

Christian Doppler Labor für Chemo-mechanische Analyse von bituminösen Materialien

Christian Doppler Laboratory for
Chemo-mechanical analysis of bituminous materials

CHEMO-MECHANISCHE TOOLBOX

Autoren

Proj. Ass. Suresh **Alasatri**, MSc ³⁾
Univ. Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Hinrich **Grothe** ²⁾
Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael **Gruber** ¹⁾
Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernhard **Hofko** ¹⁾
Proj. Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes **Mirwald** ¹⁾
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Kristina **Primerano** ¹⁾
Univ. Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Ulrich **Schmid** ³⁾
Assoc. Prof. Dipl.-Phys. Dr.techn. Michael **Schneider** ³⁾
Proj. Ass. Dipl.-Ing. Sophie **Stüwe** ¹⁾
Proj. Ass. Dipl.-Ing. Stefan **Werkovits** ²⁾

¹⁾ TU Wien, Institut für Verkehrswissenschaften (IVWS)

²⁾ TU Wien, Institut für Materialchemie (IMC)

³⁾ TU Wien, Institut für Sensor- und Aktuatorssysteme (ISAS)

Unternehmenspartner

OMV Downstream GmbH

BMI Austria GmbH

Pittel + Brausewetter Gesellschaft m.b.H.

Inhalt

1. Einführung	5
2. Alterungsmethoden	7
2.1. Kurzzeitalterung	7
2.1.1. Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT).....	7
2.1.2. PreVBA.....	8
2.2. Langzeitalterung	9
2.2.1. Pressure Aging Vessel (PAV).....	9
2.2.2. Viennese Binder Aging (VBA)	10
2.2.3. Licht-induzierte Alterung	12
2.2.4. Feldalterung.....	13
3. Mechanische und rheologische Methoden	15
3.1. DSR-basierte Methoden	15
3.1.1. Oszillatorische Messungen.....	15
3.1.2. Multiple Stress Creep Recovery Test (MSCRT)	17
3.1.3. Scher-Relaxations-Test.....	18
3.2. Bending Beam Rheometer (BBR)	19
3.3. Rotationsviskosimeter (RV).....	20
3.4. Mikro-Elektro-Mechanische Systeme (MEMS).....	21
4. Spektroskopische Methoden	25
4.1. Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)	25
4.2. Fluoreszenzspektroskopie.....	26
4.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	28
4.4. Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR) Spektroskopie.....	30
5. Mikroskopische Methoden.....	33
5.1. Optische inverse Mikroskopie (OIM).....	33
5.1.1. Hellfeld-Mikroskopie.....	35
5.1.2. Dunkelfeld-Mikroskopie	35
5.1.3. Fluoreszenzmikroskopie.....	36
5.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	37
5.3. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)	39
5.4. Elektronenmikroskopie (SEM/REM, ESEM, TEM)	40
6. Weitere physikalisch-chemische Analysemethoden.....	43
6.1. Polaritätsbasierte Fraktionierung.....	43
6.2. Elementaranalyse.....	45
Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	46
7. Methoden zur vertieften Datenanalyse	49
7.1. Multivariate Analyse (MVA)	49
Literatur	51

1. Einführung

Bituminöse Materialien weisen aufgrund der chemischen Zusammensetzung, des zeit- und temperaturabhängigen viskoelastischen Verhaltens und ihrer Interaktion mit atmosphärischen Einflüssen (Alterung) eine hohe Komplexität auf. Ein Ziel des Christian-Doppler-Labors für die chemo-mechanische Analyse bituminöser Materialien ist die Erweiterung der anwendbaren Analysemethoden zur Beschreibung von Bitumen im Hinblick auf Chemie, Mechanik, Mikrostruktur und die Interaktion mit verschiedenen Alterungsfaktoren.

Dieses Dokument gibt einen Überblick über normierte und neu implementierte Analysetechniken von bituminösen Materialien, die im Verlauf des Projekts genutzt, adaptiert oder aufgebaut wurden. Für jede Methode werden die grundlegenden Prinzipien erklärt und auf spezifische Anwendungen eingegangen. Verweise auf Veröffentlichungen zu den Methoden sind ebenfalls enthalten. Um das Dokument für Anwender_innen nutzbar zu machen, beinhaltet jeder Abschnitt konkrete Fragestellungen, die mit einer Methode beantwortet werden können, sowie deren Vor- und Nachteile, Kosten und Grenzen.

Das vorliegende Dokument stellt dabei kein Lehrbuch über den Hintergrund der analytischen Prinzipien dar und auch keine allumfassende Übersicht von Ergebnissen dieser Methoden in der Literatur. Ziel ist es, ein kompaktes Nachschlagewerk zur Verfügung zu stellen, das Anwender_innen dabei unterstützt, die richtige Methode für Fragestellungen zu Chemie, Mechanik, Mikrostruktur und Alterung von Bitumen zu finden.

Wir bedanken uns herzlich bei der Christian Doppler Gesellschaft (CDG) sowie bei unseren Unternehmenspartnern BMI Austria GmbH, OMV Downstream GmbH und Pittel+Brausewetter Gesellschaft m.b.H. für die Finanzierung des Christian Doppler Labors. Mehr als 80% der Fördermittel unterstützen junge Wissenschaftler_innen in den ersten, entscheidenden Schritten ihrer Karriere und ihrer Leidenschaft für diesen faszinierenden Baustoff.

2. Alterungsmethoden

Die realitätsnahe Simulation des Alterungsverhaltens von Bitumen ist ein wesentlicher Aspekt für die Gewährleistung dauerhafter bituminöser Konstruktionen. Um die Alterung von Bitumen umfassend zu beschreiben wird dieser Prozess meist in zwei Phasen eingeteilt: Kurz- und Langzeitalterung. Die Kurzzeitalterung (englisch „short term aging“ – STA) beschreibt die Veränderungen, die das Material während der Herstellung, Verarbeitung und des Einbaus erfährt. Dabei wird das Material in der Regel auf eine Temperatur von 150 °C bis 200 °C erhitzt, bei der Bitumen rasch oxidiert und einen Teil seiner flüchtigen organischen Bestandteile verliert. Dies führt zu einem starken Anstieg der Viskosität und Steifigkeit. Zur Simulation im Labor wurden einige Verfahren entwickelt und standardisiert, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Die zweite Phase, die Langzeitalterung (englisch „long term aging“ – LTA), beginnt sobald die Konstruktion fertiggestellt ist und in Betrieb genommen wird. Hier ist Bitumen Umweltfaktoren wie reaktiven Sauerstoffspezies (ROS), Temperatur, Licht, Feuchtigkeit und mechanischer Belastung ausgesetzt. Diese Faktoren bewirken eine langsame Veränderung der chemischen Struktur des Materials durch Oxidation und führen damit zu einer Erhöhung der Steifigkeit und Versprödung. Im Folgenden werden verschiedene Laborverfahren dargelegt, die die Auswirkungen der verschiedenen Umweltfaktoren nachbilden.

2.1. Kurzzeitalterung

2.1.1. Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)

Zur Simulation der Kurzzeitalterung, die bei der Herstellung, Lagerung und Verarbeitung von Bindemitteln auftritt, wird der Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) verwendet. Um die oxidativen Prozesse während der Kurzzeitalterung nachzuahmen, wird bei dieser Methode ein Bindemittelfilm in rotierenden Glasflasche unter hohen Temperaturen und Luftzufuhr gealtert. Durch EN 12607-1, ASTM D2872-12 und AASHTO T240 ist der Test standardisiert, wobei die Proben einheitlichen Temperaturen von 163 °C ausgesetzt sind. Die Alterungsdauer variiert zwischen 75 min (EN 12607-1) und 85 min (ASTM D2872-12/AASHTO T240). Während des Alterungsprozesses dreht sich die RTFOT-Trommel mit 15 RPM (Umdrehungen pro Minute) bei konstanter Drehzahl und der Luftstrom ist auf 4 l/min eingestellt.

Darüber hinaus kann der Masseverlust, der während der RTFOT-Alterung eintritt, gemessen werden. Dazu müssen die Flaschen mit 35 +/- 0,001 g des jeweiligen Materials befüllt werden. Nach der Alterung und dem Abkühlen der Proben wird die genaue Masse der Flaschen gravimetrisch bestimmt. Die Ermittlung des Massenverlustes und damit die Begrenzung der flüchtigen Bestandteile auf 1 M% dient der Sicherheit auf Baustellen. Ziel ist es, die Freisetzung von Gasen bei STA-Prozessen zu minimieren [1].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Kurzzeitalterungs-Methode
Wie kann die Kurzzeitalterung im Labor auf standardisierte Weise simuliert werden?
- Sicherheit auf der Baustelle
Wie kann sichergestellt werden, dass sich die Gase bei der Verarbeitung des Bindemittels nicht übermäßig verflüchtigen und damit die Arbeitssicherheit gewährleisten?

Stärken

- Standardisierte Testmethode - vergleichbare Ergebnisse von verschiedenen Gruppen; langjährige praktische Erfahrung
- Große Menge an Bindemittel kann gleichzeitig gealtert werden (~280 g)
- Verschiedene Bindemittel können gleichzeitig gealtert werden (je nach Gerät)
- Kurze Konditionierungszyklen (Vorwärmen + Prüfung dauert etwa 2 ½ h)
- Sicherheitsmessung durch Massenverlustberechnung

Schwächen und Kosten

- Für nicht-standardmäßig verwendete Bitumen und polymermodifizierte Bitumen (PmB) kann RTFOT eine realitätsnahe Kurzzeitalterung nicht immer nachstellen.
- Es ist unklar, ob RTFOT auf eine große Bandbreite stark modifizierter PmBs angewendet werden kann.
- Kostenschätzung (2024): 10k bis 12k €

Einschränkungen

- Für gewisse hochviskose Bindemittel, bei denen kein dünner Rollfilm erzeugt werden kann, ist RTFOT nicht anwendbar [2].
- Für bestimmte viskose PmBs sollten konkave Flaschenöffnungen verwendet werden, um ein Auslaufen aus der Flasche zu vermeiden. Es ist jedoch zu beachten, dass mit solchen Flaschen weniger Bindemittel zurückgewonnen werden kann.

2.1.2. PreVBA

Die Pre-Viennese-Binder-Aging (PreVBA)-Methode wurde entwickelt, um die Kurzzeitalterung und die Probenvorbereitung für die anschließende Langzeitalterung in einem Prozess zu kombinieren. Bei diesem Verfahren werden 8 g des jeweiligen Bitumens in ein Metallgefäß gegeben und dann in einen belüfteten Ofen mit einer Temperatur von 163 °C überführt. Nach 15 min wird der Metallbehälter kurz geschwenkt, um eine gleichmäßige Verteilung des entstandenen 0,5 mm dicken Bitumenfilms zu gewährleisten. Nach einer vollständigen Alterungsdauer von 65 min wird die Probe aus dem Ofen genommen und kann für weitere Alterungsprozesse verwendet werden. Es hat sich gezeigt, dass 65 min PreVBA-Alterung ungefähr das gleiche Alterungsniveau wie 75 min RTFOT-Alterung ergeben [3]. Es ist jedoch möglich, dass dies von Bindemittel zu Bindemittel leicht variiert.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Simulation der Kurzzeitalterung von Bitumen
Wie kann Bitumen im Labor schnell und einfach kurzzeitgealtert werden?
- Erzeugung eines homogenen Bitumenfilms für weitere Alterungsprozesse
Welches Kurzzeitalterungsverfahren kann verwendet werden, um eine anschließende Langzeitalterung ohne weitere Erhitzungs- und Vorbereitungsschritte zu ermöglichen?

Stärken

- Nur grundlegende Laborausrüstung erforderlich (Metallbehälter und belüfteter Ofen)
- Je nach verfügbarem Ofen können mehrere Bindemittel gleichzeitig gealtert werden.
- Kürzere Dauer als bei standardisierten Methoden
- Einfachere Probenentnahme und Reinigungsschritte im Vergleich zu RTFOT
- PreVBA Proben können direkt in Langzeitalterungsverfahren übertragen werden.
- Keine Wartung/Kalibrierung für Laborgeräte erforderlich

Schwächen und Kosten

- Im Vergleich zur RTFOT-Alterung werden geringere Mengen an kurzzeitgealterten Proben erhalten.
- Da die Proben während der Alterung nicht gerührt oder gedreht werden ist vor der Analyse eine Homogenisierung der Proben erforderlich.
- Kurze Unterbrechung des Alterungsprozesses erforderlich, um einen gleichmäßig verteilten Bitumenfilm zu gewährleisten.
- Kostenschätzung (2024): 1k bis 2k € pro Ofen

Einschränkungen

- Erzeugung eines gleichmäßigen Probenfilms mit PmBs eher schwierig
→eventuell höhere Temperaturen notwendig und sinnvoll.

2.2. Langzeitalterung

2.2.1. Pressure Aging Vessel (PAV)

Die Alterung mit dem Pressure Aging Vessel (PAV) ist eine genormte Methode (siehe EN 14769, AASHTO R28 und ASTM D6521) zur Simulation der Langzeitalterung von Bitumen, d.h. der Alterung während der Nutzungsdauer. Da der Langzeitalterung in der Regel eine Kurzzeitalterung während des Einbauprozesses vorausgeht, wird standardmäßig RTFOT-gealtertes Bindemittel zur PAV-Alterung verwendet. Die Probekörper werden unter Druck erhitzt, wobei die im PAV herrschende Temperatur von den klimatischen Umgebungstemperaturen im Einsatzgebiet abhängt. Geprüft wird bei Temperaturen von 90 °C, 100 °C und 110 °C, wobei für Proben in gemäßigten Klimazonen, wie z.B. in Österreich, die Temperatur meist auf 100 °C eingestellt wird. Ein PAV-Zyklus dauert 20 h bei einem Druck von 2,10 MPa [4]. Es wurde festgestellt, dass abhängig vom Material mehrere PAV-Zyklen notwendig sind, um das mechanische und chemische Verhalten von Feld gealtertem Bitumen nachzubilden [5, 6].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Langzeitalterungsverfahren
Wie kann die Langzeitalterung im Labor standardisiert simuliert werden?

Stärken

- Je nach Gerät ist es möglich, große Mengen an Bindemitteln gleichzeitig zu altern (~500 g). Außerdem können verschiedene Bindemittel zeitgleich in einzelnen PAV-Behältern gealtert werden.
- Erhöhter Druck ermöglicht die Durchführung von Tests bei niedrigeren Temperaturen [4].
- Standardisierte Testmethode - vergleichbare Ergebnisse von verschiedenen Forschungsgruppen
- Die Versuchsdauer von 20 h wurde aus praktischen Gründen gewählt, da ein Versuch an einem einzigen Tag durchgeführt werden kann (einfache und effiziente Experimenten) [6].

Schwächen und Kosten

- Bei älteren Geräten ist es möglicherweise nicht möglich mehrere aufeinanderfolgenden PAV-Zyklen einzustellen (z.B. 2xPAV). In diesem Fall muss der PAV nach durchgeführtem Zyklus erneut gestartet werden.
- Eine realitätsnahe Feldalterung kann nur bedingt mit der PAV nachgeahmt werden, da bei der Methode lediglich der Alterungseinfluss von Temperatur unter erhöhtem Druck berücksichtigt wird.
- Kostenschätzung (2024): 21k bis 25k €

Einschränkungen

- Der Einfluss von Luftfeuchtigkeit, Regen, Licht und reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) bleibt unberücksichtigt [7-9].
- Die Alterungsbeständigkeit von Bitumen im Feld kann nicht komplett realistisch simuliert werden.
- Bei PmBs kann es während der PAV-Alterung zu einer Materialtrennung und/oder Degradation kommen, die während der Feldalterung nicht auftritt [4].

2.2.2. Viennese Binder Aging (VBA)

Die Viennese-Binder-Aging (VBA)-Methode ist ein Verfahren zur Simulation der Langzeitalterung von Bitumen im Labor. Ziel ist es beschleunigte Alterungserscheinungen zu erreichen und dabei die Parameter so realitätsnah wie möglich zu halten. Eine visuelle Beschreibung des Aufbaus ist in Abbildung 1 zu finden. Ein Ozongenerator wird mit Luft betrieben, wobei ROS durch elektrische Entladungen (= Koronaentladungen) gebildet werden. Die mit ROS (=Ozon (O_3) und Stickoxide (NO_x)) angereicherte Luft wird in eine Alterungszelle aus Edelstahl geführt, in der sie mit 0,5 mm Bitumenfilmen (erhalten nach PreVBA) wechselwirkt. Eine Öffnung am Boden der Zelle ermöglicht einen kontinuierlichen Gasfluss durch die Zelle, was zu einer ständigen Zufuhr frischer oxidierender Spezies führt. Die Standardtemperatur beträgt 80 °C und da es sich um ein offenes System handelt herrscht Atmosphärendruck. Um die Simulation von Regen und Luftfeuchtigkeit zu ermöglichen ist an der Zelle ein Wasserspritzsystem angebracht, mit dem in verschiedenen Abständen Wasser in die Zelle gesprüht werden kann. Ein Quarzglasfenster im Deckel der Zelle erlaubt zudem die Anbringung einer Lichtquelle, die die Einbindung von Licht und Strahlung ermöglicht. Zur Steuerung und Überwachung der verschiedenen Parameter sind mehrere Sensoren an das Gerät angeschlossen, darunter ein O_3 -, NO_x -, Temperatur- und Feuchtigkeitssensor. Ausführlichere Informationen über den Grund für die Einbeziehung von ROS, über die einzelnen Teile des Alterungsaufbaus und die Reaktionen, die zwischen Bitumen und den verschiedenen Gasspezies stattfinden, werden in einer Publikation von Mirwald et al. [8] erläutert.

Die Standardparameter für die VBA-Alterung lauten wie folgt:

- Bitumenfilme mit einer Dicke von 0,5 mm
- Gaszusammensetzung: Luft + 4 g/m³ O_3 + 25 ppm NO_x
- Trockene Luft mit einer absoluten Feuchtigkeit von 5 g/m³
- Temperatur: 80 °C
- Atmosphärendruck
- Dauer: 2 - 3 Tage

Diese Parameter wurden auf der Grundlage mehrerer Studien ausgewählt, da sie zum höchsten Alterungslevel führen, aber dennoch einen engen Bezug zu realistischen Bedingungen aufweisen. Eine Studie, in der eine Feldprobe mit PAV- und VBA-Experimenten verglichen wurde, hat gezeigt, dass die

VBA-Alterung den Prozessen im Feld qualitativ ähnlicher ist [10]. Der VBA-Aufbau ist jedoch auch anpassbar und die Parameter können leicht geändert werden. So können beispielsweise anstelle einer Kombination aus O_3 und NO_x auch Versuche mit einzelnen ROS durchgeführt werden [9]. Außerdem können niedrigere/höhere Temperaturen und Probenmengen, andere Gase oder längere/kürzere Zeiträume verwendet werden.



Abbildung 1: Überblick über den Aufbau der VBA-Methode

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Simulation des Langzeitalterungsverhaltens von Bitumen
Wie kann Bitumen im Labor realistisch und schnell langzeitgealtert werden?
- Vorhersage des Alterungsverhaltens
Weist die jeweilige Probe eine hohe oder niedrige Alterungsbeständigkeit auf?
- Identifizierung von alterungsfördernden Faktoren
Welche Parameter haben den größten Einfluss auf die Eigenschaften der Probe? Ist die Probe beispielsweise besonders anfällig für den Kontakt mit Wasser oder Ozon?

Stärken

- Realitätsnahe Parameter
- Das System ist sehr anpassungsfähig; die Parameter können leicht verändert werden.
- Mehrere Bindemittel können gleichzeitig gealtert werden.
- Keine besondere Probengeometrie erforderlich (große und geräumige Alterungszelle).

Schwächen und Kosten

- Im Vergleich zur PAV-Alterung wird eine geringere Menge an gealterter Probe erhalten.
- Wartung und Instandhaltung der einzelnen Teile aufwendig, da auch das Alterungssetup im Laufe der Zeit von den harten Bedingungen betroffen ist.
- Verwendung von gesundheitsschädlichen Gasen
- Kostenschätzung (2024): 25k bis 30k € für den gesamten Aufbau

Einschränkungen

- Alterungsversuche mit Licht oder direkter Wassereinwirkung können nur mit einzelnen Proben durchgeführt werden.
- Die Verwendung eines Ozongenerators mit Luft erlaubt nur die Erzeugung von definierten ROS-Verhältnissen; das Verhältnis von O_3 zu NO_x kann nicht individuell eingestellt werden.

2.2.3. Licht-induzierte Alterung

Sonnenlicht ist ein weiterer Faktor, der bei der standardisierten Laboralterung von Bitumen nicht berücksichtigt wird. Wenn bisher Licht in der Bitumenalterung genutzt wurde, handelte es sich ausschließlich um Sonnenlicht im UV-Bereich [11-15]. Dabei werden in der Regel Schmalband-UV-Lampen oder Alterungs-Witterungskammern mit Lichtquellen im UV-A- und UV-B-Bereich von 290 - 390 nm verwendet. Jedoch hat nicht nur Licht im UV-Bereich sondern auch sichtbares Licht einen erheblichen Einfluss auf die Alterung von Bitumen [16]. Daher wird derzeit an der Implementierung von sichtbarem Licht in Kombination mit erhöhten Temperaturen gearbeitet. Lampen mit unterschiedlichen Spektren werden in einem vereinfachten Lichtalterungssetup getestet (siehe Abbildung 2).

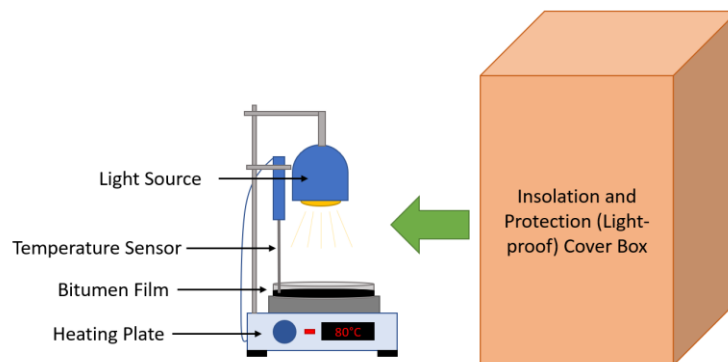


Abbildung 2: Schematische Darstellung des vereinfachten Lichtalterungssetups

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Simulation der LTA von Bitumen unter Berücksichtigung von Umweltfaktoren wie Sonnenlicht
Wie tragen UV- und sichtbares Licht zur Alterung von Bitumen bei?
- Kombination von licht- und temperaturinduzierten Alterungseffekten
Gibt es Synergieeffekte, die durch die Kombination von Licht und Temperatur auftreten?
- Unterschiede im Alterungsmechanismus
Wie unterscheidet sich die lichtinduzierte Alterung von der derzeitigen VBA-, PAV- oder Feldalterung?

Stärken

- Realitätsnahe Parameter unter Berücksichtigung der Lichtverhältnisse auf der Erdoberfläche
- Kann in Zukunft in die VBA-Zelle implementiert werden

Schwächen und Kosten

- Wegen der Lichteinwirkung von oben kann je nur ein Bindemittel gealtert werden.
- Kosten zwischen 2 - 3k € pro Lampe

Einschränkungen

- Bisher nur mit Temperatur kombiniert → weitere Tests vor der Implementierung in VBA erforderlich.
- Mögliche Entwicklung einer bitumenspezifischen Lichtalterungslampe nötig, um Alterungssimulation zu optimieren.

2.2.4. Feldalterung

Die Alterung von Bitumen im Feld und die anschließende Analyse erlauben die Untersuchung des möglichen Versagens von bituminösen Anwendungen in realen Situationen. Daher basiert die Validierung von Laboralterungsmethoden auf der Analyse von Materialien, die entweder aus Probefeldern oder direkt aus Straßen-/Dachanwendungen stammen. Für den Aufbau eines künstlichen Probefelds können verschiedene Asphalt- und Bitumensorten in Form von Asphaltplatten, losem Mischgut oder reinen Bitumenfilmen (siehe Abbildung 3) verwendet werden. Der Vorteil von Bitumenfilmen ist, dass vor der Analyse keine Rückgewinnung oder Extraktion erforderlich ist. Allerdings werden Wechselwirkungen mit Aggregaten oder Füllern nicht einbezogen. Bei Asphaltplatten, Bohrkernen und losem Mischgut werden diese Wechselwirkungen berücksichtigt, dafür müssen jedoch die jeweiligen Bedingungen der Rückgewinnung beachtet werden. Durch quantitative (z.B. Bestimmung von Steifigkeits- oder Alterungskennwerten) und qualitative Analysen (z.B. Bestimmung von Struktur und chemischer Zusammensetzung) können Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob die jeweilige Laboralterungsmethode in der Lage ist, die Vorgänge im Feld nachzuahmen. Außerdem können auftretende Alterungsmechanismen identifiziert werden, was wichtige Informationen für die Entwicklung von Antioxidantien und Rejuvenatoren liefert.

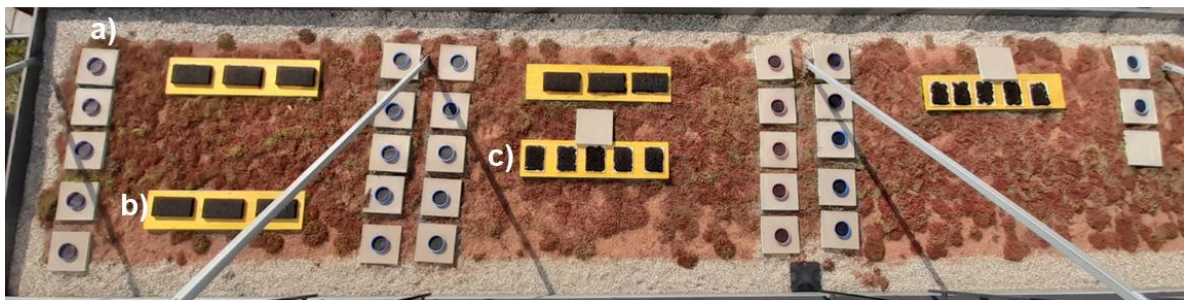


Abbildung 3: Beispielfeld eines Probefelds; a) Bitumenfilme, b) Asphaltplatten und c) loses Mischgut

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bestimmung des Alterungsverhaltens und des Oxidationsmechanismus von Bitumen
Wie altert Bitumen unter Feldbedingungen?
- Korrelation und Validierung von Laboralterungsmethoden
Führt eine bestimmte Alterungssimulation im Labor zu den gleichen Materialveränderungen wie im Feld?
Wie viele Jahre Feldalterung simuliert eine bestimmte Laboralterungsmethode?
- Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen Bitumen und Aggregaten/Füllern
Welchen Einfluss haben Aggregate und Füller auf den Alterungsprozess?

Stärken

- Es wird davon ausgegangen, dass die gewonnenen Informationen korrekt sind, da die Alterungsbedingungen so realistisch wie möglich sind.
- In künstlichen Probefeldern können mehrere Bindemittel gleichzeitig gealtert werden (die einzige Einschränkung ist der verfügbare Platz).
- Einfach durchführbar, da kein spezielles Gerät erforderlich ist
- Geringer Wartungsaufwand (die Proben müssen nur etwa einmal im Jahr entnommen und analysiert werden)

Schwächen und Kosten

- Lange Laufzeit; ungefähr 3 Jahre für Bitumenfilme (bei einer Filmdicke von 3,2 mm) und 5 Jahre für Asphaltmischgut
- Bindemitteloberflächen können stark verschmutzen und eine Passivschicht ausbilden
- Kostenschätzung (2024): nur die Kosten für die Proben selbst

Einschränkungen

- Mechanische Belastung fehlt für künstliche Probefeldern
- Asphaltkerne von tatsächlichen Straßen sind schwer zu beschaffen und oft ist keine Referenzprobe verfügbar

3. Mechanische und rheologische Methoden

Das komplexe mechanische Verhalten bituminöser Materialien, d. h. ihre zeit- und temperaturabhängigen viskoelastischen Eigenschaften, wird in der Regel über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich bestimmt, um das gesamte Anwendungsspektrum zu erfassen. Einfache, empirische Methoden wie Nadelpenetration, Erweichungspunkt Ring und Kugel, sowie Brechpunkt nach Fraaß wurden vor Jahrzehnten eingeführt, um das mechanische Verhalten bei hohen, mittleren und niedrigen Temperaturen zu beschreiben [17, 18]. Mit diesen Prüfungen können bituminöse Materialien zwar verglichen werden, es lassen sich jedoch keine physikalisch aussagekräftigen Parameter in Bezug auf Steifigkeit, Festigkeit etc. ableiten. Nach der Einführung von Prüfgeräten zur Messung der dynamischen Viskosität und viskoelastischen Eigenschaften in den 1940er Jahren [19, 20], dauerte es bis in die 1990er Jahre bis Methoden standardisiert wurden, die sich mit dem viskoelastischen Verhalten von Bitumen befassen. Dazu zählen u. a. der Dynamische Scherrheometer (DSR), Biegebalkenrheometer (BBR) und Rotationsviskosimeter (RV) [21], die im Rahmen des SHRP-Programms entwickelt wurden. Während BBR und RV im weiteren Verlauf wenig Weiterentwicklung gegenüber den ursprünglich eingeführten Prüfmethoden gesehen haben, ist der DSR ein vielseitiges Instrument mit einer breiten Palette von Prüfmöglichkeiten. Weiters wurden vor kurzem mikro-elektromechanische Systeme (MEMS) entwickelt, die die (relativ hohe) Viskosität von Bitumen auf Mikroebene messen können [22].

3.1. DSR-basierte Methoden

Der DSR ist eines der weitverbreitetsten Geräte zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens von bituminösen Materialien. Es handelt sich um ein Gerät, das eine spannungs- oder dehnungsgesteuerte Scherbelastung auf eine dünne Probe (im mm-Bereich) im statischen und oszillierenden Modus induzieren kann, während gleichzeitig eine homogene Temperatur innerhalb der Probe gewährleistet wird. Moderne Geräte können Frequenzen von 0,03 bis 100 Hz und einen Temperaturbereich von -80 °C bis +200 °C realisieren. Zudem gibt es Optionen für die Belastung in axialer Richtung. Für die Analyse werden in der Regel parallele Plattengeometrien mit 25 mm, 8 mm und 4 mm Durchmesser verwendet. Die axiale und radiale Verformung und Belastung werden gemeinsam mit der Temperatur aufgezeichnet. Aus diesen Messwerten lassen sich verschiedene viskoelastische Parameter ableiten. Eine Auswahl der verfügbaren Methoden wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.1.1. Oszillatorische Messungen

Bei oszillatorischen Messungen wird eine Probe üblicherweise im dehnungsgesteuerten Modus (innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs (LVA)) sinusförmig belastet. Die Methode ist durch EN 14470 und ASTM D7552-22 genormt. In Österreich gibt es mit der RVS 11.06.51 zusätzliche Präzisierungen für die praktische Prüfdurchführung. Die Prüfungen werden in definierten Temperaturschritten von +90 °C (25-mm-Platte) bis -40 °C (4-mm-Platte) durchgeführt, wobei der Frequenzgang im oberen und mittleren Temperaturbereich üblicherweise von 0,1 bis 40 Hz reicht. Für Messungen bei niedrigen Temperaturen werden niedrigere Frequenzen von 0,03 bis 0,05 Hz verwendet.

Aus oszillatorischen Messungen abgeleitete Parameter sind der Betrag des komplexen Schermoduls $|G^*|$ (oft als dynamischer Schermodul oder Schubmodul bezeichnet) und der Phasenwinkel δ . $|G^*|$ gibt Auskunft über die Steifigkeit des Materials, während δ Auskunft über den Grad der Viskoelastizität gibt. Der Phasenwinkel reicht von 0° für rein elastische Feststoffe bis 90° für rein viskose Flüssigkeiten. Bituminöse Materialien weisen bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen einen niedrigen Modul und einen hohen Phasenwinkel auf, da sie einem flüssigen Zustand ähnlich sind, und umgekehrt bei

hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen einen hohen Modul und niedrigen Phasenwinkel, da sie einem Festkörperzustand nahekommen.

Im Performance-Grade System (PG) werden DSR-Messungen für ungealterte und kurzzeitgealterte (RTFOT) Proben mit Grenzwerten für den so genannten Spurbildungsparameter ($|G^*|/\sin(\delta)$) durchgeführt, um die obere Temperaturgrenze (oberer PG) abzuleiten.

PmBs lassen sich von Straßenbaubitumen unterscheiden, wenn man den Phasenwinkel im oberen Temperaturbereich (ab +50 °C) betrachtet. Während der Phasenwinkel bei Straßenbaubitumen mit steigender Temperatur kontinuierlich in Richtung 90° ansteigt, erreicht er bei PmBs einen Plateauwert, bevor er mit steigender Temperatur teilweise wieder abnimmt. Dies ist auf die Aktivierung des elastischen Polymernetzwerks bei Erweichung des Grundbindemittels mit zunehmender Temperatur zurückzuführen.

DSR-Messungen wurden üblicherweise nur bei hohen und mittleren Temperaturen (bis zu 0 °C) durchgeführt, bis vor etwa 20 Jahren eine oszillierende Methode eingeführt wurde, mit der auch eine Materialcharakterisierung im Tieftemperaturbereich (bis zu -40 °C) möglich ist. Außerdem wurden mehrere Modelle zur mathematischen Transformation und Korrelation von DSR-Daten mit anderen Methoden (z. B. BBR-Messungen) entwickelt. Durch die Einführung bestimmter Steifigkeitskriterien und Grenzwerte können darauffolgend Parameter wie der untere PG mit dem DSR anstelle des BBR bestimmt werden [23, 24]. Diese Korrelationen sind für Straßenbaubitumen gut etabliert. Für PmBs ergeben sich teilweise größere Abweichungen zwischen dem aus dem BBR und dem DSR abgeleiteten unteren PG.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Oberer Temperaturgrenze (oberer PG)
Wo liegt die obere Temperaturgrenze zur Anwendung eines Bindemittels im Straßenbau?
- Viskoelastisches Verhalten von -40 °C bis +90 °C
Wie steif ist meine Probe bei einer bestimmten Temperatur? Verhält sie sich eher wie ein Festkörper (spröde) oder wie eine Flüssigkeit (fließfähig)?
- Grad der Polymeraktivität bei hohen Anwendungstemperaturen
Bei welcher Temperatur wird die Polymermodifizierung aktiviert und verbessert das mechanische Verhalten (Widerstand gegen bleibende Verformung) im Vergleich zu einer nicht modifizierten Referenzprobe?
Wie verändert sich die Polymeraktivität nach der Alterung?
- Untere Temperaturgrenze (unterer PG)
Wo liegt die untere Temperaturgrenze zur Anwendung eines Bindemittels im Straßenbau? (Als Ersatz für BBR-Messungen mit dem Vorteil, dass nur geringe Mengen an Material benötigt werden)

Stärken

- Langjährige praktische Erfahrung und Verfügbarkeit in vielen Labors
- Geringe Probenmengen im Vergleich zu empirischen Testmethoden (< 5 g pro Test)
- Normierte Prüfmethode – gute Vergleichbarkeit von Daten verschiedener Labors
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Einfache Datenanalyse und -interpretation

Schwächen und Kosten

- Eine Prüfung über einen weiten Temperaturbereich dauert mehr als einen Arbeitstag
- Genaue Temperaturkontrolle (z. B. durch hochwertige Kryostate) erforderlich
- Ergebnisse hängen stark von der Probenvorbereitung ab (Trimmen) - gut ausgebildete Techniker_innen erforderlich, insbesondere für kleine Geometrien (4-mm Platte)
- Betriebliche Wartung: jährliche Kalibrierung durch den Hersteller
- Kostenschätzung für ein DSR-Gerät (2024): 80k bis 100k €

Einschränkungen

- Begrenzte Erfahrung mit Tests unter 0 °C
- Ältere Geräte sind ggf. nicht in der Lage, Temperaturen unter 0 °C zu erzeugen.
- Korrelation zwischen BBR und Tieftemperatur-DSR für PmBs, insbesondere hochmodifizierte PmBs, noch nicht gut etabliert
- Homogene Materialprobe erforderlich; Zusatzstoffe (z. B. Füller, Gummimodifizierung), die sich nicht im Bindemittel auflösen und größer als 150 - 250 µm sind, verfälschen die Ergebnisse.

3.1.2. Multiple Stress Creep Recovery Test (MSCRT)

Der Multiple Stress Creep Recovery Test (MSCRT) wurde in den frühen 2000er Jahren eingeführt [25, 26], da festgestellt wurde, dass der obere PG aus dem klassischen DSR nicht in jedem Fall ausreicht, um die Spurrinnenbeständigkeit zu gewährleisten. Dies gilt speziell für die Anwendung bei PmBs. Der MSCRT-Versuch ist durch EN 16659 und ASTM D7405-20 normiert, wobei es in Österreich mit der RVS 11.06.51 zusätzliche Hinweise zur Anwendung gibt.

Beim MSCRT wird eine Probe in der 25-mm Geometrie bei einer konstanten Temperatur mit zehn aufeinander folgenden Zyklen von 1 s Belastung und 9 s Erholung belastet. Der Test wird spannungssteuert mit einer Scherspannung von 0,1 kPa, 1,6 kPa bzw. 3,2 kPa durchgeführt. Nach der US ASTM Norm wird die Prüfung bei der oberen PG-Temperatur für RTFOT-gealterte Proben gefahren. In Europa wird der MSCRT üblicherweise bei verschiedenen Temperaturen zwischen +50 °C und +80 °C durchgeführt. Aus der aufgezeichneten Verformung wird eine nicht rückstellbare Kriechnachgiebigkeit (J_{nr}) abgeleitet, ebenso wie die Rückstellung während der Lastpausen (R). J_{nr} beschreibt den Widerstand gegen bleibende Verformung. Ein hoher J_{nr} stellt einen niedrigen Widerstand dar und umgekehrt. R beschreibt das Potential zur Rückformung und hat eine gute bis sehr gute Korrelation mit der elastischen Rückstellung [27]. Ein hoher Wert von R ist vorteilhaft, da er eine geringere bleibende Verformung vorhersagt. Die Methode kann sowohl für unmodifizierte Bitumen als auch für PmBs angewendet werden, wird jedoch häufiger für PmBs als Alternative zur Methode der elastischen Rückstellung verwendet.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Widerstand gegen bleibende Verformung von Straßenbaubitumen und PmBs
Wie groß ist der Widerstand gegen Spurrinnenbildung einer Probe bei einer bestimmten Temperatur?
- Elastische Rückstellung von PmBs
In welchem Ausmaß wird ein Polymer bei einer bestimmten Temperatur aktiviert?
Versteift das Polymer das Bindemittel lediglich (niedriger R-Wert) oder verbessert es auch sein elastisches Verhalten (hoher R-Wert)?

- Wie wird mein Polymer durch Alterung beeinflusst?
Ist der elastische Vorteil der PmB-Probe auch nach STA und LTA nachweisbar?

Stärken

- Geringe Probenmengen im Vergleich zur traditionellen elastischen Rückstellung (< 5 g pro Test)
- Gute Korrelation zwischen der elastischen Rückstellung und dem MSCRT für R für PmBs
- Normierte Prüfmethode – gute Vergleichbarkeit von Daten verschiedener Labors
- Anwendbar auf Standard-DSRs ohne zusätzliche Ausrüstung
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Einfache Datenanalyse und -interpretation

Schwächen und Kosten

- Die Ergebnisse sind möglicherweise nicht gültig, wenn J_{nr} zu klein ist ($< 0,1 \text{ kPa}^{-1}$); in diesem Fall ist eine Wiederholung bei einer höheren Prüftemperatur erforderlich.
- Kostenschätzung für ein DSR-Gerät (2024): 80k bis 100k €

Einschränkungen

- Homogene Materialprobe erforderlich; Zusatzstoffe (z. B. Füller, Gummimodifizierung), die sich nicht im Bindemittel auflösen und größer als 150 - 250 μm sind, verfälschen die Ergebnisse.

3.1.3. Scher-Relaxations-Test

Der Scher-Relaxations-Test (SRT) wurde ursprünglich an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt und dient zur Beurteilung der Relaxationsviskosität bei Tieftemperaturen mit Hilfe des DSR [28, 29]. Dabei wird eine 2 mm hohe Probe auf der 8 mm Plattengeometrie in einer 30-minütigen Temperierphase auf $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zudem wird die Kühlsplattkompensation des DSR aktiviert, sodass die Probe durch Kompensation der abkühlungsbedingten Höhenverringerung normalspannungsfrei gehalten wird. Nach der Konditionierung wird die Splattkompensation wieder deaktiviert und die aktuelle Probenhöhe konstant gehalten. Anschließend wird innerhalb einer Sekunde eine Scherdeformation von 0,10 % aufgebracht (d. h. mit einer Deformationsrate von 0,10 %/s) und dann für 1800 Sekunden (= 30 min) konstant auf 0,10 % gehalten. Während dieser Zeit wird die Scherspannung aufgezeichnet. Die sich daraus ergebende Spannungskurve kann durch nichtlineare Regression angenähert werden und so die über 1800 Sekunden geleistete Relaxationsarbeit berechnet und als Relaxationsviskosität λ_{Rel} (= Fläche unter der Spannungskurve für 1800 s) in $\text{MPa}\cdot\text{s}$ ausgedrückt werden. Eine niedrige λ_{Rel} bedeutet eine schnelle Kompensation der Spannungen (= Relaxation) und weist somit auf ein wünschenswertes Materialverhalten im Tieftemperaturbereich hin (= geringere Gefahr von Rissen im Material). Gealterte Bindemittel weisen eine höhere λ_{Rel} und damit eine langsamere Relaxation auf. Erste Versuche zeigen, dass Mischungen aus gealtertem Bindemittel, frischem Bindemittel und Regenerationsadditiv die λ_{Rel} auf den Ausgangswert des frischen Bindemittels verbessern können.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der Spannungsrelaxation von Bitumen und bituminösen Bindemittelsystemen bei niedrigen Temperaturen
Bis zu welchem Grad kann das Bindemittel Spannungen bei niedrigen Temperaturen aufnehmen ohne zu versagen?

Stärken

- Bessere Wiederholbarkeit als die Ergebnisse des Brechpunkts nach Fraaß
- Geringe Probenmengen im Vergleich zum BBR (< 5 g pro Test)
- Anwendbar auf Standard-DSRs ohne zusätzliche Ausrüstung (vorausgesetzt, dass eine Verformungsrate von 0,10 % innerhalb von 1 Sekunden erreicht werden kann)
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Einfache Datenanalyse und -interpretation

Schwächen und Kosten

- Bei der Prüfung von Bindemittelsystemen (frisches Bindemittel + gealtertes Bindemittel + Regenerationsadditiv) könnten große Probenmengen (30 - 50 g) erforderlich sein, um eine einmischbare Menge (< 1 g) des Regenerationsadditiv zu erreichen, da diese Additive in der Regel mit einem Anteil von 3 - 5 % der Masse des gealterten Bindemittels zugegeben werden.
- Kostenschätzung für ein DSR-Gerät (2024): 80k bis 100k €

Einschränkungen

- Es ist eine homogene Materialprobe erforderlich; Zusatzstoffe (z. B. Füller, Gummi-modifizierung), die sich nicht im Bindemittel auflösen und größer als 150 - 250 µm sind, können die Ergebnisse verfälschen.

3.2. Bending Beam Rheometer (BBR)

Der BBR wurde zusammen mit dem DSR als Teil des SHRP-Programms zur PG-Klassifizierung von bituminösen Materialien eingeführt. Er ist durch EN 14771 und ASTM D6648- 08 normiert. Für BBR-Messungen werden Balken (6,25 x 12,5 x 127 mm) aus bituminösem Material vorbereitet, indem das heiße Material in Formen gegossen wird. Die Formen werden dann auf Temperaturen unter dem Gefrierpunkt abgekühlt, die Proben aus den Formen entnommen und im BBR bei der jeweiligen Prüftemperatur weiter konditioniert. Die Prüftemperatur reicht von 0 °C bis -40 °C in 6 °C-Schritten. Der Balken wird auf die Auflager gelegt und in der Mitte mit einer konstanten Kraft von 980 mN für 240 Sec belastet. Die Belastung stellt somit eine klassische Dreipunkt-Biegung dar. Die Verformung des Balkens wird in bestimmten Zeitabständen aufgezeichnet. Die Balkensteifigkeit (S) wird berechnet, ebenso wie die Veränderung der Steifigkeit über die Zeit. Daraus wird der so genannte m -Wert, der die Steigung der Steifigkeitsänderung über die Zeit darstellt, für den relevanten Zeitpunkt von 60 sec abgeleitet. Dieser Wert ist ein Maß für die Relaxationsfähigkeit des Materials. Bei niedrigen Temperaturen ist eine niedrige Steifigkeit und ein hohes Relaxationsvermögen vorteilhaft, da dadurch die Gefahr von Tieftemperaturrissen verringert wird. Um den unteren PG-Wert zu ermitteln, müssen Prüfungen bei mindestens drei Temperaturen und zwei Balken pro Temperatur durchgeführt werden. Es sind also insgesamt mindestens sechs Proben erforderlich. Die Grenzwerte zur Ableitung des unteren PG-Wertes sind maximal 300 MPa für S und minimal 0,3 für m . Für beide Parameter wird die Temperatur ermittelt, bei der die Grenzwerte eingehalten werden. Maßgeblich ist die höhere der beiden Temperaturen. Aufgrund des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips (TTSP) wird die ermittelte Temperatur um 10 °C reduziert, was dann den unteren PG darstellt. Für die PG-Klassifizierung wird der BBR mit langzeitgealterten Proben (RTFOT+PAV) durchgeführt, da mit der Alterung das Risiko für Tieftemperaturrisse zunimmt.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Untere Temperaturgrenze (unterer PG)
Wo liegt die untere Temperaturgrenze zur Anwendung eines Bindemittels im Straßenbau?

Stärken

- Normierte Prüfmethode – gute Vergleichbarkeit von Daten verschiedener Labore
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Einfache Datenanalyse und -interpretation

Schwächen und Kosten

- Relativ große Probenmengen (ca. 100 g) für eine vollständige Charakterisierung erforderlich
- Die Vorbereitung und Handhabung von Proben erfordert gut geschultes Personal, um wiederholbare Ergebnisse zu gewährleisten.
- Der BBR könnte in den nächsten Jahren durch DSR-basierte Methoden zur Charakterisierung bei tiefen Temperaturen ersetzt werden.
- Betriebliche Wartung: jährliche Kalibrierung durch den Hersteller
- Kostenschätzung für das Gerät (2024): 35k €

Einschränkungen

- Homogene Materialprobe erforderlich; Zusatzstoffe (z. B. Füller, Gummimodifizierung), die sich nicht im Bindemittel auflösen und größer als 500 µm sind, verfälschen die Ergebnisse.

3.3. Rotationsviskosimeter (RV)

Ein drittes Gerät, das im Rahmen des SHRP-Programms eingeführt wurde und immer noch häufig verwendet wird, ist das Rotationsviskosimeter (RV). Es ist ein Gerät zur Bewertung der dynamischen Viskosität bei hohen Temperaturen (über 100 °C), das nach ASTM D4402-06 und EN 13302 normiert ist. Der Test basiert auf einem koaxialen Zylindersystem. Der äußere Zylinder ist mit heißem Bitumen gefüllt, während ein innerer Zylinder mit kleinerem Durchmesser in die Probe gesenkt wird. Der innere Zylinder wird mit einer konstanten Drehzahl gedreht. Das zum Drehen des inneren Zylinders (Spindel) erforderliche Drehmoment steht in direktem Zusammenhang mit der dynamischen Viskosität der Probe. Das Drehmoment wird gemessen und die dynamische Viskosität wird aus diesem Wert und den geometrischen Eigenschaften des koaxialen Zylindersystems berechnet. Für die Standardbewertung wird der Test mit ungealterten Proben bei +135 °C durchgeführt, wobei die Viskosität 3000 mPa*s nicht überschritten werden soll. Damit soll sichergestellt werden, dass das Bindemittel pumpbar und fließfähig ist, sodass eine rasche und vollständige Umhüllung der Gesteinskörnung, sowie eine ausreichende Verdichtbarkeit auf der Baustelle gewährleistet sind. In vielen Fällen werden RV-Messungen mit einem Temperatursweep zwischen z. B. +120 °C und +180 °C durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Viskosität zu bestimmen.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Herstellung und Bau von Asphaltmischgut und Asphaltsschichten
Wie gut ist ein (unbekanntes) Bindemittel pumpfähig und bei welcher Temperatur kann es mit Gesteinskörnung gemischt werden?
- Wirkung von Additiven
Wie beeinflussen Additive die Viskosität des Bindemittels bei Produktionstemperaturen?
Welche Temperatursenkung kann durch Additive erreicht werden?

Stärken

- Einfache Prüfmethode
- Normierte Prüfmethode – gute Vergleichbarkeit von Daten verschiedener Labore
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Einfache Datenanalyse und -interpretation

Schwächen und Kosten

- Anwendung des Geräts auf Temperaturen beschränkt, bei denen die Probe flüssig genug ist
- Kostenschätzung für das Gerät (2024): 7k bis 10k €

Einschränkungen

- Homogene Materialprobe erforderlich; Luftblasen oder Zusatzstoffe (z. B. Füller, Gummimodifizierung), die sich nicht im Bindemittel auflösen und größer als 250 µm sind, verfälschen die Ergebnisse.

3.4. Mikro-Elektro-Mechanische Systeme (MEMS)

Resonante MEMS-Sensoren (Micro-Electro-Mechanical Systems) bestehen aus miniaturisierten Strukturen, die mit Hilfe von Mikrofabrikationstechniken hergestellt werden und in der Lage sind, mechanisch zu schwingen. Vorteile von MEMS sind z.B. hohe Empfindlichkeit, Miniaturisierung, geringer Stromverbrauch und Echtzeitüberwachungsmöglichkeiten. Daher werden sie bereits in vielen technischen Systemen integriert, um deren Funktionsumfang oder Zuverlässigkeit zu erhöhen (z. B. in Kraftfahrzeugen, Unterhaltungselektronik oder industriellen Produktionsanlagen). Resonante piezoelektrische MEMS-Sensoren (siehe Abbildung 4a) bieten darüber hinaus auch die Möglichkeit zur Messung von Viskosität (μ) und Dichte (ρ) von Flüssigkeiten. In flüssigen Umgebungen wirkt sich die viskose Dämpfung auf Parameter der Resonanz wie Resonanzfrequenz (f) und Qualitätsfaktor (Q) aus. Der Qualitätsfaktor ist das Verhältnis zwischen der im Resonator gespeicherten mechanischen Energie und der pro Schwingungsperiode durch die Dämpfung verlorenen Energie. Die Messung und Auswertung des Qualitätsfaktors ermöglicht die quantitative Erfassung dieser Dämpfungseffekte und damit auf Grund der Kopplung von Dämpfung und Viskosität die quantitative Bestimmung der physikalischen Flüssigkeitsparameter Viskosität und Dichte.

In den vergangenen zehn Jahren haben Forscher am ISAS (auch im Rahmen des CD-Labors) die Technologie dieser Sensoren konsequent weiterentwickelt. 2014 konnte gezeigt werden, dass es eine bestimmte Kategorie von Schwingungsmoden gibt, durch die bemerkenswert hohe Qualitätsfaktoren in Flüssigkeiten erreicht werden können. So wurde bei einer Resonanzfrequenz von etwa 3,5 MHz in deionisiertem Wasser ein Rekord Qualitätsfaktor von 360 erreicht. Auf Grund der Form werden diese Moden auch als dachziegelförmige (roof-tile Shaked, RTS) Moden bezeichnet (siehe Abbildung 4b).

RTS-Moden eignen sich daher hervorragend für Sensoranwendungen in der physikalischen Flüssigkeitssensoren, insbesondere in Flüssigkeiten mit hoher Viskosität [30]. Im Rahmen des CD-Labors konnte gezeigt werden, dass mit piezoelektrischen MEMS-Sensoren unter Verwendung von höheren Ordnungen der RTS-Moden die Bestimmung der Viskosität von Bitumen in einem Temperaturbereich von 70 °C bis 150 °C möglich ist. Die Sensoren funktionieren erfolgreich über ein breites Viskositätsspektrum von 100 bis 60000 mPa*s und erreichten selbst in diesen hochviskosen Umgebungen einen Qualitätsfaktor von etwa 4. Unter diesen extremen Bedingungen durchgeführte Viskositätsmessungen stimmen gut mit Referenzmessungen, die mit einem herkömmlichen RV-Gerät durchgeführt wurden, überein [31, 32].

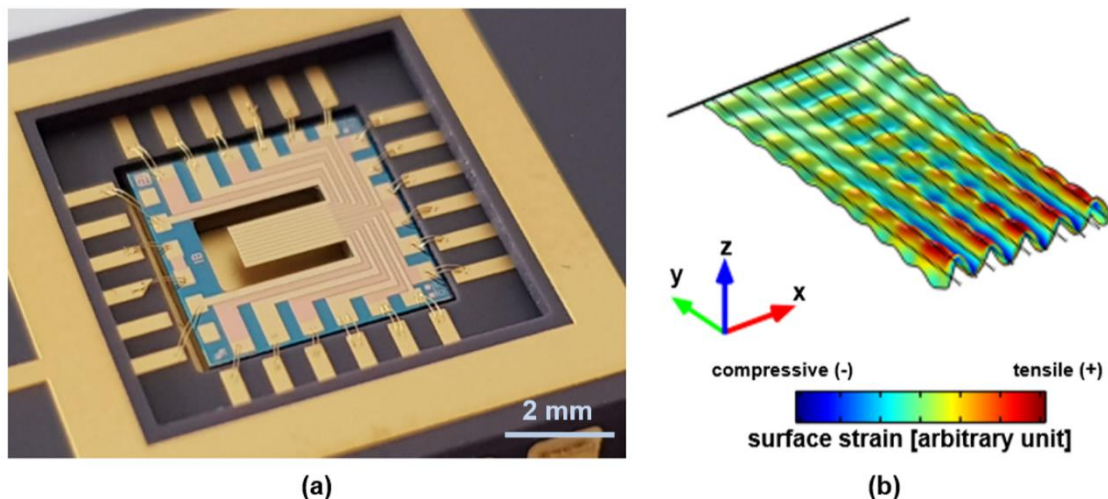


Abbildung 4: (a) Optische Mikroaufnahme des am ISAS hergestellten MEMS-Sensors mit geometrischen Abmessungen von $2524 \times 1274 \times 20 \mu\text{m}^3$. (b) Visualisierung der 1B-RTS-Mode (10. Ordnung). Die farbigen Bereiche auf der Plattenoberfläche stellen die lokale Oberflächenstressverteilung dar.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Online-Prozesskontrolle
Wann ist die optimale Viskosität bei der Modifizierung eines Basisbitumens erreicht?
- Rheologische Charakterisierung
Wie verändert sich die Viskosität von Bitumen im Laufe der Zeit, z.B. durch Alterung?

Stärken

- Miniaturisiert, dadurch sehr kompakt
- Extrem geringer Stromverbrauch
- Lokale Messung (wenige Millimeter), dadurch orts aufgelöste Messungen bei Einsatz mehrerer Sensoren

Schwächen und Kosten

- Eingeschränkte Materialkompatibilität
- Potentiell geringe Kosten auf Grund von Massenproduktionstechniken durch Wafer-Level-Fertigung, diese geringen Kosten werden aber auch nur bei Großserienproduktionen erreicht → noch keine Marktreife der Sensoren.

Einschränkungen

- Empfindlichkeit gegenüber Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur, Feuchtigkeit und Druck)
- Verpackungsprobleme aufgrund ihrer geringen Größe
- Sensoren können mechanisch zerstört werden, wenn im Verhältnis zur Größe große Kräfte auftreten. Silizium ist sehr stabil, kann aber auf Grund der geringen Größe des Sensors keinen makroskopischen Kräften standhalten.

4. Spektroskopische Methoden

Die Spektroskopie interpretiert die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie als Funktion der Wellenlänge oder Frequenz dieser Strahlung. Die verfügbare elektromagnetische Strahlung reicht von Radiowellen, Mikrowellen, Infrarot, sichtbarem Licht, Ultraviolett bis hin zu Röntgenstrahlen. Mit der Spektroskopie werden Ordnungsänderungen im Nahbereich in Molekülen oder Atomen betrachtet. Bei diesen Veränderungen kann es sich um Anregungen von Spins, Rotationen, Vibrationen oder elektronischen Zuständen handeln. Bei der Untersuchung von Bitumen kann die Spektroskopie Aufschluss über die chemische Zusammensetzung geben und den Einfluss der Alterung nachweisen, da die Alterung mit Veränderungen der Molekülstruktur und der molekularen Einheiten (funktionelle Gruppen genannt) einhergeht.

4.1. Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Die FTIR-Spektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten spektroskopischen Methoden im Bereich der Bitumenforschung, da ein Großteil der Moleküle im Material infrarotaktiv sind. Ein Molekül ist infrarotaktiv, wenn es bei der Absorption von Infrarotlicht sein Dipolmoment ändert. Dies führt zu einer molekularen Vibration oder Rotation, die eine charakteristische Absorptionsbande für eine bestimmte funktionelle Gruppe erzeugt. Es gibt verschiedene funktionelle Gruppen, die mit der FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden können, welche meist gut in der Literatur dokumentiert sind [33]. Die für die Bitumenalterung relevantesten Veränderungen treten bei sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie Ketonen (bei 1700 cm^{-1}) und Sulfoxiden (bei 1030 cm^{-1}) auf, die mit der FTIR-Spektroskopie in halbquantitativer Weise verfolgt werden können. Darüber hinaus kann ein Anstieg der Gesamtintensität der sogenannten Fingerprint-Region, die im Bereich zwischen 1330 und 1130 cm^{-1} aufzufinden ist, mit einer alterungsbedingten Polaritätszunahme in Verbindung gebracht werden [34]. Die aromatischen Banden bei 1600 , 850 , 810 und 750 cm^{-1} zeigen ebenfalls geringe Intensitätszunahme während der Alterung. Dies kann auf die Dehydrierung von Perhydro-Aromaten wie 9,10-Dihydro-antracene zurückgeführt werden, von denen man annimmt, dass sie die Ausgangsmoleküle sind, die mit Sauerstoff reagieren und einen Kettenoxidationsmechanismus in Gang setzen [35].

Die FTIR-Spektroskopie kann auch zur Charakterisierung bekannter Bitumenmodifizierungsmittel wie Styrol-Butadien-Styrol (SBS) eingesetzt werden. Da sowohl Styrol als auch Butadien IR-aktive funktionelle Gruppen sind, können sie mit der Infrarotspektroskopie aufgespürt werden. In den FTIR-Spektren ist die dem Polybutadien zugeordnete Bande bei 966 cm^{-1} und das Polystyrol bei 699 cm^{-1} zu sehen. Anhand dieser Banden lässt sich entweder feststellen, ob Bitumen SBS enthält oder ob sich das Polymer bei der Alterung verändert.

Da die Eindringtiefe von IR-Licht im Bereich von $1 - 2\text{ }\mu\text{m}$ liegt, ist die Homogenisierung der Probe sehr wichtig. Für die Homogenisierung werden kurze Heizzeiten mit Temperaturüberwachung empfohlen, um die thermische Alterung des Materials zu begrenzen. Darüber hinaus sollten Proben im Dunkeln gelagert werden, da der Kontakt mit sichtbarem Licht die Bitumenoberflächen schnell altern lassen kann [36].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der chemischen Zusammensetzung im Hinblick auf IR-aktive funktionelle Gruppen
Welche allgemeine chemische Zusammensetzung ist bei der jeweiligen Bitumenprobe zu erkennen?
Enthält die jeweilige Bitumenprobe Sulfoxide und/oder Carbonyle?
Wie unterscheiden sich die Rohölquellen in ihrer chemischen Zusammensetzung?
- Bestimmung des Alterungs- oder Modifikationszustands des Bindemittels
In welchem Alterungszustand befindet sich das Bindemittel?
Ist das jeweilige Bindemittel polymermodifiziert?
Wie ist das Verhältnis von Styrol und Butadien in der Probe?

Stärken

- Geringe Probenmengen im Vergleich zu den meisten mechanischen Prüfungen (<1 g)
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit, wenn eine strenge Probenvorbereitungsroutine eingehalten wird (Fehler unter 1 - 2 % möglich)
- Identifizierung von IR-aktiven Zusatzstoffen wie SBS

Schwächen und Kosten

- Es gibt noch keinen Standard, was zu möglichen Abweichungen bei den Daten verschiedener Geräte und Labors führen kann.
- Untersucht nur ein paar Mikrometer an der Materialoberfläche
- Kein allgemeingültiges Verfahren zur Datenauswertung
- Kostenschätzung (2024): 20k bis 25k € für das Gerät

Einschränkungen

- Homogene Materialprobe erforderlich, um gute Wiederholbarkeit zu erreichen
- Zusatzstoffe, die nicht IR-aktiv sind, können mit der FTIR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

4.2. Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenz ist ein photophysikalisches Phänomen, das in einigen Materialien auftritt. Dabei emittieren Moleküle Licht bei bestimmten Wellenlängen, nachdem sie zuvor mit Licht kürzerer Wellenlängen angeregt wurden. Die Energieverschiebung zwischen Absorption und Emission wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Diese Emission erfolgt innerhalb von Nanosekunden bis Mikrosekunden und ist charakteristisch für die spezifische Molekülstruktur und Molekülumgebung. In organischen Gemischen sind hauptsächlich Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen, wie (poly)aromatische, heteroaromatische (Porphyrine, Flavine) und polyenische Strukturen fluoreszent [37]. Je mehr Doppelbindungen konjugiert sind, desto größer ist die Stokes-Verschiebung (Rotverschiebung). So emittiert zum Beispiel Perylen, eine Verbindung mit fünf kondensierten aromatischen Ringen, Licht mit einer größeren Wellenlänge als ein einzelner aromatischer Ring wie Benzol [37, 38].

In Bitumen sind die wichtigsten Fluorophore (fluoreszente Moleküle) polyaromatische und heteroaromatische Verbindungen, die sich in mehrere Unterklassen unterteilen lassen. Infolgedessen sind die Fluoreszenzsignale in der Regel sehr breit (>100 nm) [37, 39]. Bituminöse Materialien werden in Lösung (z. B. in Dichlormethan) und im "festen" Zustand gemessen. Für korrekte Messungen in Lösung sind niedrige Analytkonzentrationen erforderlich (typischerweise 0,5 - 1 mg/l), während für Messungen

im festen Zustand eine genaue und sorgfältige Probenvorbereitung notwendig ist. Ein Vergleich der Spektren von "festem" und gelöstem Bitumen ist in Abbildung 5 angeführt. Bei diesen Diagrammen handelt es sich um Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Maps (FEEMs), mit denen die gesamte Fluoreszenzinformation der Probe dargestellt werden kann. Für jede Anregungswellenlänge wird ein Fluoreszenzspektrum aufgezeichnet, und anschließend werden alle Spektren zu einem dreidimensionalen Diagramm mit Anregungs- und Emissionswellenlänge auf der y- und x-Achse und der durch verschiedene Farben dargestellten Intensität zusammengefügt.

Die fluoreszenzspektroskopische Analyse von Bitumen gibt Auskunft über die Anzahl der Fluorophore (Gesamt- und Maximalintensität) und die durchschnittliche Größe der aromatischen Systeme (Positionen der Emissionsmaxima) [40-43]. Beide Parameter sind bei der Analyse von Alterungsprozessen von großer Bedeutung. Die Fluoreszenzintensität nimmt während den Alterungsprozessen ab und die Position des Maximums verschiebt sich bei STA zu kürzeren Wellenlängen, gefolgt von einer Verschiebung zu längeren Wellenlängen (Vergrößerung der aromatischen Systeme) bei LTA. Zusätzliche Informationen werden gewonnen, wenn die Fluoreszenzspektroskopie mit einem Auftrennschritt wie z.B. SARA-Fraktionierung kombiniert wird. Molekülklassen und ihre Veränderungen während der Alterung [42-44] und das Agglomerationsverhalten von Asphaltenen können damit im Detail untersucht werden [45, 46].

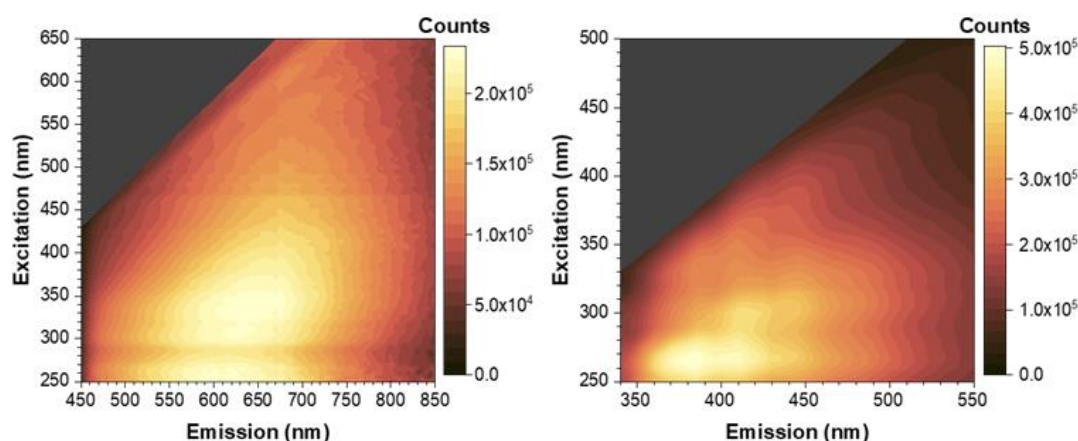


Abbildung 5: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Maps (FEEMs) von ungealtertem Bitumen in festem Zustand (links) und stark verdünnt in Dichlormethan (rechts)

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der chemischen Zusammensetzung anhand der fluoreszierenden Moleküle
Wie viele aromatische Verbindungen sind in der Probe enthalten?
Wie viele gehen bei der Alterung verloren?
Wie verändern sich die aromatischen Systeme mit der Alterung?
Wie hoch ist der Gehalt an fluoreszierenden Porphyrinen? Wie verändert er sich mit der Alterung?
- Bestimmung der Agglomerationseigenschaften von Asphaltenen in organischen Lösungsmitteln
Bei welchen Konzentrationen agglomerieren die Asphaltenstrukturen?

Stärken

- Erfordert nur mg- bis g-Mengen für Feststoffmessungen, µg- bis ng-Mengen für Messungen in Lösung
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Hohe Empfindlichkeit für alterungsbedingte Veränderungen im Material
- Anwendbar auf Standard-Fluoreszenzspektrometern, wie sie in zahlreichen Labors vorhanden sind
- Einfache Datenanalyse und -interpretation

Schwächen und Kosten

- Relative Alterungsparameter, da immer ein Bezug zum ungealterten Material notwendig ist
- Messung beeinflusst die Probenoberfläche (Lichtalterung)
- Untersucht nur die Oberfläche des Materials (daher hohe Sensibilität)
- Komplexe Probenvorbereitung
- 20 - 40 min pro Messung (eine Probe, keine Wiederholungen) → zeitaufwändige Analyse
- Kostenschätzung (2024): 30k bis 50k € für ein Gerät, >150k € für ein High-End-Produkt

Einschränkungen

- Bislang hauptsächlich qualitative und nur einige semiquantitative Informationen

4.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ist eine leistungsstarke Analysetechnik zur Untersuchung der Struktur, Zusammensetzung und Dynamik von Molekülen. Sie beruht auf der Wechselwirkung von Atomkernen mit einem externen Magnetfeld und Radiowellen, wodurch die Kerne bei charakteristischen Frequenzen in Resonanz treten. Durch die Messung der bei diesen Resonanzen absorbierten oder emittierten Energie liefert die NMR-Spektroskopie detaillierte Informationen über die chemische Umgebung, die kovalenten Bindungen und die räumliche Anordnung der Atome in Molekülen. Angesichts der begrenzten Anzahl NMR-aktiver Kerne (^1H , ^{13}C , ^{31}P , usw.) und der einfachen elementaren Zusammensetzung von Bitumen (hauptsächlich CHNOS) sind die Wasserstoff-1- und Kohlenstoff-13-NMR-Spektroskopie die am häufigsten genutzten Techniken in der Bitumenforschung. Auch die Isotope des Stickstoffs (^{14}N und ^{15}N) wären NMR-aktiv. Aufgrund der geringen Häufigkeit von Stickstoff in Bitumen (0 - 1 %) sind sie jedoch für bituminöse Materialien nicht anwendbar. Wie bereits beschrieben, liefert die NMR-Spektroskopie Informationen über die direkte chemische Umgebung der Kerne. Zum Beispiel beeinflussen Heteroatome, aromatische Ringe und aliphatische Strukturen die beobachteten Kerne (Kohlenstoff/Wasserstoff) unterschiedlich, was zu differenzierbaren Signalen führt, die qualitativ und quantitativ ausgewertet werden können. Das Hauptproblem bei der Bitumenanalyse ist die Komplexität des Gemischs, die zu breiten, sich überlappenden Signalen führt und somit die Analyse erschwert. Informationen können jedoch durch die Integration charakteristischer chemischer Verschiebungsbereiche im Spektrum gewonnen werden. Dadurch kann die relative Menge an aromatischen, olefinischen und aliphatischen Gruppen im Bitumen bestimmt werden. Neueste Untersuchungen haben gezeigt, dass die NMR-Spektroskopie molekulare Parameter wie z. B. Aromatizität, Länge der aliphatischen Seitenkette oder Anzahl der Alkylsubstituenten liefern kann, mit denen Bitumenproben und ihr Alterungsverhalten charakterisiert werden können [47-52].

Eine Erweiterung der spektralen Auflösung und der analytischen Tiefe ist mit 2-dimensionalen NMR-Techniken möglich. Die davon vielversprechendste Methode ist die heteronukleare Einzelspin-Quantenkohärenzspektroskopie (HSQC), die kovalent gebundenen Kohlenstoffe und Wasserstoffe misst. In der 2D-Darstellung können Methyl- und Methylengruppen aufgrund ihrer Phase unterschieden werden (negative oder positive Signale - unterschiedliche Farben in den Plots). Außerdem sind Alkylgruppen, die an aromatische Ringe, olefinische Strukturen oder Heteroatome gebunden sind, deutlich von "normalen" Alkylgruppen getrennt. In SBS-modifizierten Proben ermöglicht die HSQC die gleichzeitige Charakterisierung bituminöser aromatischer Systeme und SBS-Strukturen und ihrer charakteristischen Veränderungen während des Alterungsprozesses. Eine Einschränkung von ^1H NMR und HSQC besteht darin, dass quaternäre Kohlenstoffe (in polyaromatischen Strukturen, Carbonylen) nicht nachweisbar sind. Diese Strukturen sind jedoch wichtige Reaktionsprodukte bei den Alterungsprozessen [53]. Um dieses Problem zu lösen, bieten sich zusätzliche Techniken an. Zum einen die heteronukleare Mehrfachbindungs-Korrelationsspektroskopie (HMBC), die korrelierte Kerne misst, welche mehrere Bindungen voneinander entfernt sind. Diese Technik erleichtert die qualitative Untersuchung von Polyaromaten und Carbonylen. Eine Möglichkeit den Carbonylgehalt quantitativ zu bestimmen, sind selektive Derivatisierungsreaktionen mit Phosphorverbindungen [42, 44, 54, 55]. Da sich in der Matrix kein Phosphor befindet, gehören alle (nach der Derivatisierung) auftretenden Signale zu bituminösen Molekülen. Innerhalb von Bitumen sind in diesem Szenario nur zwei Funktionalitäten reaktiv: Alkohole und Carbonsäuren. Daher ermöglicht diese Technik die qualitative und quantitative Bestimmung beider Gruppen im Material.

Eine weitere NMR-Technik, die bei komplexen Gemischen angewendet wird, ist die diffusionsgeordnete NMR-Spektroskopie (DOSY). Diese Technik nutzt Unterschiede in der diffusiven Molekularbewegung auf der Grundlage geometrischer Eigenschaften (z. B. Größe und Form) in einer Lösung mit bekannter und konstanter dynamischer Viskosität und Temperatur. Folglich werden Diagramme mit chemischen Informationen auf der x-Achse (z. B. chemische Verschiebung von Wasserstoff) und Diffusionsinformationen auf der y-Achse (Diffusionskoeffizient) erstellt. Auf der Grundlage der Einstein-Stokes-Sutherland-Gleichung wurde die Korrelation der Diffusion mit der Molekülgröße (hydrodynamischer Radius) in zahlreichen Veröffentlichungen zur Größenbestimmung in komplexen organischen Gemischen verwendet [44, 56, 57]. Bei polymermodifizierten Proben ist es möglich zwischen Polymer- und Bitumenmolekülen aufgrund der Unterschiede im Diffusionsverhalten zu unterscheiden. Bei Alterungsstudien hat sich gezeigt, dass es möglich ist, mit dieser Technik den Abbau der Polymerkette mit der Alterung zu überwachen.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Analyse von ^1H , ^{13}C -Kernen in bituminösen Materialien
Wie sehen die allgemeinen Strukturmerkmale des Materials aus? Wie verändern sie sich mit der Alterung?
- Analyse der durchschnittlichen Molekülgrößen in bituminösen Materialien mit DOSY NMR
Wie groß sind die Moleküle von Bitumen/Polymeren im Durchschnitt? Wie verändern sie sich mit der Alterung?
- Derivatisierung von OH-Molekülen mit einer Phosphorverbindung und anschließende Analyse von ^{31}P -Kernen
Welche Arten von Alkoholen und Carbonsäuren sind in der Probe enthalten? Wie sind sie auf die SARA-Fractionen verteilt?

Stärken

- Nur 20 - 50 mg Probe erforderlich
- ^1H NMR und ^{31}P NMR-Messungen innerhalb von Minuten, HSQC und HMBC ~ 30-90 min
- Gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Qualitative und quantitative Informationen
- Informationen über allgemeine Strukturmerkmale, Aromatizität, Seitenketten, Molekülgröße, Polymergehalt - umfassendes Bild über den chemischen Zustand des Analyten
- Spezifische chemische Informationen, z. B. über Carbonylgruppen und Alkohole

Schwächen und Kosten

- Quantitative ^{13}C -NMR ist zeitaufwändig (~ Stunden)
- Tertiäre Kohlenstoffe (Polyaromaten, Carbonyle) nicht messbar mit ^1H -NMR und HSQC-NMR (nur mit C-NMR (zeitaufwendig) und HMBC (keine Quantifizierung))
- Geschultes Personal für das Gerät, die Datenverarbeitung, und Datenauswertung erforderlich
- Kostenschätzung (2024): NMR-Spektrometer >1 Mio. €
Anwendungsmessungen: 100-150 €/Probe (2D), 30 €/Probe (H-NMR)

Einschränkungen

- Messungen hauptsächlich in Lösung; Festkörpermessungen möglich, jedoch weniger Informationen, sehr breite Banden
- Löslichkeit: keine OH-Analyse (Derivatisierungstechnik mit P-NMR) möglich bei stark oxidierten Bitumenproben (z.B. stark gealterte Dachbahnen)

4.4. Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR) Spektroskopie

Die Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR) Spektroskopie ist eine Technik zur Untersuchung von Materialien mit ungepaarten Elektronen, wie z.B. organische Radikale und Übergangsmetallionen. Sie beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Mikrowellen-Strahlung durch ungepaarte Elektronen, wenn sie einem Magnetfeld ausgesetzt sind. Die EPR-Spektroskopie misst die bei diesem Prozess erforderliche Energie und liefert so Informationen über die elektronische Struktur, die Spindynamik und die chemische Umgebung der paramagnetischen Spezies.

In Bitumen sind nur zwei Arten von Molekülen nachweisbar: organische Radikale und Vanadyl (VO^{2+})-Ionen. Alle anderen Molekülstrukturen in Bitumen sind nicht EPR-aktiv. Organische Radikale sind in Bitumen sehr stabil und wurden sogar in Proben aus altägyptischen Mumien gefunden [58]. Vanadyl-Ionen sind hauptsächlich Zentralionen von organischen Komplexen, wie z.B. Porphyrinen. Es wurde gezeigt, dass beide Molekülgruppen hauptsächlich in den Resin- und Asphaltfraktionen von Bitumen vorkommen [44]. Darüber hinaus erwies sich der Vanadylgehalt als unabhängig vom Alterungszustand, jedoch abhängig von der Rohölquelle. Eine mögliche Anwendung für künftige Untersuchungen könnte daher die Bewertung der geografischen Herkunft auf der Grundlage von Vanadylbestimmungen sein [59]. Die Tatsache, dass die Intensität von Vanadylsignalen während der Alterung nicht beeinträchtigt wird, kann außerdem zur Bewertung des Alterungszustands von Bitumenproben auf der Grundlage des Gehalts an organischen Radikalen genutzt werden, wobei Vanadylsignale als interne Standards verwendet werden können. Forscher haben eine alterungsbedingte Zunahme des Gehalts an organischen

Radikalen während STA und LTA im Labor nachgewiesen [47, 59]. Die vom CD-Labor durchgeführten Studien (siehe Abbildung 6) belegen, dass der Gehalt an organischen Radikalen zunimmt und der Vanadylgehalt in verschiedenen Proben während STA und LTA stabil ist.

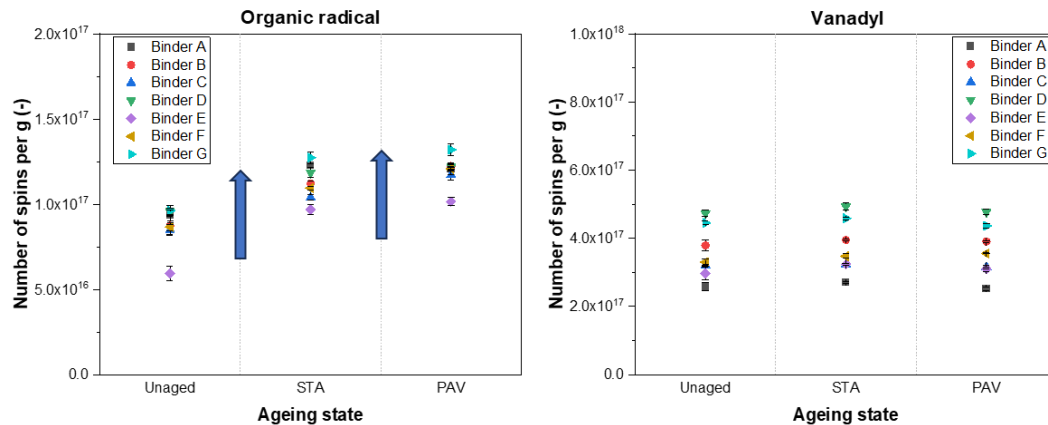


Abbildung 6: Gehalt an organischen Radikalen (links) und Vanadyl (rechts) von 7 verschiedenen Bindemitteln in den drei Alterungszuständen ungealtert, kurzzeitgealtert (STA) und langzeitgealtert (PAV)

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bestimmung des Vanadylgehalts in bituminösen Materialien
Welche Art von Vanadylen sind vorhanden?
Wie verteilen sich die Vanadylgruppen auf die SARA-Fractionen?
Woher stammt die untersuchte Rohöl-/Bitumenprobe?
- Bestimmung des Gehalts an organischen Radikalen in bituminösen Materialien
Wie ist der Alterungszustand des Materials?

Stärken

- Schnelle Methode: 20 min pro Probe (mit 4 Replikaten), einfache Probenhandhabung und simples Messverfahren
- Keine spektralen Überlappungen
- Bei polymermodifizierten Proben ist eine kontinuierliche Verteilung des Polymers nicht erforderlich, nur ein kontinuierlicher Alterungszustand
- Hohe Reproduzierbarkeit/Wiederholbarkeit
- Der Gehalt an organischen Radikalen kann als Alterungsparameter verwendet werden.
- Der Vanadylgehalt kann möglicherweise mit der Rohölquelle in Verbindung gebracht werden.

Schwächen und Kosten

- Geschultes Personal zur Datenauswertung erforderlich - Simulation und Auswertung der Spektren in MatLab
- Nur wenige analytische Einrichtungen verfügen über dieses Gerät.
- Kostenschätzung (2024): Benchtop~ >35k €, High-End-Produkt~ >500k €

Einschränkungen

- Limitiert auf ungepaarte Elektronen (nur organische Radikale und Vanadyle in Bitumen)

5. Mikroskopische Methoden

Zur Erfassung der Morphologie und Mikrostruktur von bituminösen Materialien können verschiedene mikroskopische Methoden und Geräte eingesetzt werden. Abhängig von den jeweiligen Forschungsfragen können Geräte mit unterschiedlichen Auflösungsgrenzen ausgewählt werden. Die gebräuchlichsten Geräte sind Lichtmikroskope, die Licht im UV-, sichtbaren oder infraroten Bereich verwenden, um die jeweilige Topographie darzustellen. Um das Abbe Limit des sichtbaren Lichts zu überwinden, kann die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt werden, um ein hochauflösendes Bild der Materialoberfläche zu erhalten. REM setzt jedoch voraus, dass sich das zu untersuchende Material in einer Vakuumkammer befindet und den dortigen Bedingungen standhält. Da Bitumen ein organisches Material ist und nicht dem Vakuum standhalten kann, sind spezielle Präparationsverfahren (Beschichtung/Sputtern) oder Modi (REM bei Umgebungsdruck, bei dem sich ein Trägergas in der Probenkammer befindet) erforderlich. Um eine noch höhere Auflösung auf molekularer oder atomarer Ebene zu erzielen, kann das Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet werden. Hierbei wird ein winziger sogenannter Cantilever (freischwinger Auslegearm) über die Probenoberfläche gezogen. Dieser Cantilever kann hierbei entweder kontinuierlich oder nur punktuell die Probenoberfläche berühren. Die dadurch induzierte Auslenkung des Cantilevers wird mit einem Laser gemessen, was es ermöglicht, ein entsprechendes Bild der gewonnenen topografischen Informationen zu erstellen.

5.1. Optische inverse Mikroskopie (OIM)

Die optische inverse Mikroskopie (OIM) kann ein praktisches Instrument zur Erfassung der Oberflächenmorphologie eines bituminösen Materials sein. Die inverse Anordnung des Mikroskops ist erforderlich, da Bitumen ein undurchsichtiges Material ist und herkömmliche Durchlichtmikroskopie hier keine Anwendung finden. Lichtmikroskope können unter anderem in drei verschiedenen Modi verwendet werden: Hellfeld, Dunkelfeld und Fluoreszenz (siehe Abbildung 7). Während bei der Hellfeld-Mikroskopie das gesamte Licht auf die Probenoberfläche gelangt und dort reflektiert wird, wird bei der Dunkelfeld-Mikroskopie ein Großteil des Lichts blockiert, sodass nur Licht in einem Winkel von 45° auf die Materialoberfläche kommen kann. Enthält die Oberfläche lichtstreuende Partikel, so werden diese in der Dunkelfeld-Mikroskopie detektiert. Bei der Fluoreszenzmikroskopie ist hingegen nur der Filterblock verändert, sodass er den zuvor beschriebenen Stokes-Shift detektieren kann (Anregungsfilter lässt kurzwelliges Licht durch, während der Emissionsfilter langwelliges Licht durchlässt). Die Verwendung verschiedener Objektive kann einen guten Überblick über die Mikrostruktur der Probe geben, wobei Strukturelemente im Bereich von bis zu $5\ \mu\text{m}$ aufgelöst werden können.

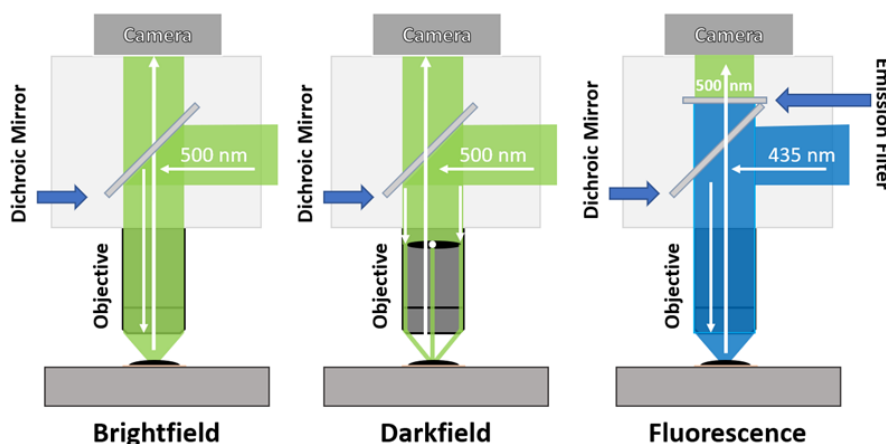


Abbildung 7: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Modi in der optischen inversen Mikroskopie [60]

Die Mikrostruktur eines unmodifizierten Bitumens ist in Abbildung 8 dargestellt. Das Hellfeldbild auf der linken Seite zeigt kleine dunklere Bereiche, die so genannte Peri-Phase, die typischerweise das dominante Mikrostrukturmerkmal umgibt, das im Dunkelfeldbild in der Mitte der Abbildung 8 zu sehen ist. Dieses mikrostrukturelle Merkmal ist die so genannte Katana-Phase oder "Bienenstruktur". Die Peri-Phase zeigt auch ein signifikantes Fluoreszenzverhalten, wie in der Fluoreszenzmikroskopie Aufnahme rechts in Abbildung 8 ersichtlich ist. Zusammen mit der Katana-Phase sind sie in eine stark reflektierende Matrix, die Para-Phase, eingebettet. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen diesen Phasen und ihrer chemischen Zusammensetzung wird in der Literatur nur theoretisch hergestellt [60] und wird hier nicht weiter ausgeführt.

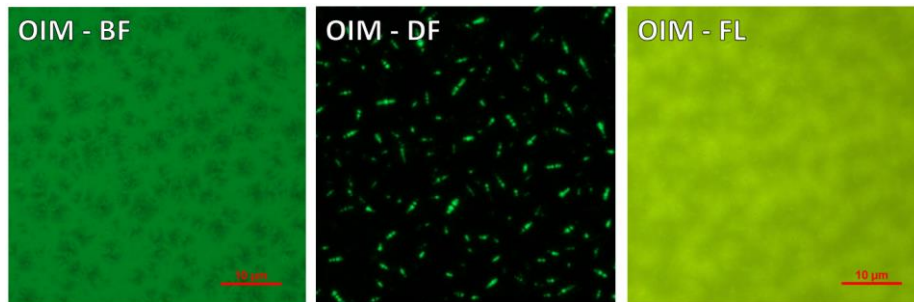


Abbildung 8: Unmodifiziertes Bitumen in Hellfeld- (BF), Dunkelfeld- (DF) und Fluoreszenzmikroskopie [60]

Um hochqualitative Mikroskopieaufnahmen zu erhalten, muss ein strenges Probenvorbereitungsverfahren befolgt werden, da die Bildung der Mikrostruktur stark von der thermischen Vorgeschichte und der Lagerzeit abhängt [61]. Es wurde festgestellt, dass sich bei unmodifizierten Bitumen nach 30 min Ruhezeit ein Großteil der Mikrostruktur, unabhängig vom Alterungszustand, ausgebildet hat.

Generell sind bei der Mikroskopie folgende Aspekte zu beachten: Die Methode ist im Vergleich zu spektroskopischen Untersuchungen noch empfindlicher, da bei der Mikroskopie lediglich einige hundert Nanometer betrachtet werden. Daher ist die Probenvorbereitung der Schlüssel zum Erfolg, um wiederholbare Ergebnisse zu erhalten. Die in der Dunkelfeld-Mikroskopie gewonnenen Bilder können darüber hinaus für die Bildanalyse verwendet werden, bei der die Größe und Fläche der Bienenstruktur ausgewertet und zur Quantifizierung genutzt wird [60]. Dies kann eine grobe Schätzung darüber geben, wie viel Mikrostruktur ein Bindemittel aufweist. Bislang sind jedoch noch keine eindeutigen Trends hinsichtlich des Einflusses von Alterung oder Modifikation auf die Veränderungen der Mikrostruktur zu erkennen.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der Oberflächenmorphologie von bituminösen Materialien
Wie unterscheiden sich die Rohölquellen in Bezug auf die Oberflächenmikrostruktur?
- Bestimmung des Alterungs- oder Modifikationszustandes des Bindemittels
Welchen Einfluss haben Alterung und Modifizierung auf das Bitumengefüge?
- Quantifizierung der Mikrostruktur mittels Bildanalyse auf Dunkelfeldbildern
Wie viele Bienenstrukturen werden gebildet und wie können sie quantifiziert werden?
Welches ist die beste Methode zur Quantifizierung der Bitumenmikrostruktur?

Stärken

- Zeitsparende Methode, die nur eine geringe Probenmenge (> 1 g) erfordert
- Viel schneller als AFM und REM
- Aus den drei verschiedenen Modi wird in kurzer Zeit eine hohe Informationsdichte gewonnen

- Die von der Bienenstruktur bedeckte Fläche kann einen guten Anhaltspunkt für die Charakterisierung liefern (wenn eine strenge Präparationsroutine eingehalten wird)

Schwächen und Kosten

- Es gibt kein standardisiertes Verfahren für die Probenvorbereitung und mikroskopische Parameter
- Keine allgemeingültigen Informationen erhältlich, da die Bilder stark von den Einstellungen und Parametern abhängen
- Kostenschätzung (2024): 100k bis 150k € für den gesamten Aufbau mit allen drei Modi; Kostenschätzung pro Messung: 700 €

Einschränkungen

- Begrenzte Auflösung aufgrund des Abbe Limits
- Begrenzte Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Geräten
- Gut geschultes Personal erforderlich, da die thermische Vorgeschichte einen erheblichen Einfluss haben kann

5.1.1. Hellfeld-Mikroskopie

Bei der Hellfeld-Mikroskopie wird das gesamte von der Lichtquelle kommende Licht auf die Probenoberfläche gerichtet (siehe linke Seite der Abbildung 7). Je nach Beschaffenheit der Probenoberfläche wird das reflektierte Licht durch das Objektiv zurückgeworfen und vom Auge oder der Kamera erfasst. Daher erscheinen lichtstreuende oder absorbierende Bereiche dunkler, während helle Bereiche das einfallende Licht reflektieren.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der morphologischen Merkmale reflektierender Oberflächen in der Hellfeld-Mikroskopie
Welche mikrostrukturellen Merkmale (Peri-Phase, Para-Phase, Katana-Phase) zeigt die Oberfläche im reflektierenden Hellfeldmodus?

Stärken

- Kann aufzeigen, ob ein Bindemittel eine Peri-Phase aufweist

Schwächen und Kosten

- Kann aufgrund des schlechten Kontrasts des Bildes nicht zur Bildanalyse oder Quantifizierung verwendet werden
- Längere Lichteinwirkung kann die Probenoberfläche beschädigen/altern

Einschränkungen

- Nicht ideal, um festzustellen, ob ein Bitumen Bienenstrukturen enthält oder nicht

5.1.2. Dunkelfeld-Mikroskopie

Bei der Dunkelfeld-Mikroskopie wird der größte Teil des von den Lichtquellen kommenden Lichts durch den Filter abgeblockt. Daher erreicht nur ein Teil des Lichts aus dem äußeren Bereich des Lichtwegs die Probenoberfläche in einem Winkel von 45°. Wenn die Probe keine lichtstreuenden Partikel enthält, erscheint das Bild dunkel. Enthält das untersuchte Material jedoch lichtstreuende Partikel, wird das aus einem 45°-Winkel kommende Licht gestreut und vom Objektiv aufgefangen. Das Ergebnis ist

ein helles Merkmal, das vom Auge oder der Kamera erfasst wird. Da die Bienenstrukturen lichtstreuende Eigenschaften aufweisen, können sie mit der Dunkelfeldmikroskopie erfasst werden. Außerdem weisen solche Dunkelfeldbilder eine ideale Farbschwelle für die Bildanalyse auf, da nur die lichtstreuenden Partikel hell erscheinen, während der Rest der Matrix dunkel ist. Ein Beispiel für eine solche Partikelanalyse ist in Abbildung 9 zu sehen. Der rot markierte Bereich wird hinsichtlich der Partikelanzahl und -fläche ausgewertet, die durch Umrechnung in "Gesamtfläche der Bienenstruktur" in einen universellen Index überführt werden kann.

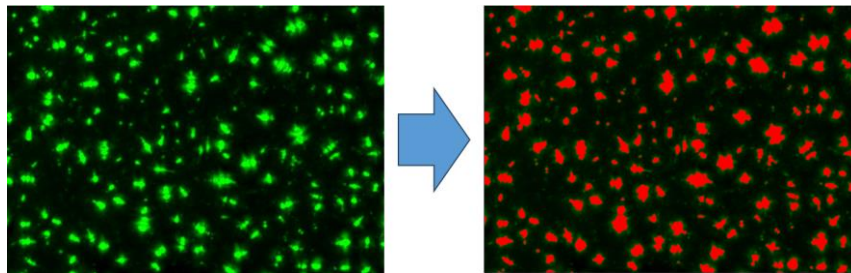


Abbildung 9: Beispiel für eine Bildanalyse anhand eines Dunkelfeldbildes

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der morphologischen Merkmale der Oberfläche in Bezug auf lichtstreuende Eigenschaften
Enthält die Oberfläche lichtstreuende Strukturen?
- Quantifizierung der Mikrostruktur mittels Dunkelfeld-Bildanalyse
Kann die Mikrostruktur eines Bitumens quantifiziert und mit anderen Bindemitteln verglichen werden?

Stärken

- Kann Aufschluss darüber geben, ob ein Bindemittel eine Katana-Phase/ Bienenstrukturen aufweist
- Kann für bildgebende Analysen und darüber hinaus für die Quantifizierung der Mikrostruktur verwendet werden
- Vergleich mit anderen Quantifizierungstechniken von CLSM und AFM möglich [60]

Schwächen und Kosten

- Die Bildanalyse hängt stark von den in der Nachbearbeitungssoftware gewählten Parametern ab (Farbschwelle)

Einschränkungen

- Es ist noch unklar, ob Alterung, Verjüngung oder Modifikationen mittels Dunkelfeld-Mikroskopie evaluiert werden kann.

5.1.3. Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie ist eine interessante Ergänzung zum Instrumentarium der Lichtmikroskopie, da sie nicht nur morphologische, sondern auch chemische Informationen liefert. Dies kann damit begründet werden, dass ein Teil der Bitumenmikrostruktur (die Peri-Phase) eine starke Eigenfluoreszenz aufweisen. Allerdings weisen nicht alle Bitumenproben eine ausgeprägte Peri-Phase auf, so dass es oft schwierig ist, mit der Fluoreszenzmikroskopie ein scharfes Bild zu erhalten. Nichtsdestotrotz

kann diese Methode verwendet werden, um zu zeigen, wie sich die jeweilige Mikrostruktur des Bitumens in Bezug auf seine Autofluoreszenz verhält. Das Prinzip ist das gleiche wie in der Fluoreszenzspektroskopie (siehe Seite 26), wo eine Stokes-Verschiebung zu höheren Wellenlängen stattfindet. Daher wird die Fluoreszenzmikroskopie normalerweise mit einer Wellenlänge oder einem Wellenlängenbereich von ± 10 nm durchgeführt. Dies ermöglicht es dem Filterblock, eine bestimmte Anregungswellenlänge durchzulassen, die dann im Emissionsfilter blockiert wird, wo nur Licht einer höheren Wellenlänge durchgelassen wird. Neben der Verwendung für unmodifiziertes Bitumen kann auch PmB mit Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden. Das Polymer, typischerweise SBS, weist eine starke Eigenfluoreszenz auf, die im Mikroskop beobachtet werden kann. Es müssen entsprechende Filter verwendet werden, die an die Eigenschaften des jeweiligen Polymers angepasst werden (mit Fluoreszenzspektroskopie bestimmt oder aus der Literatur entnommen).

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bewertung der chemischen Eigenschaften der Oberflächenmorphologie hinsichtlich ihres Fluoreszenzverhaltens
Welche Teile der Oberflächenmikrostruktur weisen Fluoreszenzverhalten auf?
Lassen sich die Fluoreszenzeigenschaften einer bestimmten Phase zuordnen?

Stärken

- Kann das Fluoreszenzverhalten von Bitumen und Polymeren aufzeigen
- Kann möglicherweise zur Quantifizierung der Polymerdomäne in PmBs verwendet werden (noch nicht erfolgt)

Schwächen und Kosten

- Fluoreszenzglühen kann zu unscharfen Bildern führen
- Spezialfilter erforderlich, die auf die jeweiligen Fluoreszenzeigenschaften des Materials abgestimmt werden müssen
- Filterkosten: 1k bis 3k €

Einschränkungen

- Die Information wird oft durch die Zeitabhängigkeit der Lichteinwirkung verringert, die die jeweilige Fluoreszenzintensität drastisch verändert [16].

5.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist ein hochauflösendes bildgebendes Verfahren, das zur Untersuchung von Oberflächen im Nanobereich eingesetzt werden kann. Dabei wird eine nanoskopisch feine Nadel über die Probenoberfläche bewegt, während die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Oberfläche gemessen werden. Während sich die Spitze über die Oberfläche bewegt, treten Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Atomen oder Molekülen auf der Spitze und denen auf der Probenoberfläche auf. Diese Wechselwirkungen bewirken, dass sich der Cantilever, an dem die Spitze befestigt ist, verbiegt. Durch Überwachung dieser Auslenkung erzeugt das AFM detaillierte topografische Bilder der Probenoberfläche mit atomarer oder nahezu atomarer Auflösung. Darüber hinaus kann das AFM zur Charakterisierung mechanischer Eigenschaften wie Steifigkeit und Elastizität sowie zur Manipulation einzelner Atome oder Moleküle auf der Oberfläche verwendet werden. Zahlreiche Forschungsarbeiten wurden mit dem AFM durchgeführt, um die Oberflächenmerkmale von Bitumen zu untersuchen. Loeber et al. [62] berichteten über die Beobachtung von Oberflächenmikrostrukturen in einem Größenbereich von 5 - 20 μm [63, 64]. Im Allgemeinen können drei bis vier Phasen auf der Oberfläche mittels AFM

unterschieden werden: die Katana-Phase (Bienenstrukturen), die Peri-Phase (die Katana-Phase umgebende Phase) und die Perpetua-Phase (unterscheidbar in Para- und Sal-Phase) [65, 66]. Diese Ergebnisse zeigten, dass die bituminöse Oberfläche heterogen ist. Weitere Studien zeigten, dass die Menge und Größe dieser Strukturen zwischen verschiedenen Bitumensorten und verschiedenen Alterungszuständen variieren kann [67]. Diese Beobachtungen haben weitere Fragen aufgeworfen. Die wichtigsten betreffen die Zusammenhänge zwischen den Oberflächenstrukturen und den mechanischen Eigenschaften sowie den Oberflächenstrukturen und dem Alterungsverhalten.

Weitere Studien befassen sich mit der chemischen Natur der Mikrostrukturen. Koyun et al. haben gezeigt, dass die Kombination von AFM mit Raman-Spektroskopie möglich ist, wenn Silber- oder Gold-Nanopartikel auf der Oberfläche angebracht werden [68]. Eine weitere Möglichkeit, chemische Informationen zu erhalten, besteht in der Kombination von AFM mit Infrarotspektroskopie (AFM-IR). Bei AFM-IR wird eine scharfe AFM-Spitze verwendet, um die thermische Ausdehnung zu messen, die durch die Absorption von IR-Strahlung durch eine Probe verursacht wird. Wenn die IR-Strahlung mit der Probe interagiert, führt sie zu einer lokalen Erwärmung, die zu einer Ausdehnung oder Kontraktion der Probenoberfläche führt. Die AFM-Spitze detektiert diese thermische Ausdehnung und ermöglicht so die IR-Spektroskopie mit nanoskaliger Auflösung. Durch die Messung der Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probe beim Scannen der Probenoberfläche erzeugt AFM-IR chemische Karten, die die Verteilung verschiedener chemischer Komponenten innerhalb einer Probe mit einer Auflösung im Nanometerbereich zeigen [64, 69, 70].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Dreidimensionale Darstellungen der bituminösen Oberfläche
Wie ist die Morphologie der bituminösen Oberflächenstrukturen?
- Bestimmung von Größe und Anzahl der bituminösen Mikrostrukturen
Wie viele und wie groß sind die Mikrostrukturen auf der Bitumenoberfläche?
Gibt es Unterschiede zwischen Bitumenproben unterschiedlicher Herkunft?
Was geschieht während dem Alterungsprozess?
- Abschätzung mechanischer Parameter (Adhäsion, Steifigkeit, Härte und Elastizitätsmodul) mittels Nanoindentation [71]
- Eine Kopplung mit Raman- und Infrarotspektroskopie ist möglich. Erleichtert die Aufklärung der chemischen Heterogenität der bituminösen Oberfläche
Unterscheidet sich die Mikrostruktur von der umgebenden Matrix chemisch?
Handelt es sich bei diesen Strukturen eher um polyaromatische Verbindungen (z. B. Asphaltene) oder um Wachskristalle?

Stärken

- Hohe laterale (abhängig vom Durchmesser der Sonde: 10 - 40 nm) und Tiefenauflösung (<1 nm) → detaillierte Analyse von Oberflächenmikrostrukturen möglich
- Scanning-Technik ermöglicht die Abbildung größerer Flächen ($\sim \mu\text{m}^2$ - mm^2) → statistische Bestimmung von Anzahl, Größe und Form
- Erhältliche mikromechanische Parameter ermöglichen Unterscheidung zwischen Mikrostruktur und Matrix
- Die Kopplung mit IR ermöglicht die Bestimmung der chemischen Heterogenität der Oberfläche

Schwächen und Kosten

- Messzeit $\sim$ Fläche, Auflösung → Statistische und exakte Informationen brauchen viel Zeit ($\sim h/\text{Probe}$)

- Oberflächenstrukturbildung hängt von der Probenvorbereitung ab: keine standardisierte Technik
- Kostenschätzung (2024): ~30k bis 100k €

Einschränkungen

- Mikroskopische Technik: Keine Informationen über Mikrostrukturen im Inneren des Materials

5.3. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)

Die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) ist ein fortschrittliches mikroskopisches Verfahren, mit dem die Einschränkungen der optischen Fluoreszenzmikroskopie überwunden werden können. Der Nachteil der herkömmlichen optischen Fluoreszenzmikroskopie ist, dass die gesamte Probenoberfläche dem Licht ausgesetzt ist. Dadurch wird sie in einen angeregten Zustand versetzt, was einen unscharfen Leuchteffekt im Hintergrund erzeugt. Im CLSM-Mikroskop wird die Probe durch eine punktuelle Beleuchtung mit einem Laser angeregt. Das austretende Licht wird außerdem durch das so genannte „Pinhole“, eine Lochblende, geschickt, wodurch das restliche Streulicht abgeblockt wird. Dadurch entsteht ein sehr scharfes Bild, da nur Licht in der Nähe der Brennebene von der Kamera registriert wird. Der gewünschte Probenbereich wird dann Punkt für Punkt abgetastet. Die jeweilige Herausforderung besteht darin, geeignete Parameter zu finden, da eine höhere Auflösung mit einer geringeren Signalintensität einhergeht. Ältere Geräte waren nur in der Lage, Bitumenproben an ihrer Grenzfläche zu messen, da die Probenoberfläche mit einem Deckglas abgedeckt werden musste [72]. Neuere Geräte können jedoch sowohl im Fluoreszenz- als auch im Hellfeldmodus die Probenoberflächen messen [73, 74]. Dies stellt eine gute Verbindung zu den bereits erwähnten mikroskopischen Techniken wie die Lichtmikroskopie und das AFM dar [60].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Analyse von Mikrostrukturen auf bituminösen Oberflächen oder Grenzflächen, insbesondere hinsichtlich ihres Fluoreszenzverhaltens
Können sich die fluoreszierenden Zentren (aromatische Strukturen) an der Bitumenoberfläche befinden?

Stärken

- Kombination von begrenzten chemischen und morphologischen Informationen in einem Gerät
- Informationen über die Verteilung in Korrelation zu mikrostrukturellen Merkmalen (hauptsächlich Fluoreszenzverhalten)
- Höhere Auflösung als bei der optischen Mikroskopie

Schwächen und Kosten

- Hochenergetische Laser können das Material während der Messung schnell oxidieren und verändern
- CLSM erfordert lange Scanzeiten (im Vergleich zur optischen Mikroskopie)
- Kostenschätzung (2024): Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop: ~75 bis 100k €
Messung in einer Forschungseinrichtung pro Probe: 700 €

Einschränkungen

- Abhängig von den Grenzen des Lichts (Abbe Limit)

5.4. Elektronenmikroskopie (SEM/REM, ESEM, TEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein leistungsfähiges bildgebendes Verfahren, mit dem die Oberflächenmorphologie und -topografie von Festkörperproben bei hoher Vergrößerung sichtbar gemacht werden kann. Beim REM wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gescannt, wobei die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Atomen in der Probe verschiedene Signale erzeugt, darunter Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen und charakteristische Röntgenstrahlen (EDX). Diese Signale werden erfasst und verwendet, um detaillierte Bilder der Probenoberfläche mit einer Auflösung im Nanometerbereich zu erstellen. REM kann Informationen über Größe, Form, Textur und Zusammensetzung von Materialien liefern. Für die REM-Analyse müssen die bituminösen Proben mit einem leitenden Metallfilm (z. B. Pt-Au) beschichtet werden. Außerdem müssen sie gekühlt werden (in flüssigem Stickstoff: -196 °C), um zu verhindern, dass flüchtige Bitumenmoleküle bei niedrigeren Drücken während der Messung verdampfen. Nach diesen Schritten lassen sich beispielsweise die Bienenstrukturen leicht mit der Elektronenmikroskopie vermessen.

Environmental REM (EREM) ist eine spezielle Mikroskopiertechnik mit der Proben in ihrem natürlichen Zustand unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden können. Im Gegensatz zum herkömmlichen REM ermöglicht das EREM die Abbildung von Proben, die nicht leitfähig sind oder eine Hydratisierung erfordern und eignet sich daher für eine breite Palette von Materialien, einschließlich biologischer Proben, Polymere und bituminöse Proben. Beim EREM ist die Probenkammer so konzipiert, dass sie einer Reihe von Drücken (bis zu 4 mbar) und Gasatmosphären standhält, was die Bildgebung in einer kontrollierten Umgebung ermöglicht. Durch das Einleiten von Wasserdampf oder anderen Gasen in die Kammer kann EREM eine Dehydrierung der Proben oder eine durch den Elektronenstrahl verursachte Schädigung verhindern, so dass die Proben in ihrem ursprünglichen hydratisierten oder atmosphärischen Zustand abgebildet werden können. Diese Fähigkeit macht das EREM zu einem wertvollen Instrument für die Untersuchung dynamischer Prozesse, wie z.B. biologische Wechselwirkungen und Oberflächenreaktionen, bei hoher Vergrößerung und Auflösung. Messungen an bituminösen Proben haben gezeigt, dass sich in Abhängigkeit von der Belichtungszeit und den Materialeigenschaften der Oberfläche eine fibrillenartige Netzwerkstruktur bildet [67, 75]. Untersuchungen zur Entwicklung dieser Netzwerke haben gezeigt, dass die Zeit für die Bildung des Fibrillennetzwerks (Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl) bei gealterten Proben zunimmt und das Netzwerk dichter und gröber wird [76-78]. Die Fibrillengröße variierte auch in gealterten Proben (keine einheitliche Bewertung in der Literatur) [67].

Eine weitere Analysetechnik ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der ein Elektronenstrahl durch eine extrem dünne Probe geleitet wird, um deren innere Struktur auf atomarer Ebene sichtbar zu machen. Dabei werden die Elektronen, die durch die Probe hindurchtreten, fokussiert, um ein hochauflösendes Bild zu erzeugen, das Informationen über die Struktur und Zusammensetzung der Probe liefert.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Analyse der Mikrostrukturen auf bituminösen Oberflächen (REM, EREM)
- Erzeugung eines zweidimensionalen Bildes der Probenoberfläche mit hoher lateraler Auflösung (~nm bei REM)
Welche Strukturen befinden sich auf der bituminösen Oberfläche (Größe, Form)? Wie viele? Wie ist ihre elementare Zusammensetzung?
- Bestimmung des strukturellen Netzwerks von Bitumen mit EREM
Repräsentieren die verbleibenden Fibrillen das strukturelle Netzwerk der hochpolaren (Asphaltene?) Bestandteile des Bitumens?
Wie verändert sich dieses Netzwerk mit der Alterung?

- TEM auf Nanogittern zur Größenbestimmung von Asphaltenen
Was ist die durchschnittliche Größe von Asphaltenen in bituminösen Materialien?

Stärken

- Informationen zur Elementverteilung (EDX)
- Einblicke in die Entwicklung der strukturellen Anordnung von leichtflüchtigen Stoffen in Bitumen
- Präzise Größenbestimmung von Asphaltenen und agglomerierten Asphaltenen (TEM)

Schwächen und Kosten

- Elektronenstrahl trifft auf die Oberfläche, was zu einer lokalen Erwärmung, Verdampfung, Aushärtung, Volumenausdehnung oder chemischen Reaktionen führen kann (EREM)
- Kostenschätzung (2024): Elektronenmikroskop: >1 Mio. €
Messung in einer Forschungseinrichtung: 300 €/h

Einschränkungen

- REM erfordert leitendes Material, das im Vakuum stabil ist
- EREM verändert/modifiziert die Oberfläche
- TEM-Analyse nur bei sehr dünnen Schichten möglich

6. Weitere physikalisch-chemische Analysemethoden

Eine ganzheitliche Untersuchung der chemischen und strukturellen Eigenschaften von Bitumen sollte neben den bisher erläuterten Methoden auch ergänzende Techniken umfassen, die die Interpretation der spektroskopischen Daten erleichtern. Damit ist eine Verknüpfung von elementaren und molekularen Informationen mit mechanischen und rheologischen Informationen möglich. Die folgenden Techniken ermöglichen quantitative Untersuchungen der Verteilung von Elementen und Molekülgruppen, liefern direkte Informationen über die Interaktion mit atmosphärischen Einflüssen (z.B. Einbau von Sauerstoff) und erlauben die Beschreibung von Nano- und Mikrostrukturen im Inneren des Materials.

6.1. Polaritätsbasierte Fraktionierung

Da das Verhalten der unterschiedlichen Moleküle in Bitumen nicht einzeln bestimmt werden kann, ist ein gängiger Ansatz Bitumen in vier polaritätsbasierte Fraktionen aufzutrennen. Die erhaltenen Fraktionen werden als SARA-Fraktionen bezeichnet, welche sich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Erdölharze und Asphaltene (englisch **s**aturates, **a**romatics, **r**esins, **a**sphaltenes) zusammensetzen. Asphaltene haben ein hohes Molekulargewicht, eine hohe Polarität und eine hohe Aromatizität, was das viskoelastische Verhalten von bituminösen Materialien erheblich beeinflusst. Maltene, die aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Erdölharzen bestehen, enthalten leichtere und weniger polare Komponenten, die zur Flexibilität und den Haftungseigenschaften des Bindemittels beitragen.

Die Trennung von Asphaltene und Maltenen erfolgt auf der Grundlage der Löslichkeit in bestimmten Alkan-Lösungsmitteln. Heutzutage hat man sich weitgehend auf die Löslichkeit in n-Heptan als entscheidenden Faktor geeinigt, wobei die Maltene als der lösliche und die Asphaltene als der unlösliche Teil definiert werden. Anschließend können die Maltene basierend auf ihrem Polaritätsgradienten weiter aufgetrennt werden. Für dieses Verfahren gibt es verschiedene chromatographische Methoden, wobei zumeist die Wechselwirkung mit einer festen stationären Phase zur Trennung genutzt wird. Je angewandter Trennmethode variieren die Fraktionen und ihre Konzentrationen zu einem gewissen Grad. Es gibt jedoch mehrere standardisierte Verfahren für die Trennung von Asphaltene und Maltenen sowie für die Auftrennung von Maltenen [79-82]. Es wurden auch andere, verbesserte Methoden entwickelt, die oft auf den standardisierten Verfahren basieren, aber weniger Lösungsmittel verbrauchen, schneller durchgeführt werden können oder eine höhere Wiederholbarkeit aufweisen. Der Aufbau einer häufig verwendeten SARA-Fraktionierungsmethode basierend auf der Entwicklung von Sakib et al. [83] ist in Abbildung 10 zu sehen. Durch die Analyse der Fraktionen und die Bestimmung ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung können detaillierte Erkenntnisse über Bitumeneigenschaften und Alterungsverhalten gewonnen werden [34, 42, 43, 84].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des Polaritätsgradienten von Bitumen
Wie ist das Verhältnis der verschiedenen polaren Gruppen in der Probe?
- Bestimmung des Alterungsgrades, der Anfälligkeit und der Stabilität von Bitumen
Wie hoch ist der Anteil an Asphaltene in der Probe nach der Alterung?
Wie stark hat der Asphaltengehalt mit der Alterung zugenommen?
Wie ist das Verhältnis zwischen dispergierenden Fraktionen und kolloidalen Partikeln?

- Bestimmung der spezifischen Alterungsprozesse in Bitumenfraktionen
Wie stark trägt eine jeweilige Fraktion zur Alterung von Bitumen bei?
- Beitrag der SARA-Fractionen zum mechanischen Verhalten von Bitumen
Welchen Beitrag leisten die Maltene/Sättigungsstoffe/Aromaten/Harze/Asphaltene zum viskoelastischen Verhalten von Bitumen?

Stärken

- Fraktionierung innerhalb von 1 - 2 Tagen möglich (genaue Dauer hängt von der angewandten Methode ab)
- Detaillierte Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Materials
- Fraktionierung kann mit nahezu jeder Analysemethode kombiniert werden → großer Pool an potenziellen Informationen und Korrelation verschiedener chemischer/mechanischer Messungen

Schwächen und Kosten

- Die erzielten Ergebnisse hängen stark von der angewandten Methode ab
- Fraktionierungsprozess im Vergleich zu anderen Labormethoden recht komplex - geschultes Personal erforderlich
- Kostenschätzung (2024): hängt stark von der angewandten Methode ab; für einfache Methoden etwa 500 €, für komplexere Anwendungen bis zu 50k bis 100k €

Einschränkungen

- Fraktionierung nur für kleine Materialmengen möglich - derzeit keine etablierte Methode für die Erzeugung großer Mengen
- Meist nur chemische Methoden für die Analyse von SARA-Fractionen verwendet - sehr wenig Wissen über das mechanische Verhalten vorhanden
- Je nach Fraktionierungsmethode werden auch zerstörende Nachweisverfahren eingesetzt und die Fraktionen können nicht für weitere Analysen gesammelt werden.

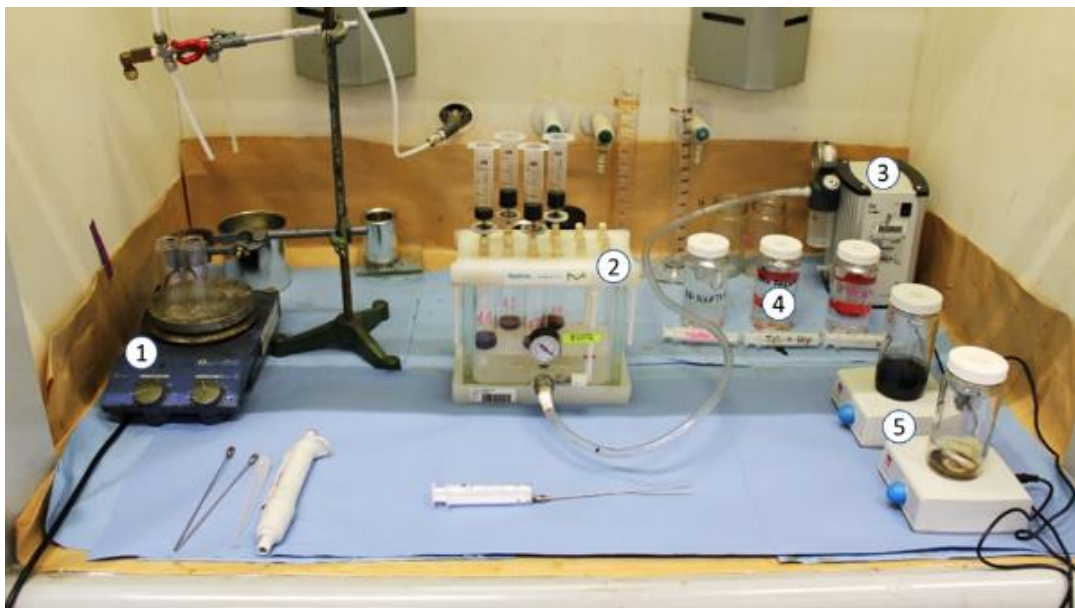


Abbildung 10: Überblick über den Aufbau für die SARA-Fraktionierung: 1) Heizplatte und N₂-Versorgung zum Trocknen, 2) Vakuumverteiler mit Spritzen und PTFE-Spritzenfilter, 3) Vakuumpumpe, 4) verschiedene Lösungsmittel und 5) Glasbehälter mit Magnetrührer

6.2. Elementaranalyse

Bitumen besteht fast ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel (CHNOS). Die Elementaranalyse ermöglicht die quantitative Bestimmung dieser Elemente mit hoher Genauigkeit und Wiederholbarkeit und liefert nützliche Antworten auf verschiedene Forschungsfragen. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel werden in einem einzigen Durchgang mit handelsüblichen CHNS-O-Elementaranalysatoren mit Blitzverbrennung bei 1000 °C analysiert. Die Verbrennungsprodukte N₂, CO₂, H₂O und SO₂ werden dann durch Online-Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion analysiert. Die Analyse von Sauerstoff basiert auf der Hochtemperaturpyrolyse von Material in einem Hochtemperaturofen unter Verwendung von granuliertem Kohlenstoff als Reduktionsmittel. Durch den Aufschluss bei 1480 °C wird aus allen Arten von Sauerstoff in den Proben nur Kohlenmonoxid (CO) gebildet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,05 M% für C, H, N und O und bei 0,02 M% für S, wie Langzeit-Laboraauswertungen zeigen. Die Unsicherheit der Elementquantifizierung ist kleiner als 0,3 M%. Es wurde eine robuste Probenvorbereitungsmethode für die Bitumenanalyse entwickelt [44], bei der die Probe in Cyclohexan aufgelöst und mit einer Mikropipette in die für die Analyse verwendeten Zinntiegel überführt wurde. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen bei 105 °C (~30 min) entfernt. Die vollständige Entfernung des Lösungsmittels wurde mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie überprüft. Die Masse nach dem Trocknen wurde auf einer Ultramikrowaage aufgezeichnet und als 100 %ige Referenz verwendet. Referenzmessungen direkt mit dem nativen Material bestätigten die Gültigkeit dieser Probenvorbereitung. Die Analyse wurde in dreifacher Ausführung durchgeführt. Eine Summe von $100 \pm 0,6$ M% bestätigte die vollständige Erfassung der Elementbestandteile.

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Bitumen
Wie hoch ist der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in der Probe? Wie hoch ist das H/C-Verhältnis (=Sättigungsgrad, Information zur Aromatizität) der Probe?
- Bestimmung des Alterungsgrades und der Alterungsanfälligkeit
Wie hoch ist der Sauerstoffgehalt in der Probe nach der Alterung?
- Bestimmung von spezifischen Alterungsprozessen in Bitumenfraktionen
Welche Polaritätsfraktion (SARA-Fraktion) enthält oxidierbare/oxidierte Moleküle? Wie verändert sich die Polarität von stickstoff- oder schwefelhaltigen Strukturen während verschiedener Alterungsprozesse?
- Die Quantifizierung der Elemente ermöglicht die Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse
Zusammenhang zwischen Oxidationsprodukten und der Sauerstoffaufnahme?
Zusammenhang zwischen aromatischen Strukturen und der H/C-Verhältnisse?
Zusammenhang zwischen heteroatomhaltigen Molekülen und der Präsenz von Heteroatomen?

Stärken

- Hochgradig reproduzierbare Methodik
- Vertiefte Kenntnisse über die elementare Zusammensetzung des Materials
- Kann mit vielen Analysemethoden kombiniert werden → Grundlage für sinnvolle Interpretation

Schwächen und Kosten

- Geschultes Personal für exakte Probenvorbereitung erforderlich (wirkt sich auf die Reproduzierbarkeit aus)
- Anspruchsvolle analytische Ausstattung erforderlich: Elementaranalysator, Hochtemperaturofen, Ultramikrowaage
- Kostenschätzung (2024): hängt stark vom Gerät ab; 4k bis 40k €
Messungen in analytischen Einrichtungen ~120€/Probe

Einschränkungen

- Keine stereochemischen Informationen
- Keine Informationen über Übergangsmetalle

6.3. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ist eine leistungsstarke Technik zur Untersuchung der Struktur von Materialien im Nanometer- bis Mikrometermaßstab. Bei SAXS wird ein Röntgenstrahl auf eine Probe gerichtet, und das Streumuster, das sich aus der Wechselwirkung zwischen den Röntgenstrahlen und der Probe ergibt, wird aufgezeichnet. Das Streuungsmuster enthält Informationen über die Größe (je kleiner die Struktur, desto größer der Streuwinkel) sowie die Form und die Anordnung der Streupartikel in der Probe. SAXS ist besonders nützlich für die Untersuchung von Materialien mit nanoskaligen Strukturen, wie Polymere, Kolloide, Proteine und Bitumen, in Lösung oder im festen Zustand. Es kann Einblicke in die Morphologie, Porosität und Organisation von Materialien geben. Die Vorteile gegenüber mikroskopischen Techniken sind die minimale Probenvorbereitung, die Betrachtung von Strukturen an der Oberfläche, sowie im Inneren der Probe und die direkte Information über die durchschnittliche Größe der Nano- und Mikrostruktur. Alle Streuzentren innerhalb des bestrahlten Volumens (typischerweise $\sim \text{cm}^3$) tragen zum Signal bei, so dass der Durchschnitt von Tausenden bis Millionen von Nanostrukturen sehr schnell ermittelt werden kann.

Eine detaillierte SAXS-basierte Analyse von Bitumen- und Asphaltenproben wurde von Espinat et al. durchgeführt [85]. Die Autoren haben gezeigt, dass strukturelle Merkmale in bituminösen Materialien auf mehreren Größenskalen existieren, von kleinen gestapelten nanometergroßen Strukturen über Mizellen (2,5 - 5 nm) bis hin zu Supermizellen (10 - 20 nm) und Riesensupermizellen (200 - 2000 nm). Die meisten dieser Informationen und Größenwerte wurden mit SAXS gewonnen, was den Wert dieser Technik zeigt. In Studien, die an der TU Wien durchgeführt wurden, wurde festgestellt, dass eine Reihe von mikrostrukturellen Merkmalen, die aus der Mikroskopie abgeleitet wurden, mit spezifischen SAXS-Werten korreliert. Erste Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Auswirkungen der Alterung auf Nano- und Mikrostrukturen zu verstehen, mit dem Ziel, eine Methodik zu entwickeln, die molekulare Informationen aus der Spektroskopie und mechanische Informationen (aus der Rheologie miteinander verbinden kann. Diese Experimente haben gezeigt, dass die Gesamtmenge der Streuzentren während der thermischen, chemischen und Feldalterung zunimmt, was auf physikalisch-chemische Agglomerationsprozesse hindeutet.

Das Messverfahren läuft wie folgt ab: Kleine Bitumentropfen (~ 10 mg) werden in eine Glaskapillare eingeschlossen. Die Glaskapillare wird im Vakuum in das SAXS-Spektrometer eingesetzt und das Streumuster wird in etwa 30 min aufgenommen. Für die Datenextraktion muss ein Modell (zur Beschreibung des Systems) vorgeschlagen werden (auf der Grundlage von Literatur, Probeninformationen aus der Mikroskopie und Spektroskopie).

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bestimmung von Nano- und Mikrostrukturen in Bitumenproben
Wie groß ist die durchschnittliche Größe der Nano- und Mikrostrukturen im Material?
Wie verändern sich diese Mikrostrukturen bei der Alterung?
- Bestimmung der strukturellen Merkmale
Wie wirkt sich die Alterung auf die strukturellen Eigenschaften von Bitumen aus?
Gibt es einen Zusammenhang mit mechanischen Veränderungen?
Was ist die strukturelle Grundlage dafür, dass sich manche Mikrostrukturen in Bitumen bilden und andere nicht?

Stärken

- Einfache Probenvorbereitung und Messung
- Schnelle Information über die durchschnittliche Größe in mehreren Größenbereichen (1 - 100 nm)
- Vertieft Kenntnisse über die strukturellen Merkmale des Materials
Kombination mit mechanischer Analyse → möglicherweise das fehlende Bindeglied zwischen chemischer Veränderung und mechanischer Veränderung

Schwächen und Kosten

- Hochentwickeltes (mathematisches/physikalisches) Modell für die Datenauswertung erforderlich
- Geschultes Personal für die Datenanalyse/-interpretation
- Kostenschätzung für das Gerät (2024): >500k €

Einschränkungen

- Größeninformationen auf der Nanoskala - Einschränkungen für größere Strukturen (z.B. Polymere)

7. Methoden zur vertieften Datenanalyse

7.1. Multivariate Analyse (MVA)

Die multivariate Analyse (MVA) wird mit mathematischen Modellen und Methoden durchgeführt, die auf der gleichzeitigen Untersuchung und Nutzung von mehr als einer unabhängigen Variable beruhen. Die Hauptziele sind die Vereinfachung von Daten, die Verringerung der Datendimensionalität, die Entfernung von Rauschen, die explorative Datenanalyse, die Erstellung von Klassifizierungs- oder Regressionsmodellen und die Identifizierung wichtiger Variablen. Häufig angewandte MVA-Methoden sind zum Beispiel die multiple lineare Regression (MLR), die Hauptkomponentenanalyse (PCA) und die lineare Diskriminanzanalyse (LDA). MVA kann mit fast jeder experimentellen Analysemethode kombiniert werden, sofern genügend Daten für die Erstellung des mathematischen Modells vorhanden sind. Chemische Analysemethoden (z. B. FTIR-Spektroskopie) eignen sich daher sehr gut für diesen Zweck, da sie schnell und einfach viele Daten liefern. MVA kann für eine Vielzahl unterschiedlicher Zwecke eingesetzt werden, einschließlich der Unterscheidung unbekannter Proben auf der Grundlage des Bitumentyps, des Alterungszustands, der Alterungsempfindlichkeit [86-90] und die Vorhersage von rheologischen Eigenschaften [91, 92].

Anwendung und mögliche Fragestellungen

- Bestimmung der Korrelation zwischen verschiedenen Materialeigenschaften
Wie korrelieren mechanische Daten (z. B. DSR) mit chemischen Daten (z. B. FTIR)?
Ist es möglich mechanische Parameter (z. B. komplexer Schubmodul oder Phasenwinkel) mit Hilfe von chemischen Analysemethoden vorherzusagen?
- Identifizierung von Alterungsgrad, Rohölquelle, Raffinerieverfahren, Additivgehalt und Produktqualität
Welchen Alterungsgrad hat die Probe und welche Methode wurde angewandt?
Zeigt die Probe ein gutes oder schlechtes Alterungsverhalten?
Welche Zusatzstoffe wurden verwendet und in welcher Konzentration sind sie in der Probe enthalten?
Woher stammt die Probe und wie wurde sie raffiniert?
- Identifizierung der anwendbaren Analysemethoden
Welche Analysemethode liefert Informationen zu einem bestimmten Thema?

Stärken

- Erhöhter Informationsgehalt von Analysemethoden
- Ganzheitliche Untersuchung des bituminösen Produkts
- Verständlichere Visualisierung von Daten und Beziehungen zwischen verschiedenen Materialeigenschaften
- Schnelle und einfache Anwendung der entwickelten mathematischen Modelle

Schwächen und Kosten

- Entwicklung und Interpretation des mathematischen Modells recht komplex - geschultes Personal erforderlich
- Genauigkeit abhängig von den spezifischen Parametern und Messdaten
- Für komplexe Probleme ist ein großer Datensatz erforderlich
- Kostenschätzung (2024): abhängig von der Komplexität der Daten und der zu beantwortenden Fragen

Einschränkungen

- Mathematische Methoden haben kein eigenes Wissen - jedes Modell muss sich auf einen großen und vielfältigen Datensatz beziehen.

Literatur

1. Hospodka, M., *Alterungsmechanismen von Bitumen und Simulation der Alterung im Labor*. 2013, Universität für Bodenkultur Wien: Wien.
2. CEN, *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft – Teil 1: RTFOT-Verfahren*. 2015, Europäisches Komitee für Normung: Brüssel.
3. Schönauer, P., *Realistic laboratory aging and analysis of bitumen*. 2022, TU Wien.
4. CEN, *EN 14769: Bitumen and bituminous binders - Accelerated long-term ageing conditioning by a Pressure Ageing Vessel (PAV)*. 2012: Brussels.
5. Primerano, K., et al., *Chemical and mechanical analysis of field and laboratory aged bitumen*. Road Materials and Pavement Design, 2023. **24**(sup1): p. 160-175.
6. Bahia, H.U. and D.A. Anderson, *The Pressure Aging Vessel (PAV): A Test to Simulate Rheological Changes Due to Field Aging*, J.C. Hardin, Editor. 1995, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 67-88.
7. Hofko, B., et al., *Bitumen ageing – Impact of reactive oxygen species*. Case Studies in Construction Materials, 2020. **13**: p. e00390.
8. Mirwald, J., et al., *Impact of reactive oxygen species on bitumen aging – The Viennese binder aging method*. Construction and Building Materials, 2020. **257**: p. 119495.
9. Primerano, K., et al., *Influence of selected reactive oxygen species on the long-term aging of bitumen*. Materials and Structures, 2022. **55**(5): p. 133.
10. Primerano, K., et al., *Chemical and mechanical analysis of field and laboratory aged bitumen*. Road Materials and Pavement Design, 2023. **24**(sup1): p. 160-175.
11. Zeng, W.B., et al., *Research on Ultra Violet (UV) aging depth of asphalts*. Construction and Building Materials, 2018. **160**: p. 620-627.
12. Feng, Z.-g., et al., *FTIR analysis of UV aging on bitumen and its fractions*. Materials and Structures, 2015. **49**(4): p. 1381-1389.
13. Li, Y., et al., *Aging degradation of asphalt binder by narrow-band UV radiations with a range of dominant wavelengths*. Construction and Building Materials, 2019. **220**: p. 637-650.
14. Hung, A. and E.H. Fini, *Surface Morphology and Chemical Mapping of UV-Aged Thin Films of Bitumen*. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2020. **8**(31): p. 11764-11771.
15. Hung, A.M., et al., *Evolution of Morphological and Nanomechanical Properties of Bitumen Thin Films as a Result of Compositional Changes Due to Ultraviolet Radiation*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(21): p. 18005-18014.
16. Mirwald, J., et al., *Impact of UV-Vis light on the oxidation of bitumen in correlation to solar spectral irradiance data*. Construction and Building Materials, 2022. **316**: p. 125816.
17. Weatherhead, D.L., *Analysis of asphalts*, in *University of Illinois*. 1909, University of Illinois: University of Illinois.
18. Nellensteyn, F.J. *Bituminous Materials*. in *1st World Petroleum Congress*. 1933.
19. Blair, G.W.S. and B. Veinoglou, *Simple Apparatus for Studying Deformation of Soft Materials under Compression and Tension at Constant Stress*. Journal of Scientific Instruments, 1943. **20**(4): p. 58-60.
20. Markovitz, H., et al., *Instrument for Measuring Dynamic Viscosities and Rigidities*. Review of Scientific Instruments, 1952. **23**(8): p. 430-437.
21. Petersen, J.C., et al., *Binder Characterization and Evaluation Volume 4: Test Methods (SHRP-A-370)*, in *Strategic Highway Research Program*. 1994, National Reserach Counil: Washington, DC.
22. Pfusterschmied, G., et al., *Temperature dependent performance of piezoelectric MEMS resonators for viscosity and density determination of liquids*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2015. **25**(10).
23. Komaragiri, S., et al., *Using the dynamic shear rheometer for low-temperature grading of asphalt binders*. Journal of Testing and Evaluation, 2022. **50**(3).
24. Primerano, K., et al., *Low-temperature characterization of bitumen and correlation to chemical properties*. Construction and Building Materials, 2023. **366**: p. 130202.

25. Brown, D.R. *The Future of Asphalt Materials*. in *Asphalt*. 2006. Asphalt Institute.
26. Dreessen, S., J.P. Planche, and V. Gardel, *A new performance related test method for rutting prediction: MSCRT*. Advanced Testing and Characterisation of Bituminous Materials, Vols 1 and 2, 2009: p. 971-+.
27. Asadi, B. and R. Hajj, *Prediction of asphalt binder elastic recovery using tree-based ensemble bagging and boosting models*. Construction and Building Materials, 2024. **410**.
28. Gehrke, M., *Komplexe Charakterisierung bitumenhaltiger Bindemittel anhand temperatur-, frequenz- und belastungsabhängiger Kennwerte*. 2017.
29. Radenberg, M. and M. Staschkiewicz, *Rheologische Untersuchungen zur Charakterisierung des Kälteverhaltens von bitumenhaltigen Bindemitteln mit dem Scher-Relaxationsversuch*. Straße und Autobahn, 2020. **71**(6).
30. Kucera, M., et al., *Characterisation of multi roof tile-shaped out-of-plane vibrational modes in aluminium-nitride-actuated self-sensing micro-resonators in liquid media*. Applied Physics Letters, 2015. **107**(5): p. 053506.
31. Pfusterschmied, G., et al. *Sensing Fluid Properties of Super High Viscous Liquids Using Non-Conventional Vibration Modes in Piezoelectrically Excited MEMS Resonators*. in *2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*. 2019.
32. Alasatri, S., et al., *Accuracy and precision of resonant piezoelectric MEMS viscosity sensors in highly viscous bituminous materials*. Sensors and Actuators A: Physical, 2022. **347**: p. 113903.
33. Mirwald, J., et al., *Investigating bitumen long-term-ageing in the laboratory by spectroscopic analysis of the SARA fractions*. Construction and Building Materials, 2020. **258**.
34. Mirwald, J., et al., *Understanding bitumen ageing by investigation of its polarity fractions*. Construction and Building Materials, 2020. **250**.
35. Petersen, J.C., *A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships*, in *TRB Transportation Research Circular E-C140*. 2009, Transportation Research Board of the National Academies.
36. Mirwald, J., D. Nura, and B. Hofko, *Recommendations for handling bitumen prior to FTIR spectroscopy*. Materials and Structures, 2022. **55**(2): p. 26.
37. Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3 ed. 2006, Boston, MA: Springer
38. Berlman, I.B., 6 - *GRAPHS*, in *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules (Second Edition)*, I.B. Berlman, Editor. 1971, Academic Press. p. 107-415.
39. Credi, A. and L. Prodi, *Inner filter effects and other traps in quantitative spectrofluorimetric measurements: Origins and methods of correction*. Journal of Molecular Structure, 2014. **1077**: p. 30-39.
40. Mirwald, J., B. Hofko, and H. Grothe, *Utilising fluorescence spectroscopy and optical microscopy to investigate bitumen long-term ageing*. Road Materials and Pavement Design, 2021. **22**(sup1): p. S23-S36.
41. Koyun, A.N., et al., *Laboratory and field ageing of SBS modified bitumen: Chemical properties and microstructural characterization*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **624**: p. 126856.
42. Werkovits, S., et al., *The impact of field ageing on molecular structure and chemistry of bitumen*. Fuel, 2023. **343**: p. 127904.
43. Werkovits, S., et al., *How infrared and fluorescence spectroscopy can shed new light on the characterization of bitumen and its ageing processes*. Road Materials and Pavement Design, 2023: p. 1-12.
44. Werkovits, S., et al., *Multi-spectroscopic characterization of bitumen and its polarity-based fractions*. Construction and Building Materials, 2022. **352**: p. 128992.
45. Evdokimov, I.N., A. Fesan, and A. Losev, *New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes. Monomers and Primary Aggregates from Steady State Fluorescence Studies*. Energy & Fuels, 2016. **30**: p. 4494-4503.
46. Evdokimov, I.N. and A.A. Fesan, *Multi-step formation of asphaltene colloids in dilute solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **492**: p. 170-180
47. Pipintakos, G., et al., *Exploring the oxidative mechanisms of bitumen after laboratory short- and long-term ageing*. Construction and Building Materials, 2021. **289**: p. 123182.

48. Lu, X., et al., *Analysis of asphaltenes and maltenes before and after long-term aging of bitumen*. Fuel, 2021. **304**: p. 121426.
49. Herrington, P.R., J.E. Patrick, and G.F.A. Ball, *Oxidation of Roading Asphalts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**: p. 2801-2809.
50. Michon, L., et al., *Estimation of average structural parameters of bitumens by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Fuel, 1997. **76**(1): p. 9-15.
51. Michon, L., et al., *CARBON-13 MOLECULAR STRUCTURE PARAMETERS OF RTFOT AGED ASPHALTS: THREE PROPOSED MECHANISMS FOR AROMATIZATION*. Petroleum Science and Technology, 1999. **17**(3-4): p. 369-381.
52. Siddiqui, M.N., *NMR Fingerprinting of Chemical Changes in Asphalt Fractions on Oxidation*. Petroleum Science and Technology, 2010. **28**(4): p. 401-411.
53. Petersen, J.C., *A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships*. Transportation Research Circular, 2009(E-C140).
54. Korntner, P., et al., *Characterization of technical lignins by NMR spectroscopy: optimization of functional group analysis by ^3IP NMR spectroscopy*. Holzforschung, 2015. **69**(6): p. 807-814.
55. Li, M., et al., *^3IP NMR Chemical Shifts of Solvents and Products Impurities in Biomass Pretreatments*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(1): p. 1265-1270.
56. Durand, E., et al., *^1H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes*. Energy & Fuels, 2008. **22**: p. 2604-2610.
57. Parlov Vuković, J., et al., *Magnetic field influence on asphaltene aggregation monitored by diffusion NMR spectroscopy: Is aggregation reversible at high magnetic fields?* Journal of Dispersion Science and Technology, 2020. **41**(2): p. 179-187.
58. Dutoit, C.E., et al., *Nondestructive Analysis of Mummification Balms in Ancient Egypt Based on EPR of Vanadyl and Organic Radical Markers of Bitumen*. Anal Chem, 2020. **92**(23): p. 15445-15453.
59. Pipintakos, G., et al., *Experimental investigation of the oxidative ageing mechanisms in bitumen*. Construction and Building Materials, 2020. **260**: p. 119702.
60. Mirwald, J., et al., *Comparison of microscopic techniques to study the diversity of the bitumen microstructure*. Micron, 2022. **159**: p. 103294.
61. Mirwald, J., et al., *Quantifying the influence of heating and resting on the bitumen microstructure*. Construction and Building Materials, 2023. **400**: p. 132710.
62. LOEBER, L., et al., *New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy*. Journal of Microscopy, 1996. **182**(1): p. 32-39.
63. Yu, X., N.A. Burnham, and M. Tao, *Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy*. Advances in Colloid and Interface Science, 2015. **218**: p. 17-33.
64. Xing, C., et al., *Analysis of bitumen material test methods and bitumen surface phase characteristics via atomic force microscopy-based infrared spectroscopy*. Construction and Building Materials, 2022. **346**: p. 128373.
65. MASSON, J.-F., V. LEBLOND, and J. MARGESON, *Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy*. Journal of Microscopy, 2006. **221**(1): p. 17-29.
66. Soenen, H., et al., *Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests*. Materials and Structures, 2014. **47**(7): p. 1205-1220.
67. Pipintakos, G., et al., *Application of Atomic Force (AFM), Environmental Scanning Electron (ESEM) and Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) in bitumen: A review of the ageing effect*. Micron, 2021. **147**.
68. Koyun, A.N., *Imaging and spectroscopic analysis of bitumen with atomic force microscopy and Raman spectroscopy*, in *Institute of Materials Chemistry*. 2018, TU Wien. p. 65.
69. Dazzi, A., et al., *AFM-IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization*. Applied Spectroscopy, 2012. **66**(12): p. 1365-1384.
70. Koyun, A.N., et al., *High resolution nanoscale chemical analysis of bitumen surface microstructures*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 13554.

71. García, A., et al., *Methodology for estimating the modulus of elasticity of bitumen under different aging conditions by AFM*. Road Materials and Pavement Design, 2019. **20**(sup1): p. S332-S346.
72. Bearsley, S., A. Forbes, and R.G. Haverkamp, *Direct observation of the asphaltene structure in paving-grade bitumen using confocal laser-scanning microscopy*. J Microsc, 2004. **215**(Pt 2): p. 149-55.
73. Blom, J., et al., *New evidence on the origin of 'bee structures' on bitumen and oils, by atomic force microscopy (AFM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM)*. Fuel, 2021. **303**: p. 121265.
74. Pipintakos, G., et al., *Coupling AFM and CLSM to investigate the effect of ageing on the bee structures of bitumen*. Micron, 2021. **151**: p. 103149.
75. Lu, X., et al., *Microstructures of bitumen observed by environmental scanning electron microscopy (ESEM) and chemical analysis using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)*. Fuel, 2018. **229**: p. 198-208.
76. Mikhailenko, P., et al., *Observation of asphalt binder microstructure with ESEM*. Journal of Microscopy, 2017. **267**(3): p. 347-355.
77. Mikhailenko, P., H. Kadhim, and H. Baaj, *Observation of bitumen microstructure oxidation and blending with ESEM*. Road Materials and Pavement Design, 2017. **18**(sup2): p. 216-225.
78. Rozeveld, S.J., et al., *Network morphology of straight and polymer modified asphalt cements*. Microscopy Research and Technique, 1997. **38**(5): p. 529-543.
79. ASTM, *Standard Test Method for N-heptane Insolubles*. 1997, ASTM International.
80. ASTM, *Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products*. 2000, ASTM International.
81. ASTM, *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions*. 2009, ASTM International.
82. ASTM, *Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method*. 2019, ASTM International.
83. Sakib, N. and A. Bhasin, *Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques*. International Journal of Pavement Engineering, 2019. **20**(12): p. 1371-1384.
84. Mirwald, J., et al., *Investigating bitumen long-term-ageing in the laboratory by spectroscopic analysis of the SARA fractions*. Construction and Building Materials, 2020. **258**: p. 119577.
85. Espinat, D., et al., *Colloidal Structural Evolution from Stable to Flocculated State of Asphaltene Solutions and Heavy Crudes*, in *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, O.C. Mullins and E.Y. Sheu, Editors. 1998, Springer US: Boston, MA. p. 145-201.
86. Primerano, K., et al., *Characterization of long-term aged bitumen with FTIR spectroscopy and multivariate analysis methods*. Construction and Building Materials, 2023. **409**: p. 133956.
87. Weigel, S., *Estimating aging sensitivity of bitumen using FTIR spectroscopy and multivariate evaluation*. Engineering Research Express, 2023. **5**(2): p. 025067.
88. Weigel, S. and D. Stephan, *Differentiation of bitumen according to the refinery and ageing state based on FTIR spectroscopy and multivariate analysis methods*. Materials and Structures, 2018. **51**(5): p. 130.
89. Siroma, R.S., et al., *Clustering aged bitumens through multivariate statistical analyses using phase angle master curve*. Road Materials and Pavement Design, 2021. **22**(sup1): p. S51-S68.
90. Ma, L., et al., *Chemical characterisation of bitumen type and ageing state based on FTIR spectroscopy and discriminant analysis integrated with variable selection methods*. Road Materials and Pavement Design, 2023: p. 1-15.
91. Weigel, S. and D. Stephan, *The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods*. Fuel, 2017. **208**: p. 655-661.
92. Weigel, S. and D. Stephan, *Bitumen Characterization with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Evaluation: Prediction of Various Physical and Chemical Parameters*. Energy & Fuels, 2018. **32**(10): p. 10437-10442.