

Bitumen “Bee-structures” bekeken.

Jeroen Besamusca
Kuwait Petroleum Research & Technology

Hilde Soenen
Nynas NV

Hartmut Fischer
TNO Technical Science

Nicole Kringos
KTH, Royal Institute of Technology

Samenvatting

Het is reeds enige tijd bekend dat bitumineuze bindmiddelen een unieke en complexe micro-structuur kunnen bezitten. Eén van de manieren om dit zichtbaar te maken is het oppervlak van bitumen te bekijken met Atomic Force Microscopy (AFM). Beelden van dit oppervlak laten soms structuren zien die lijken op het achterlijf van een bij, zichtbaar als kleine parallelle streepjes, bijgenaamd “bee structures”.

De TC-231 NBM van RILEM heeft een round robin uitgevoerd onder acht verschillende laboratoria en met vier verschillende bindmiddelen. Zowel AFM als Differential Scanning Calorimetry (DSC) metingen werden toegepast op alle bindmiddelen. De round robin toont aan dat micro-structuren, gemeten via AFM, herhaalbaar en reproduceerbaar zijn, en dat afhankelijk van de thermische voorgeschiedenis zeer verschillende beelden kunnen ontstaan. Daarnaast tonen DSC metingen aan dat zowel de glasovergangs- alsook smelt- en kristallisatietemperaturen relatief goed gemeten kunnen worden. Het absolute gehalte aan kristalliniteit kan worden bepaald, indien de intrinsieke enthalpie waarde van de aanwezige wax moleculen bekend is. De combinatie van AFM en DSC metingen toont een relatie tussen de aanwezigheid van “bee-structures” en de aanwezigheid van kristalliniteit. Bitumen zonder meetbare kristalliniteit vertoont geen “bee-structures” of gelijkaardige micro-structuur. Pas na toevoegen van synthetische wax ontstaat er een duidelijk patroon onder AFM en een meetbare kristalliniteit. Bovendien tonen AFM metingen bij stijgende temperatuur aan dat de “bee-structures” uiteindelijk verdwijnen, gelijklopend met het smeltgedrag tijdens een DSC scan. Daarmee wordt aangetoond dat het ontstaan van “bee-structures” verbonden is met de aanwezigheid van wax kristallen.

1. Inleiding

Bitumen structuur is al lange tijd onderwerp van vele studies en publicaties. Schweyer [1] heeft in 1955 al een overzicht gepubliceerd met meer dan 20 verschillende karakteriseringsmethoden. Een overzicht van onderzoek tot ongeveer 1990 is geschreven tijdens het Strategic Highway Research Project in Amerika [2-5]. In vier rapporten met een totaal van bijna 1500 pagina's wordt geprobeerd een relatie te leggen tussen bitumen moleculen en eigenschappen. De meeste onderzoeken laten zien dat er te veel verschillende moleculen zijn om een eenduidige relatie te leggen. Daarom wordt meestal voor een vereenvoudigd model gekozen om de structuur van bitumen te karakteriseren. Een van de bekendste is het model van Nellensteyn [6], de SARA (verzadigden, aromaten, harsen en asfaltenen). Een ander model is het oplosbaarheidsmodel van Redelius [7].

Eén van de waarnemingen in bitumen eigenschappen is het verharden van bitumen door koude temperaturen (dus zonder oxidatieve veroudering). Dit verschijnsel wordt fysische verharding genoemd [8]. Bij een verklaring voor dit fenomeen wordt vaak gekeken naar de mogelijke invloed van de was-achtige moleculen.

Maar wat zijn was-achtige moleculen in bitumen?

Waarschijnlijk zitten de was-achtige materialen in bitumen verspreid over de verzadigde, de aromaten en de harsen in de definitie van Nellensteyn.

Er is geen universele component samenstelling van was. De definitie volgens van Dale is: *“naam voor enige natuurstoffen die in hoofdzaak bestaan uit esters van hogere alcoholen met hogere vetzuren en die in sommige eigenschappen met de vetten verwant zijn; de belangrijkste en meest bekende soort is die welke de bijen voortbrengen en waaruit zij de honingraten bouwen”*.

De chemische compositie van wassen kan ruwweg onderverdeeld worden in paraffinische was, bestaande uit n-alkanen en microcrystallijne was, met iso-alkanen en cycloalkanen [9–14]. Paraffine wassen vertonen grote kristallijne structuren terwijl de microcrystallijne wassen zeer fijne structuren hebben.

Ook hier geldt dat de vereenvoudiging in grote en kleine kristallen, een manier is om heel veel moleculen in een eenvoudig kader te stoppen. Om exact te bepalen wat was is moet elk molekuul afzonderlijk gekarakteriseerd worden.

Was molekulen en eventueel gedeelten van lange molekulen kunnen kristallisatie vertonen. Deze kristallisatie is meetbaar met DSC.

Metingen op moleculaire niveau zijn geen standaard bitumen metingen. Standaard bitumen metingen geven informatie over de gemiddelde eigenschappen en niet van individuele molekulen. Maar sommige waarnemingen kunnen beter begrepen worden door niet standaard metingen.

Een niet standaard meting voor bitumen is de differential scanning calorimetrie, DSC.

DSC metingen zijn temperatuursafhankelijke bepalingen.

DSC metingen aan bitumen en ruwe aardolie [15-20] vertonen een fase overgangen met een breed temperatuursbereik die gerelateerd zijn aan de glasovergang, smelten en/of kristallisatie.

DSC scans van verschillende bitumen vertonen verschillende vormen. Ze geven de variatie in de intensiteit van de smeltpieken en kunnen verschuiven naar hogere of lagere temperaturen. Daarnaast blijkt de thermische geschiedenis van bitumen mede bepalend voor de meetresultaten met de DSC.

Harrison (1992) heeft de scheiding van bitumen in de SARA fracties van Nellensteyn gecombineerd met DSC metingen en met molekuulgrootte bepaling. De conclusie van de auteurs is dat de naftenische aromaten (harsen) een grote bijdrage leveren aan het endotherme effect in vergelijking met het oorspronkelijke bitumen. Ook de polaire aromaten (aromaten) dragen bij aan het endotherme effect maar in mindere mate. De asfalteneen vertonen geen endotherme piek. Een andere conclusie van de auteurs is een afname van de intensiteit van de endotherme piek bij toenemend molekuulgewicht. Hieruit blijkt dat de asfalteneen geen bijdrage leveren aan de kristaliniteit van bitumen. Voor de groep “verzadigde” is het niet eenduidig wat de invloed is op de DSC meting van een bitumen.

De RILEM groep TC231 heeft de DSC meting gekozen voor een round robin analyse. Als de DSC metingen extra informatie kunnen opleveren dan is het belangrijk om te weten of de resultaten reproduceerbaar zijn.

Daarnaast wilde deze groep gebruik maken van een andere niet-standaard bitumen meting, namelijk de atomic force microscopy (AFM). AFM is een visuele techniek wat informatie geeft over de oppervlakte, onder andere over de topografie van een onderzocht materiaal. Deze techniek is zeer geschikt voor onderzoek naar bitumen. Bij bitumen wordt een “bee” structuur waargenomen. Dit heeft een vorm van het gestreepte achterlijf van een bij. AFM heeft als voordeel dat monstervoorbereiding relatief eenvoudig is. Daarnaast zijn metingen in omgevingstemperatuur en omgevingsatmosfeer mogelijk. Recentelijk zijn de AFM technieken verbeterd waardoor het ook mogelijk is om dynamisch interactie te onderzoeken tussen de AFM naald en het te onderzoeken materiaal. Bij onderzoek naar bitumen geeft deze interactie informatie over de stijfheid, elasticiteit en zelfs de kleefkracht.

Het hier beschreven onderzoek is eerder gepubliceerd in de journal *Materials and Structures*. De onderzoeks commissie van RILEM vindt het belangrijk dat er grote bekendheid wordt gegeven aan de resultaten van het commissie werk en stimuleert de verspreiding ervan. Een belangrijke conclusie uit dit onderzoek is de relatie tussen het aantonen en verdwijnen van de “bee” structuur, gelijk lopend met het temperatuur bereik van de kristallisatie gemeten met de DSC. Ook is aangetoond dat er kristallisatie en “bee structuur” gemeten wordt als er was wordt toegevoegd aan bitumen die geen kristallisatie in oorspronkelijke vorm vertonen. Het uitrekenen van een massa percentage was in bitumen met behulp van DSC is echter alleen mogelijk als de was molekulen gedefinieerd worden en de intrinsieke enthalpie bekend is.

2. Doel Round Robin van RILEM TC231

Het onderzoek instituut RILEM houdt zich bezig met constructie materiaal onderzoek in een internationaal verband. De verschillende onderzoeken worden uitgevoerd door een technische commissie die voor vijf jaar wordt vastgesteld. In deze vijf jaar moet een onderzoek naar een specifiek onderwerp afgerond worden.

De technische commissie, TC 231 NMB van RILEM, hield zich bezig met *nanotechnology based bituminous materials*. In dit onderzoek is een uitgebreide round robin uitgevoerd aan vier verschillende bitumen met behulp van DSC metingen en AFM. In totaal hebben 7 laboratoria meegedaan aan de round robin.

3. Materialen

In dit project werden vier verschillende bindmiddelen onderzocht; drie van deze bindmiddelen werden geselecteerd op basis van hun percentage aan natuurlijke wassen terwijl het vierde bindmiddel gemaakt werd door aan het eerste 3% sasobit was toe te voegen. De empirische eigenschappen van deze samples zijn weergegeven in tabel 1. De bitumen werden verder gekarakteriseerd via SARA analyse, deze resultaten zijn weergegeven in tabel 2. Zowel voor Bit-A als bit-D zijn SARA fracties weergegeven. Deze data tonen aan dat de toegevoegde was niet teruggevonden wordt in de verzadigden, maar eerder in de asfalten fractie. Dit is te verwachten omdat onder deze test condities de was in kristallijne toestand is, en bijgevolg niet zal migreren met het elutiesolvent. Daarnaast blijkt ook dat de relatieve concentratie aan resins dalen, na toevoegen van sasobit. Dit zou erop kunnen wijzen dat bij het kristalliseren de was crosslinks vormt met andere (resin) moleculen. Rheologische data duiden ook in die richting, de elasticiteit neemt toe na toevoegen sasobit, wat duidt op een netwerk vorming. (ref 24)

Table 1. Overzicht van de onderzochte bitumina.

Code	Supplier	Bitumen	Pen, dmm	R&K, °C	Wax percentage volgens EN 12606-1
Bit-A	Nynas	70/100	91	46.2	0.3*
Bit-B	Nynas	70/100	86	46.4	1.7
Bit-C	Q8	70/100	82	45.8	1
Bit-D	Nynas	Bit-A +3% sasobit	50	78	-

* EN 12606-1 geeft steeds een zeker percentage aan was weer. Bitumen D werd niet onderzocht volgens EN 12606-1.

Table 2. Overzicht van de SARA analyse van de bitumina.

	Bit-A	Bit-B	Bit-C	Bit-D
Saturates	6.4	7.3	3.8	6.1
Aromatics	48.6	53.2	59.6	48.7
Resins	26.2	20.3	22.2	23.8
Asphaltenes	18.8	19.2	14.6	21.4

Aan de round robin test met betrekking tot DSC namen zeven laboratoria deel, terwijl de AFM testen werden uitgevoerd door vier laboratoria. Zowel voor de DSC testen alsook voor de AFM, werden gezamenlijke test procedures opgesteld. Voor beide test methodes werd het sample eerst 24 uur isotherm gehouden op 25,0°C, vervolgens werd voor DSC metingen het sample eerst gekoeld naar een lage temperatuur, daarna opgewarmd, weer afgekoeld en nogmaals opgewarmd. Voor AFM metingen, werd het sample na de isotherme periode niet afgekoeld, maar werden AFM opnames gemaakt bij gradueel stijgende temperaturen. Met AFM konden metingen uitgevoerd worden tot maximaal 60°C a 80°C. Meer details zijn weer te vinden in ref 21 en 22.

4. Resultaten en Evaluatie

Fig. 1 bevat DSC opwarmcurves voor bit-A en bit-D. Bit-A vertoont enkel een glasovergang, te zien als een shift in de basislijn. Bit-D vertoont naast een glasovergang ook smeltsignalen, waarvan de vorm varieert met de thermische voorgeschiedenis (1^{ste} of 2^{de} opwarming). Voor bit-A is er geen verschil tussen beide opwarmcurves. In fig. 2, zijn opwarmcurves voor bit-C weergegeven. Voor dit bitumen zien we opnieuw een glasovergang, gevolgd door een smeltsignaal, en een verschil tussen 1^{ste} en 2^{de} opwarming. Voor de 2^{de} opwarming, die geregisteerd is na snel afkoelen van het bitumen vanop 140°C, is er bij opwarmen een (her) kristallisatie te zien, die reeds begint tijdens opwarmen doorheen de glasovergang. Dit signaal is opgevuld in fig. 2. Bij verder opwarmen, zien we voor de 2^{de} opwarming, vervolgens één breed smeltsignaal, terwijl de 1^{ste} opwarming, gemeten na 24 uur isotherm annealen bij 25,0°C, twee smeltsignalen vertoont. Blijkbaar is, tijdens de isotherme periode, een gedeelte van het smeltsignaal verschoven naar hogere temperatuur. Dit wijst erop dat een gedeelte van de kristallen verder gestabiliseerd zijn en daardoor verschuiven naar een hogere smeltemperatuur. Bit-B vertoont een heel gelijkend gedrag met bit-C.

Fig. 1. DSC opwarmcurves voor bit-A en bit-D.

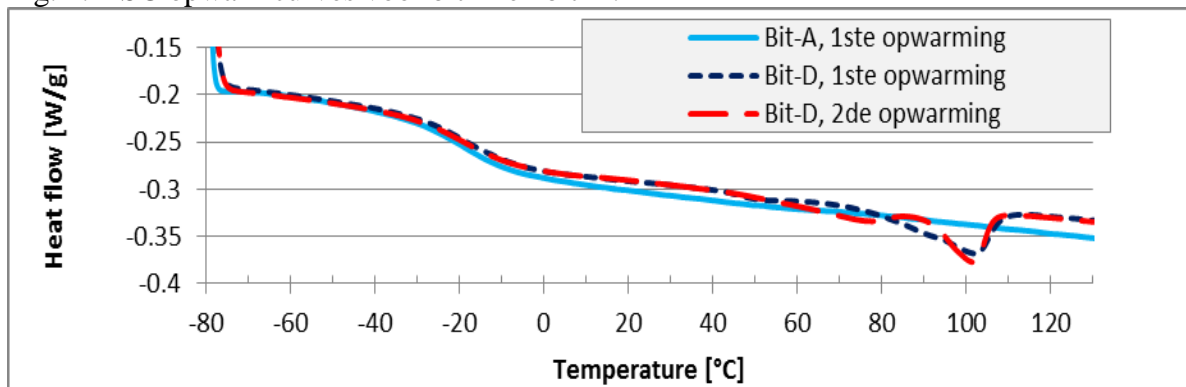
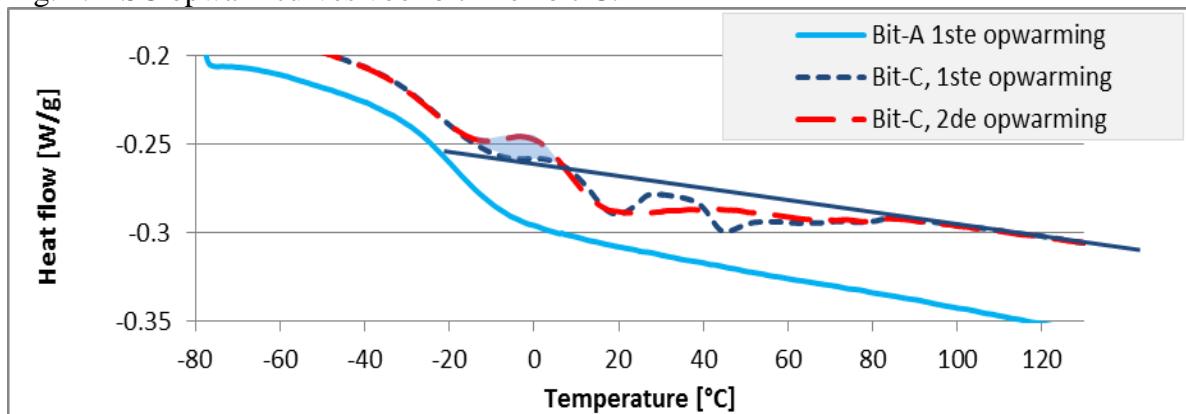


Fig. 2: DSC opwarmcurves voor bit-A en bit-C.



In de round robin test werd de reproduceerbaarheid van de glasovergang, kristallisatie-, smeltemperatuur, en smelenthalpie bepaald. In fig. 3, zijn als voorbeeld gemiddelde smeltemperaturen weergegeven. De error bars zijn afgeleid van de standaarddeviatie op deze meting, en tonen aan dat de piek temperatuur de beste reproduceerbaarheid heeft, die van de eindtemperatuur is redelijk, en die van de de onsettemperatuur is niet goed. Voor de 2^{de}

opwarming, waarbij het smeltsignaal opsplijt in twee signalen, werd enkel de piek temperatuur van het eerste signaal genomen, in figuur 3.

In figuur 4, zijn de gemiddelde smelt- en kristallisatie enthalpieën weergegeven. Opnieuw zijn de error bars relatief groot, en uiteraard als de precisie op begin- en eindtemperatuur niet hoog zijn, kan de precisie op de oppervlakte, de enthalpie ook niet goed zijn. Deze minder goede reproduceerbaarheden zijn te wijten aan de brede signalen die optreden in bitumen samples, en de overlap tussen glassovergang, kristallisatie en smelten. Voor meer info verwijzen we naar ref.21.

Fig. 3: Gemiddelde smeltemperatures voor de verschillende bitumina, de error bars zijn gelijk aan de standard deviatie

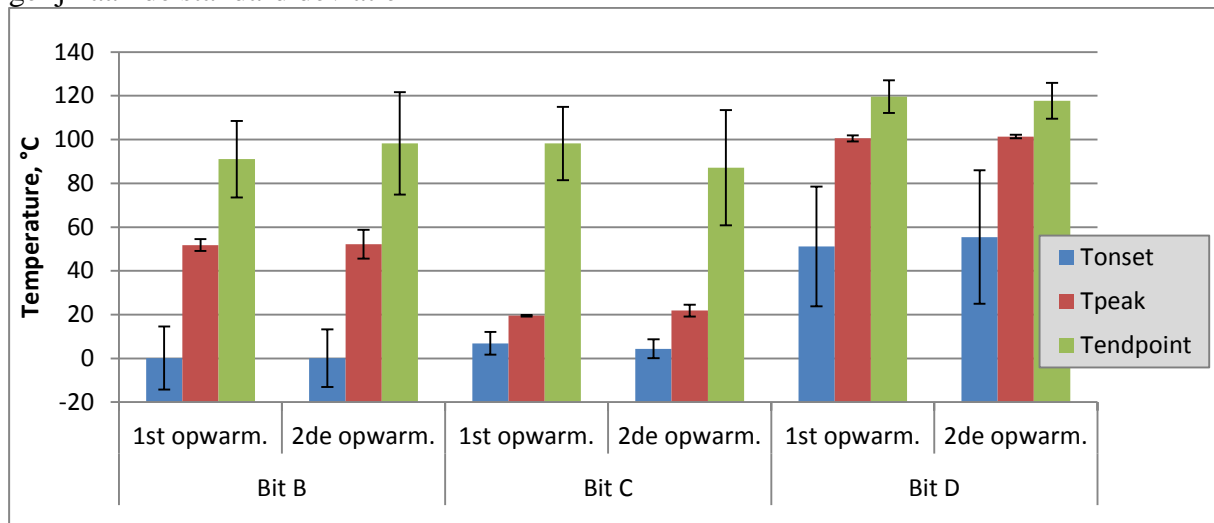
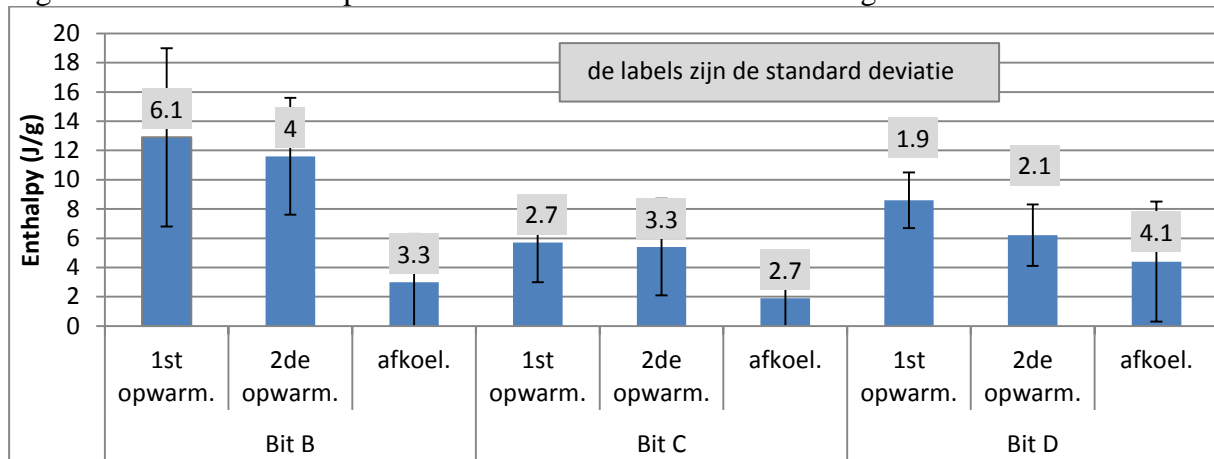


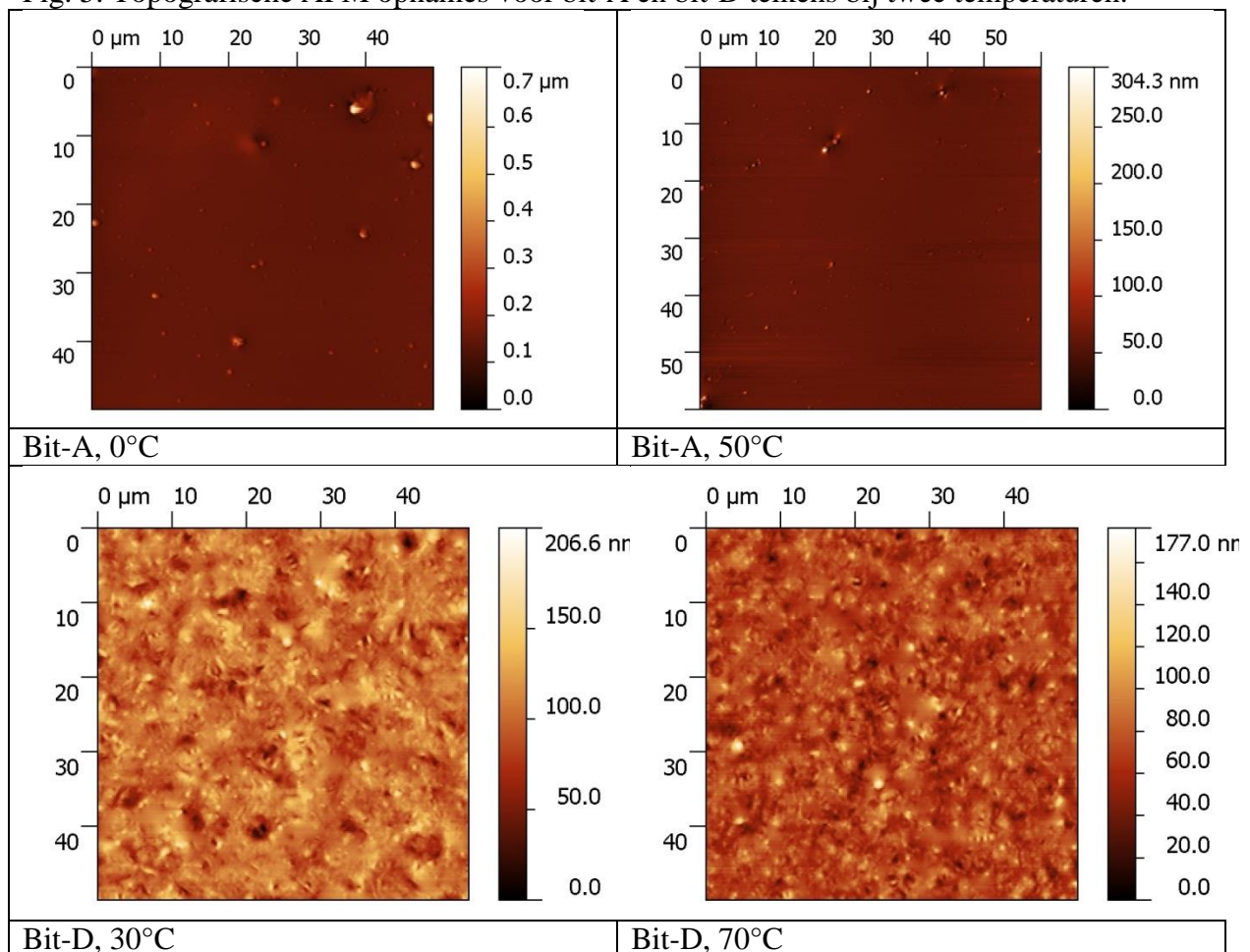
Fig. 4: Gemiddelde enthalpie waarden van smelt en kristallisatie signalen



Oppervlakte eigenschappen, zoals topografie, en verschillen in mechanische eigenschappen, hardheid en elasticiteit, werden onderzocht met AFM. In deze bijdrage worden enkel de topografische metingen ivb de bee-structuren besproken. In fig. 5 zijn topografische opnames voor bit-A (top) en bit-D (onderaan) weergegeven. Voor Bit-A, werden geen typische bee-structuren gezien, er werd eigenlijk helemaal geen structuur waargenomen. In bit-D, is een heel dichte overlappende structuur van “bee-structuren” aanwezig, die nog steeds aanwezig is bij 70°C. In fig. 6, zijn opnames voor bit-C weergegeven bij stijgende temperatuur, in de

figuur is ook de DSC opwarmcurve (1^{ste} opwarming) getoond. Voor dit bitumen zijn de “bee-structuren” duidelijk waarneembaar, waarbij de lichte kleur duidt op een hoger liggende structuur, terwijl donkere delen wijzen op een dieper liggende structuur. De mechanische eigenschappen vertonen een gelijkaardig patroon, waarbij de hogerliggende delen harder zijn, terwijl dieper liggende zachtere zijn. Tijdens opwarmen is een graduele afname van deze “bee-structuren” te zien, die vrij gelijkend verloopt met de opwarm curve.

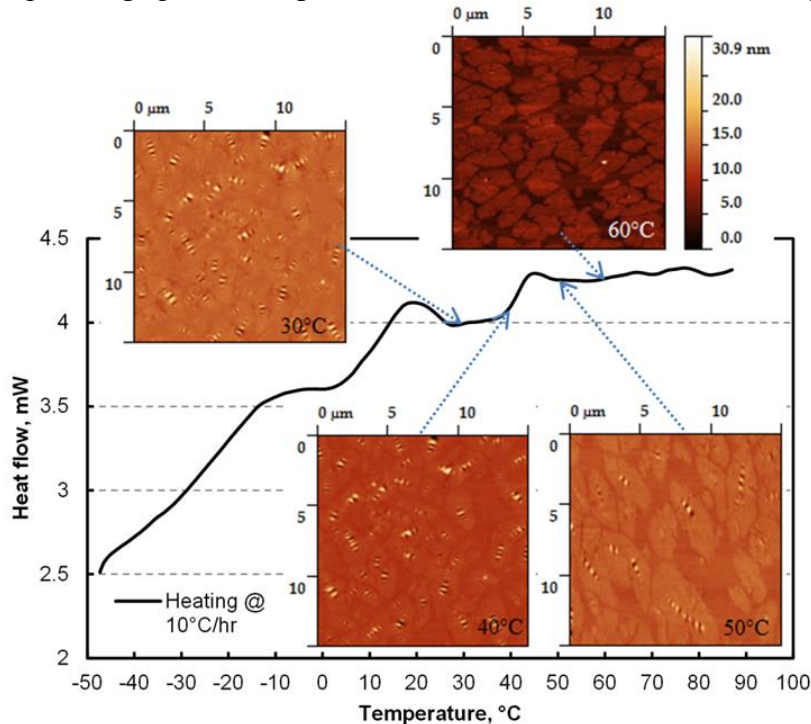
Fig. 5. Topografische AFM opnames voor bit-A en bit-D telkens bij twee temperaturen.



Bit-A, vertoont in DSC enkel een glasovergang en geen smeltsignaal, ook niet na 24 uur annealen, dit bitumen bevat geen kristallijne structuren. Dit bitumen vertoont in AFM geen typische Bee structuren. Dit bitumen bevat wel een hoog percentage aan asfaltenen. Bit-D is bit-A met daaraan toegevoegd 3% synthetische was (sasonit). Dit bitumen vertoont naast een glasovergang ook een smeltsignaal, veroorzaakt door de toegevoegde sasobit. Bovendien verandert voor dit bitumen de structuur in AFM drastisch, na toevoegen van deze was. Dit toont aan dat de topografie in bit-D te wijten is aan sasobit. De visuele structuur van bit-D in AFM lijkt op Bee-structuren, maar in dit bitumen lijken ze elkaar sterk te overlappen. Deze topografie verandert slechts weinig bij opwarmen naar 70°C, waarschijnlijk omdat 70°C nog onder de piek smeltemperatuur (100°C) valt voor bit-D. Wat de SARA analyse betreft lijkt het wel zo dat de sasobit terug te vinden is in de asfaltenefractie om wille van de kristallijne vorm.

Beide bitumen die natuurlijke wassen bevatten, bit-B en bit-C, vertonen de typische Bee-structuren in AFM. Bij opwarmen verandert de topografie, en bij 60°C lijken deze typische Bee-structuren te verdwijnen. Er is nog wel een structuur aanwezig. Hogere temperaturen waren niet mogelijk voor de AFM, maar de trend is wel duidelijk. Er lijkt een sterk verband tussen de aanwezigheid van kristallijn materiaal en de topografie in AFM.

Fig. 6: Topografische opname voor bit-C, samen met de DSC opwarmcurve (1^{ste} opwarming)



Wat betreft de reproduceerbaarheid voor de DSC, deze resultaten tonen aan dat althans op dit moment, voor de smeltemperatuur enkel de piek temperaturen reproduceerbaar zijn, voor de glasovergang waren de mid temperaturen reproduceerbaar. Wat betreft de smeltenhamtalpie, is de reproduceerbaarheid nog onvoldoende, en kan niet gebruikt worden om het percentage aan was te bepalen. Dit is hoofdzakelijk te wijten aan het brede smeltraject, dat we zien voor deze bitumen, om dit te kunnen integreren moet de basislijn voldoende stabiel en recht zijn, en moet ook de meting doorgaan tot voldoende hoge temperaturen. In dit geval werd gevraagd de meting uit te voeren tot 140°C, maar niet alle deelnemende laboratoria hebben dit ook gedaan. Daarnaast werd ook een overlap tussen de glasovergang en herkristallisatie waargenomen. Om een percentage kristallijn materiaal te bepalen moet bovendien de intrinsieke enthalpie gekend zijn, dit is de enthalpie van een perfect en oneindig kristal. Die is voor de natuurlijke was aanwezig in bitumen niet gekend.

5. Conclusies

- De combinatie AFM en DSC metingen toont een relatie tussen de aanwezigheid van “bee-structuren” en de aanwezigheid van kristallijn materiaal.
- Bij opwarmen verdwijnen de bee-structuren geleidelijk terwijl ook de kristallijne structuren een breed smeltgedrag vertonen.
- Uit DSC metingen blijkt dat de termische voorgeschiedenis van het sample een belangrijke invloed heeft op de vorm van de smeltcurve, althans voor de bitumen die kristallijn materiaal bevatten.
- De mid temperatuur van de glasovergang en de piek temperatuur van het smeltsignaal, kunnen met een goede reproduceerbaarheid gemeten worden.
- De reproduceerbaarheid voor enthalpie is voorlopig niet goed, een betere controle van de basislijn, metingen tot hogere temperaturen of metingen na andere en langere annealingsperioden zouden dit mogelijks verbeteren.

Meegewerkt aan dit onderzoek hebben:

Lily D. Poulidakos (EMPA), Jean-Pascal Planche (Western Research Institute), Prabir Das (KTH), James Grenfell (University of Nottingham), Emmanuel Chailleux (IFSTTAR), Xiaohu Lu (Nynas)

6. Literatuur

1. H. E. Schweyer, H. Chelton and H. H. Brenner, a Chromatographic study of Asphalt, AAPT, vol. 24, p3, 1955.
2. J. C. Petersen, R.E. Robertson, J.F. Branthaver, P.M. Hansberger, J.J. Duval, S.S. Kim, D.A. Anderson, D.W. Christiansen, H.U. Bahia, Binder Characterisation and Evaluation, Volume 1, SHRP-367, 1994.
3. J.F. Branthaver, J. C. Petersen, R.E. Robertson, J.J. Duval, S.S. Kim, P.M. Hansberger, T. Mill, E.K. Ensley, F.A. Barbour and J.F. Schabron, Binder Characterisation and Evaluation, Volume 2: Chemistry, SHRP-368, 1993.
4. D.A. Anderson, D.W. Christiansen, H.U. Bahia, R. Dongre, M.G. Sharma, C.E. Antle, J. Button, Binder Characterisation and Evaluation, Volume 3: Physical Characterisation, SHRP-369, 1994.
5. J. C. Petersen, R.E. Robertson, J.F. Branthaver, P.M. Hansberger, J.J. Duval, S.S. Kim, D.A. Anderson, D.W. Christiansen, H.U. Bahia, R. Dongre, C.E. Antle, M.G. Sharma, J.W. Button and C.J. Glover, Binder Characterisation and Evaluation, Volume 4: Test Methods, SHRP-370, 1994.
6. F.J. Nellensteyn, The Constitution of Asphalt, Inst. Petrol. Technol., vol. 10, pp 311-325, 1924.
7. P.G. Redelius, Bitumen solubility Model Using Hansen Solubility Parameter, Energy & Fuels, 18, p 1087-1092, 2004.
8. A. B. Brown, J. W. Sparks and F. M. Smith, AAPT, vol. 26, p486, 1957.
9. G. Meyer, Thermal Properties of Micro-crystalline Waxes in Dependence on the Degree of De-oiling, SOFW journal 135, 8, P. 43-50, 2009.
10. Y. Edwards, Influence of Waxes on Bitumen and Asphalt Concrete Mixture Performance, Doctoral Thesis in Highway Engineering, KTH, Sweden, 2005.

11. L. Carbognani, L. DeLima, M. Orea and U.Ehrmann, Studies of large crude oil alkanes. II. Isolation and characterization of aromatic waxes and waxy asphaltenes, *Petrol. Sci. Technol.*,18, 607–634, 2000.
12. S. Kumar, K.M. Agrawal and P. Fischer, Identification of acyclic isoprenoid hydrocarbons in wax derived from tank bottom sludge, *Energy & Fuel*, 18, 1588–1594, 2004.
13. M. Kane, M. Djabourov, J.L. Volle, J.P. Lechaire and G. Frebourg, Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel*, 82,127–135, 2003
14. X. Lu, P. Redelius, Compositional and structural characterization of waxes isolated from bitumens, *Energy & Fuel*, 20, 653–660, 2006
15. P.M. Claudy, J-M. Létoffé, D. Martin and J-P. Planche, Thermal behavior of asphalt cements, *Thermochimica Acta* 324, P. 203-213, 1998.
16. L.C. Michon, D.A. Netzel, T.F. Turner, A C13NMR and DSC study of the amorphous and crystalline phases in Asphalts, *Energy & Fuels*, 13, P. 602-610, 1999.
17. I.R. Harrison, G. Wang, T.C. Hsu, SHRP-A/UFR-92-612, A Differential Scanning Calorimetry Study of Asphalt Binders, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC,1992
18. M.V. Kok, J-M. Létoffé, P. Claudy, D. Martin, M. Garcin and J-L. Vollet, Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry, *Fuel* Vol. 75, No. 7, P. 787-790, 1996
19. D. Lesueur, (1996) Propriétés mécaniques des liants routiers, Thèse de Doctorat, Institut National Des Sciences appliquées de Lyon, France
20. D. Lesueur, J-P. Planche, P. Dumas, (2000) Détermination de la teneur en paraffines des bitumes, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 229, P. 3-11
21. H. Soenen, J. Besamusca, LD. Poulidakos, J-P. Planche, P. Das, N. Kringos, J. Grenfell, E. Chailleux, (2013) Differential Scanning Calorimetry applied to bitumen: Results of the RILEM NBM TG1 Round Robin test. *Proceedings International RILEM Symposium on Multi-Scale Modeling and Characterization of Infrastructure Materials Stockholm 2013*, p. 311.
22. H. Fischer, LD. Poulidakos, J-P. Planche, P. Das, J. Grenfell (2013) Challenges while performing AFM on Bitumen *Proceedings International RILEM Symposium on Multi-Scale Modeling and Characterization of Infrastructure Materials Stockholm 2013*, p 89.
23. H. Soenen, J. Besamusca, H. Fischer, LD. Poulidakos, J-P. Planche, , P. Das, N. Kringos, J. Grenfell, X. Lu, E. Chailleux, Paper in Materials and structures, DOI 10.1617/s11527-013-0123-4, printed online June 2013.
24. H. Soenen, J. De Visscher, A. Vanelstraete, P. Redelius, “Influence of Thermal History on Binder Rutting Indicators”, *Int. J. Road Mat. Pavement Design*, Vol. 6, p. 217, 2005.