesser: 25 mm, Porengröße: 0,2  $\mu$ m) des Herstellers *Fisherbrand*<sup>TM</sup> verwendet. Es wurden jeweils vier Spritzen mit 10 ml Bitumenlösung befüllt, um diese jeweils durch die Filter in eine 50 ml große Glasphiole zu leiten. Um den Vorgang zu beschleunigen, wurde die Lösung mittels einer Vakuumpumpe, schonend durch den Filter gesaugt. Sobald die Spritzen leer waren, wurde der Prozess mit 5 ml n-Heptan wiederholt, um die rückständige Bitumenlösung zu lösen.
3. Für den weiteren Vorgang wurden zuerst zwei der vier Maltenlösungen getrocknet und gewogen, um dessen Masse zu bestimmen. Dies war notwendig, da die übrigen zwei

<sup>3</sup> Polytetrafluorethylen

## Durchführung

Maltenlösungen eine Konzentration von 3,33 mg/ml aufweisen müssen und somit die Lösung mit einer gewissen Menge an n-Heptan angereichert werden musste.

Um die Lösungsmittel aus den Lösungen zu verdampfen, wurden die gefüllten Phiolen auf eine Heizplatte, welche sich unter einer Abzugshaube befindet, schonend auf ca. 130 °C erwärmt. Zusätzlich, um den Verdampfungsprozess zu beschleunigen und eine chemisch inerte Atmosphäre zu schaffen, wurde Stickstoff (N<sub>2</sub>) in die Phiolen geblasen.

4. Im nächsten Schritt wurden die zwei aufbereiteten Maltenlösungen mit Hilfe von jeweils einer Thermo *Scientific*<sup>TM</sup> *HyperSep*<sup>TM</sup> Silika SPE<sup>4</sup>-Kartuschen (Porengröße 40 – 63 µm) in die drei restlichen Fraktionen aufgeteilt. Dazu wurden die Silika-Kartuschen in mehreren Schritten mit verschiedenen Lösungsmitteln angereichert, um die gewünschten Fraktionen aus der Maltenlösung zu lösen und in Phiolen zu sammeln. Auch hier wurde der Vorgang mittels einer Vakuumpumpe beschleunigt. Es wurde wie folgt vorgegangen:
  - a. Pre-Wash: Die Silika-Kartuschen wurden mit 20 ml n-Heptan durchgespült.
  - b. Saturates: 15 ml der Maltenlösung wurden in die Kartusche gegeben. Sobald die Lösung gänzlich ins Gel eingedrungen war, wurden zusätzlich 10 ml n-Heptan dazugegeben.
  - c. Aromatics: Diese wurden durch das Durchspülen von 25 ml Toluol-n-Heptan-Lösungsmittel gewonnen, wobei das Verhältnis der beiden Lösungsmittel 1:4 war.
  - d. Resins: Die letzte Fraktion wurde mit 40 ml Dichlormethan-Methanol-Lösung im Verhältnis 1:10 aus dem Gel gespült.
5. Die erhaltenen Lösungen wurden danach wie im Schritt 3 beschrieben getrocknet. Anschließend wurde die Masse der einzelnen Fraktionen gewogen und notiert.

## Durchführung

In der folgenden Abbildung werden die einzelnen Arbeitsschritte der durchgeführten SARA noch einmal bildlich dargestellt.

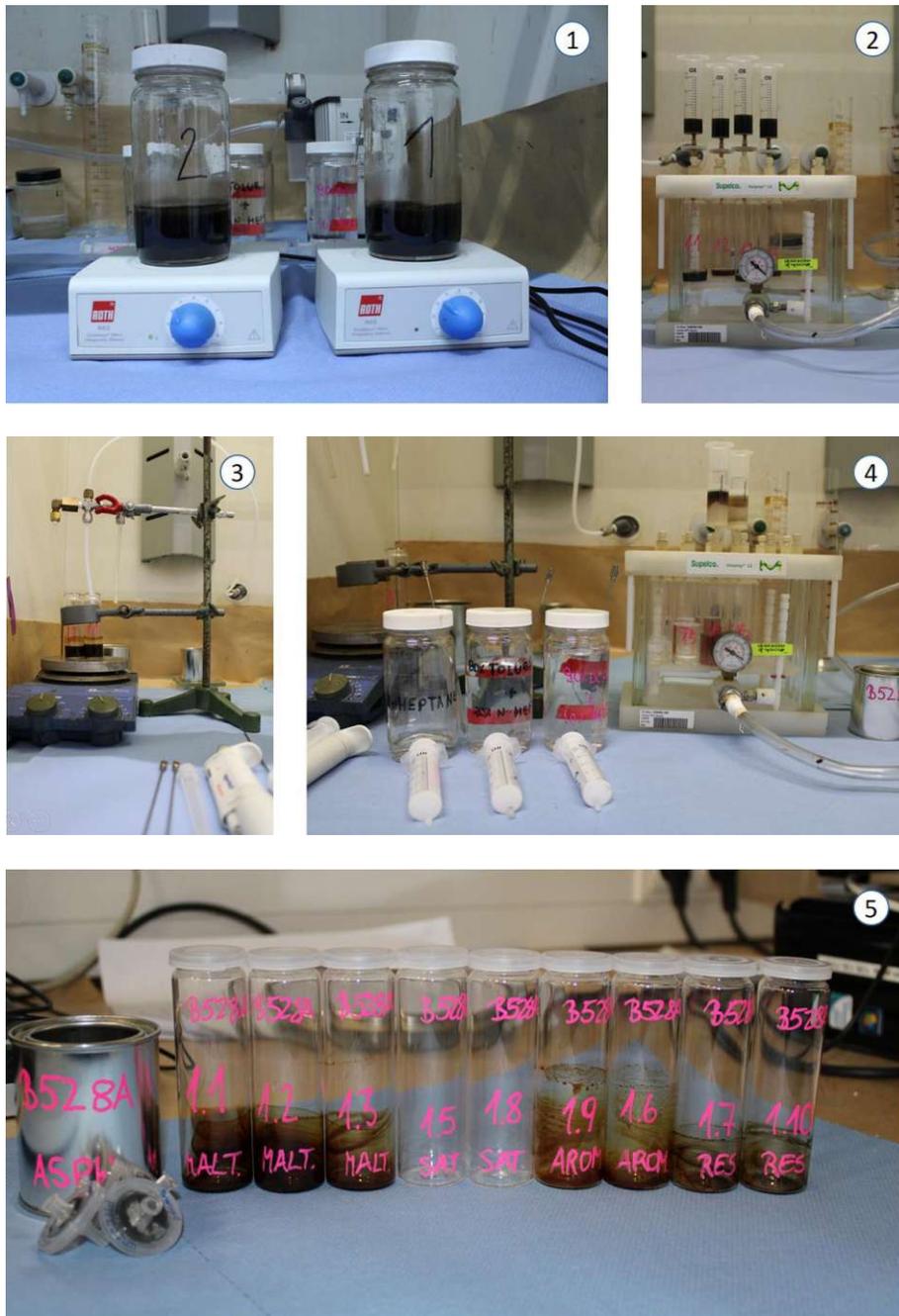


Abb. 27: Verschiedene Schritte der SARA-Fraktionierung

### 3.5 VBA

Für die VBA-Alterung wurde ausschließlich bereits kurzzeitgealtertes Bitumen verwendet, welches vorab in standardisierten PAV-Schalen gefüllt worden war. Damit der Abfluss am Boden der Zelle nicht von den Schalen zugedeckt wird und die Möglichkeiten besteht, mehrere Proben gleichzeitig zu altern, wurde ein Stativ mit fünf übereinanderliegenden Lagerungsplätzen verwendet. In diese können die Proben hineingelegt werden. Sobald das Stativ mit den Proben beladen war, konnte dieses in die Zelle gestellt und luftdicht darin verschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle VBA-Versuche mit jeweils 8 g Bitumen bei 80 °C und einer Dauer von 3 Tagen  $\pm$  2 Stunden durchgeführt. Nachdem ein Alterungsversuch beendet worden war, wurden die Proben aus der Zelle entnommen und in einen auf 163 °C vorgeheizten Ofen für ungefähr 5 Minuten aufgewärmt, sodass das Bitumen mittels Spatel aus den Schalen rückgewonnen und in Metall Dosen gefüllt werden konnte. Direkt anschließend wurde die mit Bitumen gefüllte Metalldose vorsichtig erwärmt und mit einem Stabthermometer homogenisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Versuche zur Weiterentwicklung der VBA durchgeführt:

- PreVBA-Studie
- Feuchtigkeitsstudie
- Kalibrierung des Ozongenerators
- Gradientenstudie

Die PreVBA stellt die KZA dar, welche vor der eigentlichen VBA-Alterung durchgeführt wird. Die PreVBA-Studie untersucht die Auswirkungen der Alterungsmethode bei unterschiedlichen Dauern (60 – 75 Minuten in 5 Minuten Intervallen) auf die Alterung von Bitumen und vergleicht diese mit der RTFOT-Alterung.

Neben der Erweiterung des VBA-Setups, wird eine Alterungssimulation mit Hilfe der Zelle durchgeführte. Dabei wird der Effekt von Ozon ( $O_3$ ) in Kombination mit Stickoxiden ( $NO_x$ ) auf die Bitumenalterung untersucht.

Sämtliche Bitumen, welche im Zuge dieser Arbeit künstlich gealtert worden sind, wurden mittels FTIR und DSR geprüft. Um die chemischen und. mechanischen Eigenschaften der Proben besser analysieren zu können, wurden die Ergebnisse der beiden Prüfverfahren in eine sogenannte chemo-mechanische Korrelation gesetzt. Dazu wird der zuvor definierte Alterungsindex  $AI_{FTIR}$  mit dem komplexen Schubmodul  $|G^*|$  bzw. dem Phasenwinkel  $\delta$  der DSR-Daten gegenübergestellt. Sämtlich Ergebnisse der DSR-Messungen, welche in den chemo-

## Durchführung

mechanischen Korrelationen enthalten sind, wurden bei einer Frequenz von 1,592 Hz und einer Temperatur von 46 °C entnommen.

## PreVBA-Studie

Um die Auswirkung der PreVBA-Alterung zu untersuchen, wurden vier verschiedene Bitumen verwendet (B1158, B1160, B1161 und B1188) und jeweils von 60, 65, 70 und 75 Minuten lang gealtert.

Zur Durchführung wurden jeweils zwei PAV-Schalen mit 8 g Bitumen befüllt und in den auf 163 °C vorgeheizten Ofen mit Ventilation gegeben (Abb. 28 links). Nach ungefähr 15 Minuten (abhängig vom Bitumen) wurden die Schalen mit Hitzeschutzhandschuhen kurz aus dem Ofen genommen und geschwenkt, sodass sich ein gleichmäßiger ca. 0,5 mm dicker Film bildete und anschließend für die restliche Zeit wieder in den Ofen gestellt (Abb. 28 rechts). Dieser Vorgang sollte so schnell wie möglich erfolgen, damit die Alterung so wenig wie möglich beeinflusst wird. Nach dem Ablauf der Zeit wurden die Proben aus dem Ofen genommen, das Bitumen mittels eines Spatels aus der PAV-Schale rückgewonnen und in eine Metalldose abgefüllt. Vorsichtig wurden die Dosen samt Bitumen erwärmt und homogenisiert. Sobald das Bitumen auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Proben für die DSR- und die FTIR-Messungen vorbereitet.



Abb. 28: Probenvorbereitung PreVBA (links) und Bitumenprobe nach Schwenkvorgang (rechts) [31]

## Feuchtigkeitsstudie

Die bisher durchgeführten Versuche der VBA wurden stets trocken bzw. mit der geringen Feuchtigkeit, welche bereits in der Luft enthalten ist, durchgeführt. Um den Parameter Feuchtigkeit in den Alterungsprozess mit einfließen zu lassen, wurde die Anlage mit einem Wassersprüh-System erweitert. Im Wesentlichen besteht diese aus einem Wassertank, der Kontrollzentrale AutoJet® Model 250+ Control Panel und einer Sprüheinheit bzw. Düse.

## Durchführung

Zur Aufzeichnung der Feuchtigkeits- und Temperaturentwicklung wurde ein EL-USB-2 Datenlogger verwendet. Vor der Versuchsdurchführung wurde das Messgerät mit der EL-WIN-USB Software aktiviert und programmiert, alle 2 Minuten eine Feuchtemessung durchzuführen. Um möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen, wurde der Sensor dort hingelegt, wo sich während eines Alterungsversuches die Bitumenprobe befindet (in der mittleren Ebene des Stativs). Zudem wurde noch eine Glasschale umgekehrt auf die oberste Ebene gestellt, damit das Wasser nicht direkt auf den Sensor tropfen konnte (siehe Abb. 29 rechts).



Abb. 29: EL-USB-2 Datenlogger (links) und Lagerung des Feuchtigkeitssensors im Stativ (rechts)

Der Tank wurde mit Wasser befüllt und anhand eines Luftkompressors konstant auf 0,5 bar Druck gesetzt. Mittels eines Ventils am Wassertank wurde der Druck auf der Düse auf 1,0 bar eingestellt. Mit Hilfe der Kontrollzentrale wurde der Sprühintervall manuell eingestellt, sodass die Anlage in gewissen Intervallen sprüht. Das in die Zelle gespritzte Wasser wurde durch die hohe Temperatur aufgewärmt und verdampft. Da sich das Gleichgewicht zwischen relativer Luftfeuchte und Sprühintervall bei zunehmender Sprühfrequenz langsamer einstellt, wurden die Sprühdauern der einzelnen Intervalle unterschiedlich lang gewählt. In der Regel dauerten sie zwischen 3 – 6 Stunden. Mit der Annahme, dass sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, wurde ein neues Sprühintervall manuell eingestellt. Nach Durchführung mehrerer Intervalle wurde der Versuch beendet und die gesamte Vorrichtung heruntergefahren. Anschließend wurde der Sensor aus der Zelle genommen und anhand EL-WIN-USB Software ausgewertet.

Um eine bessere Vorstellung zu bekommen, um wieviel Wasser es sich bei einer relativen Luftfeuchte bei einer Temperatur von 80 °C handelt, wurden die Ergebnisse auf die absolute Luftfeuchtigkeit umgerechnet und auf eine relative Luftfeuchtigkeit eines durchschnittlichen Sommertages von 25 °C bezogen. Folgende Berechnungen wurden dafür durchgeführt [32].

## Durchführung

Zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks  $e_s$  im Kessel wurde die empirische Formel von Magnus verwendet, wobei T die Temperatur in °C darstellt ist:

$$e_s(T) = e^{\frac{17,08085 \cdot T}{234,175 + T}} \quad [\text{hPa}] \quad (5)$$

Die relative Luftfeuchte U ist definiert als die Differenz aus Dampfdruck  $e_w$  und Sättigungswasserdruck  $e_s$ . Durch das Umformen kann der vorhandene Dampfdruck  $e_w$  wie folgt ermittelt werden:

$$e_w = U * e_s \quad [\text{hPa}] \quad (6)$$

Anhand des vorhandenen Dampfdruckes  $e_w$ , kann die vorhandene Menge des Wassers in der Luft bestimmt werden. Die absolute Luftfeuchtigkeit  $f_{abs}$  ergibt sich wie folgt, wobei  $m_w$  das Molekulargewicht des Wasserdampfes (18,016 kg/mol) und R die universelle Gaskonstante (8314,472 J/(kmol\*K)) darstellt:

$$f_{abs} = \frac{m_w * e_w}{R * (T + 273,15)} * 10^5 \quad [\text{Pa}] \quad (7)$$

Zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit bei einer Temperatur von 25 °C wird zunächst  $e_s$  (T = 25 °C) anhand Formel (5) ermittelt. Nun wird durch das Umformen der Formel (7) auf  $e_w$  der vorhandene Dampfdruck berechnet. Anschließend kann durch das Verhältnis aus vorhandenem Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck die relative Luftfeuchte bei 25 °C berechnet werden [32].

## Kalibrierung des Ozongenerators

Zur Bestimmung welche Leistung des Ozongenerators (in %) eine gewisse Ozonkonzentration (in g/m<sup>3</sup>) bei Raumtemperatur ergibt, wurde die Vorrichtung bei einem Durchfluss von 50 l/h kalibriert. Dazu wurde die Zelle luftdicht verschlossen und verschiedene Ozongenerator-Leistungen eingestellt. Folgende Versuche wurden jeweils dreimal durchgeführt:

1. Verschiedene Leistungsstufen beim Ozongenerator von 0 – 65 % in 5 %-Schritten und Ermittlung der dazugehörigen Ozonkonzentration anhand des Analysators
2. Ermittlung der notwendigen Leistung des Ozongenerators in Prozent zur Generierung von 0 – 20 g/m<sup>3</sup> Ozon in 1 g/m<sup>3</sup> Intervallen

Das Umstellen der verschiedenen Leistungsstufen erfolgte nach ungefähr 2 Minuten, sobald sich ein Gleichgewicht zwischen Ozonkonzentration und Leistung eingestellt hat. Damit die unterschiedlichen Ergebnisse nicht voneinander beeinflusst werden, wurden die unterschiedlichen Leistungen nicht der Reihe nach, sondern zufällig eingestellt.

## Durchführung

Der Ozonanalysator kann eine maximale Ozonkonzentration von  $20 \text{ g/m}^3$  detektieren, weshalb die Ozonkonzentration bis einschließlich zu dieser gewissen Konzentration durchgeführt wurde.

## Gradientenstudie

Das Stativ, welches für die VBA benutzt wurde, ermöglicht eine Alterung von fünf Proben gleichzeitig. Dabei ist jedoch unklar, ob das Bitumen in den verschiedenen Ebenen auch gleich altert oder ob sich ein Gradient in der Zelle einstellt.



Abb. 30: Vollbeladenes Stativ

Für den Versuch wurde das Bitumen B1158 verwendet, welches zuerst mittels PreVBA-Methode (75 min) kurzzeitgealtert wurde. Fünf Proben wurden in das Stativ gelegt, wie in Abb. 30 ersichtlich, und in die VBA-Zelle gestellt. Anschließend wurde diese luftdicht verschlossen, der Heizmantel eingeschaltet, um die Zelle auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  zu temperieren und der Ozongenerator aktiviert, sodass sich eine Ozonkonzentration von  $5 \text{ g/m}^3$  in der Zelle einstellte. Nach 3 Tagen wurde der Versuch beendet. Nach der Rückgewinnung und Homogenisierung des Bitumens wurden DSR- und FTIR-Messungen durchgeführt.

## Kombinierte ROS-Studie

Insgesamt wurden für den Versuch vier verschiedene Bindemittel verwendet: B1158, B1160, B1188 und B1189. Mit Ausnahme von B1160, welches eine Penetrationsklasse von 160/220 aufweist, gehören alle anderen Proben zur Penetrationsklasse 70/100.

Im Zuge dieser Studie wurden immer zwei Bitumen gleichzeitig gealtert. Entweder B1158 und B1160 oder B1188 und B1189. Dafür wurden jeweils zwei PAV-Schalen mit 8 g Bitumen befüllt und anhand 75-minütiger PreVBA kurzzeitgealtert. Nach ungefähr 15 Minuten wurden die

## Durchführung

Proben aus dem Ofen genommen und geschwenkt, sodass sich ein ebener Film bildete. Anschließend wurden die Proben für die restliche Zeit wieder in den Ofen gegeben.

Sobald die PreVBA beendet war, wurden die Proben in die dritte und vierte Ebene des Statives gestellt (siehe Abb. 30). Auf der obersten Ebene des Statives wurde zusätzlich noch eine Glasschale gestellt, welche verhindern soll, dass die oberste Probe direkt von der Luftzufuhr getroffen wird. Sobald das Stativ beladen war, wurde dieses in die Zelle gestellt und luftdicht darin verschlossen.

Die Zelle wurde auf 80 °C aufgewärmt, der Durchfluss auf 60 l/h reguliert und der Ozongenerator zusammen mit dem Ozonanalysator aktiviert. Da in unserem Falle trockene Luft für die Versorgung des Ozongenerators verwendet wurde, welche zu ungefähr 21 % aus Sauerstoff und 78 % aus Stickstoff besteht, entstehen neben der Generierung von Ozon ( $O_3$ ) auch Spuren von Stickstoffoxiden ( $NO_x$ ) [11]. In der Single ROS-Studie [31] wurde der Einfluss von Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ) auf die Alterung von Bitumen untersucht, wobei  $NO_2$  in folgenden Konzentrationen in Kombination mit Luft verwendet wurde: 50 ppm, 100 ppm und 200 ppm. Um vergleichbare Werte zu erlangen und vor allem auch den Einfluss der ROS in Kombination untersuchen zu können, ist es von besonderer Wichtigkeit, dass die Versuche mit derselben Menge an  $NO_2$  durchgeführt werden. Aufgrund von vorherigen Kalibrierungen anhand eines  $NO_x$ -Sensors, wurden folgende Ozongenerator-Leistungen verwendet, um die entsprechenden  $NO_x$ -Konzentrationen zu erreichen:

- 10 % Leistung: 4,0 g/m<sup>3</sup>  $O_3$  + ca. 50 ppm  $NO_2$
- 20 % Leistung: 8,1 g/m<sup>3</sup>  $O_3$  + ca. 100 ppm  $NO_2$
- 43 % Leistung: 14,5 g/m<sup>3</sup>  $O_3$  + ca. 200 ppm  $NO_2$

Da die  $NO_x$ -Kalibrierung bei einem anderen VBA-Setup durchgeführt wurde und die Ozonkonzentration stark aufgrund der inkonstanten Luftzufuhr schwankt, steht die Vergleichbarkeit der  $NO_x$ - bzw.  $NO_2$ -Werte in Frage. Um eine exakte  $NO_x$ -Konzentration garantieren zu können, wäre eine kontinuierliche Messung der  $NO_x$ -Konzentration während des Alterungsprozesses notwendig

Nach drei Tagen wurde der Versuch beendet, das Bitumen schonend aus den PAV-Schalen zurückgewonnen und mittels DSR und FTIR analysiert.

## 4 Resultate und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden sämtlich relevante Ergebnisse der durchgeführten Versuche dargestellt und analysiert. Um die Resultate graphisch möglichst einheitlich und übersichtlich darzustellen, werden ungealterte Bitumen in Rot und RTFOT- und PAV-Alterungen, welche als Referenzmethode dienen, in Violett dargestellt. Die Farbskala der weiteren Ergebnisse wird in den dazugehörigen Kapiteln beschrieben.

### 4.1 PreVBA-Studie

Zur Analyse des Einflusses der Alterungsdauer auf die PreVBA-Alterung, wurden zwei Bitumen der Penetrationsklasse 70/100 (B1158 und B1188), ein weiches der Penetrationsklasse 160/220 (B1160) und ein polymermodifiziertes Bitumen (B1161) verwendet. In Abb. 31 und Abb. 32 sind die Ergebnisse in Form einer chemo-mechanischen Korrelation (Alterungsindex  $AI_{FTIR}$  gegen komplexen Schubmodul  $|G^*|$ ) dargestellt. Zur übersichtlichen und einheitlichen Darstellung der Ergebnisse werden sämtliche Resultate der PreVBA in Grün dargestellt. Je heller das Grün, desto länger und je dunkler das Grün, desto kürzer die Alterungsdauer.

Mit der Ausnahme vom polymermodifizierten Bitumen, weisen alle untersuchten Bindemittel bei zunehmender Alterungsdauer eine höhere Steifigkeit auf. Die beiden härteren Bitumen weisen nach einer 65-minütiger PreVBA-Alterung in etwa denselben  $|G^*|$  auf, wie nach einer RTFOT-Alterung. Bei B1160 und B1161 bewirkt keine der vier unterschiedlichen PreVBA-Dauern einen ähnlichen  $|G^*|$  wie die RTFOT-Alterung. Es ist jedoch anzumerken, dass eine 65-minütige PreVBA-Alterung mehr einer RTFOT-Alterung ähnelt als eine 75-minütige. Um dieselbe Steifigkeit zu erreichen, müsste sowohl bei B1160, als auch B1161 die PreVBA-Dauer unter 60 Minuten angesetzt werden.

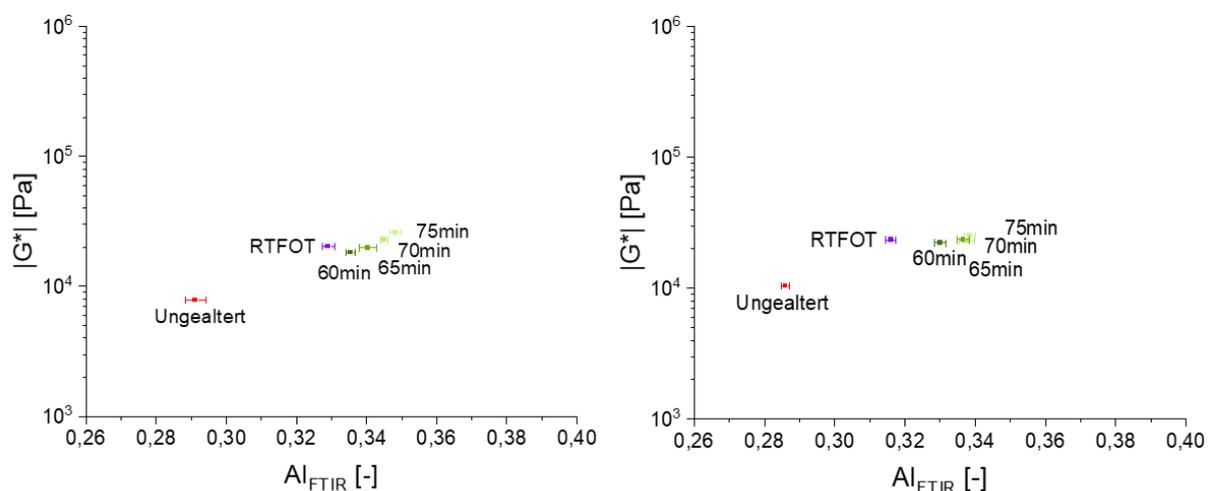


Abb. 31: Chemo-mechanische Korrelation bezogen auf komplexes Schubmodul von B1158 (links) und B1188 (rechts)

## Resultate und Diskussion

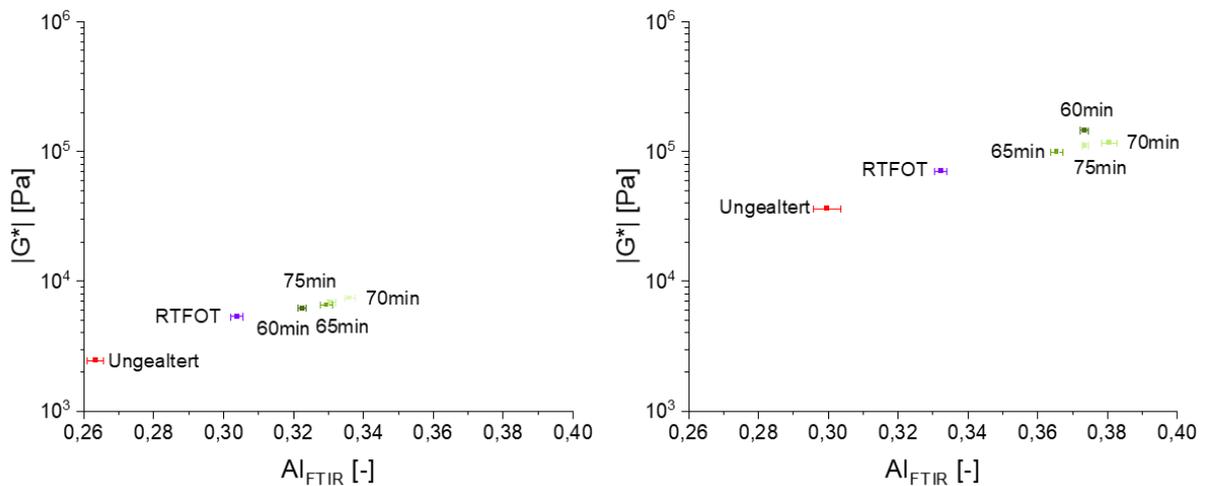


Abb. 32: Chemo-mechanische Korrelation bezogen auf komplexes Schubmodul von B1160 (links) und B1161 (rechts)

Sämtliche Beobachtungen korrespondieren auch mit der Entwicklung des Phasenwinkels  $\delta$ , wie aus Abb. 33 und Abb. 34 zu entnehmen ist. Bei den Bitumen der Penetrationsklasse 70/100 (B1158 und B1188) ahmt die 65-minütige PreVBA, das Ergebnis der RTFOT-Alterung am besten nach, wobei  $\delta$  der beiden anderen Bindemitteln B1160 und B1661, bei allen Alterungsdauern niedriger ist als bei der RTFOT-gealterten Probe.

Aus chemischer Sicht ist die Alterung der PreVBA mit 75 Minuten bedeutend intensiver als die RTFOT-Alterung. Der Alterungsindex  $AI_{FTIR}$  ist bei allen PreVBA-gealterten Bindemittel höher als beim standardisierten Kurzzeitalterungsverfahren. Weder bei den härteren Bindemitteln B1158 und B1188 noch beim weicheren B1160 bzw. modifizierten Bitumen B1161 konnte die 60-minütige PreVBA ähnliche Resultate wie das RTFOT-Verfahren erzielen.

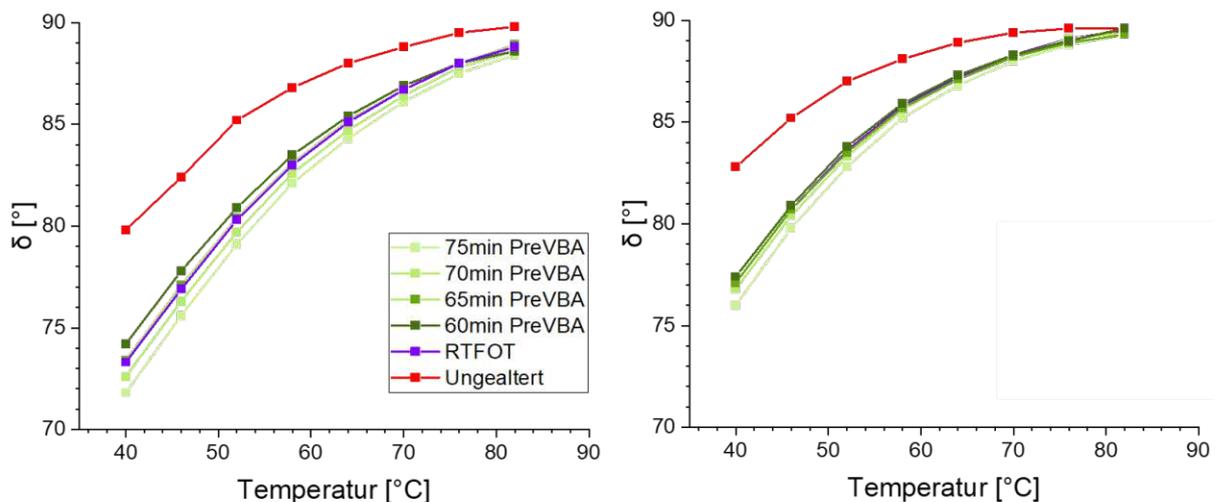


Abb. 33: Entwicklung des Phasenwinkels in Abhängigkeit der Temperatur von B1158 (links) und B1188 (rechts)

## Resultate und Diskussion

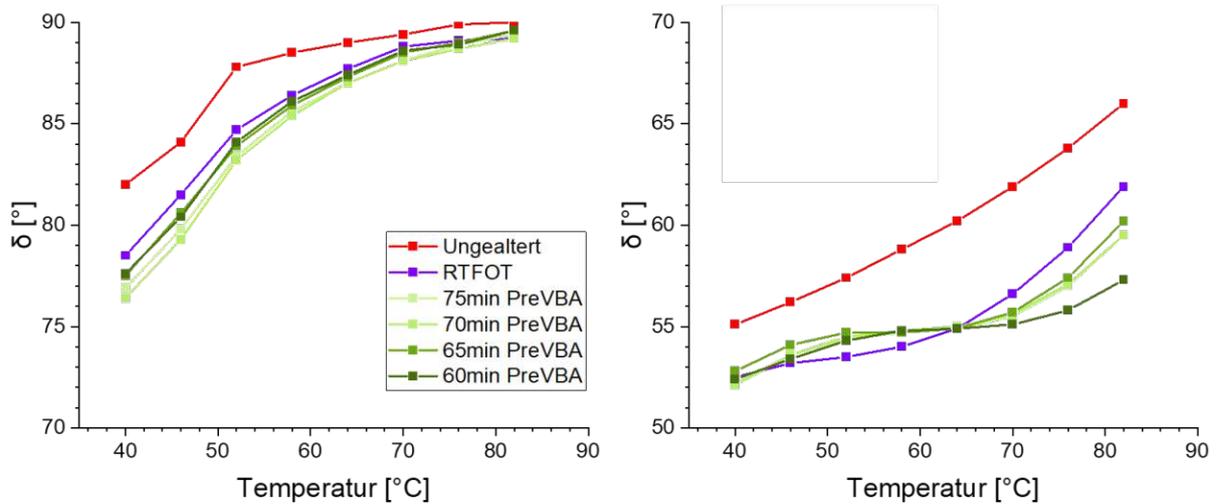


Abb. 34: Entwicklung des Phasenwinkels in Abhängigkeit der Temperatur von B1160 (links) und B1161 (rechts)

In Abb. 35 rechts ist der Fingerprint-Bereich des Bindemittels B1158 in drei verschiedenen Alterungszuständen dargestellt. Aufgrund der gleichen mechanischen Eigenschaften werden die Spektren der RTFOT-Probe und der 65-minütigen PreVBA-gealterten Proben gegenübergestellt. Betrachtet man die Sulfoxid-Bande bei  $1079 - 984 \text{ cm}^{-1}$  verlaufen die beiden Spektren der gealterten Proben ident. Abweichungen sind jedoch bei der Carbonyl-Bande bei  $1800 - 1660 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche in Abb. 35 links dargestellt sind. Es wird ersichtlich, dass sich bei der 65-minütigen PreVBA-Alterung eine größere Menge an Carbonylen gebildet haben als bei der RTFOT-Alterung. Dies begründet auch den Unterschied im  $AI_{\text{FTIR}}$ .

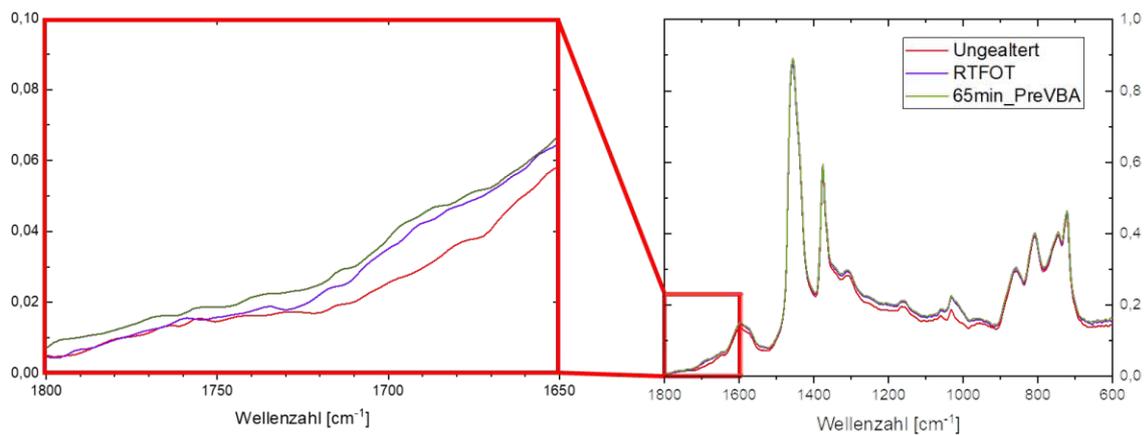


Abb. 35: FTIR-Spektrum unterschiedlicher Alterungszustände von B1158 des Fingerprint-Bereichs (rechts) und der Carbonyl-Bande (links)

Das polymermodifizierte Bitumen ist die einzige Probe, bei welcher eine zunehmende Alterungsdauer keine logisch folgernde Änderung der Eigenschaften bewirkt hat. Weder aus mechanischer Sicht noch aus chemischer. Grund dafür ist die geringe Temperatur von  $163 \text{ °C}$  bei

## *Resultate und Diskussion*

der Durchführung der PreVBA. Da die meisten Polymere erst bei einer höheren Temperatur schmelzen, kommt es somit zu einer inhomogenen Alterung, was folglich die Unterschiede in der Alterung begründen. Es fällt jedoch auf, dass das polymermodifizierte Bitumen, bezüglich des  $A_{FTIR}$  die größte Veränderung aller Proben aufweist, bezogen auf die dazugehörige RTFOT-Alterung.

Zusammenfassend konnten in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften zwei der vier Bitumen anhand 65-minütiger PreVBA auf das Niveau des RTFOT-Verfahrens gealtert werden. Hinsichtlich der chemischen Alterung waren jedoch alle unterschiedlich durchgeführten Alterungsdauern mittels PreVBA bereits zu intensiv. In jeden Fall gilt, dass die 75-minütige PreVBA bedeutend härter als das standardisierte RTFOT-Verfahren ist.

## 4.2 Feuchtigkeitsstudie

Illustrativ ist in Abb. 36 das Messergebnis einer erfolgreichen Versuchsdurchführung dargestellt. Die rote Linie stellt den Verlauf der Temperatur dar, die grüne den Verlauf des Taupunktes und die blaue die relative Luftfeuchtigkeit. In Schwarz ist die Dauer der einzelnen Sprühintervalle angegeben, wobei die Zahl den zeitlichen Abstand zwischen den einzelnen Sprüheinheiten in Sekunden angibt.

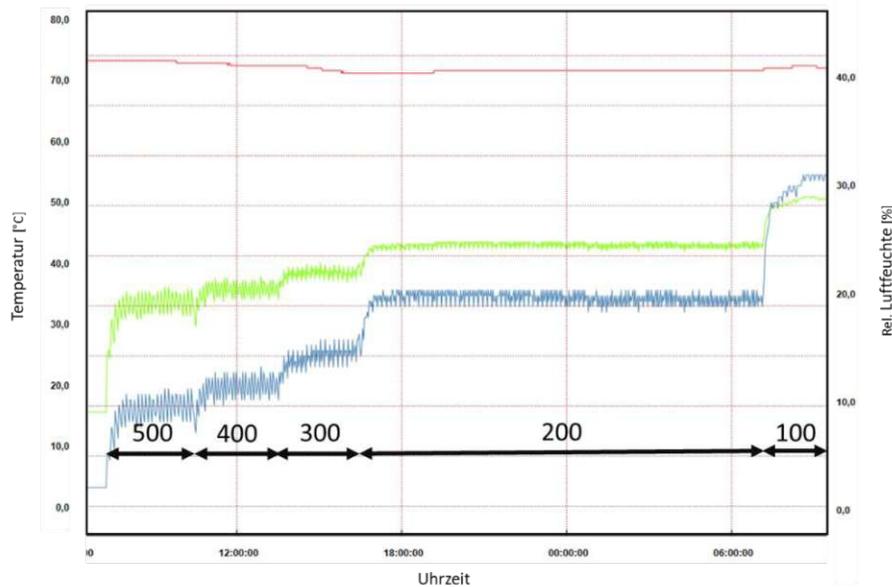


Abb. 36: Repräsentatives Ergebnis eines Versuches mit verschiedenen Sprühintervallen bei zunehmender Frequenz

Es kann beobachtet werden, dass sich bei höheren Sprühintervallen, im Allgemeinen von 700 bis 100 Sekunden, ein Gleichgewicht zwar relativ schnell einstellt, der Verlauf an sich jedoch Schwankungen aufweist. Dies ist auf die großen Abstände zwischen den einzelnen Sprüheinheiten zurückzuführen.

Anders ist es bei niedrigeren Sprühintervallen (unter 100 Sekunden). Obwohl durch die hohe Sprühfrequenz die Schwankungen geringgehalten werden, dauert es relativ lange, bis sich eine konstante relative Luftfeuchtigkeit einstellt.

Bei sehr hohen Sprühfrequenzen bildete sich in den gewählten Sprühdauern, in den meisten Fällen kein Gleichgewicht. Dies kann z.B. bei der Ermittlung der relativen Luftfeuchte mit einem Sprühintervall von 25 Sekunden in Abb. 37 beobachtet werden. Hier stellte sich nach 15-stündiger Sprühdauer noch immer keine konstante relative Luftfeuchtigkeit ein. Typisch für solch hohe Frequenzen ist zudem noch das Absinken der Temperatur. Durch das Einleiten einer größeren Menge an raumtemperiertem Wasser in die 80 °C warme Zelle, wirkt das Sprühsystem wie eine Kühlanlage. Folglich verdampft weniger Wasser in der Zelle und weniger Wasser kann in der Luft aufgenommen werden. Das bedeutet gleichzeitig, dass bei sinkender Temperatur, bei

## Resultate und Diskussion

gleichbleibender absoluter Wassermenge in der Luft, die relative Luftfeuchtigkeit steigt. Obwohl die absolute Luftfeuchtigkeit die maximal mögliche Feuchte noch nicht erreicht hat, sammelte sich bereits Wasser am Boden der Zelle an. Eine Möglichkeit dem entgegenzuwirken, wäre das Erhöhen der Temperatur des Heizmantels. Dies steht mit dem derzeitigen Setup jedoch außer Frage, da dieser nicht mit dem Temperatursensor in der Zelle gekoppelt ist und somit keine automatische Interaktion der beiden Geräte möglich ist. Somit müsste die Temperatur jedes Mal beim Absinken manuell umgestellt werden.

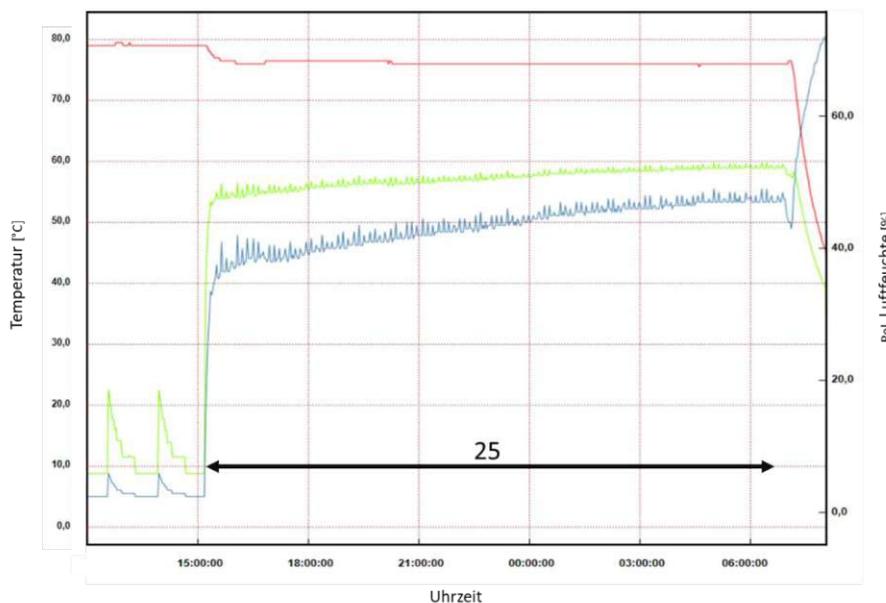


Abb. 37: Ergebnis einer 15-stündigen Messung bei einem Sprühintervall von 25 Sekunden

In Tab. 3 sind sämtliche Ergebnisse der Messungen, inkl. der berechneten absoluten Luftfeuchtigkeit und der dazugehörigen relativen Luftfeuchtigkeit (bezogen auf eine durchschnittliche Sommertemperatur von 25 °C) angeführt. Werden letztere mit den realen Begebenheiten der Natur verglichen, wird festgestellt, dass die erzielte Luftfeuchtigkeit in der Zelle um einiges höher ist. Eine relative Luftfeuchtigkeit von beispielsweise 20 % in der Zelle, entspricht laut Berechnung rund 230 %.

Zur übersichtlichen Darstellung und Erleichterung für die zukünftige Prognose des Feuchtigkeitsverlaufes bei anders gewählten Sprühintervallen, werden die Ergebnisse aus Tab. 3 graphisch in einem Diagramm in Abb. 38 festgehalten. Es wird ersichtlich, dass bei kürzeren Sprühintervallen die absolute Luftfeuchtigkeit exponentiell zunimmt.

Tab. 3: Ergebnisse der Feuchtigkeitsmessung.in tabellarischer Form

Sprühintervall [s]	Temperatur [°C]	rel. Luftfeuchtigkeit* [%]	abs. Luftfeuchtigkeit [g/m <sup>3</sup> ]	rel. Luftfeuchtigkeit** [%]
700	80,0	7,5	21,8	94,4
500	80,0	9,5	27,6	119,6
500	79,0	10,0	27,9	112,2
400	78,0	12,0	32,3	140,0
300	78,0	15,0	40,3	175,0
200	80,5	18,0	53,2	230,8
200	78,0	20,0	53,8	233,3
110	79,0	27,0	75,4	327,2
100	79,5	31,0	88,3	382,8
60	78,5	42,0	115,1	499,4
60	78,0	40,0	107,6	466,6
50	78,0	42,0	113,0	489,9
40	77,0	43,5	112,6	488,3
37	77,5	51,5	135,9	589,4
35	76,0	53,5	133,2	577,9

\* in Zelle; \*\* bezogen auf 25 °C

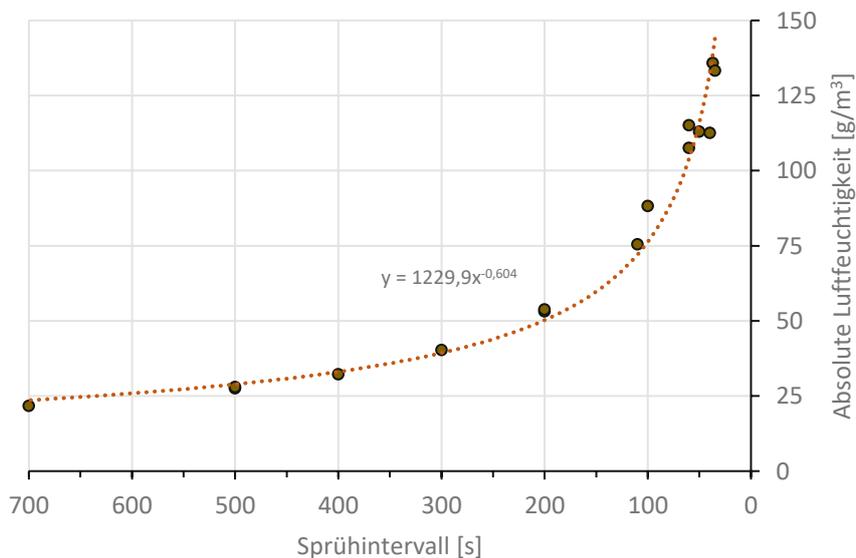


Abb. 38: Graphische Darstellung der absoluten Feuchtigkeit in Abhängigkeit der verschiedenen Sprühintervalle

### 4.3 Kalibrierung der Ozongenerators

In den beiden angeführten Tabellen (Tab. 4 und Tab. 5) sind die Ergebnisse der Kalibrierung des Ozongenerators bei einem Durchfluss von 50 l/h und Raumtemperatur dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass große Schwankungen beim Ozonanalysator zu verzeichnen waren, wurden sämtliche Messungen dreimal durchgeführt. In Abb. 39 und Abb. 40 sind die entsprechenden Ergebnisse graphisch dargestellt. Jeder Punkt stellt dabei eine Messung dar. Die gepunktete Linie bildet die idealisierte Funktion aller drei Messungen, welche durch Interpolation ermittelt worden ist. Aus den beiden Diagrammen wird ersichtlich, dass mit zunehmender Ozongenerator-Leistung bzw. Ozonkonzentration, die Schwankungen der Messwerte zunehmen.

Tab. 4: Ozonkonzentration in Abhängigkeit der Ozongenerator-Leistung

Leistung Ozongenerator [%]	Ozonkonzentration [g/m <sup>3</sup> ]				
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Mittelwert	Standard- abweichung
5	2,44	2,51	2,48	2,48	0,04
10	4,65	4,78	4,70	4,71	0,07
15	6,75	6,73	6,67	6,72	0,04
20	8,66	8,60	8,62	8,63	0,03
25	10,39	10,74	10,36	10,50	0,21
30	12,02	11,65	11,97	11,88	0,20
35	13,27	13,10	13,44	13,27	0,17
40	14,81	14,40	14,74	14,65	0,22
45	16,06	15,62	16,08	15,92	0,26
50	17,27	16,72	17,22	17,07	0,30
55	18,35	17,75	18,34	18,15	0,34
60	19,25	18,70	19,44	19,13	0,38
65	19,90	19,53	20,00	19,81	0,25

In einem ersten Schritt wurde eine gewisse Leistung beim Ozongenerator eingestellt und die dazugehörige Ozonkonzentration ermittelt. In Tab. 4 bzw. Abb. 39 werden die dazugehörigen Ergebnisse dargestellt. Es wurde ersichtlich, dass bei zunehmender Ozonkonzentration-Leistung der relative Zuwachs des Ozons in der Luft abnimmt.

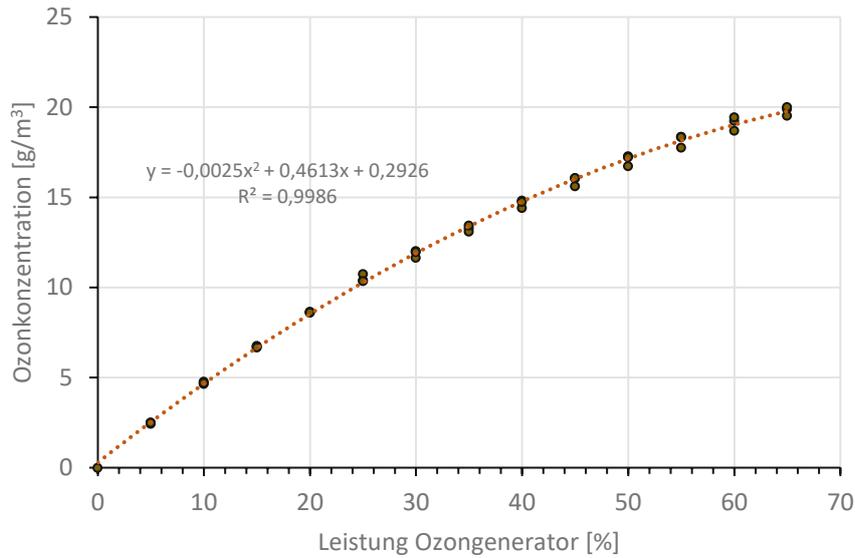


Abb. 39: Ozonkonzentration in Abhängigkeit der Ozongenerator-Leistung

In einem zweiten Schritt wurde eine gewisse Ozonkonzentration eingestellt und die dazu nötige Leistung des Ozongenerators ermittelt. Die dazugehörigen Ergebnisse werden in Tab. 5 bzw. Abb. 40 dargestellt. Korrespondierend mit den Ergebnissen von zuvor, musste bei höheren Ozonkonzentrationen eine höhere Ozongenerator-Leistung aufgewendet werden als bei geringeren Ozonmengen.

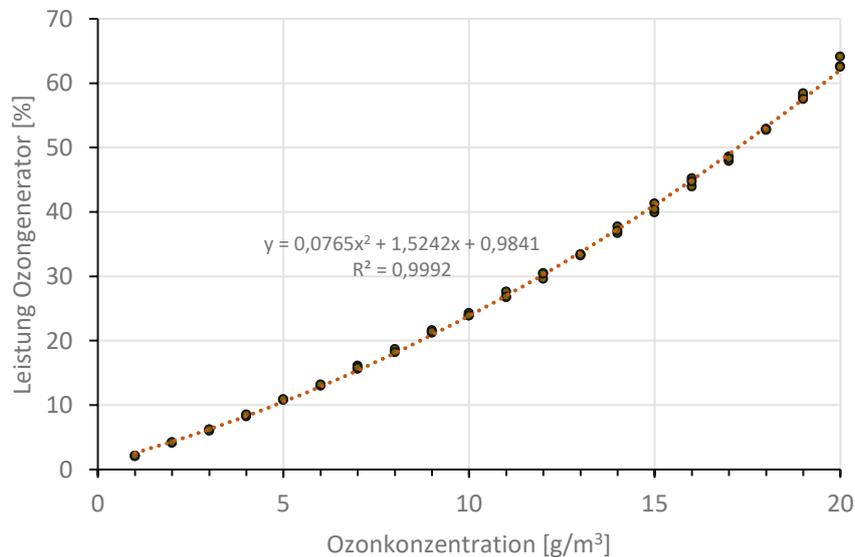


Abb. 40: Ozongenerator-Leistung in Abhängigkeit der Ozonkonzentration

Im Zuge weiterer Alterungssimulation von Bitumen anhand der VBA wird eine maximale Ozonkonzentration von  $20 \text{ g/m}^3$  als ausreichend erachtet. Aus diesem Grund wurde die Kalibrierung einschließlich bis zu dieser Konzentration durchgeführt.

Tab. 5: Ozongenerator-Leistung in Abhängigkeit der Ozonkonzentration

Ozon- konzentration [g/m <sup>3</sup> ]	Leistung Ozongenerator [%]				Standard- abweichung
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Mittelwert	
1	2,0	2,1	2,1	2,1	0,06
2	4,1	4,2	4,2	4,2	0,06
3	6,0	6,2	6,2	6,1	0,12
4	8,2	8,4	8,5	8,4	0,15
5	10,8	10,8	10,9	10,8	0,06
6	13,1	13,0	13,2	13,1	0,10
7	15,6	16,1	15,8	15,8	0,25
8	18,4	18,7	18,2	18,4	0,25
9	21,2	21,6	21,4	21,4	0,20
10	23,9	24,3	23,9	24,0	0,23
11	26,7	27,6	26,8	27,0	0,49
12	29,6	30,5	30,4	30,2	0,49
13	33,2	33,4	33,3	33,3	0,10
14	36,7	37,7	37,1	37,2	0,50
15	39,9	41,3	40,4	40,5	0,71
16	43,9	45,2	44,7	44,6	0,66
17	47,9	48,6	48,3	48,3	0,35
18	52,7	52,9	52,8	52,8	0,10
19	57,9	58,4	57,5	57,9	0,45
20	62,6	64,1	62,5	63,1	0,90

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar  
 The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

## 4.4 Gradientenstudie

In den beiden folgenden Abbildungen ist die chemo-mechanische Korrelation der fünf Proben des Bindemittels B1158, welche bei der Langzeitalterung gleichzeitig in unterschiedlichen Ebenen des Statives gelagert wurden, dargestellt. In Abb. 41 wird diese in Abhängigkeit des komplexen Schubmoduls  $|G^*|$  und in Abb. 42 in Abhängigkeit des Phasenwinkels  $\delta$  dargestellt. Die Proben wurden nach ihrer Lagerung im Stativ von 1 bis 5 nummeriert, wobei 1 die oberste Ebene und 5 die unterste Ebene darstellt. Für eine Veranschaulichung der Nummerierung wird auf Abb. 30 verwiesen.

Sowohl in Bezug auf  $|G^*|$  und  $\delta$  als auch auf den Alterungsindex  $AI_{FTIR}$ , stellte Probe 5 das am wenigsten gealterte und Probe 2 das am stärksten gealterte Bitumen dar. Alle Ergebnisse des Phasenwinkels  $\delta$  stimmen erwartungsgemäß mit dem dazugehörigen komplexen Schubmodul  $|G^*|$  zusammen, mit der Ausnahme, dass Probe 1 und 2 dasselbe  $\delta$  aufweisen, obwohl hinsichtlich  $|G^*|$  Probe 1 mehr gealtert ist.

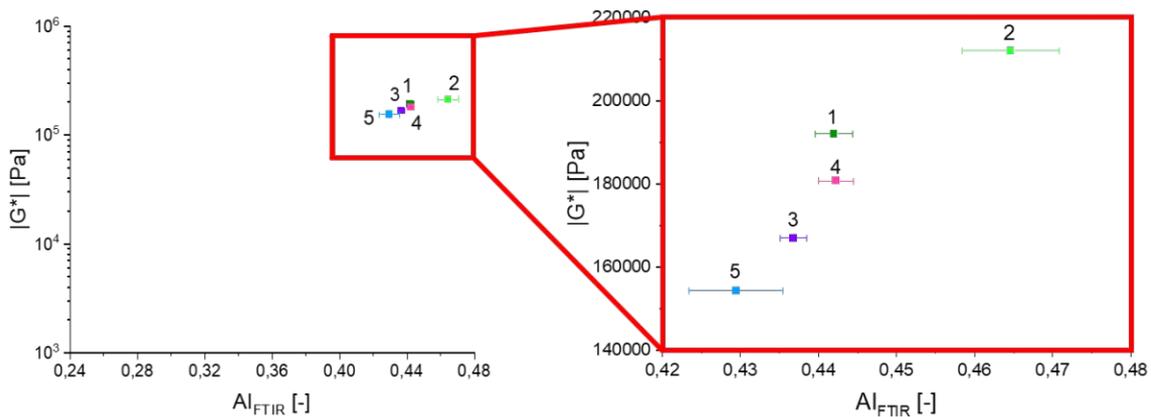


Abb. 41: Chemo-mechanische Korrelation bezog auf komplexes Schubmodul

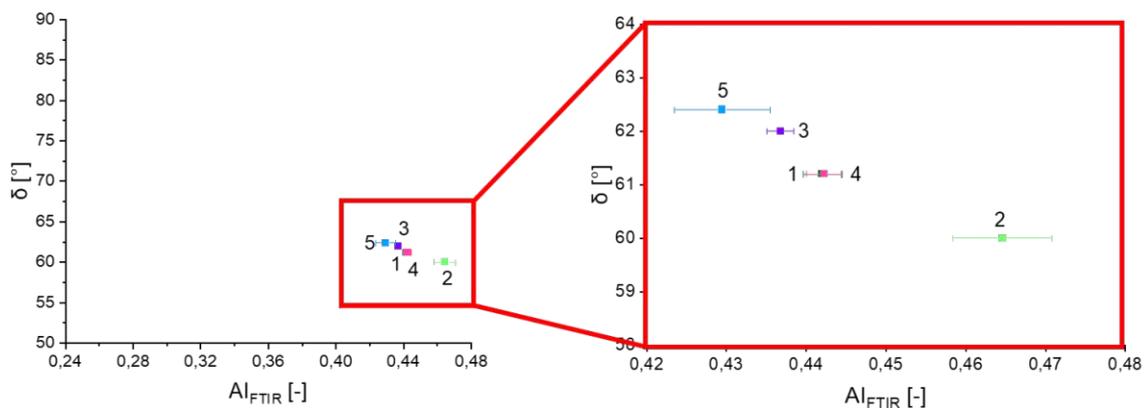


Abb. 42: Chemo-mechanische Korrelation bezog auf Phasenwinkel

## *Resultate und Diskussion*

Die Ergebnisse der Probe B1158 lassen auf keinen eindeutigen Gradienten schließen. Probe 5 stellt zwar die am wenigsten gealterte Probe dar, jedoch konnte bei den anderen Proben kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Auf Basis der Versuche kann jedoch die Bildung eines Alterungsgradienten nicht ausgeschlossen werden.

Auffallend ist jedoch die starke Alterung von Probe 2. Vergleicht man beispielsweise die Differenz des  $AI_{FTIR}$  der Proben 5 und 1 ( $AI_{FTIR,1} - AI_{FTIR,5}$ ) mit dem der Proben 5 und 2 ( $AI_{FTIR,2} - AI_{FTIR,1}$ ), stellt man fest, dass die Differenz, der am stärksten und zweitstärksten gealterten Probe größer ist, als die Differenz, der am zweitstärksten und am wenig stärksten gealterten Probe ist. Aufgrund des deutlich höheren Unterschiedes, wird vermutet, dass dies nicht darauf zurückzuführen ist, dass sich in Ebene 2 des Stativs wesentlich härtere Alterungsbedingungen einstellen. Sondern vielmehr, dass während der Vorbereitung des Alterungsvorganges, der Rückgewinnung der Proben oder des Prüfungsvorganges Fehler oder Ungenauigkeiten ausschlaggebend dafür waren.

## 4.5 Kombinierte ROS-Studie

Die Single ROS-Studie [31] untersuchte den Einfluss von Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und Ozon (O<sub>3</sub>) in verschiedenen Atmosphären, wie Stickstoff (N<sub>2</sub>), Luft und einer Mischung aus 21 % Sauerstoffdioxid (O<sub>2</sub>) und 79 % Argon (Ar) hinsichtlich der Alterung von Bitumen. Der größte Alterungseffekt konnte bei Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in Luft festgestellt werden. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass durch die Kombination einer zusätzlichen Sauerstoffquelle wie Luft, NO<sub>2</sub> als eine Art Oxidationsbeschleuniger agiert. Aufgrund des hohen Alterungspotentials von NO<sub>2</sub> in Luft, stellt sich die Frage, ob die Alterung durch Zugabe von O<sub>3</sub> noch verstärkt werden könnte.

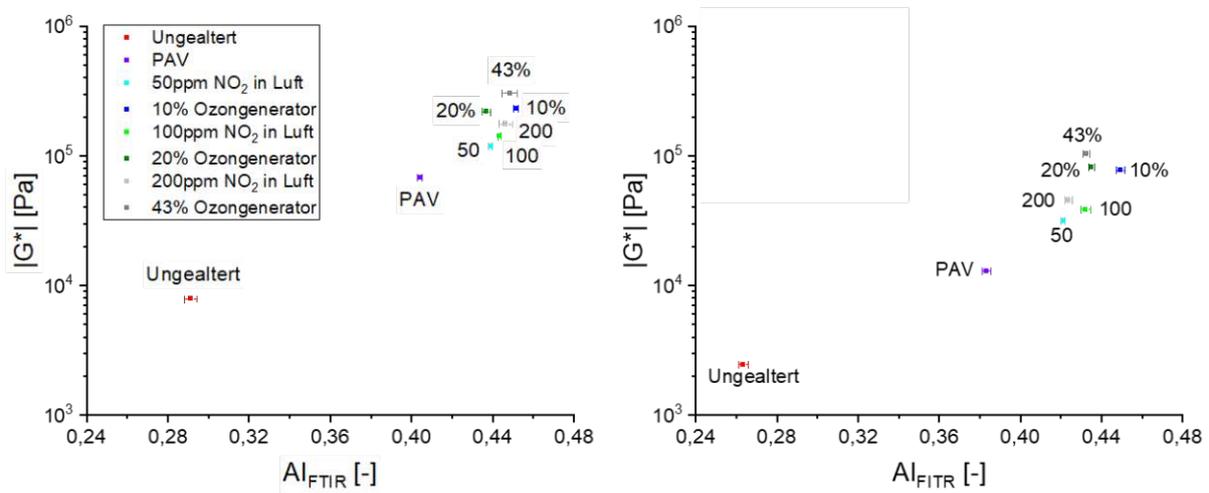


Abb. 43: Chemo-mechanische Korrelation bezogen auf komplexes Schubmodul von B1158 (links) und B1160 (rechts)

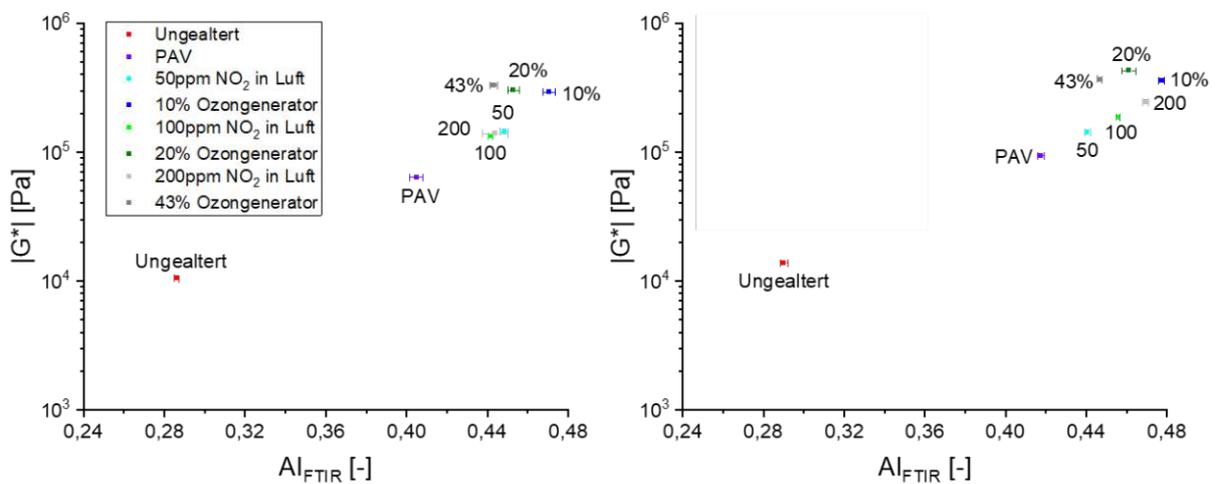


Abb. 44: Chemo-mechanische Korrelation bezogen auf komplexes Schubmodul von B1188 (links) und B1189 (rechts)

In Abb. 43 und Abb. 44 wird die chemo-mechanische Korrelation bezogen auf das komplexe Schubmodul  $|G^*|$  der Proben B1158 und B1160 bzw. B1188 und B1189 dargestellt. Um einen

optisch übersichtlichen Vergleich zu schaffen, zwischen den zuvor durchgeführten Versuchen der Single ROS-Studie und der kombinierten ROS-Studie, wurden die Ergebnisse der jeweiligen  $\text{NO}_2$ -Konzentration in Luft in einer hellen Farbe und die dazugehörige  $\text{NO}_2$  Konzentration mit  $\text{O}_3$  in einer dunklen Farbe dargestellt. Beispielsweise wird die Probe, welche mit 50 ppm  $\text{NO}_2$  gealtert wurde in Hellblau und die dazugehörige  $\text{NO}_2$ -Konzentration +  $4,0 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$  (entspricht ungefähr einer Ozongenerator-Leistung von 10 %) in Dunkelblau dargestellt.

Bei der Betrachtung von  $|G^*|$  weisen alle Proben im Vergleich mit der Single ROS Studie bei zusätzlichem  $\text{O}_3$  einen Zuwachs auf. Bei den Proben B1158, B1160 und B1188 wiesen die Probe mit einer Ozongenerator-Leistung von 43 % ( $14,5 \text{ g/m}^3 \text{ Ozon}$ ) den höchsten komplexen Schubmodul auf. Mit der Ausnahme von B1189, wo durch die Alterung mit einer Ozongenerator-Leistung von 20 % ( $8,1 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$ ) der höchste  $|G^*|$  erzielt werden konnte, ist bei allen Proben die Steifigkeit mit zunehmender Ozonkonzentration gestiegen. Diese Unterschiede sind jedoch so gering, dass zu hinterfragen ist, ob eine Alterung mit mehr als 10 % Ozongenerator-Leistung sinnvoll ist. Da die Messungen des Phasenwinkels  $\delta$  mit den Ergebnissen von  $|G^*|$  korrespondieren werden diese Ergebnisse nicht angeführt.

Ein etwas anderer Trend ist beim Alterungsindex  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  festzustellen. Bei allen vier Bitumen, hat die mit einer Ozongenerator-Leistung von 10 % ( $4,0 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$ ) gealterte Probe, den höchsten  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$ . Bei zwei der vier Bitumen, sank  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  mit zunehmender Ozonkonzentration, sodass die mit  $14,5 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$  gealterte Probe, den niedrigsten  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  aufweist. In manchen Fällen sinkt der Index sogar so stark ab, dass der Wert der dazugehörigen einfachen  $\text{NO}_2$ -Alterung höher ist. Dieses Phänomen kann man beispielsweise an der Probe B1189 beobachten. Aufgrund der Tatsache, dass  $|G^*|$  relativ konstant bleibt, bei zunehmender Ozonkonzentration, kann nicht davon ausgegangen werden, dass das zusätzliche  $\text{O}_3$  eine verjüngende Auswirkung auf das Bitumen hat. Es wird vermutet, dass durch den definierten Alterungsindex  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  aus Kapitel 2.3.3, der chemische Alterungsprozess dieser Alterungen nicht detektiert werden kann.

In Abb. 45 ist das FTIR-Spektrum von B1189 dargestellt. Links ist der Fingerprint-Bereich abgebildet und rechts die Sulfoxid-Bande. Obwohl das Bitumen bei einer Alterung mit zusätzlichem  $\text{O}_3$  einen höheren komplexen Schubmodul aufweist, ist deutlich erkennbar, dass die Sulfoxid-Bande bei der einfachen  $\text{NO}_2$ -Alterung wesentlich höher ist. Die kann womöglich darauf zurückzuführen sein, dass sich durch die Kombination von  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_x$  zu harsche Alterungsbedingungen einstellen, sodass die Sulfoxide weiter reagieren und deren Anteil somit abnimmt. Folglich nimmt der  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  ab. Wahrscheinlich wird bei der Alterung von Bitumen durch  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_x$  in Kombination der Sauerstoff an einer Stelle der Probe eingebaut, wo er durch die derzeitige Definition des  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  nicht detektiert werden kann. Bei den Carbonylen hingegen waren keine Unterschiede festzustellen.

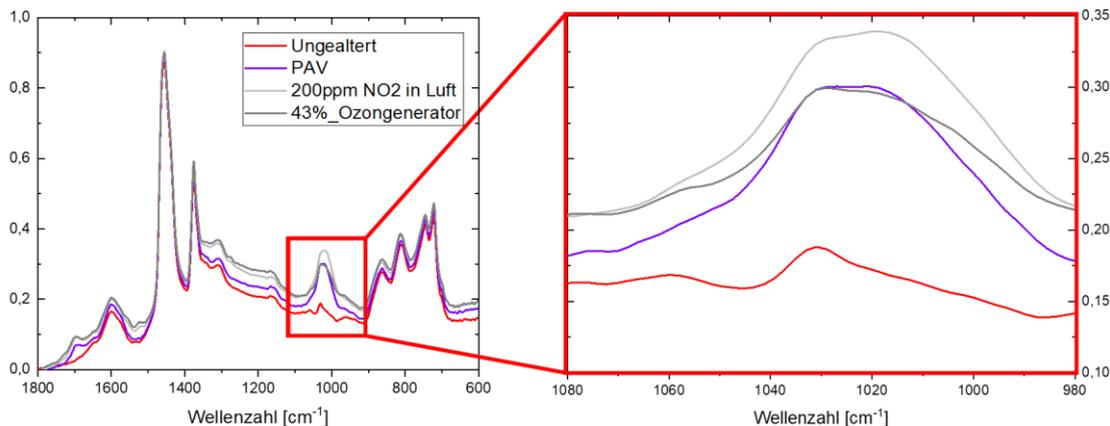


Abb. 45: FTIR-Spektrum unterschiedlicher Alterungszustände von B1189 des Fingerprint-Bereichs (links) und der Sulfoxid-Bande (rechts)

Zusammenfassend konnte aufgrund der mechanischen Eigenschaften beobachtet werden, dass  $\text{NO}_x$  in Kombination mit  $\text{O}_3$  ein höheres Alterungspotenzial aufweist als  $\text{NO}_2$  in Luft allein. Ab einer zusätzlichen Menge von  $4,0 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$  sind mechanisch jedoch nur mehr geringe bis keine Veränderungen zu beobachten. Es stellt sich die Frage, ob sich bereits bei einer geringeren Ozonkonzentration ein solches Alterungspotenzial einstellt bzw. ob das Alterungspotenzial sogar steigt, wenn die Ozonkonzentration verringert wird. Anhand des definierten  $\text{AI}_{\text{FTIR}}$  konnte die Zunahme der Steifigkeit jedoch nicht nachvollzogen werden.

## 4.6 Feldalterung vs. mehrfach PAV

Im Zuge dieser Arbeit wurde die SARA-Analyse genutzt, um einfach und mehrfach PAV gealterte Proben, mit verschiedenen Feldalterung zu vergleichen. In Tab. 6 sind sämtliche untersuchten Bitumen in den verschiedenen Alterungszuständen angeführt. Ausgenommen von B1160, handelt es sich bei allen anderen Proben um Bitumen der Penetrationsklasse 70/100. Erstere ist ein Bitumen der Klasse 160/220. Die Bezeichnung einer zweifach gealterten PAV lautet „2xPAV“. Die Zahl gibt die Anzahl der PAV-Zyklen vor. Die Bezeichnung eines sieben Jahre feldgealterten Bindemittels mit Winterdienst lautet „F084\_W“. Die Zahl gibt in diesem Fall die Dauer der Alterung in Monaten an und das „W“ steht für Winterdienst. Bei dieser Alterungsmethode wurde im Unterschied zu den anderen Alterungen die Probe im Winter einmal wöchentlich mit Salz bestreut. Alle anderen Feldalterungen wurden ohne Winterdienst durchgeführt. Bei den Feldalterungen ist hinzuzufügen, dass B287 die einzige Probe darstellt, welche aus Asphalt zurückgewonnen wurde. Jene wurde von den obersten ca. 7 mm einer feldgealterten Asphaltprobe mit einem Asphaltmischgut AC 11 extrahiert und rückgewonnen. Alle anderen Proben wurden als Bitumenfilm feldgealtert.

Tab. 6: Übersicht der durchgeführten SARA-Fraktionierungen

	Unge- altert	1xPAV	2xPAV	3xPAV	5xPAV	F006	F060	F084	F084_W
<b>B287</b>	X				X		X	X	X
<b>B1158</b>	X	X	X	X	X	X			
<b>B1160</b>	X	X	X	X		X			
<b>B1188</b>	X	X				X			
<b>B1189</b>	X	X				X			

**B287**

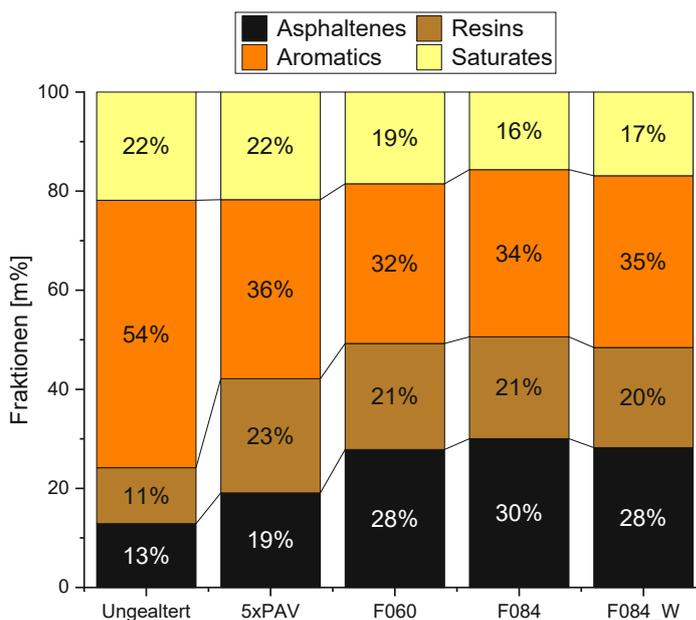


Abb. 46: Prozentualer Anteil der einzelnen SARA-Fractionen von B287

In Abb. 46 sind die prozentuellen Anteile der vier SARA-Fractionen von B287 in verschiedenen Alterszuständen dargestellt. Bei der Beobachtung der Saturates wurde festgestellt, dass vom ungealterten Zustand auf fünffach PAV kein Unterschied zu verzeichnen ist. Anders ist es bei den Feldalterungen. Mit zunehmender Dauer der Feldalterung nahm der Anteil der Saturates ab, wobei jedoch auffällt, dass die Abnahme bei der siebenjährigen Feldalterung ohne Winterdienst höher war als mit. Generell gilt bei den Saturates, dass sie sich nicht signifikant mit der Alterung verändern. Sämtliche Unterschiede im Saturates-Gehalt sind hauptsächlich durch die Inhomogenität des Bitumens und den Fehlern bzw. Ungenauigkeiten während dem Trennungsverfahren und bei der Auswäge verschuldet. Die Aromatics nahmen bei allen untersuchten Alterungsmethoden stark ab, wobei die fünffache PAV-Alterung, den größten Anteil an Aromatics aufwies, verglichen mit den drei Feldalterungen. Mit zunehmender Dauer der Feldalterung wuchs der Anteil jedoch wieder an. Der Winterdienst verstärkte diesen Effekt geringfügig.

Tab. 7: Prozentualer Veränderung der SARA-Fractionen von B287 bezogen auf den ungealterten Zustand

	5XPAV	F060	F084	F084_W
<b>Saturates</b>	0,00	-13,64	-27,27	-22,73
<b>Aromatics</b>	-33,33	-40,74	-37,04	-35,19
<b>Resins</b>	109,09	90,91	90,31	81,82
<b>Asphaltenes</b>	46,15	115,38	130,77	115,38

Bei den Resins waren große Zuwächse zu beobachten, wobei die PAV-Alterung den größten verzeichnet. Die Dauer der Feldalterung schien keinen Einfluss auf die Menge der Resins zu haben. Die Asphaltenes verzeichneten den größten relativen Zuwachs. Verglichen mit den

Feldalterungen, wie die fünffache PAV-Alterung einen wesentlich geringeren Anteil an Asphaltene auf als die Feldalterungen. Mit zunehmender Dauer der Feldalterung wuchs der Anteil, wobei die fünfjährige Feldalterung denselben Anteil an Asphaltene aufwies, wie die siebenjährige Feldalterung mit Winterdienst.

**B1158**

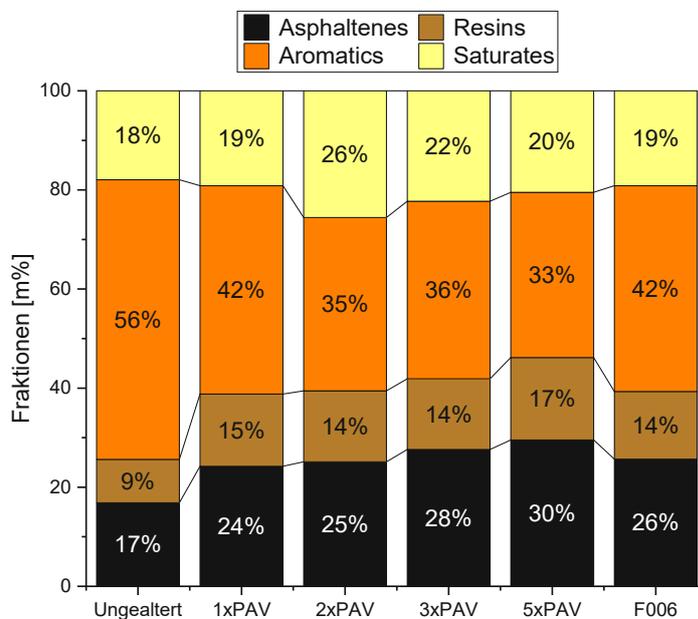


Abb. 47: Prozentualer Anteil der einzelnen SARA-Fraktionen von B1158

Die Ergebnisse der SARA-Fraktionierung von B1158 sind in Abb. 47 dargestellt. Das einfache PAV-Verfahren wies denselben Anteil an Saturates auf, als die sechs Monate alte Feldalterung, wobei die zweifache PAV-Alterung den höchsten verzeichnete. Die Aromaten nahmen mit der Anzahl der PAV-Zyklen ab. Gleich wie bei den Saturates, wies auch hier die einfache PAV-Alterung dieselbe Menge an Aromatics auf, als die sechs-monatige Feldalterung. Relativ gesehen, sind die größten Veränderungen bei den Resins zu beobachten. Vom ungealterten Zustand auf den einfachen PAV-Alterungszustand, wuchs der Resins-Gehalt um zwei Drittel. Mit zunehmenden Zyklen stieg der Anteil moderat an. Die Feldalterung wies denselben Anteil an Resins auf als die zweifache PAV-Alterung. Bei den Asphaltene war derselbe Trend festzustellen, wobei die Feldalterung einen höheren Asphaltene-Gehalt aufwies als die zweifache PAV-Alterung und einen niedrigeren als die dreifache.

Tab. 8: Prozentualer Veränderung der SARA-Fraktionen von B1158 bezogen auf den ungealterten Zustand

	1xPAV	2xPAV	3xPAV	5xPAV	F006
<b>Saturates</b>	5,56	44,44	22,22	11,11	5,56
<b>Aromatics</b>	-25,00	-37,50	-35,71	-41,07	-25,00
<b>Resins</b>	66,67	55,56	55,56	88,89	55,56
<b>Asphaltene</b>	41,18	47,06	64,71	76,47	52,94

**B1160**

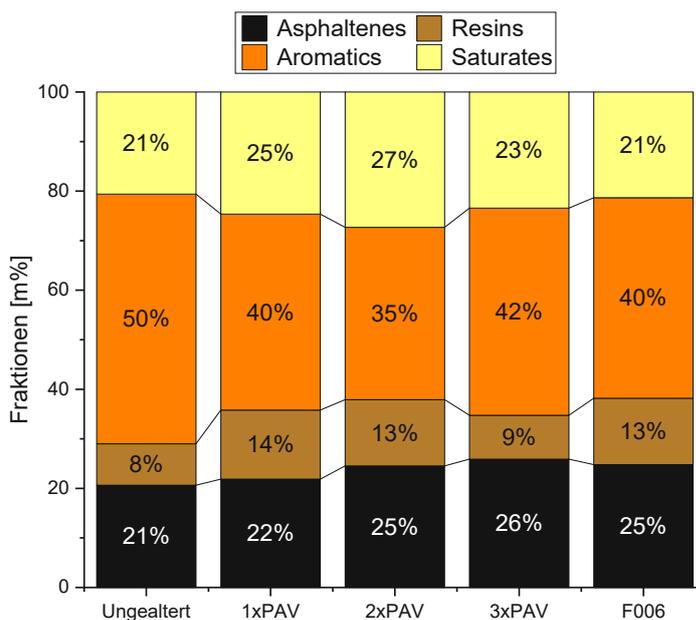


Abb. 48: Prozentualer Anteil der einzelnen SARA-Fractionen von B1160

In Abb. 48 sind die Ergebnisse der SARA Fraktionierung von B1160 dargestellt. Ähnlich wie beim Bindemittel zuvor, stieg der Gehalt der Saturates bis zum zweiten PAV-Zyklus an, erreichte dort sein Maximum, und sank wieder ab. Bei der Feldalterung waren keine Veränderungen bezüglich der Saturates festzustellen. Die Aromatics nahmen bei allen Alterungssimulationen ab, wobei sie beim zweifachen PAV-Verfahren am meisten sanken. Die 6-monatige Feldalterung wies dieselbe Menge an Aromatics auf wie die einfache PAV-Alterung. Die Resins stiegen beim ersten PAV-Zyklus stark an. Bei weiteren Zyklen dann nur mehr gering. Auffällig war, dass die Menge der Resins bei der dreifachen PAV-Alterung unverändert blieben, im Vergleich mit dem ungealterten Zustand. Aus Erfahrungswerten wird vermutet, dass dies auf Unterschiede in der Probenhandhabung oder durch Inhomogenität in der Probe zurückzuführen ist. Die Asphaltenes stiegen mit der zunehmenden Anzahl an PAV-Zyklen, wobei die zweifache PAV-Alterung dieselbe Menge aufwies wie die sechsmonatige Feldalterung.

Tab. 9: Prozentualer Veränderung der SARA-Fractionen von B1160 bezogen auf den ungealterten Zustand

	1xPAV	2xPAV	3xPAV	F006
<b>Saturates</b>	19,05	28,57	9,52	0,00
<b>Aromatics</b>	-20,00	-30,00	-16,00	-20,00
<b>Resins</b>	75,00	62,50	12,50	62,50
<b>Asphaltenes</b>	4,76	19,05	23,81	19,05

**B1188**

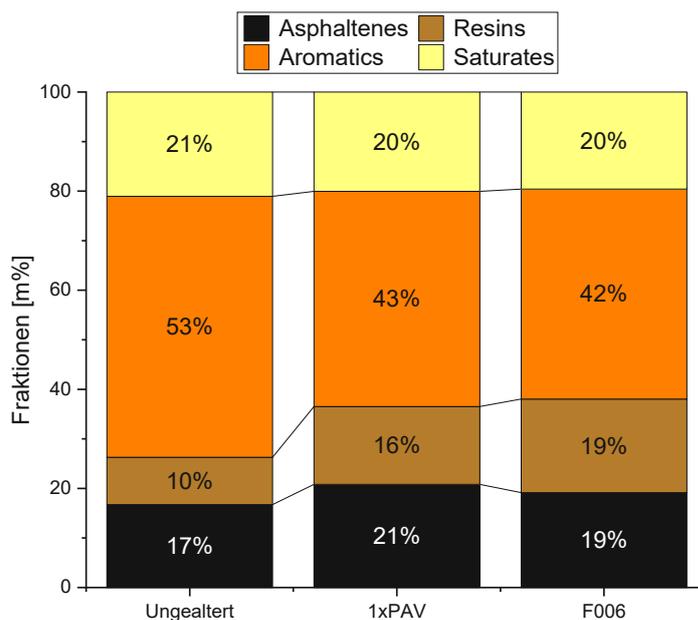


Abb. 49: Prozentualer Anteil der einzelnen SARA-Fractionen von B1188

In Abb. 49 sind die prozentualen Anteile der einzelnen SARA-Fractionen von B1188 dargestellt. Die Saturates blieben relativ unverändert im Zuge der verschiedenen Alterungsprozesse. Anders ist es bei den drei anderen Fractionen. Der Anteil an Aromatics nahm bei beiden Alterungsprozessen ab. Bei der Feldalterung minimal mehr. Die größten relativen Unterschiede waren bei den Resins festzustellen. Sie haben sich bei der Feldalterung im Vergleich zum ungealterten Zustand fast verdoppelt. Beim PAV-Verfahren etwas weniger, jedoch war bei dieser Alterungsmethode der größte Asphaltene-Gehalt zu verzeichnen.

Tab. 10: Prozentualer Veränderung der SARA-Fractionen von B1188 bezogen auf den ungealterten Zustand

	1xPAV	F006
<b>Saturates</b>	-4,76	-4,76
<b>Aromatics</b>	-18,87	-20,75
<b>Resins</b>	60,00	90,00
<b>Asphaltene</b>	23,53	11,76

**B1189**

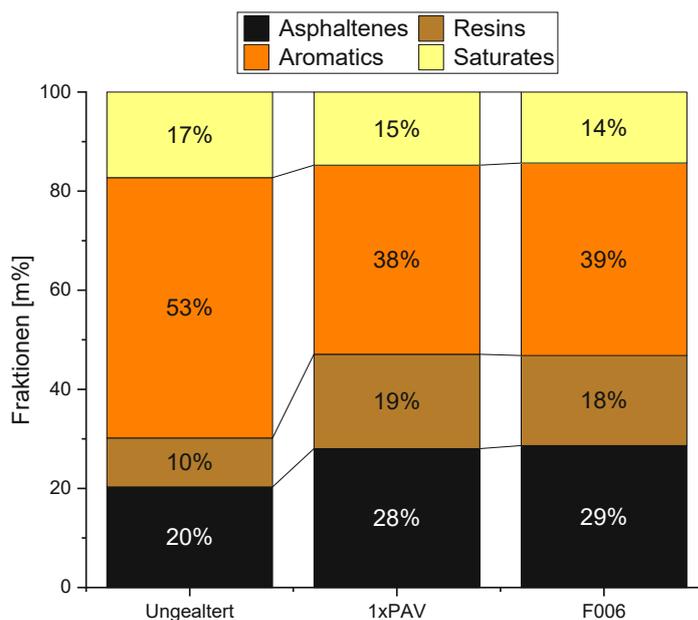


Abb. 50: Prozentualer Anteil der einzelnen SARA-Fraktionen von B1189

Abb. 50 stellt die verschiedenen SARA-Fraktionen von B1189 von den verschiedenen Alterungszuständen graphisch dar. Im Unterschied zu B1188 sank der Anteil an Saturates infolge der Alterung. Auch der Gehalt an Aromatics nahm ab. Der Anteil an Asphaltene und Resins hat bei beiden Alterungsverfahren stark zugenommen, wobei die Resins um fast das Doppelte und die Asphaltene um ungefähr die Hälfte stiegen. Die Unterschiede zwischen der PAV-Alterung und der Feldalterung waren bei allen Fraktionen dieses Bindemittels minimal.

Tab. 11: Prozentualer Veränderung der SARA-Fraktionen von B1189 bezogen auf den ungealterten Zustand

	1xPAV	F006
<b>Saturates</b>	-11,76	-17,65
<b>Aromatics</b>	28,30	-26,42
<b>Resins</b>	90,00	80,00
<b>Asphaltene</b>	40,00	45,00

**Conclusio**

Zusammenfassend ist es relativ schwierig anhand der Ergebnisse, den Einfluss der verschiedenen Alterungsmethoden, zu bestimmen. Grundsätzlich kann man sagen, dass Saturates die am wenigsten reaktionsfreudige Fraktion darstellten. Obwohl des Öfteren Veränderungen stattgefunden haben, sind diese relativ gesehen sehr gering ausgefallen. Auffällig jedoch war, dass bei B1158 und B1160 der Anteil der Saturates beim zweiten PAV-Zyklus den größten Wert annahm. Es konnten jedoch keine Zusammenhänge zwischen Saturates und zunehmenden PAV-Zyklen bzw. zunehmender Dauer der Feldalterung festgestellt werden.

## Resultate und Diskussion

Es ist nur eine Probe mit einer Feldalterung inklusive Winterdienst untersucht worden. Aus diesem Grunde ist es schwierig einen Trend zu beobachten. Bemerkbar war jedoch, dass das Streusalz des Winterdienstes einen wesentlichen Einfluss auf die chemische Entwicklung des Bitumens hatte. Es schien als würde das Streuen von Salz eine Verlangsamung der Zunahme von Asphaltene und Resins infolge Alterung bewirken.

Die Aromatics waren im Vergleich zu den Saturates eine wesentlich reaktionsfreudigere Fraktion. Bei allen angewendeten Alterungsmethoden nahm deren Gehalt bezogen auf den ungealterten Zustand ab. Bei der weiteren Entwicklung der Aromatics vom ersten PAV-Zyklus zu den nächsten bzw. von der kürzesten Dauer der Feldalterung zu den längeren, war kein einheitlicher Trend festzustellen. In den meisten Fällen nahm der Anteil mit zunehmender Alterung jedoch ab.

Erwartungsgemäß stieg der Anteil an Resins und Asphaltene am meisten. Zum Teil verdoppelte sich deren Anteil sogar. Mit der einzigen Ausnahme von B1160 stieg der Anteil beider Fraktionen bei zunehmender Alterung bei allen beobachteten Proben. Verglichen zur ersten PAV-Alterung, wiesen die darauffolgenden PAV-Zyklen nur relativ kleine Veränderungen auf. Ein derartiger Vergleich bei zunehmender Feldalterungsdauer konnte anhand der vorhandenen Proben nicht festgestellt werden. Auch bezüglich einer unterschiedlichen Entwicklung der Fraktionen, betreffend verschiedener Alterungsverfahren (Bitumenfilm oder Asphalt) oder verschiedener Penetrationsklassen, konnten keine Zusammenhänge beobachtet werden.

Vergleicht man nun eine einfache PAV-Alterung mit einer sechsmonatigen Feldalterung auf Basis der Asphaltene, wies die Feldalterung in drei von vier Fällen den höheren Anteil auf. In den meisten Fällen besaß die Probe erst nach dem zweiten oder sogar dritten PAV-Zyklus den gleichen bzw. höheren Asphaltene-Gehalt, wie die Feldprobe. Der Resins-Anteil war meistens ungefähr derselbe, bei einer einfachen PAV-Alterung. Auf der Bewertungsbasis der SARA-Fraktionierung kann somit zum Entschluss gekommen werden, dass die Alterung eines einfachen PAV-Verfahrens einer sechsmonatigen Feldalterung ähnelt oder in manchen Fällen sogar geringer ausfällt. Es ist jedoch anzumerken, dass es sich bei allen sechs-monatigen Feldalterungen um einen im Feld gealterten Bitumenfilm handelt und dieser somit nicht mit der Alterung von Asphalt, wo Bitumen nur einen Bestandteil der Straße darstellt, vergleichbar ist. Der Grund für die Feldalterung von Bitumen ist der schnellere Alterungsvorgang im Vergleich zur Feldalterung von Asphalt.

Da eine Alterungssimulation von sechs Monaten für Bitumen bei weitem nicht ausreichte, kann davon ausgegangen werden, dass eine einfache PAV-Alterung eine unzureichende Simulationsmethode für die LZA darstellt. Durch das Ausführen mehrerer PAV-Zyklen hintereinander, konnte der Alterungseffekt zwar verstärkt werden, jedoch sah man an dem

## *Resultate und Diskussion*

Beispiel B287, dass eine fünffache PAV-Alterung bei weitem keine siebenjährige Feldalterung simulieren kann.

## 5 Zusammenfassung

Die Alterung von Bitumen ist aufgrund der vielseitigen chemischen Zusammensetzung des Materials und der vielen verschiedenen Einflussfaktoren ein äußerst komplexes Phänomen. Um die auftretenden Prozesse und Mechanismen besser verstehen zu können, ist eine realistische Laboralterung von großer Bedeutung.

Die PAV-Alterung, welche die Standardmethode für die Langzeitalterung darstellt, basiert auf der Implementierung von Druck und hoher Temperatur. Dabei werden Einflussfaktoren wie beispielsweise reaktive Sauerstoffspezies (ROS), UV-Strahlung und Feuchtigkeit vernachlässigt. Beim Vergleich der vier SARA Fraktionen von verschiedenen feldgealterten und einfach bzw. mehrfach PAV-gealterten Bitumen, konnte gezeigt werden, dass das konventionelle PAV-Verfahren lediglich einer 6-monatigen Feldalterung eines Bitumenfilms nahekommt. Auch wenn es sich hierbei um einen Bitumenfilm handelt und nicht um Asphalt, kann davon ausgegangen werden, dass ein PAV-gealtertes Bitumen nicht mit einem aus einem 5 bis 10 Jahre alten Asphalt gewonnenen Bitumen verglichen werden kann.

Eine Alternative zu dieser konventionellen Langzeitalterung, stellt die VBA dar, welche ein weites Spektrum an Einflussfaktoren für die Alterung von Bitumen bietet. Da es sich allerdings um einen Prototyp handelt, wurden zur Weiterentwicklung der VBA im Zuge dieser Arbeit folgende Punkte modifiziert und untersucht:

- PreVBA: Die Kurzeitalterung, welche vor der eigentlichen VBA-Alterung durchgeführt wird, weist bei einer Dauer von 75 Minuten sowohl aus chemischer als auch aus mechanischer Sicht eine höhere Alterung auf als die RTFOT-Alterung.
- Gradientenstudie: Es konnte kein relevanter Alterungsgradient in der Zelle beobachtet werden. Da die Untersuchung jedoch nur mit einem Bindemittel durchgeführt worden ist, kann dies nicht ausgeschlossen werden.
- Feuchtigkeitsstudie: Anhand der Erweiterung eines Wassersprüh-Systems kann nun der Einflussfaktor Feuchtigkeit im Alterungsvorgang mitberücksichtigt werden. Es war nicht möglich eine relative Luftfeuchtigkeit von 100 % in der Zelle bei 80 °C zu generieren.
- Ozonkalibrierung: Durch die Kalibrierung des Ozongenerators wird in Zukunft eine akkuratere Ozonkonzentration bis zu 20 g/m<sup>3</sup> ermöglicht.

Aufbauend auf einer Single ROS Studie [31], welche das hohe Alterungspotential von Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in Luft belegt, wurde eine kombinierte ROS Studie durchgeführt, die den Einfluss von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) und Ozon (O<sub>3</sub>) in Kombination auf die Alterung von Bitumen untersucht. Die Versuche zeigten, dass die beiden ROS in Kombination eine höhere Alterung verursachen als lediglich NO<sub>2</sub> in Luft. Welchen genauen Einfluss die einzelnen ROS haben bzw.

## *Zusammenfassung*

welchen Einfluss das zusätzliche O<sub>3</sub> auf die Alterung von Bitumen hat, konnte anhand dieser Studie nicht abschließend festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die VBA mit den bereits vorhandenen Einflussfaktoren bzw. Parametern wie Temperatur, Dauer, Durchfluss und das Implementieren weiterer wie Feuchtigkeit, verschiedener Gase und UV-Strahlung ein weites Spektrum an verschiedenen Alterungsmöglichkeiten bietet. Somit stellt die VBA ein gutes Grundgerüst für die realitätsnahe Alterung von Bitumen dar. Bis jedoch all diese Einflussfaktoren in Kombination zielgemäß in den Alterungsprozess mit einbezogen werden können, sind noch eine Reihe weiterer Untersuchungen notwendig.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Neroth and D. Vollenschaar, *Wendehorst Baustoffkunde*. Berlin: Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [2] Eurobitume and Asphalt Institute, "The Bitumen Industry - A Global Perspective," vol. 2, 2011.
- [3] K.-C. Thienel. I. f. W. d. Bauwesens. (2021). *Bauchemie und Werkstoffe des Bauwesens - Bitumen*.
- [4] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1, pp. 42-82, 2009/01/30/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>.
- [5] K.-C. Thienel. F. f. B.-u. Vermessungswesen. (2018). *Werkstoffe des Bauwesens - Bituminöse Baustoffe*.
- [6] M. N. Partl. E. Zürich. (2011). *Asphalt und Bitumen*.
- [7] *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Anforderungen an Straßenbitumen*, ÖNORM EN 12591, Wien, 2016.
- [8] D. Ganter, "Mikromechanische Eigenschaften von Bitumen bei der Verwendung ausgewählter Rejuvenatoren," *Institut für Materialwissenschaften der Universität Duisburg*, 2020.
- [9] *Standard Test Methods of Separation of Asphalt into Four Fractions*, A. D4124-01, 2001.
- [10] S. Weigel, "Bitumen und Chemometrie - Innovative Wege der Bitumencharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie und multivariater Analysemethoden," Doktor, Planen Bauern Umwelt, Technische Universität Berlin, Berlin, 2018.
- [11] J. Mirwald, "Realistic Ageing Simulation and Chemo-Mechanical Assessment of Bituminous Materials," Doktor, Institut für Material Chemie, Technische Universität Wien, Wien, 2020.
- [12] M. Hospodka, "Alterungsmechanismen von Bitumen und Simulation der Alterung im Labor," Master, Institut für Verkehrstechnik - Department für Raum, Landschaft und Infrastruktur, Universität für Bodenkultur Wien, Wien, 2013.
- [13] H. J. Neumann, I. Rahimian, and B. Paczynska-Lahme, "Zur Strukturalterung von Bitumen," 1992.
- [14] R. Tauste, F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, and M. C. Rubio-Gámez, "Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review," *Construction and Building Materials*, vol. 192, pp. 593-609, 2018/12/20/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.169>.
- [15] D. Maschauer, "Viennese Aging Procedure - Parameterstudie mit Bitumen unterschiedlicher Herkunft," Master, Institut für Verkehrswesen - Forschungsbereich für Straßenwesen, Technische Universität Wien, Wien, 2017.
- [16] J. Mirwald, D. Maschauer, B. Hofko, and H. Grothe, "Impact of reactive oxygen species on bitumen aging - The Viennese binder aging method," *Construction and Building Materials*, vol. 257, p. 119495, 2020/10/10/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119495>.
- [17] D. Jacob, "Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone," *Atmospheric Environment*, 2000.

- [18] J. Mirwald, S. Werkovits, I. Camargo, D. Maschauer, B. Hofko, and H. Grothe, "Understanding bitumen ageing by investigation of its polarity fractions," *Construction and Building Materials*, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820315002>.
- [19] J. Read and D. Whiteoak, "The Shell Bitumen Handbook," *Thomas Telford*, 2003.
- [20] *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft*, ÖNORM EN 12607-1, Wien, 2014.
- [21] R. Blab. I. f. Verkehrswissenschaften. (2009). Vorlesungsfolien der LVA 233.030 Straßenwesen.
- [22] *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeit-Alterung mit einem Druckbehälter (PAV)*, ÖNORM EN 14769, Wien, 2012.
- [23] *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadelpenetration* ÖNORM EN 12426, Wien, 2015.
- [24] Eurobitume, "Nadelpenetration - EN 1426: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadelpenetration " 2019.
- [25] *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunktes - Ring- und Kugel-Verfahren* ÖNORM EN 1427, Wien, 2015.
- [26] Eurobitume, "Erweichungspunkt Ring und Kugel - EN1427: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunktes - Ring- und Kugel-Verfahren," 2019.
- [27] *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels - Dynamisches Scherrheometer (DSR)*, ÖNORM EN 14770, 2022.
- [28] J. Litzka, "Gebrauchsverhaltensorientierte Bitumenprüfung," *Straßenforschung*, 1999.
- [29] M. Otto, *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2014.
- [30] N. Sakib and A. Bhasin, "Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques," *International Journal of Pavement Engineering*, pp. 1-14, 2018.
- [31] K. Hofer, J. Mirwald, D. Maschauer, H. Grothe, and B. Hofko, "Influence of single reactive oxygen species on the long-term aging of bitumen," *Construction and Building Materials*, 2021.
- [32] Testo industrial services GmbH, "Feuchtefibel - Messtechnik und Kalibrierung," vol. 3. Auflage, 2014.