



Aalto-yliopisto
Insinööritieteiden
korkeakoulu

Dynaamisen leikkausreometrin käyttö bitumitutkimuksissa

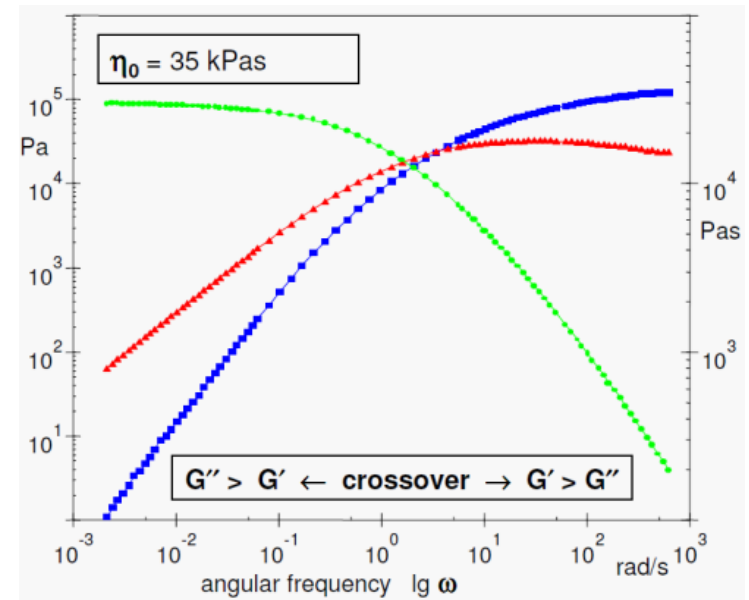
*Tutkimusapulainen (tekn. yo)
Olli-Ville Laukkanen*

PANK menetelmäpäivä
24.1.2013

Liikenne- ja tietekniikan tutkimusryhmä
Aalto-yliopiston Insinööritieteiden korkeakoulu

Esityksen sisältö

- Reologia tieteenalana
- Dynaamiset leikkausreometrit ja niiden käyttö
- Datan analysointi
- Bitumiset sideaineet reologian sovellusalana
- Reologia bitumistandardeissa
- Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) -testi



Reologia tieteenalana

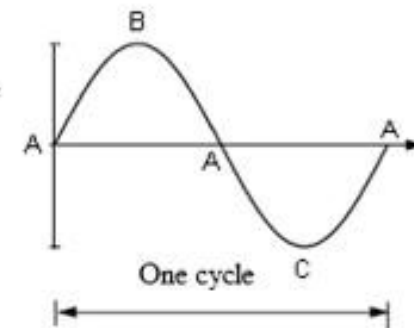
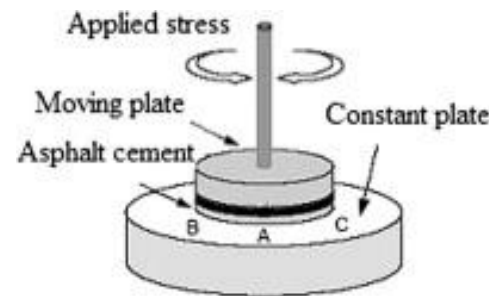
- Reologia (ῥέω (rheō) = virtaus + -logy = oppi jostakin) on aineiden muodonmuutosta ja virtausta tutkiva tieteenala (Bingham 1929)
- Yleensä suurimman mielenkiinnon kohteena ovat materiaalit, joiden virtauskäyttäytyminen on kompleksista. Tällöin materiaalin käyttäytymistä ei pystytä enää kuvaamaan ”yksinkertaisin” menetelmin
- Polymeerit/polymeeriliuokset, maalit/pinnoitteet, elintarvikkeet, kosmetiikka, biomateriaalit, **bitumit** jne.
- Reometria = materiaalin reologisten ominaisuuksien määrittämiseen käytetyt *kokeelliset* menetelmät (”mittaustekniikkatiede”)

Reologia tieteenalana

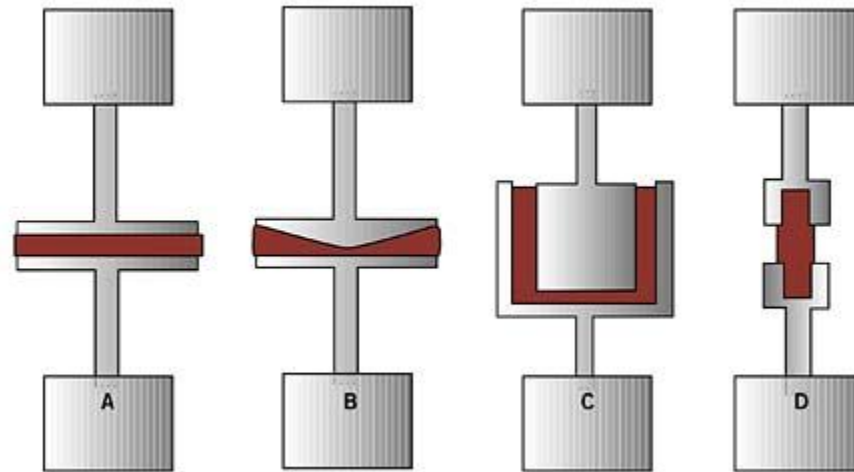
- Reologia on hyvin *monialainen* tiede (materiaalitiede, kemia, fysiikka, matematiikka, mekaniikka, signaalinkäsittely, säätöteoria...)
- Sama pätee bitumitutkimuksessa: reologia yhdistää bitumin nanorakenteen (kemian) sekä mekaanisen käyttäytymisen toisiinsa
- Esteenä yksiselitteisten teorioiden luomiselle on ollut bitumin nano- ja mikrorakenteiden huono tuntemus
 - molekyyleistä tunnetaan vain noin 3 prosenttia ja mikrorakenteesta on olemassa useita ristiriitaisia teorioita
- Reologia on kuitenkin äärimmäisen tehokas työkalu esim. bitumin ikääntymisen ja modifioinnin tutkimiseen

Dynaamiset leikkausreometrit

- Usein näistä mittauslaitteista käytetään englanninkielistä nimitystä DSR (Dynamic Shear Rheometer)
- Pientä materiaalinäytettä (yleensä n. 0,05 – 0,5 g) leikataan vaakasuunnassa
 - joko oskilloiva tai yksisuuntainen rotaatioliike
 - myös pystysuuntainen puristaminen/venyttäminen mahdollista
- DSR-laitteita on olemassa kahta eri tyyppiä:
 - jännitysohjatut reometrit
 - muodonmuutosohjatut reometrit



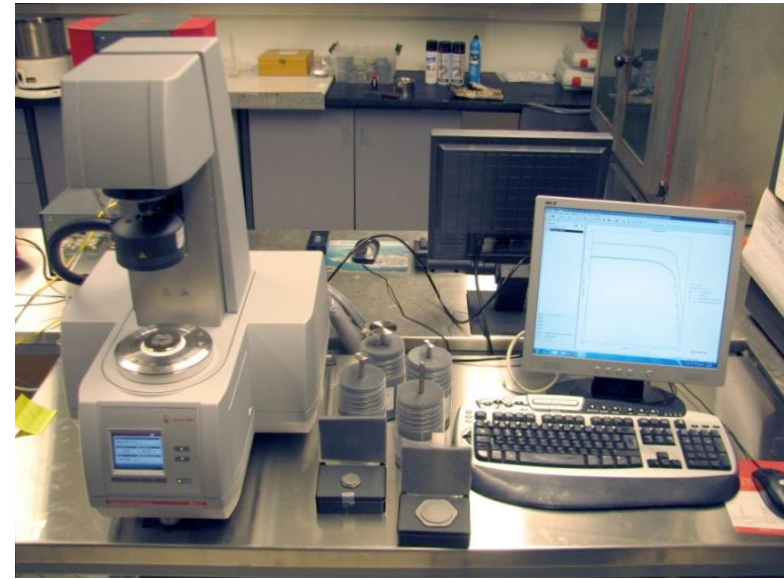
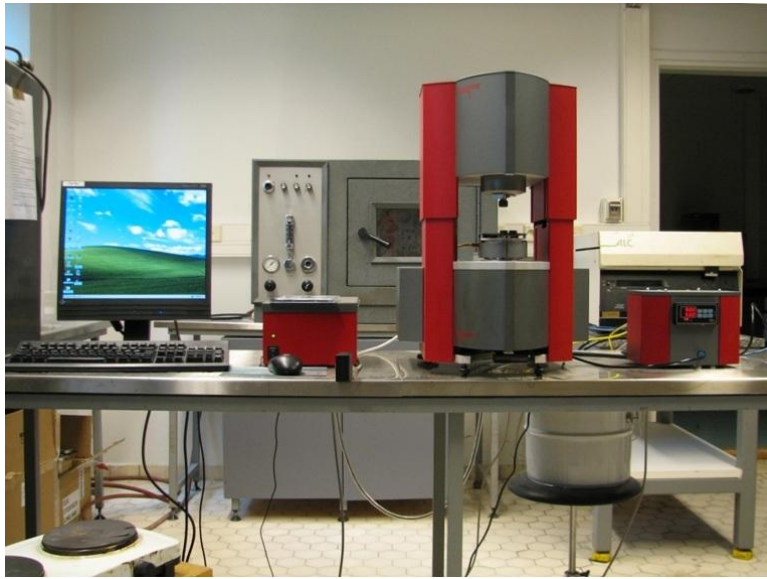
Erilaisia mittausgeometrioita



- A: levy-levy-geometria (parallel plate / plate-plate)
- B: kartio-levy-geometria (cone and plate)
- C: sylinterigeometria (concentric cylinders)
- D: vääntösauvageometria (torsion bar)

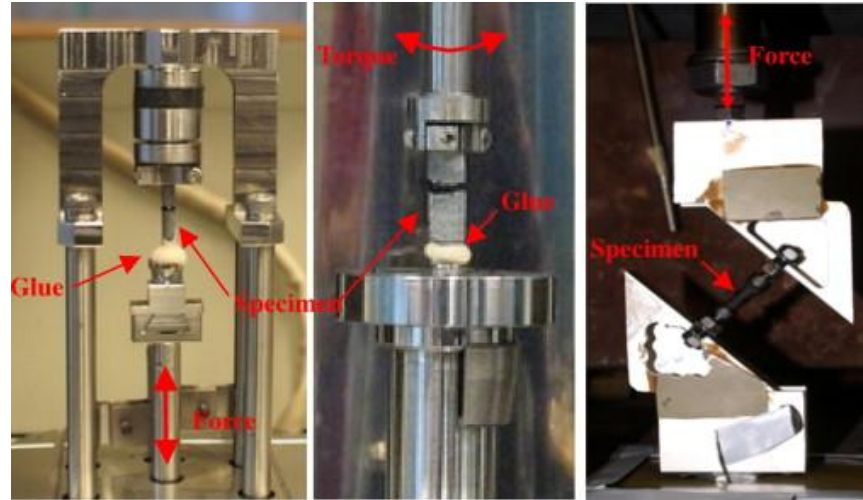
Tutkimusryhmämme käytössä olevat DSR-laitteet

- Reologica StressTech
- jännitysohjattu
- sähkölämmitteinen alalevy ja konvektioilmauuni
- Anton Paar MCR 302
- jännitysohjattu (toimii myös muodonmuutosohjatusti)
- Peltier-alalevy ja -huppu



Minkälaisia mittauksia DSR:llä voidaan tehdä?

- Rotaatiomittaukset
 - rotaatioviskositeetti
 - Oskilloivat mittaukset
 - muodonmuutospyyhkäisy
 - taajuuspyyhkäisy
 - lämpötilapyyhkäisy
 - Jännitysrelaksaatiomittaukset
 - Virumamittaukset
- + Näytteen venyttäminen ja puristaminen
- + Muut erikoisvarusteita vaativat mittaukset
- Näitä mittaustyyppiejä voi myös yhdistellä ja suorittaa peräkkäin



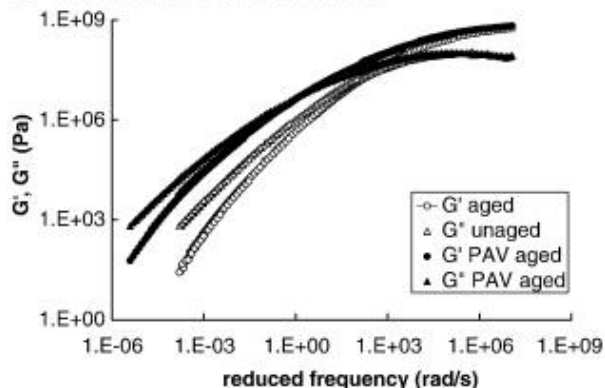
Mo, L., Huurman, M., Wu, S., & Molenaar, A. A. A. (2009). Ravelling investigation of porous asphalt concrete based on fatigue characteristics of bitumen–stone adhesion and mortar. *Materials & Design*, 30(1), 170-179.

Minkälaista dataa mittauksista saadaan?

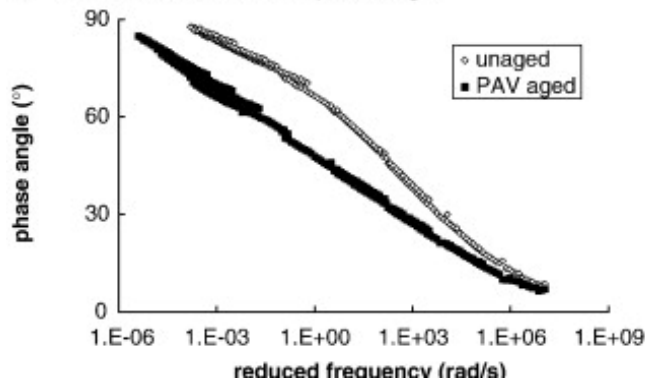
- Käytännössä mittausten avulla saadaan määritettyä materiaalin (esim. bitumin) viskoelastiset ominaisuudet
 - Nykyään mittausohjelmat laskevat käyttäjälle automaattisesti tyypillisimmät materiaalivakiot
 - Oskilloivat mittaukset: momentti ja kiertokulma ajan funktiona $\Rightarrow G^*$ ja $\delta \Rightarrow G', G'', \eta^*, \tan \delta \dots$
 - Rotaatiomittaukset: momentti ja kiertokulma ajan funktiona $\Rightarrow \tau$ ja $\dot{\gamma} \Rightarrow \eta$
 - Normaalisti tulosten analysointi tehdään käyttäen hyväksi näitä arvoja
 - Mittauksen raakadata on joskus saatavilla ja joskus ei (riippuen laitevalmistajasta)
 - Raakadata hyödyllistä edistyneemmässä materiaalikarakterisoinnissa (esim. mitattaessa jännityksen suhteen epälineaaraisella alueella) ja mittausvirheiden tunnistamisessa

Esimerkkejä tulosten esittämistavoista (taajuuspyyhkäisymittaukset)

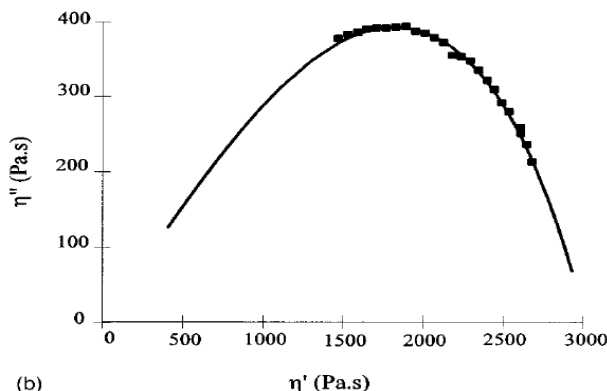
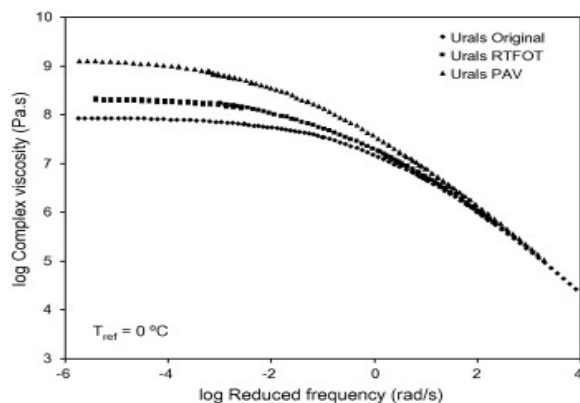
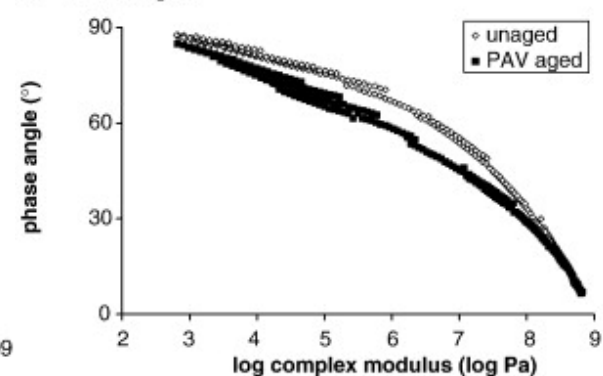
A Master curves in terms of modulus



B Master curves in terms of phase angle



C Black diagram



Lesueur, D., Gerard, J. F., Claudy, P., Letoffe, J. M., Planche, J. P., & Martin, D. (1996). A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *Journal of Rheology*, 40(5), 813-836.

Dynaamisen leikkausreometrin käyttö

- Laadunvalvonta
 - Laadunvalvontatyössä riittää usein valmiiden mittausohjelmapohjien käyttö ja mittausdatan käsittely esim. Microsoft Excelillä® tai laitteen ohjaussovelluksen omilla työkaluilla
 - Ei yleensä tehdä kovin montaa erilaista mittausta, ja mittausparametrejakin muutetaan vain tarvittaessa
 - Ei vaadi välttämättä suurta teoreettista asiantuntemusta ja kokemusta
 - Käyttäjän tulee kuitenkin ymmärtää, mitä on käytännössä tekemässä. Lisäksi käyttäjän tulee tuntea laitteen tekniset rajoitukset.
 - Laitteiden käyttöön saa yleensä suhteellisen hyvää neuvontaa ja opastusta laitevalmistajan puolesta

Dynaamisen leikkausreometrin käyttö

- Tieteellinen tutkimus
 - Kalliimmissa DSR-laitteissa teoreettinen mittaustarkkuus on nykyään huikaa luokkaa, jolloin erilaiset kokeelliset virheet käytännössä määrittävät mittausten tarkkuuden
 - Voidaan tehdä hyvin erityyppisiä mittauksia (esim. simuloivia mittauksia)
 - Vaatii käyttäjältä vankan teoreettisen pohjan viskoelastisuusteoriasta, omasta sovellusalasta ja yleisestä materiaalitieteestä
 - Laitteesta saatavan hyödyn maksimoimiseksi tutkimusryhmältä vaaditaan monialaista teoreettista osaamista ja teknistä käytännön kokemusta. Tällöin myös taloudelliset ja henkilöstöpanostukset ovat merkittäviä.

Datan analysointi

- Laitevalmistajien omat ohjelmistot
 - Esim. Anton Paarin RheoPlus®
 - Dataa voidaan käsitellä suoraan siinä muodossa, missä se on mittauksen jäljiltä
- Erilliset viskoelastista analyysia varten kehitetyt ohjelmistot
 - Esim. IRIS Rheo-Hub (HH Winter, M Mours) ja RheoPower (T Borg)
 - Vaatii usein datatiedoston muokkaamisen ohjelmiston vaatimaan muotoon. Toisaalta joissakin ohjelmistoissa voidaan käyttää hyväksi käyttäjän määrittämiä datamalleja, joissa data muunnetaan automaattisesti analyysin vaatimaan muotoon
- Tieteellisen tutkimuksen kannalta erilliset ohjelmistot ovat usein parempia (laskualgoritmien julkisuus), laadunvalvonnassa analyysityökaluilla ei ole niin suurta merkitystä

Bitumiset sideaineet reologian sovellusalana

- DSR-laitteiden käyttö bitumitutkimuksissa yleistyi voimakkaasti SHRP-tutkimusohjelman ja Superpave-spesifikaatioiden myötä 1990-luvun alussa
- Monet bitumien Superpave-spesifikaatiot pohjautuvat yksinkertaisiin, teoreettisesti johdettuihin reologisiin parametreihin => Performance Grading (PG) –järjestelmä
- Näiden standardimenetelmien kehittämisen yhteydessä myös DSR-laitteiden käyttö bitumin tieteellisessä tutkimuksessa sai lisävauhtia
- Reologia on ollut merkittävässä osassa kolloidisten mallien ja DPF-mallin kehittämisessä / kokeellisessa todentamisessa

Reologia bitumistandardeissa

- USA:
 - Standardit DSR:n oikeaoppisesta käyttämisestä:
 - AASHTO T 315-12: Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)
 - ASTM D7175 – 08: Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer
 - ASTM D7552 – 09: Standard Test Method for Determining the Complex Shear Modulus (G^*) Of Bituminous Mixtures Using Dynamic Shear Rheometer
 - Sisältävät suosituksia ja määräyksiä mm. mittausnäytteiden valmistamisesta ja mittausten oikeaoppisesta tekemisestä (esim. lineaarisuuden varmistaminen)

Reologia bitumistandardeissa

- PG-järjestelmä (AASHTO M320-10/ASTM D6373 - 07e1):
 - PG-luokan määrittäminen ($G^*/\sin\delta$ ja $G^*\sin\delta$):
 - AASHTO R29-08: Grading or Verifying the Performance Grade (PG) of an Asphalt Binder
 - ASTM D7643 - 10: Standard Practice for Determining the Continuous Grading Temperatures and Continuous Grades for PG Graded Asphalt Binders
 - Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) -testi:
 - AASHTO TP 70-12: Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)
 - ASTM D7405 - 10a: Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer

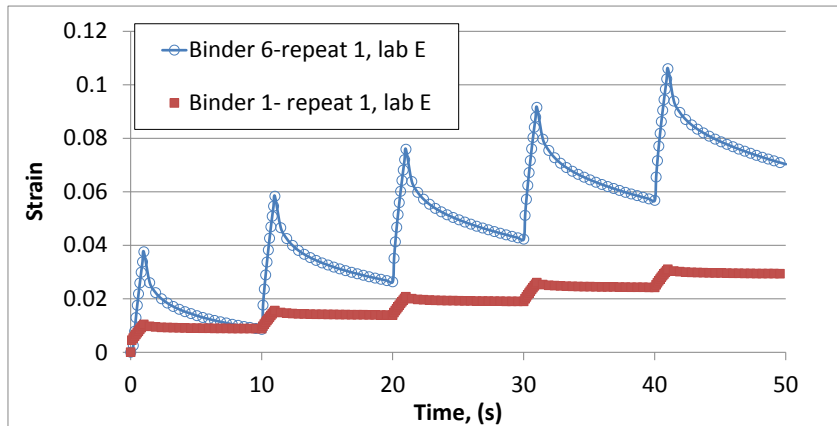
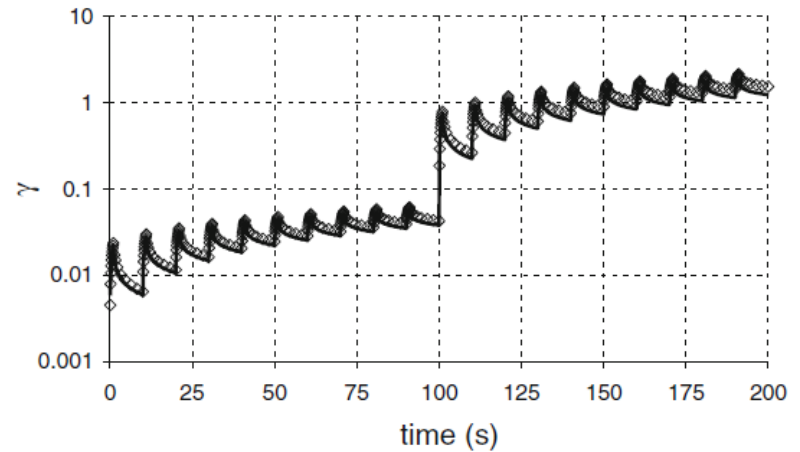
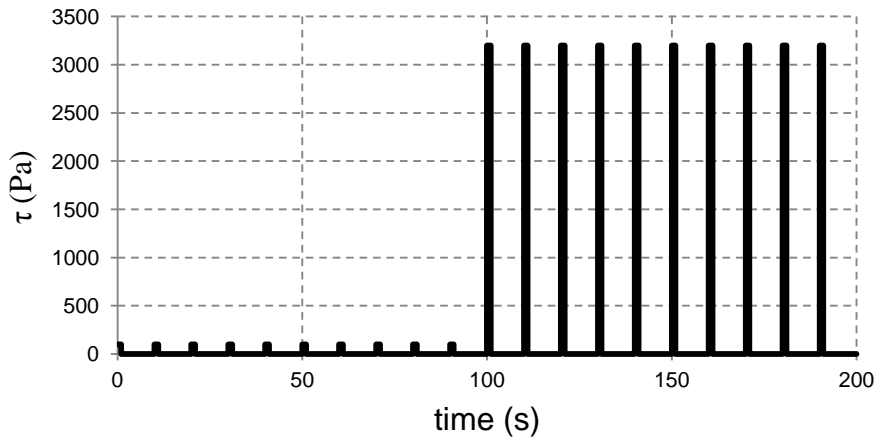
Reologia bitumistandardeissa

- Eurooppa:
 - EN 14770:2012: Bitumen and bituminous binders - Determination of complex shear modulus and phase angle - Dynamic Shear Rheometer (DSR)
 - Bitumen and bituminous binders - Multiple Stress Creep and Recovery Test (MSCRT) (valmisteilla, 6/2015)
 - Lisäksi 2 teknistä spesifikaatiota:
 - CEN/TS 15324:2008: Bitumen and bituminous binders - Determination of equiviscous temperature based on Low Shear Viscosity using a Dynamic Shear Rheometer in low frequency oscillation mode
 - CEN/TS 15325:2008: Bitumen and bituminous binders - Determination of Zero-Shear Viscosity (ZSV) using a Shear Stress Rheometer in creep mode

Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) -testi

- Superpave -spesifikaatioissa bitumisen sideaineen deformaatioherkkyyttä kuvataan $G^*/\sin\delta$ -parametrin avulla
- Tämän parametrin on kuitenkin jälkeinpäin havaittu olevan sopimaton erityisesti polymeerimodifioitujen bitumien urautumisominaisuuksien kuvaamiseen, sillä se ei ota huomioon niiden elastomeerista kykyä palautua rasituksen jälkeen. Lisäksi monet tutkimukset ehdottavat, että päällysteen urautuminen on kytköksissä sideaineen epälineaariseen käyttäytymiseen.
- Esimerkiksi lepotilaviskositeettia (ZSV) ja Shenoy'n parametria $\frac{|\bar{G}^*|}{\left(1 - \frac{1}{\tan \delta \sin \delta}\right)}$ on sittemmin käytetty urautumisen ennustamiseen
- MSCR -testi on simuloiva testi, jossa käytetään myös suurempia, epälineaarisella alueella olevia jännitystasoja
=> näin em. ongelmakohdat on pyritty ottamaan huomioon testiä suunniteltaessa

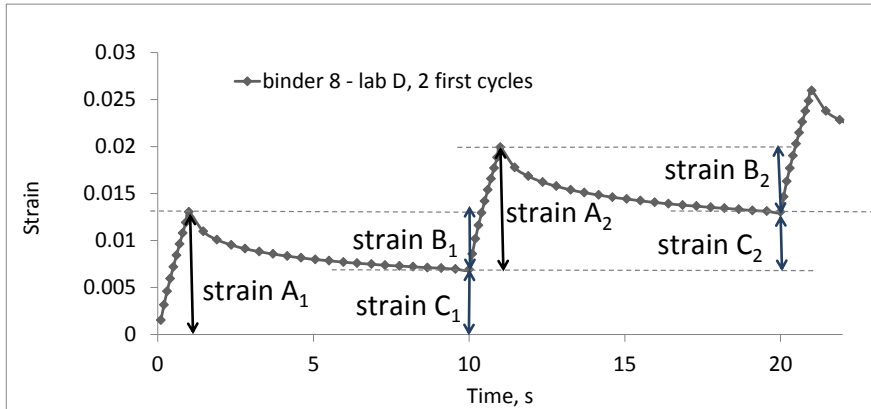
MSCR-testin suorittaminen (AASHTO/ASTM)



Delgadillo, R., Bahia, H. U., & Lakes, R. (2012). A nonlinear constitutive relationship for asphalt binders. *Materials and structures*, 45(3), 457-473.

Soenen, H., Blomberg T., Pellinen, T., & Laukkanen O. V. (2013) The Multiple Stress Creep Recovery Test: A Detailed Analysis of Repeatability and Reproducibility. *Road Materials and Pavement Design*, Supp 1 (EATA 2013).

MSCR-parametrien laskeminen ja tulkinta



R100, %	average recovery of the 10 cycles tested at 100Pa	$R100 \% = \frac{1}{10} \left\{ \sum_{n=1}^{10} \frac{\text{strain B}}{\text{strain A}} \right\} * 100$
R3200, %	average recovery of the 10 cycles tested at 3200Pa	$R3200 \% = \frac{1}{10} \left\{ \sum_{n=1}^{10} \frac{\text{strain B}}{\text{strain A}} \right\} * 100$
J_{nr}100, (1/kPa)	average non-recoverable part of cycles tested at 100Pa	$J_{nr}100 = \frac{1}{10} \left\{ \sum_{n=1}^{10} \frac{\text{strain C}}{0.1} \right\}$
J_{nr}3200 (1/kPa)	average non-recoverable part of cycles tested at 3200Pa	$J_{nr}3200 = \frac{1}{10} \left\{ \sum_{n=1}^{10} \frac{\text{strain C}}{3.2} \right\}$
Rdiff (%)	difference in recovery	$(R100-R3200) * 100 / R100$
J_{nr}diff (%)	difference in non-recoverable compliance	$(J_{nr}3200-J_{nr}100) * 100 / J_{nr}100$

- J_{nr} kertoo palautumattoman muodonmuutoksen määrän
- R% kertoo modifioinnin vaikutuksesta sideaineen elastomeerisiin ominaisuuksiin
- (Diff-arvot kuvaavat sideaineen jännitysherkkyyttä / epälineaarista käyttäytymistä)

Soenen, H., Blomberg T., Pellinen, T., & Laukkanen O. V. (2013) The Multiple Stress Creep Recovery Test: A Detailed Analysis of Repeatability and Reproducibility. *Road Materials and Pavement Design*, Supp 1 (EATA 2013).

Esimerkki MSCR-testin mallintamisesta

Wasage, T. L. J., Stastna, J., & Zanzotto, L. (2011). Rheological analysis of multi-stress creep recovery (MSCR) test. *International Journal of Pavement Engineering*, 12(6), 561-568.

Thus, we may start with the **linear** viscoelastic constitutive equation (Ferry 1980)

$$\gamma_{acc}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(t-t')J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad (4)$$

From Equation (2), it follows that

$$\frac{d\sigma(t')}{dt'} = \sigma_0 \sum_{m=0}^{10} 2^m \sum_{n=10m+1}^{10(m+1)} [\delta\{t' - (n-1)b\} - \delta\{t' - (n-1)b - a\}], \quad (5)$$

where δ is the delta function.

Thus,

$$\gamma_{acc}(t) = \sigma_0 \sum_{m=0}^{10} 2^m \sum_{n=10m+1}^{10(m+1)} [H\{t - (n-1)b\}J\{t - (n-1)b\} - H\{t - (n-1)b - a\}J\{t - (n-1)b - a\}]. \quad (6)$$

When one constructs J_{acc} according to the above-described procedure, it is possible to study the function, J_{acc} . (It is a function of time and stress.)

From Equation (6),

$$J_{acc} = \sum_{n=1}^{110} [H\{t - (n-1)b\}J\{t - (n-1)b\} - H\{t - (n-1)b - a\}J\{t - (n-1)b - a\}]. \quad (7)$$

Assuming the form of **linear** viscoelastic compliance as (Wasage *et al.* 2007, Stastna *et al.* 2007):

$$J(t, \sigma) = J_g + J_D \psi(t) + \frac{t}{\eta}, \quad (8)$$

where J_g is the glassy compliance, J_D is the delayed compliance and η represents the stress-dependent viscosity function.

Thus, we assume that the stress dependence is concentrated only in the viscosity term, η . In our experiment, the stress was doubled after every 10 cycles; thus, the stress was basically an increasing function of time.

In the next step, we have assumed the following form of η :

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + f(g)t e^{gt}]^u}, \quad (9)$$

where η_0, f, g and u are parameters, which together with the parameters J_g, J_D and creep function, $\psi(t)$, have to be determined by fitting the experimental data to the accumulated compliance model.

Due to the form of J_{acc} , Equation (7), and the very small value of the glassy compliance, J_g would not significantly change the total value of J_{acc} and cannot be determined from the fit to J_{acc} . (It can, however, be

determined, for example, from the fit to the first cycle.) What is left, according to our hypothesis, is the parameter J_D and the creep function, $\psi(t)$; and, these have to be determined by a fitting procedure.

Basically in **linear** viscoelasticity (Gross 1953, Ferry 1980):

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} L(\Lambda) \{1 - e^{-t/\Lambda}\} d\Lambda, \quad (10)$$

where $L(\Lambda)$ is the continuous retardation spectrum.

We have generalised Equation (10) by assuming a complete stretch of time (Polacco *et al.* 2008), i.e.

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} L(\Lambda) \{1 - e^{-t/\Lambda^c}\} d\Lambda, \quad (11)$$

where the retardation spectrum is given as

$$L(\Lambda) = \frac{\alpha c}{\Gamma(1 + (1/c))} (\alpha \Lambda)^c e^{-(\alpha \Lambda)^c}. \quad (12)$$

Then,

$$\psi(t) = 1 - \frac{2}{\Gamma(1 + (1/c))} \sqrt{(\alpha t)^{c+1}} K_{1+(1/c)}(2\sqrt{(\alpha t)^c}), \quad (13)$$

where $K_{1+(1/c)}$ is the Macdonald function. For details, refer Stastna *et al.* (2007) and Polacco *et al.* (2008).

For the description of our multi-stress repeated creep and recovery, we use the following form of compliance function:

$$J(t, \sigma(t)) = J_g + J_D \left[1 - \frac{2\sqrt{(\alpha t)^{c+1}}}{\Gamma(1 + (1/c))} K_{1+(1/c)}(2\sqrt{(\alpha t)^c}) \right] + \frac{t(1 + f(g)t e^{gt})^u}{\eta_0}. \quad (14)$$

Equation (14) is able to describe the MSCR test in both conventional and modified binders. Figures 10 and 11

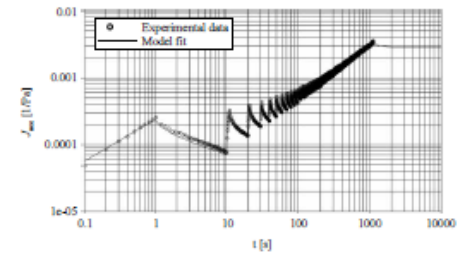


Figure 10. Accumulated creep compliance of asphalt C. Fit to Equation (14), $T = 40^\circ\text{C}$.

- Bitumin käyttäytymisen mallintaminen MSCR-testissä ei ole kuitenkaan aivan yksinkertaista
- Yllä olevilla yhtälöillä ei pystytä mallintamaan bitumin epälineaarista käyttäytymistä
- Myös muita viskoelastisia materiaalimalleja (esim. Burgersin malli) ja viskoelastis-matemaattisia teorioita (esim. Boltzmannin superpositioperiaate) on käytetty MSCR-testistä saatavan datan mallintamiseen

Kansainvälinen MSCR-testin evaluointitutkimus/vertailukokeet

- Nynas & Aalto
- Round robin –tutkimus kesällä 2011
 - Projektipäällikkö: Timo Blomberg (Nynas)
 - Mukana olleet labrat: Nynas (BE, SE, UK), Neste Oil (Porvoo) ja Aalto Tietekniikka
 - Tulosten analysointi: Hilde Soenen (Nynas), Terhi Pellinen, Olli-Ville Laukkanen (Aalto)
- Laboratorioiden mittaustulosten välillä paikoitellen merkittäviäkin eroja
 - Syynä mm. erot näytteenvalmistustekniikoiden ja mittalaitteiden välillä
- Jatkotutkimukset käynnissä
 - Mittausparametrien optimointi sekä vertailu muiden sideaineen urautumisparametrien ja pyöräurituskokeen tulosten kanssa

Kiitos mielenkiinnostanne!