

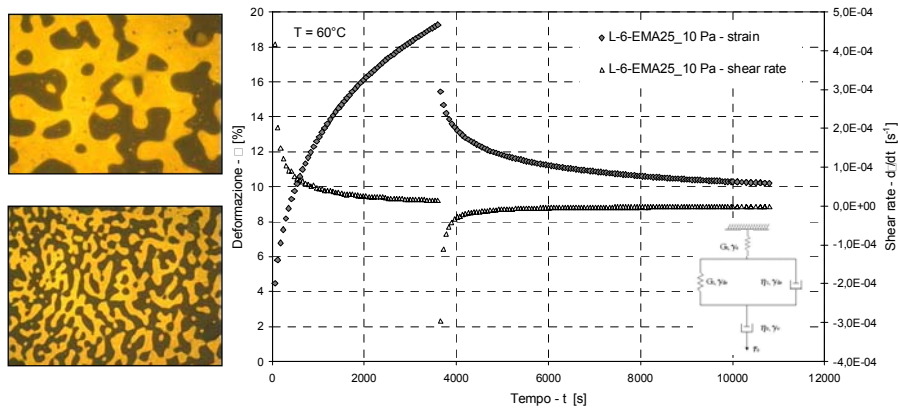


Università degli Studi di Parma
Facoltà di Ingegneria

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile – XXI Ciclo
Curriculum: Strade, Ferrovie ed Aeroporti (ICAR/04)

Filippo Merusi

Metodi reologici avanzati per l'analisi del comportamento dei bitumi stradali negli stati critici di esercizio



Tutore: Prof. Ing. Felice Giuliani
Coordinatore del Dottorato: Prof. Ing. Paolo Mignosa

Parma, gennaio 2009

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PARMA

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile

Ciclo XXI

Filippo Merusi

Metodi reologici avanzati per l'analisi del
comportamento dei bitumi stradali negli stati critici di
esercizio

Coordinatore: Chiar.mo Prof. Ing. Paolo Mignosa

Tutore: Chiar.mo Prof. Ing. Felice Giuliani

Parma, gennaio 2009

INDICE

Premessa	13
-----------------------	----

INTRODUZIONE

Background e definizione del problema	15
Obiettivi dell'indagine	16

PARTE I.

PRESUPPOSTI TEORICI E PRINCIPI DI ANALISI

Capitolo 1. Elementi di reologia dei materiali viscoelastici

1.1. Equazioni costitutive	19
1.1.1. Sistemi meccanici elementari.....	19
1.1.2. Sistemi viscoelastici lineari.....	22
1.1.2.1. <i>Condizioni di linearità</i>	22
1.1.2.2. <i>Corpi di Maxwell e Kelvin-Voight e rappresentazione differenziale</i>	23
1.1.2.3. <i>Principio di sovrapposizione di Boltzmann e rappresentazione integrale</i>	26
1.1.3. Sistemi viscoelastici quasi-lineari.....	27
1.2. Solidi e liquidi viscoelastici	27
1.2.1. Il numero di Deborah.....	27
1.2.2. Il modello di Burger.....	29
1.2.3. Modelli generalizzati.....	30
1.3. Analisi dei sistemi meccanici in regime oscillatorio sinusoidale	33
1.3.1. Funzioni viscoelastiche in regime oscillatorio.....	33
1.3.2. Rappresentazione dei dati nelle prove in regime oscillatorio sinusoidale.....	35
1.3.2.1. <i>Piano di Black</i>	35
1.3.2.2. <i>Piano di Cole-Cole</i>	36
1.4. Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)	37
1.4.1. Dipendenza dalla temperatura dei sistemi viscoelastici.....	37

1.4.2. Curve maestre.....	38
1.5. Relazioni fra le funzioni viscoelastiche.....	40
1.6. Funzioni di viscosità nei materiali viscoelastici.....	41
1.6.1. Dipendenza dalla temperatura e legge di Arrhenius.....	41
1.6.2. Modelli non-lineari per le curve di viscosità.....	42
1.6.3. Regola di Cox-Merz e modellazione della viscosità complessa.....	44
1.7. Misure reometriche.....	45

Capitolo 2. Tecnologia dei leganti bituminosi

2.1. Costituzione chimica e struttura interna dei bitumi.....	49
2.1.1. Processi di produzione.....	49
2.1.2. Costituzione chimica.....	50
2.1.2.1. <i>Classi di composti e composizione elementare.....</i>	<i>50</i>
2.1.2.2. <i>Frazioni: asfalteni, resine, oli.....</i>	<i>51</i>
2.1.2.3. <i>Paraffine.....</i>	<i>53</i>
2.1.3. Struttura interna e modello colloidale.....	55
2.1.4. Proprietà calorimetriche.....	57
2.1.5. Processi di invecchiamento.....	57
2.1.6. Metodi di caratterizzazione chimica e calorimetrica.....	59
2.2. Miscele bitume-polimero.....	61
2.2.1. Fase polimerica.....	62
2.2.1.1. <i>Elastomeri termoplastici.....</i>	<i>65</i>
2.2.1.2. <i>Plastomeri termoplastici.....</i>	<i>68</i>
2.2.1.3. <i>Polimeri reattivi (RET).....</i>	<i>69</i>
2.2.2. Compatibilità ed interazione fra fase asfaltenica e polimerica.....	70
2.2.3. Proprietà viscoelastiche e funzioni di viscosità nei bitumi modificati.....	73
2.3. Modificanti non-polimerici.....	75
2.3.1. Crumb rubber modifiers (CRM).....	77
2.3.2. Modifica con cere e additivi organici (warm mix asphalt, WMA).....	79
2.3.3. Bitumi speciali con resistenza ai carburanti migliorata.....	80

2.4. Meccanismi di adesione e coesione	80
2.5. Analisi del comportamento meccanico dei bitumi stradali	82
2.5.1. Condizioni di crisi nelle pavimentazioni flessibili.....	82
2.5.1.1. <i>Deformazione permanente</i>	83
2.5.1.2. <i>Fatica</i>	83
2.5.1.3. <i>Fessurazione termica</i>	83
2.5.2. Modellazione del comportamento dei bitumi stradali.....	84
2.5.2.1. <i>Modello di Huet</i>	84
2.5.2.2. <i>Modello di Huet e Sayegh</i>	85
2.5.2.3. <i>Modello 2S2PID</i>	85
2.5.3. Metodi di analisi del comportamento dei bitumi stradali.....	86
5.5.3.1. <i>Metodi empirici</i>	86
5.5.3.2. <i>Metodi reologici</i>	87
5.5.4. Damage behavior.....	88
5.5.4.1. <i>Deformazione accumulata</i>	89
5.5.4.2. <i>Resistenza a fatica</i>	90

PARTE II.

PROGRAMMA SPERIMENTALE ED INDAGINI PRELIMINARI

Capitolo 3. Approccio alla ricerca

3.1. Organizzazione delle indagini	95
3.2. Strumentazioni di prova	95
3.2.1. Dynamic Shear Rheometer (DSR).....	95
3.2.2. Material Test System (MTS 810).....	97
3.3. Impostazione dei test e procedure sperimentali	98
3.3.1. Preparazione dei campioni per le indagini reometriche.....	98
3.3.2. Metodi e procedure nell'analisi reologica di base.....	100
3.3.3. Criteri statistici e tecniche di regressione nell'analisi dei risultati.....	100

Capitolo 4. Materiali

4.1. Bitumi di base	103
4.1.1. Proprietà convenzionali.....	103
4.1.2. Risultanze delle analisi morfologiche.....	104
4.1.3. Risultanze delle analisi reologiche preliminari – Curve maestre e parametri SHRP.....	105
4.2. Bitumi modificati in laboratorio	107
4.2.1. Modifiche a base polimerica.....	107
4.2.1.1. Risultanze delle analisi morfologiche e cromatografiche TLC-FID.....	107
4.2.1.2. Proprietà convenzionali e reologiche di base.....	111
4.2.2. Modifiche con CRM.....	111
4.2.3. Modifiche con cere sintetiche, semi-sintetiche e naturali.....	112
4.2.3.1. Risultanze delle analisi FTIR e DSC sulle cere.....	112
4.2.3.2. Proprietà convenzionali e reologiche di base.....	116
4.3. Conglomerati bituminosi	117
4.3.1. Aggregati lapidei e distribuzione granulometrica.....	117
4.3.2. Preparazione delle miscele.....	120
4.3.3. Processo di compattazione e curve di addensamento.....	120
4.3.4. Risultanze della caratterizzazione meccanica di base.....	122
4.3.4.1. Modulo complesso ed angolo di fase.....	123
4.3.4.2. Modulo resiliente.....	125
4.3.4.3. Resistenza a trazione indiretta.....	126

PARTE III.

RISULTATI, ANALISI E DISCUSSIONE

Capitolo 5. Criteri di analisi reologica avanzata alle alte temperature di esercizio

5.1. Background	129
5.2. Presupposti teorici e metodi di analisi	130

5.2.1. Energia dissipata in condizioni di carico ciclico reversibile.....	130
5.2.2. Energia dissipata in condizioni di carico statico (creep).....	132
5.2.3. Zero-shear viscosity.....	134
5.3. Viscosità dello stato stazionario da test in regime oscillatorio sinusoidale.....	136
5.3.1. Misura diretta di η_0 in regime di carico oscillatorio alle basse frequenze.....	136
5.3.2. Analisi delle curve maestre nel dominio delle basse frequenze.....	139
5.4. Funzione di creep e deformazione non-reversibile.....	141
5.4.1. Analisi RCT.....	142
5.4.1.1. Condizione di linearità nelle prove RCT.....	142
5.4.1.2. Valutazione del modulo viscoso e della deformazione accumulata.....	143
5.4.2. Modified Repeated Creep Test – MRCT.....	147
5.4.3. Misura di η_0 tramite determinazione della funzione di creep in condizioni limite.....	149
5.4.4. Time-Temperature Superposition Creep (TTSC).....	152
5.4.5. Analisi in controllo delle deformazioni (control rate analysis).....	156
5.5. Definizione di un sistema di specifica prestazionale secondo i criteri di analisi reologica avanzata.....	159
5.5.1. Temperature di specifica secondo la procedura del CEN TC 336.....	159
5.5.2. Temperature di specifica da analisi alle basse frequenze.....	162
5.5.3. Temperature di specifica da test di creep a lungo tempo di carico.....	164
5.6. Discussione dei risultati.....	166
5.6.1. Relazione $\eta_0 - \gamma_{acc}$ e criteri di specifica prestazionale secondo zsv e creep.....	167
5.6.2. Relazione η_0 (creep) – η_0 (osc.) ed applicabilità della regola di Cox-Merz.....	171
5.6.3. Temperatura limite superiore.....	173
5.6.4. Considerazioni conclusive.....	176
Capitolo 6. Criteri di analisi reologica avanzata alle basse temperature di esercizio	
6.1. Background.....	179
6.2. Presupposti teorici e metodi di analisi.....	180
6.2.1. Comportamento a fatica.....	180

6.2.1.1. <i>Analisi in controllo delle deformazioni</i>	180
6.2.1.2. <i>Analisi in controllo delle tensioni</i>	180
6.2.2. Criteri di analisi dei potenziali di adesione e coesione.....	181
6.3. Analisi dei dati di fatica	181
6.3.1. Definizione delle soglie di danno.....	181
6.3.2. Influenza dell'ampiezza di oscillazione.....	184
6.4. Costruzione delle curve di fatica	186
6.4.1. Curve S-N.....	186
6.4.2. Confronto fra approccio stress-controlled and approccio strain-controlled.....	189
6.5. Metodi di derivazione reometrica per adesione e coesione	191
6.6. Discussione dei risultati	193
6.6.1. Considerazioni conclusive – fatica.....	193
6.6.2. Considerazioni conclusive – adesione e coesione.....	194

Capitolo 7. Relazioni fra risultanze delle analisi reologiche e comportamento dei conglomerati bituminosi

7.1. Background	195
7.2. Presupposti teorici e metodi di analisi	195
7.2.1. Analisi delle deformazioni permanenti in regime statico (creep).....	195
7.2.2. Analisi delle deformazioni permanenti in regime oscillatorio.....	197
7.2.3. Analisi delle deformazioni permanenti in regime dinamico.....	198
7.2.4. Analisi delle proprietà di fatica.....	198
7.3. Risultati dei test sui conglomerati bituminosi	199
7.3.1. Deformazione permanente.....	199
7.3.1.1. <i>Regime statico (creep)</i>	199
7.3.1.2. <i>Regime oscillatorio sinusoidale</i>	201
7.3.1.3. <i>Regime dinamico (impulsi)</i>	203
7.3.2. Fatica.....	204
7.4. Discussione dei risultati	204

Capitolo 8. Applicazioni e casi di studio

8.1. Background	213
8.2. Modifiche polimeriche speciali	214
8.2.1. Relazione fra morfologica e proprietà reologiche alle alte temperature.....	214
8.3. Bitumi CRM	218
8.3.1. Effetti della modifica con CRM negli stati critici alle alte temperature.....	218
8.3.1.1. <i>Analisi SHRP</i>	219
8.3.1.2. <i>Funzione di creep e low-shear viscosity</i>	219
8.3.1.3. <i>Analisi RCT</i>	222
8.3.1.4. <i>Viscosità complessa nel dominio delle basse frequenze</i>	226
8.3.2. Effetti della modifica con CRM negli stati critici alle basse temperature.....	230
8.3.2.1. <i>Analisi di fatica stress-controlled</i>	230
8.3.2.2. <i>Analisi di fatica strain-controlled</i>	231
8.4. Miscele bitume-cera (<i>wax-modified binders, WMB</i>)	236
8.4.1. Proprietà di flusso e deformazione non-reversibile.....	236
8.4.2. Correlazioni bitume-conglomerato nel caso di modifica con cere sintetiche.....	245
8.5. Impiego delle tecniche reometriche avanzate per la valutazione della resistenza al kerosene dei leganti stradali	247
8.5.1. Effetti del kerosene negli stati critici alle alte temperature.....	247
8.5.2. Effetti del kerosene negli stati critici alle basse temperature.....	252
CONCLUSIONI	255
Ringraziamenti	259
Riferimenti bibliografici	261

Premessa

Lo studio della reologia dei materiali è da tempo parte integrante del patrimonio culturale e scientifico dell'ingegneria stradale. Rientrano nel complesso delle conoscenze consolidate sia il comportamento reologico dei bitumi stradali che i principi e le tecniche di misura a questi riferibili. Ciò che ancora invece non può dirsi del tutto noto è quali siano le proprietà reologiche dei bitumi stradali di reale ed immediato interesse ingegneristico e quali siano le relazioni che intercorrono fra le stesse ed il comportamento delle pavimentazioni nelle condizioni di esercizio. Sebbene all'analisi reologica si riconosca un ruolo di rilievo nella tecnologia delle costruzioni stradali, così come nella ricerca applicata, tale primato rimane quindi di limitato significato ingegneristico finché non siano note le relative implicazioni nella definizione di contributi ultimi, legati di fatto alle resistenze ed ai comportamenti in esercizio.

Diversi sono infatti gli studi e le sperimentazioni, ed è impossibile in questa sede ricordarle tutte, che hanno dimostrato l'inefficienza dell'attuale sistema di qualifica reologica dei bitumi stradali. Rimane altresì non coerentemente noto quale sia il contributo dei diversi modificanti, polimerici o non convenzionali, oggi proposti nella formulazione di leganti speciali.

Pervenire ad una migliore comprensione della reologia dei bitumi, attraverso lo sviluppo di originali metodi di analisi e nel rispetto dei necessari approfondimenti di natura reometrica, costituisce pertanto il presupposto della ricerca condotta.

INTRODUZIONE

Background e definizione del problema

Numerosi fattori concorrono alla manifestazione dei fenomeni di deformazione permanente, frattura e danneggiamento generalizzato delle pavimentazioni flessibili. Con particolare riguardo agli effetti riconducibili in modo diretto all'azione meccanica dei carichi derivanti dal traffico si ritiene da sempre che un ruolo di primo piano sia da attribuirsi alle caratteristiche dei materiali costituenti. Le caratteristiche degli aggregati lapidei, la distribuzione granulometrica e le condizioni di mix design sono fattori essenziali ma certamente sono le proprietà del legante a conferire alla pavimentazione stradale le resistenze meccaniche ed a definirne il comportamento in esercizio come nelle condizioni limite in cui si manifestano rotture e degrado.

Lo studio del comportamento meccanico dei bitumi stradali attraverso l'applicazione delle tecniche reometriche è pertanto da tempo argomento di interesse e di continuo sviluppo in differenti settori della Ricerca, afferenti sia discipline di base che ingegneristiche. Sia lo sviluppo di nuove tecnologie, prevalentemente legate alla modifica dei leganti di base, che la formulazione dei conglomerati bituminosi e la comprensione del comportamento in opera delle pavimentazioni flessibili, devono essere subordinate allo sviluppo di metodi di indagine e modellazione del comportamento dei bitumi. Lo studio delle proprietà fisiche, chimiche e meccaniche dei leganti bituminosi diviene oltremodo di prioritaria importanza nel settore dello sviluppo dei nuovi materiali. Oggi pertanto non è più possibile riferirsi allo studio delle proprietà reologiche di base, né tanto meno alle determinazioni empiriche, rappresentative di comportamenti macroscopici intimamente legati a prefissate condizioni esterne. Occorre oltretutto osservare che la corretta analisi dei comportamenti macroscopici relativi a sollecitazioni meccaniche e termiche controllate può ulteriormente rappresentare una delle poche vie per la comprensione dell'organizzazione e della microstruttura interna dei bitumi, così complessa da risultare tuttora in parte ignota e difficilmente studiabile seguendo altre vie. Alla base della grande importanza che oggi si riconosce allo studio della reologia del bitume vi è inoltre la consapevolezza che il comportamento dei conglomerati, ed in ultimo l'insorgere di stati di crisi nelle pavimentazioni stradali ed aeroportuali, sono intimamente interconnessi con il raggiungimento di stati limite di sforzo e deformazione all'interno del film di legante. Come noto è infatti imputabile alla tempo-dipendenza ed al conseguente scorrimento viscoso del bitume il nascere di deformazioni non-reversibili che portano alla formazione di ormaie nelle pavimentazioni. Allo stesso modo si riconosce come l'innesco e la propagazione di stati fessurativi nella pavimentazioni sono dovuti agli effetti dei gradienti termici e delle sollecitazioni cicliche (fatica) nel mastice di collegamento fra gli aggregati costituito da filler e bitume.

Lo sviluppo di tecniche di caratterizzazione avanzate è anche alla base della produzione dei leganti bituminosi di raffineria nonché dello studio di innovative tecnologie di modifica. Utilizzando tecniche di analisi delle proprietà meccaniche, è infatti possibile comprendere l'influenza di additivi, l'incremento prestazionale conseguente ad una modifica a base polimerica o la destinazione più idonea di un nuovo prodotto.

In questo contesto, caratterizzato dalla molteplicità di attese relazioni fra i risultati dell'analisi reologica e le diverse applicazioni in campo scientifico e tecnologico, si inserisce il presente lavoro.

Obiettivi dell'indagine

Che all'applicazione di una forza i materiali rispondano deformandosi è evidenza sperimentale da sempre coerentemente rappresentata da modelli teorici, spesso semplici ed altrettanto spesso efficacemente applicati. Non è però questo il caso dei materiali a matrice bituminosa, il cui comportamento macroscopico, in virtù delle peculiarità della fase legante, è inequivocabilmente complesso ed ancor oggi oggetto di frequenti necessarie approssimazioni nelle comuni applicazioni dell'ingegneria stradale. Lo studio dell'analisi reologica dei leganti stradali è quindi tuttora finalizzato alla definizione del legame costitutivo dei bitumi quanto ad associare specifiche proprietà meccaniche dei bitumi con le prestazioni delle pavimentazioni attese nelle condizioni di esercizio. Ispirato a tale visione, il progetto statunitense National Cooperative Highway Research Program (NHCPR 9-10) suggerisce una revisione del corrente sistema di qualifica prestazionale dei bitumi stradali, introducendo metodi di analisi del comportamento in condizioni limite, nelle quali devono ritenersi manifestati il danno e la perdita di funzionalità della sovrastruttura stradale. I risultati ottenuti da quella prima esperienza, come dalle più recenti che direttamente ne sono conseguite, chiariscono importanti dinamiche desunte dall'applicazione di metodi reologici avanzati e relative alla formazione di micro-fessurazioni da fatica ed allo sviluppo dei fenomeni di accumulo di deformazioni non-reversibili. Rimangono tuttavia aperti numerosi interrogativi, principalmente inerenti la definizione del modo di carico, nonché la selezione dei corretti parametri di qualifica e dei relativi criteri di specifica in relazione alle diverse condizioni di crisi individuate. Si sottolinea inoltre l'esigenza, ancora latente, di assegnare uno specifico ruolo ad aspetti operativi, quali la selezione dei parametri reometrici di misura, al fine di perseguire uno sviluppo in senso generale delle tecniche reometriche finora applicate nell'ingegneria stradale e nell'ottica di proporre condizioni di prova sempre più prossime a quelle effettive di esercizio.

Conseguentemente, la presente esperienza si propone di condurre un'analisi dei metodi reologici avanzati per la caratterizzazione del comportamento del bitume negli stati critici di esercizio, identificando il ruolo delle procedure sperimentali e dei parametri reometrici utilizzati. In questo contesto risiede pertanto il principale obiettivo della trattazione sperimentale, legato, in ultima analisi, allo sviluppo delle tecniche reometriche finora applicate nell'ingegneria stradale, con lo scopo di giungere ad una più completa consapevolezza delle potenzialità dei leganti modificati, a base polimerica e non-convenzionale, e della relativa risposta meccanica in condizioni di sopraggiunti stati critici di esercizio (deformazioni non-reversibili, propagazione del danno per fatica e fenomeni di crisi coesiva).

L'individuazione di innovativi metodi sperimentali per la corretta qualifica prestazionale dei bitumi e lo studio del ruolo delle proprietà reologiche del legante nella determinazione del comportamento meccanico dei conglomerati bituminosi costituiscono ulteriori specifici obiettivi direttamente conseguenti dall'attuazione del programma di indagini.

Parte I.

PRESUPPOSTI TEORICI

E PRINCIPI DI ANALISI

Capitolo 1.

ELEMENTI DI REOLOGIA DEI MATERIALI VISCOELASTICI

1.1. Equazioni costitutive

L'analisi della risposta meccanica, che nei corpi ideali o reali consegue all'applicazione di una qualsiasi forza, immediatamente identifica l'esistenza di due sistemi meccanici fondamentali, il *solido elastico* ed il *fluido viscoso*. La prioritaria importanza di tali opposte concezioni risiede già nel fatto che ad essi comunemente si associno le idee stesse di solido e di liquido, altrimenti difficilmente scindibili o definibili attraverso concetti semplici. Il primo caso rappresenta una condizione in cui, nel corpo soggetto a carico, non è identificabile uno scorrimento indefinito ma al contrario è chiara ed univoca la configurazione deformativa associata a quella precisa condizione di carico. Il secondo caso invece identifica un materiale che, caricato, lentamente o velocemente scorre e che conseguentemente non ammette un stato deformato definito ma al contrario è soggetto ad un moto deformativo per descrivere il quale non è possibile prescindere dall'identificazione del ruolo del tempo.

Benché fortemente rappresentative, tali concezioni sono tuttavia raramente riscontrabili in fenomeni reali e pertanto riconducibili, nella loro essenzialità, esclusivamente a comportamenti ideali. In tutte le altre condizioni, la definizione di comportamenti ibridi e modi di deformazione non univocamente determinati devono essere tenuti in conto nella modellazione e nella comprensione della meccanica dei materiali. Qualora l'analisi richieda rispetto di condizioni reali e rigore scientifico nella trattazione, si giungerà pertanto sempre alla definizione di relazioni fra sforzi e deformazioni complesse e parzialmente dipendenti dal tempo, nelle quali contributi elastici e viscosi coesistono e secondo le quali si definisce l'esistenza di corpi, solidi e liquidi, viscoelastici.

1.1.1. Sistemi meccanici elementari

Per il solido lineare elastico, la legge generalizzata di Hooke restituisce l'equazione costitutiva (R. Hooke, 1678):

$$\sigma_{ij} = K_{ijhk} \cdot \varepsilon_{hk} \quad (\text{eq. 1.1})$$

dove σ_{ij} è il tensore degli sforzi, ε_{hk} è il tensore delle deformazioni e K_{ijhk} è la matrice delle rigidità. In questo caso il comportamento è dunque associato ad un materiale 'solido' poiché non sussiste scorrimento: una sollecitazione imposta provoca una deformazione la cui integrale entità si sviluppa in modo istantaneo e pertanto indipendente dal tempo. Inoltre, quando il carico viene rimosso, il corpo elastico il cui comportamento è interpretato dalla legge di Hooke, recupera, sempre in modo istantaneo, la sua originaria configurazione indeformata ed alcuna deformazione o dipendenza dal tempo permangono a mutare la forma del corpo.

L'energia di deformazione, prodotta dal lavoro delle sollecitazioni agenti, deve essere considerata come totalmente immagazzinata nel corpo, mentre alcun meccanismo di

dissipazione può avvenire. Al momento della rimozione del carico e l'energia viene pertanto integralmente restituita, permettendo la completa restaurazione della struttura interna originaria. Energia di deformazione e lavoro speso per deformare l'unità di volume dipendono quindi in questo caso solo dagli stati iniziale e finale e definiscono l'esistenza di un differenziale esatto e di un corrispondente potenziale elastico diretto ϕ tale che (Capurso, 1998):

$$\frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon_x} = \sigma_x \quad (\text{eq. 1.2})$$

Un simile processo non dissipativo è difficilmente ammissibile per un materiale reale. Tuttavia nella pratica delle applicazioni ingegneristiche, specialmente quando la configurazione deformata evolve nel dominio dei piccoli spostamenti, diversi materiali possono essere trattati come solidi elastici. In questo caso si associa all'elasticità anche l'ipotesi di linearità, già di per se racchiusa dalla forma dell'equazione 1.1, ed il legame sforzi-deformazioni nel caso uni-assiale è rappresentato da una retta nel piano σ - ε (oppure τ - γ in caso di azioni taglianti) il cui coefficiente angolare è la costante elastica E (fig.1.1).

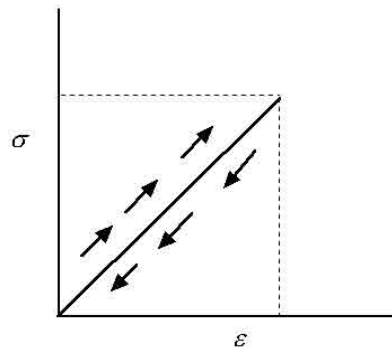


Figura 1.1. Rappresentazione del piano σ - ε del legame costitutivo lineare elastico.

In figura 1.1, l'immagine mostra il percorso delle deformazioni durante un ciclo di carico e scarico, traducendo l'idea che le deformazioni che si manifestano nel corpo elastico non prevedono percorsi d'isteresi e vengono interamente recuperate al momento della rimozione delle forze applicate.

Nell'applicazione diretta del concetto di elasticità, all'ipotesi di linearità, si affiancano generalmente le ipotesi di omogeneità ed isotropia del materiale. I 21 elementi diversi della matrice delle cedevolezza (di dimensione 6×6), che rappresenta la relazione sforzi-deformazioni nel caso generale, si riducono in questo caso a due: gli elementi non nulli sulla diagonale principale assumono il valore $1/E$ mentre quelli fuori dalla diagonale assumono il valore $-\nu/E$. La descrizione di fenomeni deformativi in materiali lineari elastici che soddisfano alle ulteriori ipotesi di isotropia ed omogeneità è quindi completa una volta definiti due soli parametri, il modulo elastico E (Young) ed il coefficiente di contrazione trasversale ν (Poisson), dai quali discende direttamente la anche la definizione del modulo di elasticità tangenziale:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \quad (\text{eq. 1.3})$$

che collega le tensioni di taglio τ agli scorrimenti angolari γ . Riguardo a tale espressione risulta utile ricordare che il coefficiente di contrazione trasversale ν deve essere compreso fra 0 e 0.5 ed dimensionale mentre il modulo di elasticità E ha dimensione di una rigidezza e può, a priori, assumere qualsiasi valore positivo.

Relativamente alla interpretazione del comportamento meccanico dei materiali attraverso la rappresentazione in forma di modelli meccanici equivalenti (EMM), è possibile identificare il corpo elastico lineare tramite l'elemento 'molla', il quale definisce il modello elementare per l'elasticità (figura 1.2).

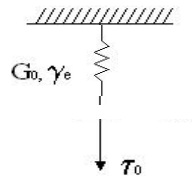


Figura 1.2. Solido elastico lineare, modello meccanico equivalente.

Le notazioni della figura 1.2 si riferiscono ad azioni di taglio per cui τ_0 è la tensione applicata, γ_e è la deformazione e G_0 è la costante elastica della molla, ovvero il modulo di rigidezza a taglio del materiale.

Nel caso di sollecitazione uni-assiale applicata al sistema in figura 1.1 con direzione x , il comportamento meccanico del corpo corrispondente è definito pertanto dalle equazioni:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{\sigma_x}{E} \\ \varepsilon_y &= -\frac{\nu \cdot \sigma_x}{E} \\ \varepsilon_z &= -\frac{\nu \cdot \sigma_x}{E}\end{aligned}\quad (\text{eq. 1.4})$$

Il comportamento rappresentato dal sistema in figura 1.1 è di interesse primario nella trattazione dei materiali viscoelastici poiché essi stessi tendono ad assumere un comportamento essenzialmente elastico se tensioni e deformazioni soddisfano condizioni limite. Questo è anche il caso dei leganti bituminosi, per i quali una risposta tendenzialmente elastica può essere osservata quando concorre simultaneamente di forze impulsive e basse temperature.

Da un punto di vista opposto rispetto al caso del solido elastico finora trattato, la legge di proporzionalità diretta fra la tensione applicata ed il gradiente di velocità nel corpo restituisce l'equazione costitutiva del fluido viscoso Newtoniano (I. Newton, 1687):

$$\tau = \eta \cdot \frac{dV}{dy} = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{eq. 1.5})$$

dove τ è lo sforzo tangenziale applicato, V la velocità con cui il corpo (fluido) si deforma sotto l'azione della tensione τ , y è la direzione del gradiente di velocità, γ è la deformazione angolare ed η è la viscosità, la quale rappresenta il coefficiente di proporzionalità fra carico e velocità di deformazione (scorrimento).

Il caso in esame si formalizza ulteriormente nella teoria di Navier-Stokes ed è pertanto il caso di un corpo che può fluire e deformarsi indefinitamente ogni qualvolta subisca l'azione di una forza, alla quale resiste in modo dinamico anziché statico. In queste condizioni, sollecitazioni di qualsivoglia entità possono portare a stati deformativi univocamente determinabili solo se note le condizioni di dipendenza dal tempo. Nel caso del fluido viscoso, attore principale non è pertanto la sollecitazione, che contribuisce alla deformazione determinandone solo la velocità di evoluzione, ma il tempo, che invece regola l'entità stessa delle deformazioni e ne definisce lo stato finale. Sollecitazioni anche di piccolissima entità possono portare a stati deformativi rilevanti in virtù del tempo per cui permangono, ovvero del relativo tempo di applicazione. Al contrario sollecitazioni di straordinaria entità possono, se applicate in modo essenzialmente istantaneo, non produrre alcun effetto e lasciare inalterato il materiale.

Non appena il tempo di applicazione diviene diverso da zero, le deformazioni che avvengono nel corpo viscoso sono deformazioni conseguenti a stati di scorrimento interno di natura essenzialmente dissipativa e perciò non reversibili. In contrapposizione al caso precedente, l'energia di deformazione derivante dal lavoro spesso dalle forze per deformare il corpo deve pertanto essere considerata una energia dissipata, non più disponibile al termine dell'applicazione del carico. È come conseguenza di tale assunzione che la configurazione deformata, in cui il fluido viscoso perviene in seguito a carico, deve considerarsi una configurazione permanente mentre la configurazione iniziale, che il corpo stesso presentava antecedentemente all'applicazione della forza, deve considerarsi non recuperabile.

La figura 1.3 illustra il modello meccanico equivalente del fluido viscoso dove η_0 è il coefficiente di viscosità del dissipatore.

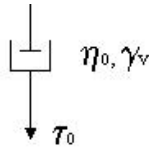


Figura 1.3. Liquido viscoso, modello meccanico equivalente.

Ipotizzando la situazione in cui lo sforzo applicato τ non varia nel tempo ed η è costante, ovvero il fluido può dirsi Newtoniano, il moto deformativo del materiale è allora definito da una velocità di scorrimento anch'essa costante e la configurazione deformata al tempo t rimane semplicemente determinata dalla relazione:

$$\int \tau \cdot dt = \eta \cdot \int \frac{d\gamma}{dt} \cdot dt \Rightarrow \gamma = \frac{\tau \cdot t}{\eta} \quad (\text{eq.1.6})$$

Nell'equazione 1.6, il rapporto τ/η è la velocità di deformazione (tasso di scorrimento), mentre il rapporto η/t è una funzione del tempo che rappresenta la rigidità del materiale, ovvero il rapporto fra tensione e deformazione.

1.1.2. Sistemi viscoelastici lineari

1.1.2.1. Condizioni di linearità

Nei generali meccanismi di deformazione non è possibile attenersi all'ipotesi di linearità del comportamento, i coefficienti all'interno delle equazioni differenziali che governano i

fenomeni viscoelastici non sono costanti e le equazioni stesse non hanno forma lineare. La teoria della viscoelasticità lineare, che prevede la descrizione del comportamento viscoelastico attraverso equazioni lineari a coefficienti costanti, ha pertanto significato applicativo per deformazioni infinitesimali o comunque contenute entro un limite viscoelastico lineare, caratteristico di ogni materiale ed espresso da un livello di deformazione o di tensione (Tschoegl, 1989).

Per chiarire le ipotesi alla base della trattazione del comportamento viscoelastico lineare occorre fare riferimento alla forma più generale di comportamento viscoelastico. In questo caso la dipendenza dal tempo del legame costitutivo non permette di identificare le relazioni fra sforzi e deformazioni attraverso delle costanti del materiale ma occorre invece riferirsi alla relazione tra sforzi e deformazione come ad una relazione di tipo funzionale, ovvero ad una relazione in cui lo sforzo al tempo t non dipende solo dal valore di deformazione al tempo t ma dall'intera storia di deformazione avvenuta fino al tempo t (Tschoegl, 1989).

$$\sigma_{ij}(t) = \mathfrak{G} \left[\gamma_{ij} \left(\begin{matrix} t \\ u \\ -\infty \end{matrix} \right) \right] \quad (\text{eq. 1.7})$$

Dove t è il tempo presente mentre u può essere definito come il tempo storico (*past, previous o historic*). Allo stesso modo, considerando il caso inverso, si ha che la deformazione al tempo t dipende dall'intera storia di carico avvenuta fino al tempo t e pertanto è un funzionale della tensione.

$$\gamma_{ij}(t) = \mathfrak{J} \left[\sigma_{ij} \left(\begin{matrix} t \\ u \\ -\infty \end{matrix} \right) \right] \quad (\text{eq. 1.8})$$

L'ipotesi di linearità può allora essere scritta imponendo che le relazioni funzionali 1.7 ed 1.8 soddisfino due condizioni. La prima condizione considera che ad un incremento α nello stimolo corrisponda un identico incremento nella risposta.

$$\mathfrak{G} \left[\alpha \cdot \gamma \left(\begin{matrix} t \\ u \\ -\infty \end{matrix} \right) \right] = \alpha \cdot \mathfrak{G} \left[\gamma \left(\begin{matrix} t \\ u \\ -\infty \end{matrix} \right) \right] = \alpha \cdot \alpha(t) \quad (\text{eq. 1.9})$$

La seconda condizione implica che una sequenza di stimoli comporti una risposta uguale alla somma delle risposte che si sarebbero ottenute se gli stimoli fossero avvenuti in modo indipendente.

$$\mathfrak{G} \left[\sum_{i=1}^{+\infty} \gamma_i \left(\begin{matrix} t - u_i \\ -\infty \end{matrix} \right) \right] = \sum_{i=1}^{+\infty} \mathfrak{G} \left[\gamma_i \left(\begin{matrix} t - u_i \\ -\infty \end{matrix} \right) \right] \quad (\text{eq. 1.10})$$

Le condizioni 1.9 ed 1.10 valgono analogamente per l'equazione 1.8 ed il relativo funzionale \mathfrak{J} (Tschoegl, 1989).

1.1.2.2. Corpi di Maxwell e Kelvin-Voight e rappresentazione differenziale

Nel corpo viscoelastico la risposta meccanica è caratterizzata dalla coesistenza di una componente elastica e di una componente viscosa, dalla cui somma dei contributi consegue direttamente la generale forma differenziale dell'equazione costitutiva:

$$\sigma + \sum_{h=1}^n a_h \cdot \frac{d^h \sigma(t)}{dt^h} = b_0 \cdot \varepsilon + \sum_{k=1}^m b_k \cdot \frac{d^k \varepsilon(t)}{dt^k} \quad (\text{eq. 1.11})$$

dove a e b sono coefficienti costanti ed $n = m$ o $n = m - 1$. Il caso in cui n ed m sono entrambi infiniti è l'unico caso generale mentre nella descrizione di fenomeni sperimentali in un intervallo ristretto è sufficiente includere solo pochi termini per membro, il che, in accordo con quanto detto precedentemente, equivale a descrivere il comportamento del corpo viscoelastico per mezzo di modelli meccanici costruiti combinando elementi elastici e viscosi. Considerando il caso in cui b_0 è l'unico parametro diverso da zero si ottiene ancora l'equazione costitutiva del solido elastico lineare (b_0 è la costante di elasticità); quando invece b_1 è l'unico parametro non nullo, si ottiene di nuovo l'equazione del fluido viscoso di Newton (b_1 è la viscosità).

L'assunzione che il comportamento del corpo viscoelastico sia descrivibile tramite somma di elementi elastici e viscosi è quindi alla base della trattazione matematica del problema e trova riscontro sperimentale nell'interpretazione del comportamento dei materiali viscoelastici in condizioni limite, generalmente lontane dalle normali condizioni di esercizio, nelle quali i singoli contributi di elasticità e viscosità alternativamente prevalgono riaffermando la validità dei rispettivi modelli elementari.

Nelle condizioni più generali, anche in specifico riferimento alle strutture stradali ed ai relativi materiali, l'energia di deformazione viene in parte immagazzinata ed in parte dissipata, risultando in cicli di isteresi nel piano sforzi-deformazioni, e l'evoluzione degli stati di tensione e deformazione secondo i meccanismi di creep (sviluppo delle deformazioni in condizioni di carico costante) e stress-relaxation (rilassamento degli sforzi in condizioni di deformazione costante) deve essere descritta dalle relazioni costitutive. Valori di b_0 e b_1 differenti da zero definiscono allora la forma dell'equazione 1.7 da cui risultano determinate le relazioni proprie dei modelli viscoelastici, dai semplici corpi di Maxwell e Kelvin-Voight ai rispettivi, più complessi, modelli generalizzati.

Nel caso del corpo di Maxwell, molla e dissipatore sono collegati in serie, ciò equivale a dire che la tensione è la stessa nei due elementi e che lo spostamento totale del modello (deformazione del corpo) risulta dalla somma dei relativi spostamenti.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\dot{\tau}(t)}{G} + \frac{\tau(t)}{\eta} \quad (\text{eq. 1.12})$$

Diversamente, nel caso del corpo di Kelvin-Voight, molla e dissipatore sono collegati in parallelo; in questo caso è lo spostamento dei due elementi ad essere uguale mentre lo stato tensionale del corpo deriva dalla somma delle tensioni applicate a molla e dissipatore.

$$\tau(t) = G \cdot \gamma(t) + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{eq. 1.13})$$

La diversa struttura delle equazioni costitutive porta a differenti risposte meccaniche la cui struttura generale è definita dall'analisi del comportamento nelle condizioni di creep e stress-relaxation.

Nel caso di carico costante, lo sviluppo dei fenomeni di creep nel corpo di Maxwell è descritto dall'equazione:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_0}{\eta} \quad (\text{eq. 1.14})$$

da cui, risolvendo e considerando la opportuna costante di integrazione si ha:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} \cdot t \quad (\text{eq. 1.15})$$

Per il corpo di Kelvin-Voight si ottiene invece:

$$G \cdot \gamma(t) + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \tau_0 \quad (\text{eq. 1.16})$$

da cui, risolvendo e considerando la opportuna costante di integrazione si ha:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \cdot \left(1 - e^{-\frac{G}{\eta} t} \right) \quad (\text{eq. 1.17})$$

Nell'opposto caso di stress relaxation è la deformazione ad essere costante e pari al valore γ_0 mentre la tensione, conseguentemente evolve in funzione del tempo. In tal caso per il corpo di Maxwell si ottiene:

$$\frac{\dot{\tau}(t)}{G} + \frac{\tau(t)}{\eta} = 0 \quad (\text{eq. 1.18})$$

ovvero la tensione varia nel tempo secondo legge esponenziale fino ad annullarsi per tempo che tende ad infinito:

$$\tau(t) = G \cdot \gamma_0 \cdot e^{-\frac{G}{\eta} t} \quad (\text{eq. 1.19})$$

Per il corpo di Kelvin-Voight si ottiene invece:

$$\tau(t) = \eta \cdot \gamma_0 \cdot \delta(t) + G \cdot \gamma_0 \quad (\text{eq. 1.20})$$

ovvero il contributo di tensione nel dissipatore si annulla in modo istantaneo ($\delta(t)$ è la funzione delta di Dirac) mentre la tensione nella molla rimane costante e non si rilassa nel tempo.

Dalle relazioni ottenute per i due modelli rimangono determinate la funzione di creep $J(t)$, definita dal rapporto fra deformazione $\gamma(t)$ e valore costante di tensione τ_0 , ed il modulo di rilassamento $G(t)$, definito dal rapporto fra $\tau(t)$ e valore costante di tensione γ_0 . Inoltre è possibile definire il tempo di rilassamento (relaxation time) $\lambda = \eta/G$ del modello di Maxwell ed il tempo di ritardo (retardation time) $\lambda = \eta/G$ del modello di Kelvin-Voight, costanti caratteristiche dei sistemi.

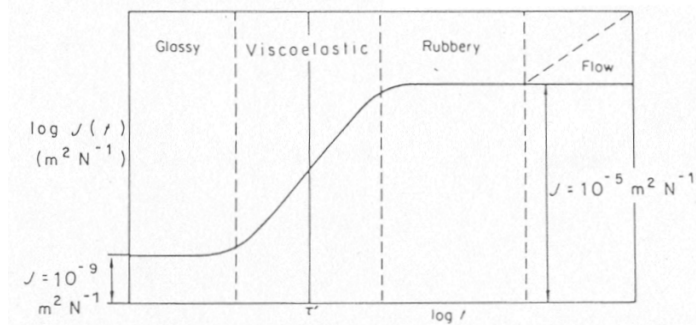


Figura 1.4. Funzione $J(t)$ (Ward, 1982).

1.1.2.3. Principio di sovrapposizione di Boltzmann e rappresentazione integrale

Da quanto precedentemente esposto è possibile considerare che lo sviluppo delle deformazioni nel tempo in un materiale viscoelastico dipenda in generale dallo stress applicato e dalla funzione di creep $J(t, T)$ del materiale. Allo stesso modo è possibile assumere che l'andamento della tensione nel tempo dipenda in generale dalla deformazione applicata e dal modulo di rilassamento $G(t, T)$ del materiale. Il principio di sovrapposizione sviluppato da Boltzmann generalizza queste osservazioni. Assumendo che la tensione sia grandezza continua e differenziabile rispetto al tempo:

$$d\sigma = \frac{d\sigma}{dt} \cdot dt \quad (\text{eq. 1.21})$$

e considerando che l'incremento di deformazione è legato all'incremento di tensione attraverso la funzione di creep J , si può definire $\Delta\varepsilon$, dipendente dall'intera storia di carico fino al tempo t , come:

$$d\varepsilon(t) = J(t-t') \frac{d\sigma}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.22})$$

conseguentemente la deformazione al tempo t può essere determinata considerando tutti i contributi fra il tempo 0 ed il tempo t :

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \cdot \frac{d\sigma}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.23})$$

analoga formulazione si ottiene se si considera la situazione inversa:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot \frac{d\varepsilon}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.24})$$

La forma più generale delle equazioni 1.19 ed 1.20 restituisce la forma integrale delle equazioni costitutive del corpo viscoelastici lineare:

$$\varepsilon_{ij}(x_i, t) = J_{ijkl}(x_i, t) \cdot \sigma_{kl}(x_i, 0) + \int_0^t J_{ijkl}(x_i, t-t') \cdot \frac{\partial \sigma_{kl}(x_i, t')}{\partial t'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.25})$$

$$\sigma_{ij}(x_i, t) = G_{ijkl}(x_i, t) \cdot \varepsilon_{kl}(x_i, 0) + \int_0^t G_{ijkl}(x_i, t-t') \cdot \frac{\partial \varepsilon_{kl}(x_i, t')}{\partial t'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.26})$$

Le equazioni 1.21 ed 1.22 si sviluppano nel caso di tre dimensioni, e conseguentemente le funzioni di creep e stress relaxation sono definite in forma tensoriale. Inoltre si concretizza la possibilità di definire storie di carico e deformazione ad istante iniziale noto e pari a $t = 0$, e pertanto compaiono estremi di integrazione finiti e si considerano delle arbitrarie condizioni iniziali.

La formulazione delle equazioni costitutive in forma integrale discende anche dalla trattazione generale dei sistemi lineari. Se infatti si assimila il corpo viscoelastico ad un sistema lineare di cui la tensione rappresenta il segnale di entrata mentre la deformazione rappresenta il segnale in uscita è immediato definire la relazione che le lega attraverso un integrale di convoluzione, il che restituisce l'equazione 1.21. Invertendo l'ordine proposto per i segnali in entrata ed uscita dal sistema si ottiene l'equazione 1.22.

Nel caso del corpo di Maxwell, per il quale è esplicitata la forma del modulo di rilassamento $G(t)$ (eq. 1.15), l'equazione costitutiva in forma integrale, equivalente alla 1.8, ha la forma:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G \cdot e^{-\frac{t-t'}{\lambda}} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.27})$$

Dove G è la costante della molla e λ il tempo di rilassamento e pertanto, considerando che η sia la viscosità del dissipatore posto in serie, si può scrivere:

$$\sigma(t) = \frac{\eta}{\lambda} \cdot \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\lambda}} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.28})$$

1.1.3. Sistemi viscoelastici quasi- lineari

I corpi viscoelastici reali sono generalmente sistemi lineari solo nel caso di deformazioni di piccola entità. Tale assunto, valido peraltro anche nel caso dei bitumi stradali, implica che le equazioni costitutive del corpo viscoelastico lineare siano valide solo in determinate circostanze. La teoria del sistema viscoelastico quasi-lineare (QLV) sviluppata da Fung propone differenti equazioni che estendono il campo di applicazione anche agli elevati livelli di deformazione.

In questo si definisce una funzione di stress relaxation K composta da una componente tempo-dipendente $G(t)$ ed una componente elastica che dipende dallo stress $T^e(\lambda)$:

$$K(\lambda, t) = G(t) \cdot T^e(\lambda) \quad (\text{eq. 1.29})$$

Considerando che λ è il rapporto di stress, una variazione di stress si riconduce nel modello ad una variazione di λ e si ha:

$$dT(t) = G(t-t') \cdot \frac{\partial T^e(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot d\lambda \quad (\text{eq. 1.30})$$

dove $T(t)$ è una funzione della tensione σ che descrive l'andamento. Applicando il principio di sovrapposizione si ottiene:

$$T(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot \frac{\partial T^e(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} d\tau \quad (\text{eq. 1.31})$$

1.2. Solidi e liquidi viscoelastici

1.2.1. Il numero di Deborah

Come precedentemente osservato le idee di solido e liquido sono direttamente correlate ai concetti di elasticità e viscosità, concetti che spesso convivono in uno stesso materiale o si manifestano alternativamente a seconda delle condizioni esterne. Durata, entità e modo di carico così come temperatura ed altre condizioni fisiche influenzano i parametri meccanici anche in modo determinante rendendo inadeguata una univoca definizione di solido e liquido che, in linea di principio, non esiste (Barnes et al., 1989). Ciononostante, ragionando in termini di condizioni esterne di stress e temperatura fissate, ci si può riferire ad una scala reologica dei tempi ed allora è possibile affermare che ogni materiale scorre e mostra caratteristiche viscosive a condizione che il carico permanga per un tempo

sufficientemente lungo. La definizione di solido e liquido viene allora rimandata alla definizione del numero di Deborah o '*Deborah number*' introdotto da Reiner.

$$D_e = \frac{\tau}{T} \quad (\text{eq. 1.32})$$

dove T è il tempo caratteristico del processo di deformazione e τ è il tempo caratteristico del materiale. Il tempo τ è infinito per il solido elastico di Hooke e vale zero per il fluido viscoso di Newton. Per tutti i casi reali, τ è un valore finito e positivo, da cui discende che l'assegnazione ad un dato materiale del comportamento di solido o di liquido dipende dal suo tempo caratteristico e da quello del processo di deformazione T .

Sulla base del concetto teorico espresso dall'equazione 1.28 è possibile quindi in generale assegnare l'idea di solido alle situazioni in cui il numero di Deborah assume valori elevati, al contrario un numero di Deborah ridotto identifica un materiale che in quella determinata condizione può considerarsi liquido.

Da quanto affermato rimane quindi definito che un materiale in quanto tale non può essere qualificato come solido e liquido, concetti che per essere esplicitati richiedono anche l'identificazione di una condizione di tempo. Ne è prova il fatto che in una scala geologica del tempo anche le rocce possono scorrere e deformarsi in modo viscoso dando origine a differenti fenomeni geomorfologici quali pieghe sinclinali ed anticlinali (Castiglioni, 1980, Pipkin, 1986).

Stessa condizione esiste per i materiali essenzialmente viscoelastici, tra cui i bitumi, che si comportano pertanto come solidi elastici quando soggetti a deformazioni e tensioni che si sviluppano in tempi assolutamente brevi, al contrario riflettono caratteristiche essenzialmente viscoso quando il processo di deformazione è lungo.

Solidi viscoelastici possono essere allora considerati quei materiali che nella prefissata scala temporale non varia in modo continuo la sua forma quando soggetto ad un determinato livello di stress, ovvero ad un valore di tensione corrisponde una fissata deformazione finale, che può essere o meno raggiunta in modo istantaneo.

Un liquido viscoelastico invece varia in modo continuo la sua forma quando soggetto a carico, indipendentemente da quanto ridotta è l'entità della tensione applicata (Barnes et al., 1989).

Il corpo viscoelastico di Maxwell rappresenta allora un liquido viscoelastico in quanto la deformazione, in condizioni di carico costante, incrementa in modo continuo in funzione del tempo e ad un fissato livello di stress non corrisponde un valore finito di deformazione. Il corpo di Kelvin-Voight è invece un solido viscoelastico perché qualunque sia la combinazione dei parametri meccanici che lo definiscono e qualunque sia la tensione applicata esiste sempre un ben definito livello di deformazione finale corrispondente che presto o tardi viene raggiunto e che non può essere superato.

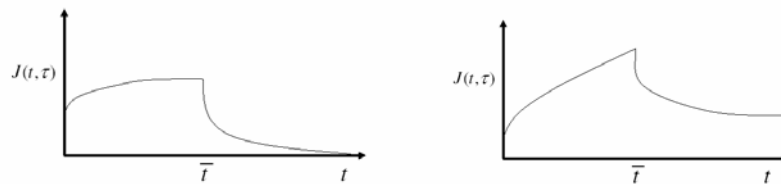


Figura 1.5. Funzione di creep per solido viscoelastico (sinistra) e per liquido viscoelastico (destra).

Conseguenza diretta è la differenza che si osserva fra i due modelli a seguito di una avvenuta fase di scarico. Nel liquido viscoelastico permane, anche per tempo che tende ad infinito, una deformazione residua che non è possibile recuperare, nel solido viscoelastico invece, a condizione di attendere per un tempo sufficientemente lungo, la iniziale configurazione indeformata viene recuperata e non permangono deformazioni residue. Similmente si può dimostrare che ad una deformazione che avviene in modo istantaneo e perdura con valore costante nel tempo, nel solido viscoelastico le tensioni raggiungono un livello asintotico differente da zero mentre nel liquido viscoelastico le tensioni si annullano per un tempo t magari lungo ma comunque finito (Pipkin, 1986). Nel contesto della ricerca e delle applicazioni dell'ingegneria stradale si tende a confondere il comportamento di liquido viscoelastico appena descritto con la dizione generica di materiale viscoelasto-plastico o visco-plastico, riferendosi appunto al fatto che a termine del ciclo di carico la deformazione non tende ad annullarsi. Tuttavia tale attribuzione è intrinsecamente sbagliata in quanto confonde la particolare struttura e modellazione propria del liquido viscoelastico con la presenza di una componente plastica nel comportamento, non compresa invece nella trattazione della viscoelasticità e relativa allo sviluppo di deformazioni istantanee non-reversibili risultanti generalmente dall'applicazione di tensioni superiori ad un prefissato livello tipico di ogni materiale.

1.2.2. Il modello di Burger

In riferimento a quanto descritto al paragrafo precedente, un materiale che ammette una deformazione finale non recuperabile a seguito della rimozione del carico è un fluido viscoelastico. Un simile materiale è anche definito *'memory fluid'*, poiché a differenza dei fluidi viscosi immagazzina in parte l'energia e tende a recuperare la propria forma originaria una volta rimosso il carico.

Il corpo di Maxwell non è l'unico sistema semplice che rappresenta il fluido viscoelastico. Partendo dall'idea che in conseguenza del numero di Deborah uno stesso materiale può presentare alternativamente il comportamento del solido di Kelvin-Voight o del fluido di Maxwell, si comprende la natura del corpo di Burger, che rappresenta un fluido viscoelastico con caratteristiche di risposta ai carichi ibrida fra quelle di solido e liquido e per il quale può essere definita una funzione $J(t)$ con andamento diverso da quello lineare presentato dal fluido di Kelvin-Voight semplice (figura 1.6).

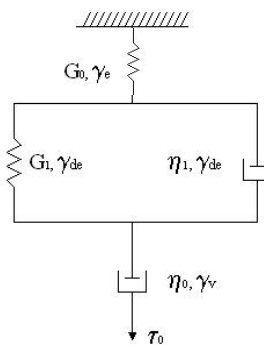


Figura 1.6. Modello meccanico equivalente del liquido viscoelastico di Burger.

La rappresentazione del modello di Burger non è unica, quella riportata in figura 1.4 è tuttavia l'unica a permettere l'immediata identificazione delle peculiari proprietà che ne

caratterizzano la risposta meccanica. Tale modello coniuga al suo interno, idealmente collegati in serie nella rappresentazione proposta, il corpo di Maxwell e quello di Kelvin-Voight riproponendone le caratteristiche essenziali. La molla collegata in serie suggerisce la presenza di una componente elastica istantanea. Allo stesso modo il dissipatore collegato in serie impone la definizione di liquido, rappresentando un sistema che tende indefinitamente a scorrere in presenza di carico e che accumula al suo interno una deformazione non recuperabile. Il gruppo centrale composto da molla e dissipatore in parallelo costituisce invece un elemento con le caratteristiche di solido che si deforma in modo continuo fino a raggiungere un massimo e che immagazzina interamente l'energia, dando origine alla componente elastica ritardata del modello. L'equazione costitutiva in questo caso è direttamente derivata dall'equazione generale 1.7 in forma differenziale e può essere scritta in riferimento alla seconda forma analogica del modello che si presenta come due corpi di Maxwell collegati in serie:

$$\sigma + (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \dot{\sigma} + \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \ddot{\sigma} = (\eta_1 + \eta_2) \cdot \dot{\varepsilon} + (\lambda_1 \cdot \eta_2 + \lambda_2 \cdot \eta_1) \cdot \ddot{\varepsilon} \quad (\text{eq. 1.33})$$

dove λ_1 ed λ_2 sono i tempi di ritardo ed η_1 , η_2 sono i coefficienti di viscosità dei due dissipatori. Il modello di Burger è comunemente utilizzato nella modellazione dei dati di prove di creep e in tale senso è stato proposto anche da Bahia et al. (2001) per l'interpretazione degli andamenti sperimentali ottenuti da bitumi modificati. Nel medesimo contesto se ne propone l'impiego nel capitolo 5 della presente Tesi. L'immediatezza nell'utilizzo deriva dalla relativa funzione di creep che si ottiene dalla soluzione dell'equazione 1.29 per $\sigma = \sigma_0$ e che può essere scritta in forma esplicita permettendo di delineare in forma analitica l'esistenza dei tre contributi:

$$J(t) = J_e + J_{de} + J_v = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{\eta_1}} \right) + \frac{1}{\eta_0} t \quad (\text{eq. 1.34})$$

Nell'equazione precedente G_0 , G_1 , η_1 ed η_0 sono i parametri meccanici del modello, in questo caso graficamente espresso dalla forma illustrata in figura 1.6.

Situazione parallela al corpo di Burger è quella del solido viscoelastico standard a tre parametri, generalmente rappresentato dal collegamento in serie di un elemento di Kelvin-Voight e di un dissipatore, la cui principale differenza rispetto al solido di Kelvin-Voight semplice, è quella di ammettere un modulo di rilassamento diverso dalla funzione costante.

1.2.3. Modelli generalizzati

Secondo il concetto generale, attraverso la corretta valutazione dei parametri meccanici dei singoli elementi costituenti, i modelli generalizzati consentono di definire un qualsiasi comportamento viscoelastico ed sussiste equivalenza fra l'equazione 1.7 ed entrambe le forme dei modelli generalizzati (Barnes et al., 1989). Il modello generalizzato di Maxwell consiste nel collegamento in parallelo di N modelli di Maxwell. In riferimento a quanto affermato precedentemente si dimostra che è possibile ottenere un comportamento analogo a quello del modello di Burger dal modello di Maxwell generalizzato con $N = 2$. Nel caso generale si considera che N abbia valore infinito. In questo caso il modulo di rilassamento $G(t)$ del modello è espresso tramite una funzione continua $H(\lambda)$, che definisce lo spettro dei tempi di rilassamento λ degli infiniti modelli di Maxwell posti in parallelo.

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \cdot d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.35})$$

Allo stesso modo il modello generalizzato di Kelvin-Voight consiste nel collegamento in serie di N modelli di Kelvin-Voight. Quando N assume valore infinito si definisce lo spettro continuo dei tempi di ritardo $L(\lambda)$ attraverso il quale rimane determinata la funzione di creep del modello:

$$J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\lambda) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}\right) \cdot d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.36})$$

Il caso del modello di Kelvin-Voight generalizzato è spesso di pratica applicazione nella modellazione di test di creep su materiali reali. In questo caso, frequentemente applicato anche nella sperimentazione presentata nel capitolo 5 della presente Tesi, il modello generalizzato viene impiegato per meglio adeguare il modello di Burger al caso reale, ne risulta un modello di Kelvin-Voight generalizzato con $N = 3$ collegato in parallelo ad una molla singola di costante G_0 e ad un dissipatore singolo di viscosità η_0 .

$$J(t) = J_e + J_{de} + J_v = \frac{1}{G_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{G_i} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_i}}\right) + \frac{1}{\eta_0} t \quad (\text{eq. 1.37})$$

Nel caso invece di N infinito si ottiene la modellazione completa del fenomeno e la funzione di creep risulta essere:

$$J(t) = J_e + J_{de} + J_v = \frac{1}{G_0} + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\lambda) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}\right) \cdot d(\ln \lambda) + \frac{1}{\eta_0} t \quad (\text{eq. 1.38})$$

L'espressione dello spettro dei tempi di ritardo, nel caso della modellazione di dati provenienti da prove di creep su leganti bituminosi, può assumere la seguente forma proposta da Vlachovicova (2006):

$$L(\lambda) = \alpha^2 \cdot \lambda \cdot e^{-\alpha \cdot \lambda} \quad (\text{eq. 1.39})$$

L'impiego dell'equazione proposta consente la modellazione dei dati di creep con un modello generalizzato costituito da un numero infinito di elementi e pertanto rappresentato da uno spettro continuo dei tempi di ritardo.

L'equazione costitutiva dei modelli generalizzati è desunta direttamente da quella dei rispettivi modelli semplici. Con riferimento al modello di Maxwell generalizzato ad N elementi ed alla forma dell'equazione costitutiva in forma integrale del modello di Maxwell semplice (eq. 1.23 e 1.24) si ottiene:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i}{\lambda_i} \cdot \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\lambda_i}} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.40})$$

Nel caso di N pari ad infinito:

$$\sigma(t) = \int_0^{+\infty} H(\lambda) \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\lambda}} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt'} \cdot dt' \cdot d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.41})$$

In alternativa allo spettro dei tempi di rilassamento è possibile definire una funzione $N(\lambda)/\lambda$ basata sulla distribuzione delle viscosità degli infiniti dissipatori del modello e che permette di scrivere l'equazione 1.37 in analogia alla 1.36. In questo caso occorre

però utilizzare il differenziale $d\lambda$ anziché $d(\ln\lambda)$. Riconsiderando l'equazione 1.31, ulteriore passaggio prevede la definizione della funzione di rilassamento (relaxation function) ϕ , analogo nel caso N pari ad infinito del modulo di rilassamento $G(t)$ definito nel caso $N = 1$.

$$\phi(t-t') = \int_0^{+\infty} \frac{N(\lambda)}{\lambda} \cdot e^{-\frac{t-t'}{\lambda}} \cdot d\lambda \quad (\text{eq. 1.42})$$

per pervenire alla scrittura finale, valida per il modello generalizzato con $N = \infty$ e del tutto analoga all'equazione del modello di Maxwell semplice (Barnes et al., 1989).

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot \frac{d\varepsilon}{dt'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.43})$$

L'importanza delle precedente equazione è oltremodo evidente nel contesto della presente Tesi in quanto, dalla considerazione di stati di flusso stazionari, si ottiene una prima definizione teorica del concetto di *zero-shear viscosity*. Ovvero nella situazione in cui $d\varepsilon/dt$ è di entità ridotta e non dipende dal tempo, si ottiene:

$$\sigma = \eta_0 \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{eq. 1.44})$$

dove:

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.45})$$

Il parametro η_0 rappresenta quindi la viscosità del corpo di Maxwell generalizzato con $N = \infty$ nel caso di flusso stazionario ottenuto per bassa velocità di deformazione e mantiene al suo interno tutte le informazioni relative alla distribuzione delle viscosità $N(\lambda)$ degli infiniti dissipatori del modello.

Il medesimo concetto può essere meglio espresso osservando che l'equazione precedente può anche essere riscritta come:

$$\eta_0 = \int_0^{+\infty} N(\lambda) \cdot d\lambda = \int_0^{+\infty} \lambda \cdot H(\lambda) \cdot d\lambda \quad (\text{eq. 1.46})$$

ed osservando che $N(\lambda) \cdot d\lambda$ ha in effetti le dimensioni di una viscosità e rappresenta il contributo alla viscosità totale del modello dato da tutti gli elementi di Maxwell con tempo di rilassamento compreso fra λ e $\lambda+d\lambda$ (Barnes et al., 1989).

Una più immediata definizione teorica di η_0 può essere desunta riconducendo l'equazione 1.41 al caso di $N = 1$, ovvero del corpo di Maxwell semplice, caratterizzato dai parametri meccanici G , η e $\lambda = \eta/G$, e per il quale $G(t) = G \cdot \exp(-t/\lambda)$.

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot dt' = \int_{-\infty}^t G \cdot e^{-\frac{t-t'}{\lambda}} \cdot dt' = \lambda \cdot G = \eta \quad (\text{eq. 1.47})$$

In modo ancora più chiaro, riconsiderando per il corpo di Maxwell semplice l'equazione 1.42 si ottiene:

$$\eta_0 = \int_0^{+\infty} \lambda \cdot H(\lambda) \cdot d\lambda = \lambda \cdot G = \eta \quad (\text{eq. 1.48})$$

Ovvero si ritrova per via analitica che nel caso del corpo di Maxwell la zero-shear viscosity del sistema è la viscosità η dell'unico dissipatore.

Considerando ora il corpo di Kelvin-Voight definito dagli stessi parametri meccanici ma per il quale $G(t) = G$, si ha:

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot dt' = \int_{-\infty}^t G \cdot dt' = G \cdot t + \infty \quad (\text{eq. 1.49})$$

Ovvero per il corpo di Kelvin-Voight non è possibile definire un valore finito di η_0 . In modo equivalente si arriva allo stesso risultato partendo dalla interpretazione fisica del sistema, il quale sottoposto ad un flusso costante, data la condizione che pone lo spostamento identico nei due elementi (molla e dissipatore), non può che reagire con un continuo allungamento della molla e perciò con un continuo incremento della tensione applicata. Dalla definizione stessa di viscosità come rapporto fra la tensione e la velocità di deformazione si ottiene che, nelle condizioni sopraesposte ($d\gamma/dt = \text{cost.}$ e τ crescente), la viscosità non può che essere una funzione del tempo e tendere ad infinito per tempo di carico che tende ad infinito.

Si perviene pertanto tramite l'analisi dell'esistenza di un valore di η_0 finito ad una ulteriore definizione di solido e liquido.

1.3. Analisi dei sistemi meccanici in regime oscillatorio sinusoidale

1.3.1. Funzioni viscoelastiche in regime oscillatorio

Se il sistema è lineare, qualsiasi segnale in ingresso riconducibile ad un'equazione di forma sinusoidale produce un segnale di uscita che ne mantiene invariata non solo la forma, ancora sinusoidale, ma anche la frequenza di oscillazione. La risposta dei materiali viscoelastici alle sollecitazioni variabili con legge oscillatoria sinusoidale nel tempo rappresenta pertanto un caso notevole sia nell'interpretazione e nella previsione della risposta meccanica in specifici casi applicativi così come nella determinazione di proprietà fisiche dei materiali. Considerando una deformazione di forma sinusoidale nel dominio delle piccole ampiezze:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t), \quad \dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{eq. 1.50})$$

si ottiene che la tensione segue identico andamento sinusoidale con frequenza ω , ampiezza τ_0 , ed angolo di fase δ .

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{eq. 1.51})$$

In termini matematici è possibile pervenire alla corretta trattazione del problema per mezzo delle equazioni costitutive in forma integrale e della rappresentazione delle funzioni oscillatorie in notazione esponenziale. In questo caso si considera:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad \dot{\gamma}(t) = i\omega \cdot \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{eq. 1.52})$$

ed in relazione all'applicazione dell'equazione costitutiva:

$$\tau(t) = i\omega \cdot \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \cdot \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot e^{-i\omega t'} \cdot dt' \quad (\text{eq. 1.53})$$

Risultano pertanto definite le principali funzioni viscoelastiche in regime oscillatorio:

$$G^*(\omega) = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = i\omega \cdot \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot e^{-i\omega t'} \cdot dt' = |G^*| \cdot (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) = G' + i \cdot G'' \quad (\text{eq. 1.54})$$

Dove d è l'angolo di fase che descrive il ritardo della risposta del materiale rispetto all'onda in entrata.

Risolvendo l'equazione costitutiva in forma differenziale per il corpo di Maxwell si ottiene la forma esplicita della tensione risultante dall'applicazione di una deformazione della forma rappresentata dalla 1.43.

$$\sigma(t) = \frac{\eta \cdot \omega \cdot \gamma_0}{(1 + \omega^2 \cdot \lambda^2)} \cdot (\omega \cdot \lambda \cdot \cos \omega t - \sin \omega t) \quad (\text{eq. 1.55})$$

Dalla risoluzione delle equazioni costitutive per il caso del modello di Maxwell si ottiene inoltre:

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega \cdot \eta}{1 + i\omega \cdot \lambda} = \frac{i\omega \cdot \lambda \cdot G}{1 + i\omega \cdot \lambda} \quad (\text{eq. 1.56})$$

dove G e η sono i parametri meccanici del modello. Di determinante importanza nell'analisi reologica è il modulo di G^* definito come:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (\text{eq. 1.57})$$

oltre che l'angolo di fase e la relativa tangente di dissipazione, i quali definiscono la distribuzione dei contributi elastici e viscosi.

$$\delta = \arctg\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (\text{eq. 1.58})$$

Dove G' e G'' sono il modulo di immagazzinamento ed il modulo di dissipazione rispettivamente. Dalla definizione consegue la rappresentazione in forma grafica nel piano complesso (figura 1.7).

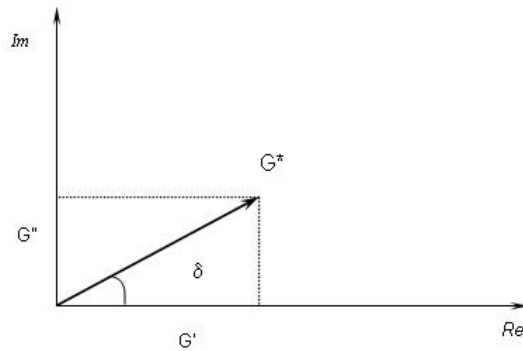


Figura 1.7. Modulo complesso ed angolo di fase. Rappresentazione grafica.

La viscosità complessa, che descrive il rapporto fra tensione applicata e velocità di deformazione nel caso oscillatorio sinusoidale, risulta dall'applicazione delle relazioni precedenti.

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot e^{-i\omega t'} \cdot dt' = |\eta^*| \cdot (\sin \delta - i \cdot \cos \delta) = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (\text{eq. 1.59})$$

Di rilevante importanza nello svolgimento della presente Tesi, in quanto ne consegue una seconda definizione di η_0 , è il caso di frequenze di oscillazione ω molto piccole applicate al fluido di Maxwell, in cui si ritrova, nell'ipotesi di piccole ampiezze di deformazione, il risultato già espresso dall'equazione 1.41 per il caso del regime di flusso stazionario.

$$\eta^*(\omega \rightarrow 0) = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot dt' = \eta_0 \quad (\text{eq. 1.60})$$

Inoltre, conseguentemente alla particolare struttura della velocità di deformazione in regime oscillatorio, si ha la seguente relazione diretta fra modulo complesso e viscosità complessa:

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad (\text{eq. 1.61})$$

Da cui consegue immediatamente la relazione tra modulo complesso ed η_0 .

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} = \eta_0 \quad (\text{eq. 1.62})$$

Esplicitando per il fluido viscoelastico di Maxwell in virtù dell'equazione del modulo complesso G^* ottenuta nella 1.49, si ottiene:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left| \frac{i\omega \cdot \eta}{1 + i\omega \cdot \lambda} \right| \cdot \frac{1}{\omega} = \eta \quad (\text{eq. 1.63})$$

Ovvero, in accordo con quanto desunto dalle equazioni 1.43 ed 1.44, per il modello di Maxwell sollecitato in regime oscillatorio sinusoidale η_0 è la viscosità η del dissipatore.

1.3.2. Rappresentazione dei dati nelle prove in regime oscillatorio sinusoidale

1.3.2.1. Piano di Black

Una possibile rappresentazione dei dati provenienti da prove in regime oscillatorio sinusoidale, alternativa alla rappresentazione delle funzioni viscoelastiche nel dominio delle frequenze è costituita dal piano di Black, nel quale ogni coppia $\delta - G^*$ è rappresentativa di una frequenza ed di una temperatura.

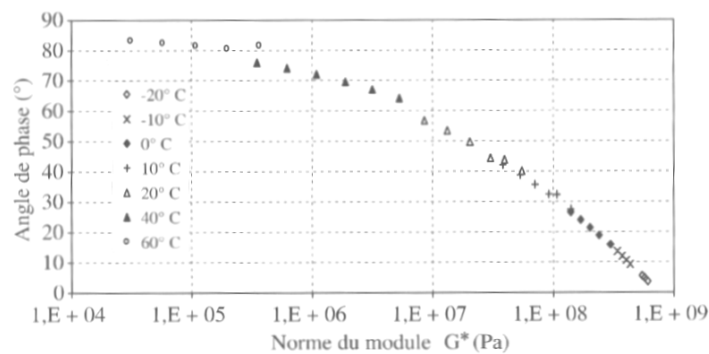


Figura 1.8. Rappresentazione dei dati nel piano di Black (Di Benedetto et al., 2005).

1.3.2.2. Piano di Cole-Cole

Una differente rappresentazione dei dati provenienti da prove in regime oscillatorio sinusoidale è possibile nel piano di Cole-Cole, dove le funzioni do origine sono il modulo di immagazzinamento G' ed il modulo di dissipazione G'' .

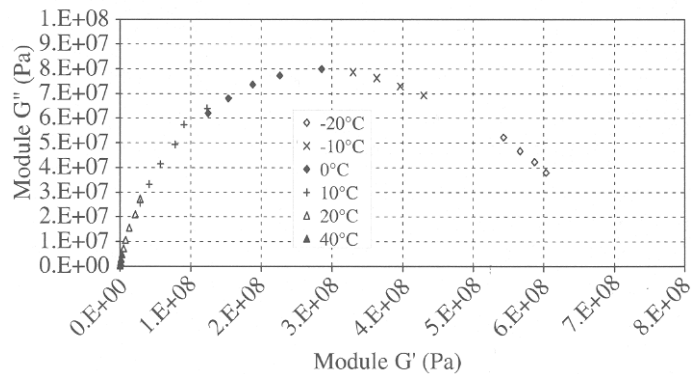


Figura 1.9. Rappresentazione dei dati nel piano di Cole-Cole (Di Benedetto et al., 2005).

Con riferimento ai modelli meccanici equivalenti di base è possibile schematizzarne il comportamento per mezzo di curve nel piano di Cole-Cole.

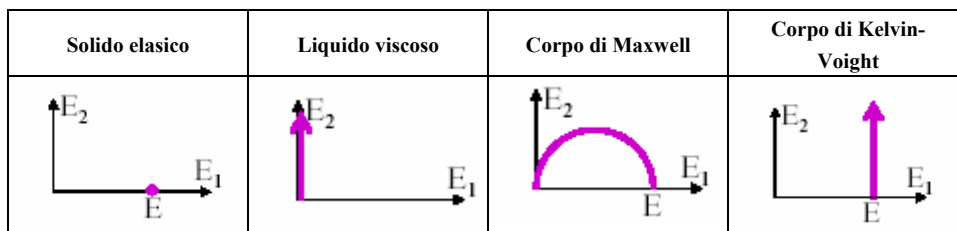


Figura 1.10. Modelli reologici elementari, di Maxwell e di Kelvin-Voight nel piano di Cole-Cole (Di Benedetto et al., 2006).

Al variare della frequenza di carico si le variazioni del modulo complesso e dell'angolo di fase vengono rappresentate tramite la variazione delle componenti di dissipazione e di immagazzinamento. Per frequenze elevate si giunge alla condizione limite in cui il modulo di dissipazione si annulla (esiste solo la componente sull'asse delle ascisse), il contrario accade per frequenza prossima a zero. Nel caso dei modelli elementari si ottengono situazioni particolari. Per la molla il comportamento è indipendente dalla frequenza per cui il diagramma di Cole-Cole è identificato da un unico punto in corrispondenza del modulo elastico E della molla. Per il dissipatore la curva coincide con l'asse delle ordinate, ed il modulo tende ad infinito per valori elevati della frequenza, mentre è nullo per frequenza nulla.

1.4. Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)

1.4.1. Dipendenza dalla temperatura dei sistemi viscoelastici

Sia in regime di sollecitazione statico quanto in regime di sollecitazione dinamico, sussiste l'evidenza sperimentale che gli effetti del tempo di carico e quelli della temperatura siano sovrapponibili. Ovvero incrementi del tempo di carico (o riduzioni della frequenza di oscillazione) producono sulla risposta del materiale viscoelastico effetti del tutto simili, e pertanto sovrapponibili, a quelli di un incremento della temperatura di prova. Ovviamente vale il viceversa e riduzioni del tempo di carico (o incrementi della frequenza di oscillazione) producono effetti equiparabili a quelli di una riduzione di temperatura. Ne consegue che una funzione viscoelastica misurata per un certo tempo di carico t_1 e per una certa temperatura T_1 sia identicamente ottenibile per una diversa coppia di valori di tempo t_2 e temperatura T_2 collegati ai precedenti da precise relazioni. Medesima situazione vale a priori per tutte le funzioni viscoelastiche, definite nel dominio del tempo o della temperatura. Sulla base di tale evidenza il principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS) prevede che fra le variazioni di temperatura e quelle del tempo (o della frequenza) esista una relazione e che pertanto gli effetti del tempo e della temperatura risultino sovrapponibili ed interscambiabili. I materiali per i quali può ritenersi valido il principio TTS sono definiti materiali termoreologicamente semplici.

In particolare, in tale caso, si assume che ad una variazione di temperatura corrisponda una variazione, pari ad uno stesso fattore, di tutti i tempi di rilassamento λ_i ovvero che tutti i tempi di rilassamento di uno stesso sistema abbiano la medesima dipendenza dalla temperatura. Pertanto, se $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sono i tempi di rilassamento del sistema alla temperatura di riferimento T_0 , allora alla temperatura T i tempi di rilassamento sono: $a_T \cdot \lambda_1, a_T \cdot \lambda_2, a_T \cdot \lambda_3$, dove a_T è funzione della temperatura e vale 1 per $T = T_0$.

$$\lambda_i(T) = a_T \cdot \lambda_i(T_0) \quad (\text{eq. 1.64})$$

Si considera inoltre che anche le rigidzze di tutti i singoli elementi molla G_i varino di un identico fattore determinato secondo l'equazione seguente dove ρ è la densità del materiale:

$$G_i(T) = G_i(T_0) \cdot \frac{T \cdot \rho}{T_0 \cdot \rho_0} \quad (\text{eq. 1.65})$$

La dipendenza dalla temperatura può allora essere esplicitata all'interno della formulazione del modulo di rilassamento del modello di Maxwell generalizzato:

$$G(t, T) = \frac{T \cdot \rho}{T_0 \cdot \rho_0} \cdot \sum_{i=1}^N G_i(T_0) \cdot e^{-\frac{t}{a_T \cdot \lambda_i(T_0)}} \quad (\text{eq. 1.66})$$

Definiti il modulo di rilassamento ridotto:

$$G_r(t) = G(t, T) \cdot \frac{T_0 \cdot \rho_0}{T \cdot \rho} \quad (\text{eq. 1.67})$$

ed il tempo ridotto:

$$t_r = \frac{t}{a_T} \quad (\text{eq. 1.68})$$

Si ottiene l'equazione che descrive l'andamento del modulo ridotto nel dominio del tempo ridotto, contenendo al suo interno entrambe le informazioni relative alla dipendenza dal tempo e dalla temperatura.

$$G_r(t_r) = \sum_{i=1}^N G_i(T_0) \cdot e^{-\frac{t_r}{\lambda_i(T_0)}} \quad (\text{eq. 1.69})$$

Ne risulta che $G(t,T)$, così come le altre grandezze viscoelastiche, direttamente dipendenti sia dal tempo che della temperatura, possono essere espresse come funzioni di un'unica variabile, il tempo ridotto.

La legge di variazione dei fattori di traslazione a_T con la temperatura viene costruita tramite l'analisi dei dati sperimentali e generalmente è descritta dall'equazione di Willimas-Landel-Ferry:

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{eq. 1.70})$$

dove C_1 e C_2 sono due costanti di fitting che dipendono dal materiale, o dalla legge di Arrhenius:

$$\log(a_T) = \frac{E_f}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{eq. 1.71})$$

L'utilizzo della legge WLF o di quella di Arrhenius dipende in generale dalle condizioni esterne ed in particolar modo, per materiali polimerici e bituminosi, dalla localizzazione delle temperatura di prova rispetto a quella di transizione vetrosa e dal materiale. Per $T < T_g$ si ha in genere il dominio di validità della legge di Arrhenius mentre l'equazione WLF trova applicabilità nella regione $T > T_g$.

1.4.2. Curve maestre

Il principio TTS si concretizza nello sviluppo delle curve maestre, curve ottenute dalla traslazione dei dati misurati per diverse temperature di prova che stabiliscono l'andamento della funzione viscoelastica in esame in un nuovo dominio, più esteso rispetto a quello delle singole curve iniziali, e nel quale effetti del tempo e della temperatura coesistono. Le curve maestre possono così essere utilizzate per rappresentare il comportamento del materiale in un ampio intervallo di tempi o frequenze di carico dove l'andamento sperimentale determinato dall'unica curva racchiude entrambi gli effetti del tempo e della temperatura.

L'entità della traslazione delle singole curve definisce i fattori di traslazione. Per alcuni materiali termo-reologicamente semplici la sovrapposizione delle curve avviene richiedendo solo traslazioni orizzontali. In questo caso i fattori di traslazione coincidono con i soli horizontal shift factors a_T , definiti al paragrafo precedente. Nel caso di dati riconducibili ad analisi in regime oscillatorio sinusoidale si ottiene la traslazione dei dati secondo la determinazione delle frequenze ridotte.

$$\omega_r(T_0) = a_T \cdot \omega(T) \quad (\text{eq. 1.72})$$

In casi più complessi occorre far ricorso anche a traslazioni verticali (vertical shift factors, b_T) riconducibili alla variazione non trascurabile della densità ρ del materiale con la temperatura e definite in accordo con le ipotesi esposte al paragrafo precedente.

$$b_T = \frac{T_0 \cdot \rho_0}{T \cdot \rho} \quad (\text{eq. 1.73})$$

Le curve maestre dell'angolo di fase e del modulo complesso hanno andamenti dipendenti dal materiale ma la forma generale della curva può essere comunque descritta attraverso alcuni parametri e considerazioni generali valide e comunemente applicate anche nel caso dei bitumi stradali.

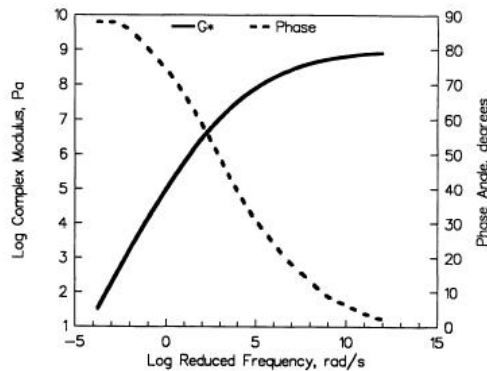


Figura 1.11. Curve maestre di G^* e δ .

- Asintoto vetroso: definisce il comportamento limite del materiale a basse T ed alte frequenze. Il valore di G^* in corrispondenza dell'asintoto vetroso è detto modulo vetroso ed indicato con G_g .
- Asintoto viscoso: definisce il comportamento limite del materiale ad alte T e basse frequenze. In corrispondenza dell'asintoto viscoso si definisce la viscosità dello stato stazionario η_{ss} (o viscosità Newtoniana).

$$\eta_{ss} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G^*}{\omega} \quad (\text{eq. 1.74})$$

In accordo con la 1.51 e la 1.52 e considerando il caso di piccole ampiezze di oscillazione si può poi porre $\eta_{ss} = \eta_0$.

- Frequenza di crossover ω_c : frequenza di oscillazione in corrispondenza della quale ad una data temperatura si ha $\tan \delta = 1$, ovvero $\delta = \pi/4$ e $G' = G''$.
- Indice reologico R: differenza fra il modulo vetroso ed il modulo complesso alla frequenza di crossover. R indica la “velocità” con cui la curva raggiunge l'asintoto vetroso.

$$R = G_g - G^*(\omega_c) \quad (\text{eq. 1.75})$$

Situazione del tutto simile può essere ritrovata in riferimento a grandezze nel dominio del tempo (figura 1.12).

L'andamento del modulo complesso dei bitumi stradali è stato studiato all'interno del programma SHRP ed in tale contesto è stata proposta una formulazione di origine fenomenologica per il fitting dei dati sperimentali (Christensen e Anderson, 1992).

$$G^*(\omega_r) = G_g^* \cdot \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega_r} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{\frac{R}{\log 2}} \quad (\text{eq. 1.76})$$

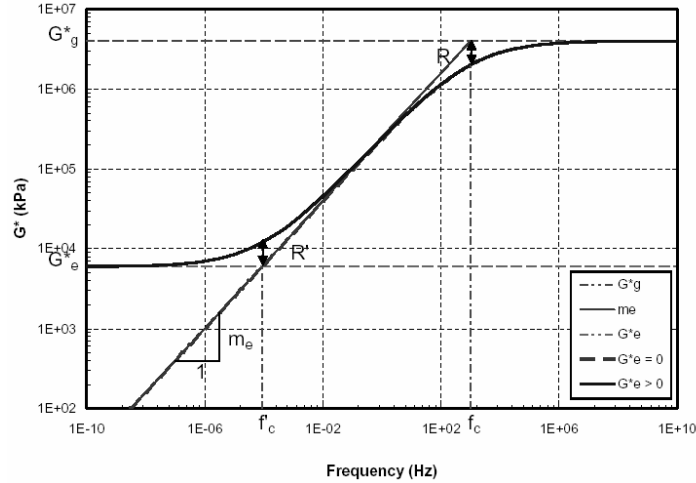


Figura 1.12. Curve maestre di G^* per due differenti comportamenti viscoelastici (Bahia, 2006).

Una formulazione successiva è definita dal CAM model, il quale meglio interpreta la curva maestra nell'intero dominio delle frequenze (Marasteanu et al., 2005).

Si ricorda inoltre una formulazione di tipo sigmoidale, alternativa alla precedente per la descrizione di curve maestre e di frequente applicazione nel caso della misura del modulo complesso di conglomerati bituminosi (Pellinen e Witeczak, 2002, Metha, 2005).

$$\text{Log } G^*(\omega_r) = \delta + \frac{\alpha}{1 + e^{\beta - \gamma(\log \omega_r)}} \quad (\text{eq. 1.77})$$

L'equazione sigmoidale, in cui α , β , γ , δ sono i parametri di fitting, propone di fatto la descrizione di curve maestre che ammettono l'esistenza di un asintoto orizzontale $G^* = \delta$ per basse frequenze di oscillazione e di un asintoto $G^* = \delta + \alpha$ per le alte frequenze di oscillazione, in accordo con la forma generale di $J(t)$ illustrata dalla figura 1.4.

1.5. Relazioni fra le funzioni viscoelastiche

Funzioni viscoelastiche nel dominio del tempo e funzioni viscoelastiche nel dominio della frequenza possono essere poste in relazione da formulazioni analitiche che esprimono l'univocità delle differenti trattazioni. Tali relazioni, in linea generale, possono essere scritte collegando parte immaginaria e parte reale delle funzioni in regime oscillatorio agli spettri di ritardo e rilassamento.

Considerando pertanto il modello generalizzato di Maxwell si ha:

$$G'(\omega) = G_r + \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.78})$$

$$G''(\omega) = \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.79})$$

Analogamente per il modello generalizzato di Kelvin-Voight si ottiene:

$$J'(\omega) = J_u + \int_0^{+\infty} L(\lambda) \cdot \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.80})$$

$$J''(\omega) = \int_0^{+\infty} L(\lambda) \cdot \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \quad (\text{eq. 1.81})$$

Eliminando la dipendenza dagli spettri di ritardo e rilassamento:

$$G'(\omega) = G_r + \omega \cdot \int_0^{+\infty} (G(t) - G_r) \cdot \sin(\omega t) \cdot dt \quad (\text{eq. 1.82})$$

$$G''(\omega) = \omega \cdot \int_0^{+\infty} (G(t) - G_r) \cdot \cos(\omega t) \cdot dt \quad (\text{eq. 1.83})$$

$$J'(\omega) = J_u - \omega \cdot \int_0^{+\infty} \left(J_u - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right) \cdot \sin(\omega t) \cdot dt \quad (\text{eq. 1.84})$$

$$J''(\omega) = J_u - \omega \cdot \int_0^{+\infty} \left(J_u - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right) \cdot \cos(\omega t) \cdot dt + \frac{1}{\omega \eta_0} \quad (\text{eq. 1.85})$$

In linea generale e considerando la notazione esponenziale (Di Benedetto, 2006):

$$G^*(\omega) = j \cdot \omega \cdot \int_0^{+\infty} G(t) \cdot e^{-j\omega t} \cdot dt \quad (\text{eq. 1.86})$$

1.6. Funzioni di viscosità nei materiali viscoelastici

1.6.1. Dipendenza dalla temperatura e legge di Arrhenius

Differenti materiali viscoelastici, come anche i bitumi stradali, mostrano un flusso puramente viscoso quando soggetti a particolari condizioni di tensione e temperatura. La proprietà che ne descrive il comportamento è in questo caso la viscosità, che in generale non è costante ma al contrario è una funzione della temperatura, della pressione e delle stesse condizioni di moto cui il materiale è soggetto.

Per molti materiali di interesse ingegneristico, compresi i leganti bituminosi, la legge di Arrhenius, largamente utilizzata anche nella trattazione dei risultati esposti nel capitolo 5 della presente Tesi, descrive l'andamento della viscosità in funzione della temperatura (Dowling, 1999).

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{E_f}{R \cdot T}} \quad (\text{eq. 1.87})$$

Occorre precisare che l'andamento descritto dalla legge di Arrhenius è di tipo continuo e, nel caso di miscele quali quelle bitume-polimero e bitume-cera, è valido nel caso di siano trascurabili i contributi di composti chimici con specifici punti di fusione interni all'intervallo di misura.

La dipendenza dalla pressione si considera in genere di tipo esponenziale per quasi tutti i liquidi. Per la trattazione di questo argomento, nonché per la trattazione della dipendenza della viscosità dal tempo (tixotropia), entrambi effetti non direttamente correlati con lo

svolgimento delle misure previste nella presente Tesi si rimanda a testi specifici quali Schramm (1994), Lapasin e Pricl (1995) Barnes et al. (1989).

1.6.2. Modelli non-lineari per le curve di viscosità

Il caso della dipendenza dalle condizioni di moto si riconduce invece a differenti formulazioni di natura empirica che esplicitano la funzione $\eta(d\gamma/dt)$ nel caso dei fluidi non-Newtoniani. In tale caso infatti la legge di Arrhenius consente di descrivere la viscosità al variare della temperatura solo relativamente a velocità di deformazione costante ed in assenza di fenomeni transitori di tipo tixotropico. L'equazione 1.5 definisce il concetto di viscosità come rapporto fra tensione applicata e velocità di deformazione (tasso di scorrimento). In tal caso sono verificate le seguenti condizioni, le quali definiscono il fluido Newtoniano (Barnes et al., 1989):

- la sola tensione generata in condizioni di flusso semplice (*simple shear flow*) è lo sforzo di taglio t , i due sforzi normali (*normal stress differences*, $N_1(d\gamma/dt) = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ ed $N_2(d\gamma/dt) = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$) hanno valore nullo;
- La viscosità η non varia con la velocità di scorrimento;
- La viscosità η è costante rispetto al tempo e lo stress nel liquido diviene istantaneamente nullo quando si interrompe il flusso. Se il flusso viene ripreso la viscosità è invariata rispetto a quella misurata nel flusso precedente;
- Le viscosità misurate in differenti configurazioni di prova sono sempre in semplice proporzione diretta fra loro. Ne consegue, come dimostrato da Trouton nel 1906, che per il fluido Newtoniano la viscosità estensionale (*extensional viscosity*) η_E è pari a tre volte la viscosità di taglio η .

$$\eta_E = 3 \cdot \eta \quad (\text{eq. 1.88})$$

La modellazione nel caso del fluido Newtoniano, che prevede la linearità della legge costitutiva e cioè prevede che esista una relazione di linearità fra il tensore degli sforzi ed il tensore delle velocità di deformazione, non è generalmente valida nel caso dei materiali viscoelastici per i quali la viscosità assume andamenti dipendenti dalla velocità di deformazione stessa e certamente più complessi. Ne conseguono legami costitutivi, rappresentati dalla relazione fra τ e $d\gamma/dt$, generalmente non-lineari e classificabili nelle diverse macro-categorie illustrate dalla figura seguente.

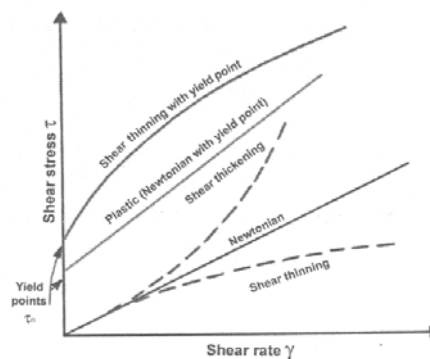


Figura 1.13. Tipologie di fluidi in conseguenza della forma della curva di flusso.

La trattazione della viscosità dei fluidi non-Newtoniani è alla base della reologia e della conseguente vasta letteratura scientifica. Contributi specifici ed esaurienti si ritrovano in Schramm (1994), Barnes et al. (1989), in Delay (1995), Delay e Wissbrun (1999). In riferimento alle metodologie di analisi delle curve di viscosità più frequentemente utilizzate in diversi ambiti tecnologici, e largamente impiegate anche nella trattazione di dati sperimentali nell'ambito della presente Tesi, si esplicitano le equazioni del modello di Carreau-Yasuda:

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a\right]^{\frac{n-1}{a}}} + \eta_\infty \quad (\text{eq.1.89})$$

e del modello di Cross.

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (K\dot{\gamma})^\mu} + \eta_\infty \quad (\text{eq.1.90})$$

nei quali η_0 è la viscosità dello stato stazionario (zero-shear viscosity, zsv), η_∞ è la viscosità della seconda regione Newtoniana (raggiunta per alti valori della velocità di deformazione), λ , a , n , K , μ sono i parametri di fitting dipendenti dal materiale e dalle condizioni di prova.

Entrambe tali equazioni, sebbene di norma applicabili in casi differenti, descrivono funzioni di viscosità $\eta(d\gamma/dt)$ relative a curve di flusso della forma di quella presentata in figura seguente.

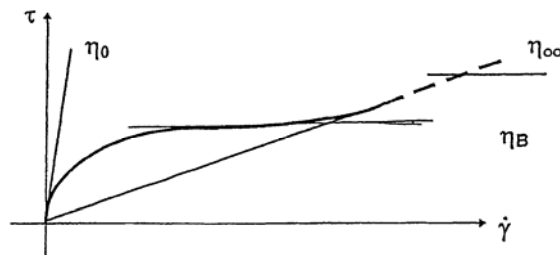


Figura 1.14. Andamento generale della viscosità di un fluido non-Newtoniano.

Dalla rappresentazione del comportamento precedente per mezzo della curva di viscosità è possibile identificare la forma grafica delle funzioni di Carreau-Yasuda e di Cross secondo le quali si ammette l'esistenza di due regioni Newtoniana e di una regione interposta a carattere non-Newtoniano.

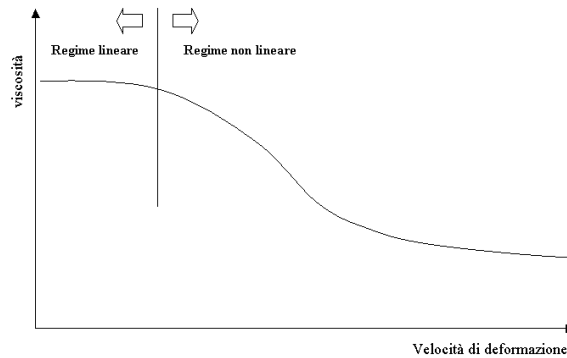


Figura 1.15. Andamento generale della viscosità di un fluido non-Newtoniano.

La regione denominata lineare in figura è di particolare interesse in quanto la sua eventuale esistenza corrisponde all'esistenza di un valore finito di η_0 in accordo con le relazioni teoriche discusse al paragrafo 1.2.3.

Nel caso in cui esista una sola regione di flusso Newtoniano, i modelli precedenti si riducono a quelli più semplici di Ellis, valido per l'esistenza della regione Newtoniana ai bassi tassi di scorrimento, e di Sisko, valido per l'esistenza della regione Newtoniana agli alti tassi di scorrimento.

Quando non sussiste l'esistenza di un plateau Newtoniano, né alle basse frequenze né alle alte frequenze, la curva di viscosità è rappresentata generalmente da una legge di potenza (*power law model*) con esponente n variabile, la quale definisce la legge di Ostwald-de Waele.

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{eq.1.91})$$

L'equazione precedente, a differenza di quelle relative ai modelli di Cross e di Carreau-Yasuda, non consente di definire un valore di η_0 . Per materiali che seguono inequivocabilmente la legge di Ostwald-de Waele, in analogia a quanto visto in linea teorica per il solido di Kelvin-Voight, occorre prendere in considerazione un valore non finito di zero-shear viscosity.

Il carattere pseudo-plastico (*shear thinning*) o dilatante (*shear thickening*) del fluido viscoso di Ostwald-de Waele è relativo alla condizione $n < 1$ o $n > 1$ rispettivamente.

Ulteriore tipo di flusso, in realtà analogo a quello di Sisko ma di differente formulazione analitica, è quello proprio del liquido plastico (*Bingham model*).

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{eq.1.92})$$

In questo caso, in realtà spesso difficilmente scindibile dal precedente caso pseudo-plastico per questioni relative ai limiti strumentali, il flusso si instaura solo una volta oltrepassata la soglia di tensione τ_y . Si considera sostanzialmente che esista una regione iniziale a viscosità infinita, oltre la quale il flusso diviene Newtoniano con viscosità pari ad η_p .

1.6.3. Regola di Cox-Merz e modellazione della viscosità complessa

Nella trattazione del problema della viscosità occorre considerare che andamenti nel dominio del tempo e andamenti nel dominio della frequenza sono in genere di identica forma, nel caso oscillatorio vale infatti:

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (1.93)$$

dalla quale si evince che la variazione di $d\gamma/dt$ in regime oscillatorio è direttamente proporzionale alla variazione della frequenza. Tale osservazione può essere formalizzata nella seguente equivalenza (Barnes et al., 1989):

$$\eta^*(\omega)_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (1.94)$$

e tramite la più estesa regola di Cox-Merz (1958), secondo la quale η^* di ω è la stessa funzione di η di $d\gamma/dt$, eventualmente considerando $\omega = 2\pi \cdot \dot{\gamma}$.

$$\eta(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad (1.95)$$

A valle dell'ipotesi contenuta nell'equazione seguente è quindi possibile utilizzare tutte le precedenti formulazioni anche nella modellazione di dati di viscosità complessa, a condizione di sostituire la variabile $d\gamma/dt$ con la variabile ω .

Ne risulta ad esempio che la relazione di Cross diviene:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}}} + \eta_\infty \quad (\text{eq.1.96})$$

e di conseguenza il modulo complesso di un materiale la cui viscosità segue il modello di Cross può essere modellato, almeno in certo intervallo di frequenze, come segue:

$$G^*(\omega) = \eta^*(\omega) \cdot \omega = \omega \cdot \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}}} + \omega \cdot \eta_\infty \quad (\text{eq.1.97})$$

1.7. Misure reometriche

Le più frequenti configurazioni di misura reometrica, sia per il regime continuo che oscillatorio sinusoidale, sono il sistema a cilindri coassiali ed i sistemi piatto-cono e piatto-piatto caratterizzati da diverso diametro e gap (distanza fra i piatti).

Nella presente trattazione si identificano solo le principali formulazioni alla base della misurazione reometrica con sistema piatto-cono e piatto-piatto, in quanto direttamente correlati con lo svolgimento delle indagini sperimentali i cui risultati sono presentati nei capitoli 4, 5, 6 e 8.

Il sistema di misura piatto-cono è caratterizzato da un diametro D , da un gap h fisso e da un angolo di apertura del cono θ variabile tra 0.5 e 4° . Questa configurazione di misura presenta il vantaggio di imporre uguali deformazioni in ogni punto del provino in accordo con la formula seguente a è il raggio variabile fra 0 e $R = D/2$ e ϕ è l'angolo di rotazione.

$$\gamma = \frac{a \cdot \phi}{h} = \frac{a \cdot \phi}{a \cdot \tan \theta} = \frac{\phi}{\tan \theta} = \text{cost} \quad (\text{eq. 1.98})$$

Il sistema a piatti paralleli invece permette, grazie alla libera scelta del gap, di sottoporre

a prova campioni aventi lo spessore h desiderato ma presenta l'inconveniente di imporre al provino una deformazione che è linearmente variabile con la distanza a dall'asse del campione cilindrico:

$$\gamma(a) = \frac{a \cdot \phi}{h} \quad (\text{eq. 1.99})$$

La situazione si ripercuote sulla determinazione del tasso di scorrimento che avviene in relazione alla seguente equazione:

$$\dot{\gamma}(a) = \frac{a \cdot \Omega_1}{h} \quad (\text{eq. 1.100})$$

dove Ω_1 è la velocità angolare. Conseguentemente si dimostra che la viscosità misurata in tale configurazione assume la forma seguente, dove C è la coppia applicata (Barnes et al., 1989):

$$\eta = \frac{3 \cdot C \cdot h}{2\pi \cdot a^4 \cdot \Omega_1 \cdot \left(1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{d \ln C}{d \ln \Omega_1}\right)} \quad (\text{eq. 1.101})$$

Le configurazioni geometriche di misura correntemente utilizzate nella tecnica delle misurazioni reometriche sono tuttavia estremamente diversificate. Un elenco delle più comuni, anche in specifico riferimento alla misura della viscosità dei leganti bituminosi, si ritrova in Di Benedetto e Corté (2005), in Schramm (1994) ed in Barnes et al., (1989).

Per ogni configurazione di prova esiste generalmente la possibilità di eseguire prove in modalità di regime di carico continuo e di regime di carico oscillatorio, entrambe attuabili con controllo del momento torcente C (tensione, *control stress* - CS) o della velocità di spostamento Ω_1 (velocità di deformazione, *control rate* - CR), più raramente anche con controllo dello spostamento ϕ (deformazione).

Il regime oscillatorio utilizzato dalle apparecchiature DSR è di tipo armonico sinusoidale e data la variabilità in continuo di tensioni e deformazioni le prove eseguite in queste condizioni vengono comunemente definite di analisi dinamica (Dynamic Mechanical Analysis, DMA). In questo caso la determinazione delle funzioni viscoelastiche tramite dati misurati con strumentazione di laboratorio avviene ricostruendo le onde in ingresso e in uscita ed in accordo con le seguenti equazioni:

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}, \quad \delta = \frac{T_i}{T_p} \cdot 360 \quad (\text{eq. 1.102})$$

dove T_i e T_0 sono definiti come illustrato dalla figura seguente.

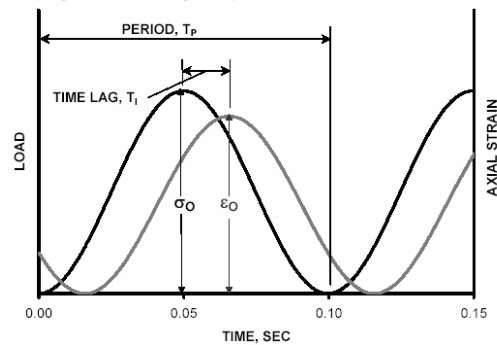


Figura 1.16. Modalità di misura in regime oscillatorio sinusoidale con DSR (Metha, 2005).

A causa dell'elevata suscettività termica dei materiali viscoelastici, al diminuire della temperatura (e al crescere della frequenza di sollecitazione) la rigidità aumenta notevolmente, raggiungendo valori tali da causare l'insorgere degli inconvenienti legati alla deformabilità di alcuni componenti dello strumento di misura. Viene quindi definito il limite di *machine compliance* che rappresenta l'insorgere di anomalie di misura legate al fatto che la rigidità del bitume ha superato quella della macchina. Quando le condizioni di temperatura sono particolarmente severe occorre quindi controllare che tale limite non venga superato al fine di evitare errate interpretazioni dei dati sperimentali.

Questa anomalia si spiega confrontando la rigidità torsionale dei campioni di prova (dipendente dalla temperatura e/o dalla frequenza) con quella del reometro, assunta per semplicità indipendente. Quando si opera ad alte temperature (o basse frequenze) le misure sono accettabili perché la rigidità della macchina è molto più elevata di quella dei campioni e quindi non ha influenza su di essi. Quando invece si opera a temperature più basse e/o frequenze più alte, la deformabilità del provino si avvicina a quella del sistema e le misure perdono completamente il loro significato poiché il trasduttore di deformazione inizia a misurare insieme alle deformazioni proprie del campione anche quelle della macchina, in particolare legate alla deformazione torsionale dell'albero di trasmissione dei carichi.

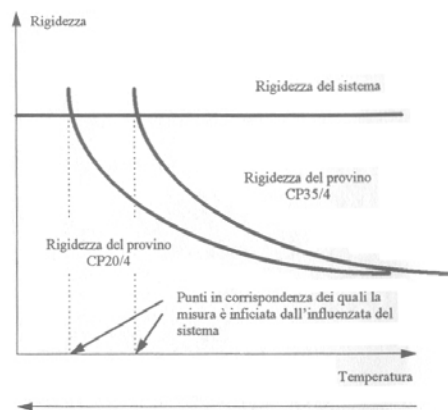


Figura 1.17. Zona di interferenza fra rigidità del materiale e dello strumento di misura (Santagata, 1996).

Per ovviare a questo inconveniente è necessario utilizzare un sistema di misura a piatti paralleli aventi un diametro più piccolo di quello utilizzato, come riportato fra l'altro nella normativa prEN 14770 riguardo alle misure del modulo complesso.

Per temperature particolarmente ridotte o, al contrario, particolarmente elevate occorre invece di norma ricondursi rispettivamente ai sistemi della barra di torsione e dei cilindri coassiali.

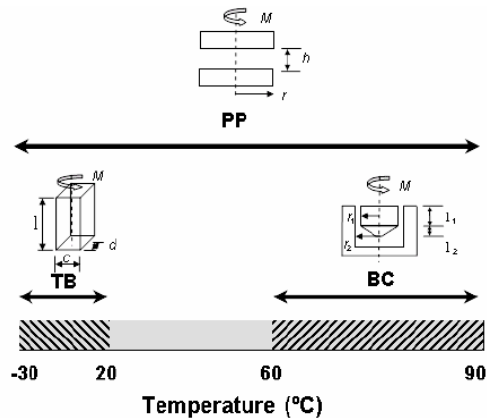


Figura 1.18. Selezione del sistema di misura in conseguenza della temperatura investigata (Polacco et al., 2003).

Con questa nuova configurazione di prova, aumentando se necessario anche il gap fra i piatti, si ottiene un incremento della deformabilità torsionale del campione. Si torna così ad operare al di fuori della zona di interferenza strumento-campione.

Per poter controllare, nella pratica durante le misure, che il limite di rigidità assiale della macchina non venga superato si può fare affidamento sul monitoraggio del parametro di rigidità, fornito dallo strumento secondo la seguente formula:

$$E = \frac{C}{\phi} \quad (\text{eq. 1.102})$$

Deve sempre pertanto essere verificato che i valori di E in qualsiasi prova reometrica siano inferiori ad una certa aliquota di quelli di soglia in modo da poter assumere i corrispondenti valori del modulo di rigidità siano misurati in assenza di influenze derivate dalla rigidità dello strumento di misura.

Dal punto di vista opposto, quando cioè la misura viene eseguita nel dominio delle basse frequenze e dei bassi tassi di scorrimento, occorre sempre monitorare il valore assoluto della coppia, verificando che non scenda al di sotto del limite di sensibilità dello strumento.

Si ricorda inoltre l'importanza di definire e calibrare l'inerzia del sistema, il cui ruolo nella misura reometrica è definito in diverse trattazioni, fra cui Anton Paar (2005), Schramm (1994) e Barnes et al., (1989).

Infine, ulteriori problemi che occorre tenere in considerazione nello svolgimento di una qualsiasi misura reometrica sono i fenomeni di frattura, tipicamente *edge fracture*, *shear fracture* e *melt fracture*, i quali compaiono al raggiungimento di determinati tassi di scorrimento, generalmente elevati, ed inficiano la misura provocando decadimenti improvvisi della coppia applicata dovuti a distorsioni nella geometria del campione (Barnes et al., 1989).

Capitolo 2.

TECNOLOGIA DEI LEGANTI BITUMINOSI

Partendo dall'osservazione sperimentale si osserva che l'applicazione di uno sforzo costante σ produce sia una deformazione istantanea che una deformazione differita nel tempo che cresce durante l'intero periodo di applicazione del carico, ovvero contributi elastici e viscosi coesistono. Un identico comportamento si osserva negli istanti successivi alla rimozione del carico, ad una deformazione di natura elastica che viene restituita istantaneamente seguono un recupero differito nel tempo ed un'aliquota di deformazione irreversibile imputabile agli scorrimenti viscosi.

Ne consegue che per la maggior parte delle considerazioni di interesse per l'ingegneria dei materiali, nonché nelle applicazioni scientifiche e tecnologiche relative all'ingegneria stradale, le condizioni richieste per la validità dei due modelli elementari non possono ritenersi verificate. Nella progettazione delle pavimentazioni stradali occorre considerare che le temperature sono di norma comprese fra 0°C e 60°C mentre i carichi derivanti dal traffico veicolare hanno in effetti un tempo d'applicazione breve ma non sufficientemente ridotto da indurre nel bitume un comportamento elastico. La trattazione del comportamento nelle condizioni tipiche dell'esercizio su strada deve quindi avvenire in riferimento ai modelli ed ai principi utilizzati nella trattazione della reologia dei materiali viscoelastici.

2.1. Costituzione chimica e struttura interna dei bitumi

2.1.1. Processi di produzione

Il bitume è una miscela di composti organici ad alto peso molecolare con prevalenza di idrocarburi aventi un numero di atomi di carbonio maggiore di 25 ed un alto rapporto C/H.

Con riferimento all'origine ed ai processi di produzione si distinguono generalmente bitumi di raffineria, ricavati dal residuo delle lavorazioni del petrolio, e bitumi naturali che, in forma più o meno pura ed in diversi stati di consistenza, sono presenti in affioramenti superficiali o in depositi impregnanti rocce porose formazioni sabbiose. Gli attuali processi di raffinazione del petrolio sono in grado tuttavia di fornire, a prezzi competitivi, notevoli quantità di bitumi di qualità soddisfacente. I bitumi di raffineria coprono pertanto la quasi totalità del mercato.

I bitumi di prevalente interesse sia nelle applicazioni industriali che nelle costruzioni stradali risultano quindi un prodotto ultimo del ciclo petrolifero, costituito dalle frazioni a più elevato punto di ebollizione, viene tradizionalmente ottenuto come prodotto di fondo della torre di distillazione sotto vuoto (*vacuum*), preposta alla ulteriore lavorazione del residuo di una prima distillazione a pressione atmosferica (figura 2.1).

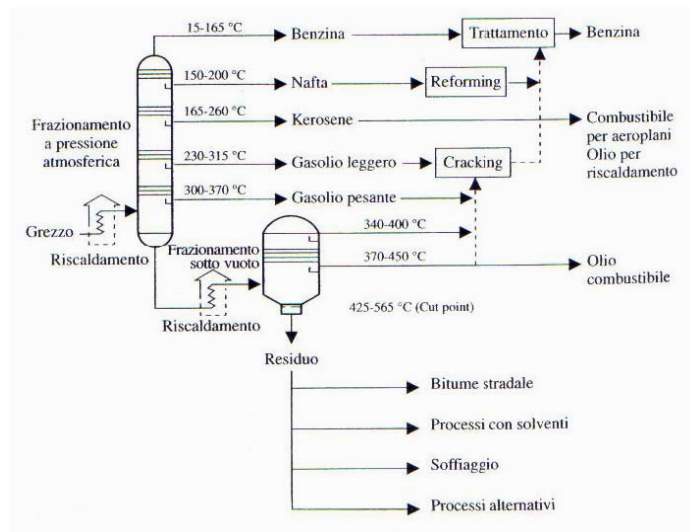


Figura 2.1. Schema di frazionamento del petrolio greggio.

In alcuni casi, i bitumi derivano da particolari impianti che comprendono una ulteriore fase di lavorazione ed in tal caso si parla di bitumi da 'visbreaking'. Contrariamente al caso del visbreaking, lavorazioni particolari possono essere poste a termine del ciclo produttivo appositamente col fine di migliorare alcune caratteristiche del bitume. In questo contesto, fra i casi più frequenti si annoverano i processi di ossidazione, estrazione con solventi, soffiatura e miscelazione con altri bitumi che variano notevolmente a seconda dello schema di produzione di ciascuna raffineria e che hanno il comune scopo di modificarne opportunamente le caratteristiche chimiche e reologiche.

2.1.2. Costituzione chimica

2.1.2.1. Classi di composti e composizione elementare

Le caratteristiche dei bitumi provenienti dalla raffinazione del petrolio dipendono sia dal tipo di greggio di partenza che dal processo di produzione utilizzato, e se i tipi di processi di produzione risultano assimilabili (pur con le differenze insite nei diversi impianti) la composizione dei greggi risulta variabile, non solo tra le diverse zone di produzione ma persino nell'ambito della stessa zona. Inoltre, poiché il bitume viene commercializzato con valori di specifica che sono essenzialmente di tipo fisico e non chimico, la produzione può essere differenziata relativamente al raggiungimento di tali valori. Conseguentemente, per comprendere la quali siano natura chimica e struttura interna del bitume occorre ricordare che il greggio è costituito da una miscela di idrocarburi, nella quale, per la quantità e complessità dei singoli composti, è opportuno ragionare in termini di frazioni.

Gli idrocarburi che compongono il petrolio si possono dividere, a seconda del tipo di catene in essi prevalente, in tre classi:

- Paraffine (alcani): idrocarburi saturi a catena aperta lineare o ramificata, aventi formula generale C_nH_{2n+2} ; sono gli idrocarburi più comuni presenti nel petrolio.

- Nafteni (cicloalcani): idrocarburi saturi a catena chiusa (ciclici), aventi formula generale C_nH_{2n} .
- Aromatici: idrocarburi insaturi a catena chiusa, aventi formula generale C_nH_{2n-6} ; generalmente costituiscono solo una piccola percentuale dei petroli.

Di particolare interesse per lo studio dei bitumi sono i composti appartenenti alle ultime due classi in quanto risultano essere quelli più pesanti e più stabili, che perciò si ritrovano nel prodotto di fondo della colonna di distillazione. Il bitume risulta pertanto essere assimilabile ad una miscela di composti tra cui prevalgono gli idrocarburi, con una piccola quantità di specie eterocicliche strutturalmente analoghe e gruppi funzionali contenenti atomi di zolfo, azoto ed ossigeno. In termini di composizione elementare si considera che i bitumi di raffineria siano composti da carbonio (82÷88%), idrogeno (8÷11%), zolfo (0÷6%), ossigeno (0÷1,5%), azoto (0÷1%), metalli fra cui vanadio, nickel, ferro, magnesio e calcio che si presentano sotto forma di sali inorganici ed ossidi o in strutture porfiriche (~2000 ppm).

2.1.2.2. Frazioni: asfalteni, resine, oli

Attraverso un'analisi della distribuzione dei pesi molecolari si osserva che il bitume è una miscela di 300÷2000 diversi composti chimici, con una media attorno ai 500-700. La complessità della composizione rende non opportuna un'analisi chimica completa del bitume. Nella tecnica stradale si ricorre pertanto all'utilizzo di più semplici metodi di frazionamento, con cui è possibile separare il bitume in due gruppi chimici generali, detti asfalteni e malteni. Accanto a questi due gruppi principali, alcune classificazioni tradizionali considerano anche la presenza di due ulteriori frazioni, carboidi e carbeni. Ad entrambe non si riconosce tuttavia un ruolo attivo nel determinare le proprietà fisiche del bitume pertanto si ritengono trascurabili. Risulta invece di pratico interesse per lo studio dell'equilibrio colloidale del bitume, la suddivisione ulteriore dei malteni in resine ed oli i quali, a loro volta sono classificabili in oli saturi ed oli aromatici.

Questa suddivisione in quattro gruppi prende il nome di SARA (Saturi, Aromatici, Resine, Asfalteni). La determinazione dell'abbondanza relativa delle frazioni SARA, sebbene in realtà non del tutto coerente con i comportamenti macroscopici dei leganti, consente, entro certi limiti, di mettere in relazione la composizione chimica del bitume con una sua possibile struttura interna e con alcuni comportamenti macroscopici.

Naturalmente, le percentuali delle frazioni SARA nel bitume sono altamente variabili a seconda dell'origine del greggio di partenza e del tipo di lavorazione.

Gli asfalteni sono solidi amorfi costituiti da miscele complesse di idrocarburi, di colore nero o marrone ed insolubili in n-eptano. La caratteristica che li contraddistingue, anche in termini di pratica separazione, è l'elevata polarità, la quale traduce la presenza di molecole in cui i legami polari individuali non sono collocati in modo perfettamente simmetrico e dunque non "in equilibrio".

Gli asfalteni sono principalmente costituiti da:

- composti aromatici condensati, in cui si riscontra anche la presenza di ossigeno, azoto, zolfo e metalli (V, Ni ecc.), con anelli condensati e catene alchiliche aventi fino a trenta atomi di carbonio;
- composti eteroaromatici contenenti zolfo e azoto.

Sono usualmente presenti anche ammine e ammidi, composti ossigenati (chetoni, fenoli o acidi carbossilici), nichel e vanadio complessati con l'azoto in sistemi porfirinici.

I pesi molecolari risultano altamente variabili, compresi tra 600 e 300000. Il peso molecolare delle molecole asfalteniche è in effetti uno degli aspetti più controversi degli studi sui materiali bituminosi, le diverse tecniche forniscono infatti risultati che variano anche di più ordini di grandezza in funzione della metodologia utilizzata.

Una possibile spiegazione risiede nel fatto che quasi tutte le tecniche richiedono la diluizione del composto in appositi solventi, che in qualche modo ne alterano la morfologia, causando la dissoluzione delle molecole più pesanti o l'aggregazione di quelle più polari in nuove strutture. Inoltre nella maggior parte dei metodi d'analisi la determinazione del peso molecolare deve essere effettuata per confronto con uno standard adeguato, non sempre facilmente individuabile.

Comunque la maggior parte dei dati sperimentali indica un peso molecolare compreso tra 1000 e 100000.

Gli asfalteni hanno una dimensione delle particelle compresa tra i 5 ed i 30 nm ed un rapporto atomico carbonio/idrogeno (C/H) pari a circa 1:1.

Sebbene siano presenti nel bitume solo dal 5% al 25% in peso, gli asfalteni hanno un grande effetto sulle caratteristiche del bitume. In particolare l'aumento del contenuto di asfalteni determina un bitume più duro e più viscoso, con un valore di penetrazione più basso ed un punto di rammollimento più alto. Trattazione dettagliata sulla natura degli asfelteni nel bitumi si ritrova in Sirota (2004).

Le resine sono composti solubili in n-eptano, strutturalmente molto simili agli asfalteni, di colore marrone scuro e consistenza solida o semisolida, circa uguale alla consistenza dell'intero bitume. Come gli asfalteni, esse sono costituite in gran parte da idrogeno e carbonio e contengono piccole quantità di ossigeno, zolfo ed azoto.

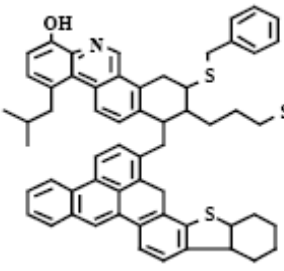
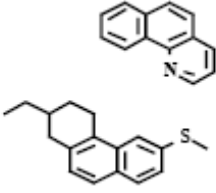
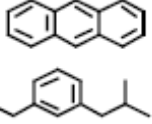
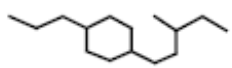
Le resine sono di natura polare ed hanno perciò notevoli proprietà adesive. Esse svolgono la funzione di agenti disperdenti o peptizzanti per le strutture macromolecolari asfalteniche. Infatti sono dei co-solventi per oli ed asfalteni, mutuamente insolubili se esse non sono presenti in concentrazioni adeguate. Quando il bitume si ossida le resine acquisiscono molecole di ossigeno ed assumono struttura simile agli asfalteni. E' quindi la proporzione tra resine ed asfalteni che governa, in larga misura, il carattere del bitume.

Le resine hanno un peso molecolare variabile tra 500 e 50000, una dimensione delle particelle di 1÷5 nm ed un rapporto atomico H/C pari a 1:3 o 1:4. Costituiscono dal 10 al 25 % in peso del bitume.

Gli oli aromatici sono rappresentabili come un liquido viscoso, di colore marrone scuro, contenente numerosi composti a basso peso molecolare con anelli aromatici. Essi sono costituiti da catene di C non polari in cui dominano i sistemi di anelli insaturi (aromatici) ed hanno un alto potere solvente nei confronti degli altri idrocarburi ad elevato peso molecolare. Gli aromatici costituiscono la frazione maggiore (dal 40% al 65% in peso) del bitume e rappresentano la gran parte del mezzo di dispersione degli asfalteni peptizzati. Il loro peso molecolare è compreso tra 300 e 2000. Insieme ai saturi gli aromatici possono essere considerati gli agenti plasticizzanti del bitume.

Gli oli saturi sono un liquido viscoso, di colore bianco-giallastro, costituito essenzialmente da idrocarburi saturi a lunga catena (alcuni dei quali con ramificazioni) e da nafteni (cicloparaffine). Essi sono composti di tipo non polare, di peso molecolare simile a quello degli aromatici (compreso tra 300 e 1500) e corrispondono ad una percentuale tra il 5% ed il 20% in peso del bitume. I saturi contengono la maggior parte delle cere presenti nei bitumi, le quali si presentano in effetti in forma paraffinica e cioè composte da alcani a catena lineare.

Tabella 2.1. Struttura molecolare e caratteristiche delle frazioni.

Frazione	Consist. a 25°C	Peso mol.	Contenuto in peso nei bitumi	Struttura
Asfalteni	solido amorfo	$10^3 \div 10^5$	5 ÷ 25	
Resine	solido/semisolido	$500 \div 5 \cdot 10^4$	10 ÷ 30	
Oli aromatici	liquido viscoso	$300 \div 2000$	40 ÷ 70	
Oli saturi	liquido viscoso	$300 \div 1500$	5 ÷ 20	

2.1.2.3. Paraffine

Le paraffine costituiscono una parte della frazione dei saturi di particolare interesse per l'utilizzo del bitume nelle costruzioni stradali. La presenza di cere paraffiniche all'interno del bitume ha infatti specifici effetti sul comportamento reologico del legante in conseguenza dei processi di cristallizzazione/fusione che, nelle cere paraffiniche a basso e medio peso molecolare avvengono in un ristretto range di temperature, generalmente intorno a quello di esercizio dei leganti su strada. Per tale motivo numerosi sono gli studi condotti finora sulla determinazione del contenuto di paraffine all'interno del bitume e sulla valutazione degli effetti che inducono sul comportamento reologico dei bitumi stradali. Occorre comunque considerare che il concetto stesso di cera non è di definizione univoca e che diversi composti chimici quali idrocarburi, alcoli, acidi, esteri, presenti all'interno di materiali cerosi naturali, vengono di norma inclusi nella definizione stessa di cere (Warth, 1956). Inoltre, per quanto concerne le applicazioni tecniche, vengono considerati cere anche altri composti sintetici che presentano le medesime caratteristiche fisiche. Nel campo petrolifero, si osserva che le cere, anche se in quantità variabili a seconda dell'origine dei greggi (0,5% per i venezuelani e fino al 30% per i cinesi), sono tipici componenti costituiti prevalentemente da n-alcani (iso-paraffine e coclo-paraffine) a lunga catena che si ritrovano conseguentemente anche nei bitumi, all'interno dei quali però non rappresentano gli unici componenti cristallizzanti. Si individuano infatti anche composti aromatici cristallizzanti (Redelius et al., 2002), in alcuni casi definiti anche

come *cyclic aromatic waxes* (Berkers, 2005). Con particolare riferimento alla revisione delle esperienze di letteratura ed attuale stato dell'arte presentati in Edwards e Isacson (2005-a, 2005-b) si può considerare che le cere naturalmente contenute nel bitume (o cere petrolifere, *petroleum wax*), siano differenziabili entro tre categorie, le cere macrocristalline (paraffine, $<C_{40}$), le cere microcristalline ($>C_{40}$) e le cere amorfe. Indagini con varie tecniche di microscopia sono state condotte da Lu et al. (2005) su diversi bitumi contenenti cere allo scopo di definire la morfologia dei cristalli, le modalità di formazione degli stessi e confermare la qualifica delle cere nelle tre classi.

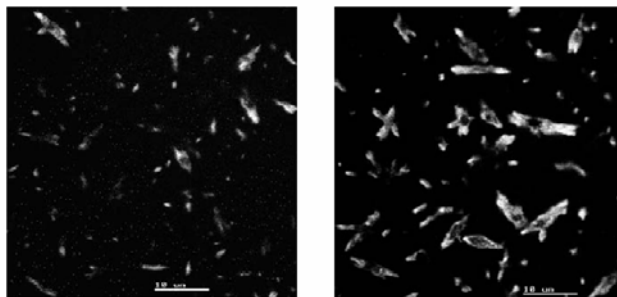


Figura 2.2. Morfologia dei cristalli di paraffina ottenuta tramite *confocal laser scanning microscopy* CLSM (Lu et al., 2004).

Riguardo agli effetti macroscopici si osserva che, mentre le cere amorfe sembrano ricoprire un ruolo marginale, entrambe le cere di tipo cristallino, oltre che gli altri composti cristallizzanti, debbano essere considerati di particolare interesse nell'ambito degli impieghi stradali del bitume. In conseguenza delle variazioni di temperatura cui le pavimentazioni stradali sono tipicamente soggette durante l'esercizio, nelle cere cristalline si verificano transizioni termodinamiche che si traducono in fenomeni di cristallizzazione/fusione cui corrispondono variazioni delle caratteristiche fisiche dell'intero bitume. Ne consegue che le cere possono produrre effetti macroscopici sulle prestazioni dei pavimentazioni stradali, la cui entità dipende dall'origine e dalla reologia del bitume, ma che certamente scaturiscono dal quantitativo, dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina delle cere stesse (Edwards et al., 2005). Pertanto sia la determinazione del contenuto di cere nei bitumi che gli effetti sulla reologia dei bitumi ad esse riconducibili sono da sempre oggetto di studio ed in generale si prescrive che in un bitume destinato alle costruzioni stradali il contenuto in peso non debba eccedere il 3.0%. Occorre comunque evidenziare che, nonostante la presenza di numerose ricerche, si assiste ancor oggi alla mancanza di prescrizioni univoche, scaturita dall'esistenza di diverse metodologie. Il CEN a tal proposito contempla due diverse procedure che possono fornire risultati differenti (EN 12606-1, 1999, EN 12606-2, 1999). Interessanti risultano le procedure di individuazione delle cere nei leganti stradali attraverso metodi basati sulle procedure DSC (Differential Scanning Calorimetry) o l'utilizzo secondo procedura innovativa delle tecniche TLC-FID (Lu et al., 2007).

È comunque noto che la presenza di alcune paraffine macrocristalline possano indurre un eccessivo infragilimento del bitume alle basse temperature mentre le stesse tendono a conferire al bitume una dipendenza della reologia dalla temperatura di cristallizzazione.

Occorre però osservare che gli effetti negativi tradizionalmente imputati alle cere devono essere più in generale messi in relazione alla natura chimica ed alla struttura interna delle stesse. In funzione della specifica composizione (contenuto di eteroatomi, composti aliciclici, composti aromatici, ecc.) e della struttura (cristalli, ramificazione delle catene,

ecc.) le cere possono manifestare diversi effetti nei bitumi. Recentemente diversi studi, in parte estesi anche ai conglomerati bituminosi, che dimostrano l'influenza delle paraffine su diverse proprietà fisiche dei leganti sono stati condotti da Edwards (2005).

2.1.3. *Struttura interna e modello colloidale*

Non è stata ancora raggiunta una totale concordanza di opinioni sull'effettiva struttura del bitume. Una teoria oggi comunemente accettata, che per primo ipotizzò Nellensteyn nel 1924, considera il bitume come una struttura colloidale. Secondo il modello colloidale esso è formato da micelle asfalteniche ad elevato peso molecolare disperse o disciolte in un mezzo oleoso a peso molecolare più basso (oli saturi ed aromatici). Sugli asfalteni sono adsorbite le resine che fungono da agente peptizzante, in quanto favoriscono la dispersione degli asfalteni che tenderebbero altrimenti (essendo costituiti da molecole polari) a flocculare, non ostacolati dagli oli.

In presenza di una quantità elevata di resine ed aromatici con adeguato potere solvente, gli asfalteni sono totalmente peptizzati e le micelle che ne risultano hanno una buona mobilità all'interno del bitume, si ottiene un bitume di tipo SOL (figura 2.3). Esso ha un comportamento di tipo liquido newtoniano ad alte temperature e di fluido molto viscoso ma non elastico alle basse temperature.

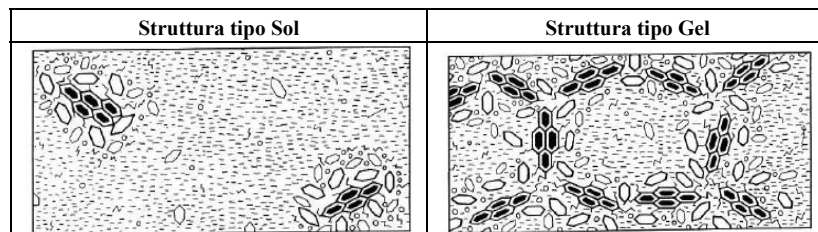


Figura 2.3. Rappresentazione di strutture tipo SOL e GEL (Read et al., 2003).

Se resine ed aromatici non sono presenti in quantità sufficienti alla peptizzazione delle micelle, o hanno un insufficiente potere solvente, esse tendono ad aggregarsi tra loro fino a formare una rete continua dove i componenti più leggeri si limitano a riempire i vuoti intermicellari. Si ottiene un bitume di tipo GEL (figura 2.3), in cui si ha un comportamento di tipo fluido non newtoniano ad alte temperature e di un solido elastico a basse temperature. Nella pratica la maggior parte dei bitumi hanno caratteristiche intermedie tra queste due strutture estreme.

Si noti che il "carattere" di un bitume dipende anche dalla frazione degli oli saturi, in particolare i saturi fanno decrescere il potere solvente dei malteni nei confronti degli asfalteni. Alti contenuti di saturi possono quindi portare ad una flocculazione degli asfalteni, con conseguente crescita del carattere GEL del bitume.

Esistono modelli di tipo alternativo a quello colloidale. Alcuni anziché pensare a particelle solide disperse all'interno di un mezzo oleoso, rappresentano un mezzo continuo semisolido entro il quale sono disperse gocce oleose (modello che si adatta bene a bitumi di tipo GEL). Altri, più complessi, considerano (a livello microstrutturale) il bitume come un mezzo continuo di materiale polare e non polare, in cui la struttura e le interazioni dipendono dalle concentrazioni di materiale polare.

Dal punto di vista del comportamento macroscopico ogni frazione del bitume ricopre una funzione diversa; si considera che gli asfalteni conferiscano consistenza e

conseguentemente resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Si ritiene inoltre siano fra i principali responsabili delle caratteristiche di adesività del bitume. Alle resine si attribuiscono le caratteristiche di elasticità e duttilità e si ritiene che i composti afferenti a tale frazione rappresentino i ponti della struttura. Agli oli (saturi e aromatici) si attribuisce invece la fluidità e lo scorrimento a caldo del bitume, fondamentale per ricoprire efficacemente e velocemente il materiale lapideo nei conglomerati bituminosi. Nonostante alle diverse frazioni vengano attribuiti ruoli precisi, non sono in realtà ancora del tutto chiare le relazioni che intercorrono fra il loro relativo contenuto e le proprietà macroscopiche del bitume. Relazioni ed ipotesi sul ruolo dei costituenti chimici del bitume nella determinazione delle relative caratteristiche fisiche si ritrovano in Malkoc (2004). Da un punto di vista qualitativo è comunque possibile affermare che le proprietà reologiche dei bitumi dipendano in un certo qual modo dal contenuto di asfaleni. Tale assunzione è giustificata dalla constatazione che gli asfaleni rappresentano la frazione a più alta polarità, pertanto connessa, in accordo con le teorie alla base dei modelli microstrutturali, con la formazione dei reticoli (*network*) (Youtcheff e Jones, 1994). Si considera quindi che a temperatura costante la viscosità di un bitume tenda a crescere al crescere della concentrazione di asfaleni. L'aumento di viscosità è però più grande di ciò che ci si aspetterebbe se gli asfaleni fossero entità sferiche insolute e ciò suggerisce che vi sia una interazione degli asfaleni tra di loro e/o con il mezzo solvente. Questi legami si rompono ad alta temperatura e di conseguenza la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura. E' quindi ragionevole affermare che, a temperature basse ed intermedie, la reologia dei bitumi è dominata dal grado di associazione degli agglomerati asfaltenici e dalla relativa presenza nel sistema di altre specie che favoriscono tali associazioni.

Si assume poi che, a parità di asfaleni, aumentando il contenuto di aromatici e mantenendo costante il rapporto saturi/resine si ha uno scarso effetto sulla reologia e solo una minima riduzione della deformabilità. Al contrario mantenendo costante il rapporto resine/aromatici e aumentando i saturi il bitume diventa più morbido. In generale si assume invece che aumentando il contenuto di resine aumenti la durezza del bitume, ovvero si riducano indice di penetrazione e la deformabilità a taglio e aumenti la viscosità.

Per concretizzare tali relazioni da una punto di vista qualitativo, sono stati proposti diversi parametri sintetici di composizione da correlare con il comportamento reologico dei bitumi, tra cui si riporta l'indice I_c , proposto da Gaestel, definito come:

$$I_c = \frac{As + S}{Ar + Re} \quad (\text{eq. 2.1})$$

Al numeratore dell'espressione compare la percentuale di quell'insieme di molecole che danno corpo al bitume (asfaleni) e degli agenti flocculanti (oli saturi), mentre al denominatore viene riportata la somma delle percentuali di solventi (oli aromatici) e degli agenti peptizzanti (resine). Al crescere di tale rapporto si considera inoltre che avvenga la transizione da un sistema disperso di tipo SOL a quello flocculato di tipo GEL.

Occorre comunque ricordare che eventuali effetti sulla reologia sono sicuramente dipendenti dalla qualità dei composti costituenti le singole famiglie ed è pertanto poco probabile la ricerca di relazioni quantitative fra l'abbondanza relativa delle frazioni e le proprietà reologiche dei leganti. Anche nel caso di leganti puri si osserva poi la dipendenza delle proprietà reologiche dallo specifico processo produttivo (Gallagher et al., 1995) mentre non è assicurato che anche le abbondanze relative delle 4 frazioni possano variare in questo senso con regolarità. Riguardo l'interazione fra chimica e

reologia nei bitumi non esiste conseguentemente abbondanza di pubblicazioni scientifiche; si rimanda comunque a Michalica et al. (2008) per una più approfondita trattazione dell'argomento.

2.1.4. *Proprietà calorimetriche*

Il comportamento termico del bitume assume diversi caratteri comuni a quello dei polimeri amorfi ed è conseguentemente definito dalla presenza di una temperatura di transizione vetrosa (*glass transition temperature*) T_G , solitamente interna all'intervallo -10°C ÷ -30°C , in corrispondenza della quale si ha il passaggio da uno stato vetroso a quello visco-fluido. La temperatura di transizione vetrosa dei bitumi si determina attraverso misure del coefficiente di dilatazione termica, ricercandone la discontinuità nell'andamento in funzione di T (Anderson et al., 1994, Reinke e Engberg, 2001) o tramite l'analisi dei tracciati DSC (Differential Scanning Calorimetry) ove viene individuata in corrispondenza di un flesso nel tracciato del flusso di calore dQ/dt in funzione della temperatura T . Si ha quindi una variazione del secondo ordine, ovvero di una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera G in funzione della temperatura T . Metodi alternativi, anche basati sull'osservazione degli andamenti delle principali funzioni viscoelastiche, sono stati studiati ed applicati in diverse esperienze (Anderson e Marasteanu, 1999).

Nel caso di bitumi modificati la temperatura di transizione vetrosa varia in funzione del tipo e della concentrazione del polimero.

A causa della molteplicità di composti di cui il bitume è costituito, non è invece identificabile una temperatura di fusione T_m , e generalmente nemmeno un intervallo discreto di temperature di fusione. Allo stesso modo non si identificano temperature di cristallizzazione, anche se, come accennato nel paragrafo precedente, i bitumi contengono generalmente più tipi di composti cristallizzanti. Non si comprendono quindi nel bitume transizioni del primo ordine, se non in presenza di elevate quantità di cera, caso comune solo quando cere sintetiche sono addizionate al bitume di base nella formulazione di warm mix asphalt.

Nell'intervallo delle temperature più elevate si tende invece ad identificare una temperatura di transizione a liquido Newtoniano, ovvero di una temperatura per la quale il bitume è in grado di fluire in condizioni stazionarie, che per i bitumi non modificati può ritenersi raggiunta a circa 60°C . Tale temperatura, che può considerarsi una caratteristica fisica, varia invece all'interno di un intervallo piuttosto ampio nel caso dei bitumi a modifica polimerica, essendo fortemente influenzata da concentrazione e natura chimica del polimero.

2.1.5. *Processi di invecchiamento*

In qualità di materiale a composizione prevalentemente organica, il bitume tende ad invecchiare ossidandosi sia durante le operazioni di produzione e stesa dei conglomerati bituminosi (invecchiamento primario) sia durante l'esercizio della pavimentazione (invecchiamento secondario). Durante entrambi i processi di invecchiamento (o ageing) si osserva la sostanziale variazione di tutte le proprietà meccaniche dei bitumi. Come espresso dal diagramma riportato nella figura seguente, è pertanto di uso comune definire un indice di invecchiamento (ageing index) sulla base della variazione della viscosità.

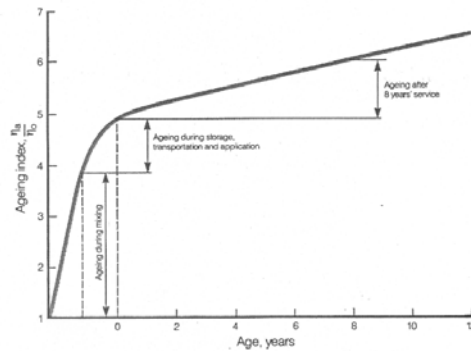


Figura 2.4. Processo di ageing valutato in termini di incremento della viscosità (Read e Whiteoak, 2003).

Si osserva sperimentalmente come l'effetto principale si esaurisce durante la fase primaria, in seguito all'accelerazione dei fenomeni di ossidazione conseguente alle elevate temperature richieste per la miscelazione di bitume ed aggregati lapidei in impianto.

Oltre che con riferimento alle proprietà meccaniche è possibile definire gli effetti dell'invecchiamento sulla base di variazioni che avvengono nella costituzione chimica (Montepara e Giuliani, 1998). Si osserva in questo caso come la tendenza generale sia quella crescente della frazione asfaltenica e conseguentemente decrescente delle altre frazioni. L'andamento medio rispecchia pertanto quello atteso in relazione all'aumento della viscosità. Si può pertanto affermare che gli effetti di ageing provocano un 'indurimento' del bitume. Ulteriore osservazione riguarda l'effetto prevalente della fase di invecchiamento primario, durante la quale si esaurisce la maggiore parte delle variazioni delle singole frazioni.

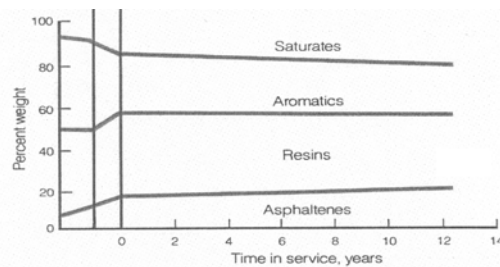


Figura 2.5. Variazione delle frazioni SARA durante i processi di invecchiamento (Read e Whiteoak, 2003).

In termini viscoelastici è possibile considerare che gli effetti di ageing provochino variazioni nelle costanti del modello che si riflettono nella variazione delle funzioni di creep e stress relaxation. L'effetto è schematizzato in figura 2.5, dove t_{A1} , t_{A2} e t_{A3} sono tempi successivi a diversi stadi di ageing e $G(t, t_A)$ rappresenta la funzione di creep con dipendenza dal tempo di ageing esplicitata.

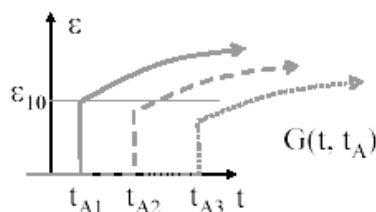


Figura 2.6. Variazione delle frazioni SARA durante i processi di invecchiamento (Di Benedetto, 2006).

In merito agli effetti dell'invecchiamento sulle proprietà reologiche dei bitumi stradali si annoverano differenti esperienze di letteratura, fra le quali si ricorda quella di Montepara e Giuliani (2000). Incremento della zero-shear viscosity, oltre che delle altre proprietà reologiche, è stato riscontrato da Merusi (2005) in seguito a processo di invecchiamento accelerato RTFOT, sia su bitumi tradizionali che modificati con copolimero SBS di tipo radiale. Con particolare riferimento ai metodi di simulazione dei processi di invecchiamento in laboratorio, oltre all'usuale metodo RTFOT, sono stati proposti anche metodi alternativi, quali l'utilizzo di radizioni UV e l'impiego di RTFOT modificato (Bahia et al., 1998). Uno studio dell'invecchiamento di un bitume modificato con elastomero SBS è stato recentemente condotto da Mouillet et al. (2008) i cui risultati mostrano come la complessità della matrice bitume-polimero consenta una protezione del polimero da parte del bitume che conseguentemente non si degrada come sarebbe atteso dall'interazione fra macromolecole e raggi UV. L'invecchiamento a lungo termine dei bitumi stradali viene invece di norma studiato tramite PAV (Pressure Ageing Vessel) il, camera termostata che agli effetti della temperatura combina quelli di una pressione maggiore rispetto a quella atmosferica. Sull'effetto dell'invecchiamento a lungo termine sui bitumi modificati con polimeri si può considerare, sulla base dei risultati di Ruan et al., (2003), che effetti particolarmente marcati si manifestino sia sulle proprietà reologiche dei leganti che su quelle convenzionali quali la duttilità. Ruan et al., (2003) affermano inoltre che il network polimerico risulta danneggiato dal trattamento PAV condotto sia a 100°C ed a 60°C.

2.1.6. Metodi di caratterizzazione chimica e calorimetrica

I rapporti quantitativi tra i vari componenti del bitume sono determinati mediante metodi di frazionamento che consentono di dividere i composti presenti al suo interno in famiglie. Le proprietà fondamentali alla base di queste separazioni sono peso molecolare, solubilità in un dato materiale, grandezza delle molecole, risposte a impulsi magnetici. Il risultato ottenuto è funzione del tipo di caratteristica che si decide di isolare e dalla procedura adottata. I metodi di frazionamento, sulla base dello schema di separazione adottato, possono essere classificati in tre principali categorie: uso di solventi selettivi, tecniche cromatografiche, procedure di precipitazione chimica.

I metodi che prevedono l'utilizzo di solventi selettivi prevedono il trattamento sequenziale del bitume con solventi di polarità crescente che precipitano frazioni di polarità decrescente. Sebbene con tali metodi si eviti il contatto del bitume con supporti o adsorbenti reattivi e con componenti che lo possano alterare irrimediabilmente, essi isolano delle frazioni che in genere non sono sufficientemente differenti tra loro.

I metodi di precipitazione chimica sono quasi tutti ottenuti come variazioni del metodo analitico sviluppato da Rostler e Sternberg, il quale prevede la separazione degli asfalteni per precipitazione in n-pentano ed il trattamento della residua soluzione di malteni con soluzioni sempre più concentrate di acido solforico e infine con fumi di acido solforico contenente il 30% di anidride solforica. Ciò consente la precipitazione, e quindi la valutazione quantitativa, di altre tre classi molecolari aventi reattività sempre inferiore, denominate basi azotate, prime acidaffine e seconde acidaffine. Infine si considerano che i costituenti dei malteni che non reagiscono con i fumi di acido solforico rappresentino paraffine.

Le tecniche cromatografiche sono il metodo di frazionamento più diffuso, in particolare nel settore della ricerca. Solitamente il punto di partenza di questi metodi è la separazione degli asfalteni mediante precipitazione in n-pentano, seguita dalla separazione cromatografica del materiale rimanente. Con questa tecnica i bitumi possono essere separati nelle quattro frazioni di saturi, aromatici, resine ed asfalteni. Con il termine cromatografia si riunisce un gruppo di metodi in grado di separare componenti assai simili da miscele complesse, le quali non potrebbero essere altrimenti separate. I metodi cromatografici sono vari e si distinguono sia per le procedure che per le strumentazioni utilizzate. Ciò che li accomuna è che in tutte le separazioni cromatografiche il campione viene disciolto in una fase mobile, che può essere un gas, un liquido o un fluido supercritico; questa viene poi fatta passare attraverso una fase stazionaria immiscibile, posta in una colonna o su una superficie solida. I componenti maggiormente trattenuti dalla fase stazionaria si muovono più lentamente rispetto al flusso della fase mobile. Al contrario i componenti che vengono debolmente trattenuti dalla fase stazionaria si muovono più rapidamente. Come conseguenza di queste differenze di mobilità i componenti del campione si separano in bande discrete, che possono essere analizzate qualitativamente o quantitativamente.

Le diverse tecniche cromatografiche vengono descritte in base al meccanismo principale di separazione che interviene in ciascuna di esse. L'*adsorbimento*, prevede che la fase stazionaria sia un solido ridotto in polvere, sulla cui superficie si trovano dei siti attivi che possono stabilire dei legami deboli con le molecole della miscela da separare. È su questo che si basa la cromatografia gas-solido (GSC) e la cromatografia liquido-solido (LSC). Nella *ripartizione* la fase stazionaria è un liquido che impregna un solido granulare inerte in cui si solubilizzano le sostanze da separare. Durante l'eluizione i composti si ripartiscono dinamicamente tra le due fasi fra loro immiscibili; questa separazione avviene a causa della loro diversa solubilità in ciascuna di esse. Tale meccanismo di ripartizione viene sfruttato sia nella cromatografia gas-liquido (GLC) sia nella cromatografia liquido-liquido (LLC). La cromatografia per *scambio ionico*, prevede che la fase stazionaria sia costituita da macromolecole dotate di siti attivi ionizzati, attraverso cui si realizzano processi di scambio ionico con altri ioni aventi carica dello stesso segno, eluiti con la fase mobile. In questo caso parleremo di cromatografia a scambio ionico (IEC). Nell'*esclusione*, la fase stazionaria è un solido poroso o un gel con pori di dimensioni prefissate. Le molecole del campione, disciolte nella fase mobile, penetrano nei pori del gel e vi rimangono per un certo tempo che è funzione del diametro delle molecole; molecole troppo grandi vengono escluse dalla fase stazionaria e quindi rimangono in eluizione per un tempo più breve. Su questo meccanismo si basa la cromatografia di esclusione (SEC). Si ha poi la tecnica per *affinità*, in base alla quale si usano reazioni di tipo biochimico, reversibili e molto specifiche, tali da permettere l'interazione tra la fase stazionaria e le molecole ed ottenere così l'eluizione selettiva dei

componenti della miscela. Su questo meccanismo si basa la cromatografia di affinità (AFC).

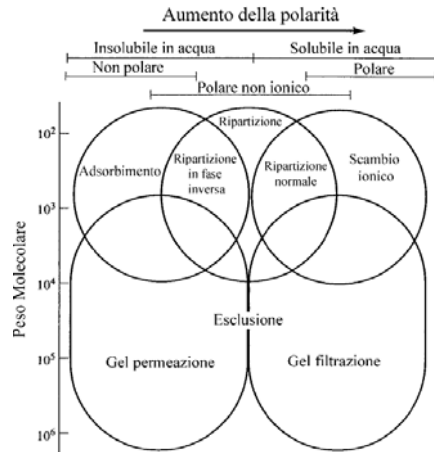


Figura 2.7. Meccanismi di separazione classificati a seconda di peso molecolare e polarità dei composti da separare.

Le diverse metodologie strumentali identificano le tecniche di uso nella pratica di laboratorio. Si parla quindi in generale di:

- Cromatografia su colonna a bassa pressione (*Low Pressure Chromatography*, LPC), chiamata anche cromatografia su colonna classica.
- Cromatografia in fase liquida a elevate prestazioni (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC), è la versione strumentale della LPC.
- Gas-cromatografia (GC), su colonna impaccata oppure su colonna capillare.
- Cromatografia in fase supercritica (*Supercritical Fluid Chromatography*, SFC), in cui la fase mobile è costituita da un fluido allo stato supercritico, cioè portato appena al di sopra del punto critico.
- Cromatografia di esclusione (*Gel Permeation Chromatography*, GPC), tecnica molto efficace nella separazione di molecole ad alto peso molecolare.
- Cromatografia planare, caratterizzata dal fatto che la fase stazionaria è distribuita su una superficie piana o cilindrica. Le tecniche principali sono la TLC (cromatografia su strato sottile) e la PC (cromatografia su carta).

2.2. Miscele bitume-polimero

Le miscele bitume-polimero danno origine ai polymer-modified bitumen (PMB), sistemi bifase sviluppati per incrementare le prestazioni dei leganti stradali e conseguentemente la vita utile, le resistenze meccaniche e la durata in esercizio delle pavimentazioni flessibili. Alcuni casi tipici in cui è sicuramente opportuno l'utilizzo di bitumi modificati sono strade con elevato traffico pesante canalizzato, sovrastrutture operanti in condizioni climatiche critiche; sezioni stradali e pavimentazioni aeroportuali in cui la frequenza degli interventi di manutenzione deve essere ridotta; pavimentazioni drenanti e fonoassorbenti, in cui l'elevato grado di porosità (fino al 18% di vuoti) deve trovare riscontro nelle migliorate prestazioni del legante.

I bitumi modificati possono derivare dalla miscelazione di un bitume con un uno o più polimeri, che solitamente, sulla base di considerazioni tecnico-economiche, vengono aggiunti in percentuali che variano dal 3% al 7% in peso rispetto alla base bituminosa. In conseguenza di una auspicata compatibilità fra il bitume ed il polimero utilizzati il legante ottenuto si presenta come un sistema in cui coesistono due fasi, una bituminosa a prevalente matrice asfaltenica ed una a prevalente matrice polimerica. I complessi meccanismi alla base dell'interazione delle due fasi hanno ruolo di primo piano nell'equilibrio del sistema e sono pertanto oggetto di numerosi studi così come vasta è la letteratura riguardante l'influenza di differenti tipi di modifica polimerica sulle caratteristiche prestazionali, sia convenzionali che reologiche, dei bitumi stradali.

Nonostante la complessità dei meccanismi in gioco nonché la vastità delle esperienze di letteratura è possibile comunque assumere in linea generale che la presenza di una fase polimerica all'interno di un legante per uso stradale ne incrementi le caratteristiche prestazionali, ne riduca la suscettibilità termica, ed inibisca gli effetti riconducibili ai processi di invecchiamento a breve termine. Aspetti di dettaglio riguardanti la trattazione di tali problematiche secondo l'approccio classico costituiscono tema centrale di estese sperimentazioni e specifici lavori dedicati.

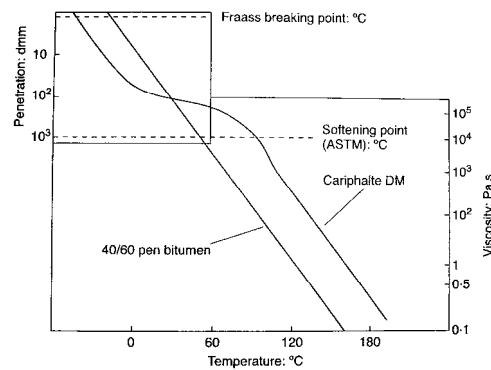


Figura 2.8. Relazioni tipiche tra consistenza e temperatura per bitume tradizionale e modificato con SBS.

La figura precedente mostra la tipica relazione schematica che si ottiene fra consistenza, empiricamente dedotta, e temperatura per un bitume non modificato e per uno modificato. Viene posto in evidenza il marcato aumento del punto di rammollimento e della viscosità alle alte temperature nonché la riduzione di consistenza (misurata in termini di penetrazione) alle basse temperature.

2.2.1. Fase polimerica

La trattazione della struttura dei materiali polimerici costituisce vasta materia di studio per la fisica e reologia quanto per la chimica. Rimandando a testi e documenti specifici, si ritiene tuttavia opportuno identificare in questa sede alcuni concetti utili per la comprensione di quanto più strettamente relativo all'applicazione dei materiali polimerici in campo stradale.

La catena macromolecolare che costituisce i materiali polimerici, elastomeri e plastomeri termoplastici o resine termoindurenti, può essere considerata come prodotta dalla replicazione di una singola unità costituzionale (mesomero), la quale può risultare da un

solo monomero o dalla combinazione di più monomeri. Ogni mesomero è legato ai suoi vicini da legami covalenti, generando la matrice polimerica (backbone) che si estende longitudinalmente da un'estremità all'altra della molecola del polimero. Ogni molecola di monomero viene incorporata nella catena polimerica dando un monomero residuo. In molti casi l'unità mesomera e l'unità monomerica residua sono identiche, in altri casi si ha che il mesomero è un'unità più grande di un residuo di monomero, come avviene generalmente nei copolimeri, i quali risultano dalla combinazione di più di un monomero (Moggi, 2007). Si definisce grado di polimerizzazione il numero di unità mesomere che concorrono alla costruzione della macromolecola del polimero. La complessità della macromolecola è funzione del grado di polimerizzazione ed in genere il suo comportamento può risultare sensibilmente diverso per un diverso grado di polimerizzazione. Sulla base della disposizione delle macromolecole nello spazio bidimensionale o tridimensionale può essere fatta la distinzione tra polimeri lineari, polimeri ramificati e polimeri reticolati (figura 2.8).

Un polimero lineare è costituito da una catena che si sviluppa in un'unica direzione dello spazio. In un polimero ramificato si possono invece distinguere delle catene secondarie, più o meno lunghe ed eventualmente a loro volta ramificate, che si diramano in più punti dalla catena principale. Si hanno polimeri reticolati quando due o più catene polimeriche sono legate insieme da legami trasversali in uno o più punti, diversi dalle estremità, formando una struttura tridimensionale.

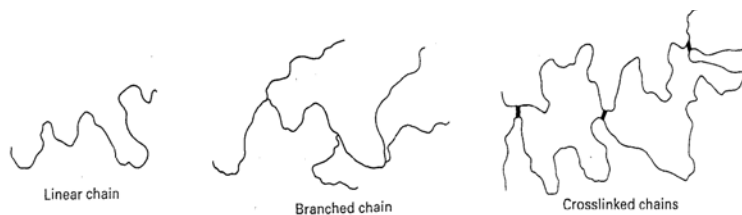


Figura 2.9. Catene polimeriche lineari, ramificate e reticolate.

In conseguenza dell'organizzazione interna, ramificata o lineare, si idealizzano rispettivamente polimeri polimeri amorfi, generalmente resine e gomme, e polimeri cristallini. In generale occorre però far riferimento al grado di cristallinità, ovvero al rapporto fra peso di sostanza presente in forma cristallina e peso di sostanza totale, che varia da zero, per i polimeri a catena altamente ramificata, ad elevati valori percentuali per i polimeri a catena lineare.

I polimeri che mostrano prevalente struttura amorfa sono caratterizzati da una dipendenza dello stato fisico dalla temperatura simile a quella dei bitumi. Si identifica in questo caso una temperatura di transizione vetrosa (glass transition temperature, T_g), al di sopra della quale si ha il passaggio da un comportamento di tipo rigido e fragile (vetroso) ad uno di prevalentemente plastico. In termini di proprietà meccaniche, il polimero amorfo, al crescere della temperatura subisce una graduale diminuzione del modulo di rigidità, che corrisponde ad un graduale rammollimento del materiale; è difficile in questo caso determinare una temperatura caratteristica (T_s) per il passaggio dallo stato amorfo plastico o gommoso allo stato di liquido viscoso ma si osserva piuttosto un intervallo di rammollimento. Nel caso di polimeri cristallini la discontinuità in corrispondenza della T_g manca o è trascurabile. Si identifica contrariamente una temperatura di fusione (melting temperature, T_m) in corrispondenza della quale avviene il passaggio dalla struttura cristallina a quella propria dei liquidi complessi, solitamente non-Newtoniani. La temperatura di fusione ha un valore ben determinato e corrisponde ad una transizione del

primo ordine (o di fase). A temperature maggiori rispetto a quella di fusione, nel polimero cristallino si ha una drastica riduzione del valore del modulo di rigidezza, che tende rapidamente a stabilirsi su valori estremamente ridotti.

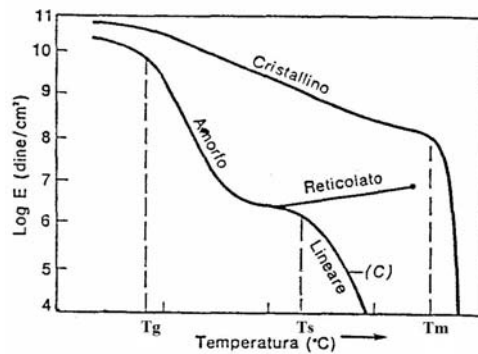


Figura 2.10. Relazione fra modulo elastico (E) e temperatura per un polimero amorfo lineare, un polimero amorfo reticolato ed un polimero cristallino.

In figura 2.9 sono rappresentati i diagrammi del modulo di rigidezza E in funzione della temperatura per un polimero amorfo (lineare o reticolato) ed uno cristallino.

Occorre sempre considerare che in realtà la definizione di polimero a struttura cristallina non è univoca in quanto in tutti i casi sono sempre presenti imperfezioni che rendono la struttura dissimile da quella realmente cristallina di un metallo. Per questa ragione uno stesso polimero può avere sia una temperatura di transizione vetrosa che una temperatura di fusione, la definizione delle quali è di importanza per la comprensione dello stato fisico e del relativo comportamento meccanico in cui i materiali polimerici si trovano nelle condizioni di esercizio. Alcune plastiche rigide vengono normalmente utilizzate al di sotto delle loro T_g (stato vetroso), le quali sono identificate in range molto al di sopra della temperatura ambiente, mentre i polimeri a base di gomma (*rubber*) e le plastiche 'flessibili' si trovano generalmente al di sopra delle relative T_g nelle condizioni di esercizio (stato 'gommoso'). A questo proposito si ricorda che questo è il caso dei polimeri più comunemente utilizzati per la modifica dei bitumi stradali (SBS, EVA), i quali sono caratterizzati da temperature di transizione vetrosa spesso di molto inferiori alle temperature di esercizio su strada.

Con riferimento alla possibilità di subire più cicli di riscaldamento senza degradarsi, i materiali polimerici vengono classificati in termoplastici (generalmente lineari e con deboli legami secondari trasversali fra catena e catena) e termoindurenti (aventi legami trasversali forti fra catena e catena e conseguente struttura tridimensionale rigida). Da tale distinzione pratica e dall'osservazione dell'esistenza o meno di interazioni molecolari fra polimero e bitume deriva la classificazione dei polimeri di interesse nel campo stradale, identificabili come elastomeri termoplastici, plastomeri termoplastici e polimeri reattivi (Polacco et al., 2006). Nei polimeri delle prime due categorie le interazioni bitume-polimero sono solo di tipo fisico e dipendono fondamentalmente dalla struttura del polimero, dal peso molecolare e dalla composizione chimica. Nei polimeri reattivi (RET) sono invece contenuti gruppi funzionali in grado di creare legami di tipo chimico con il bitume. La principale differenza tra elastomeri e plastomeri risiede invece nell'analisi della risposta meccanica della fase polimerica. Nel primo caso lo scopo della modifica risiede principalmente nell'incremento della componente elastica del comportamento del

bitume. Nel secondo caso l'incremento nel contributo elastico della risposta è trascurabile mentre diviene significativo l'incremento di rigidità totale del legante.

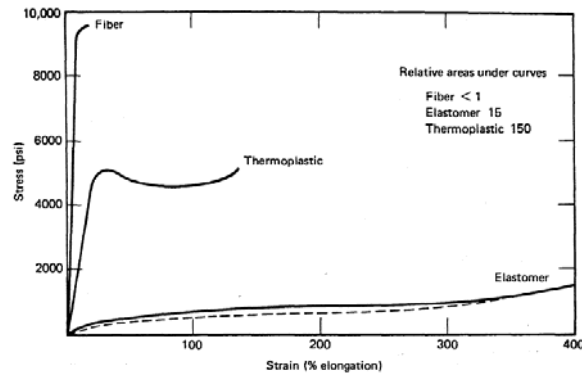


Figura 2.11. Relazione schematica tra sforzo e deformazione nel caso di elastomeri, plastomeri e termoindurenti (*fiber* in figura).

Nella figura precedente l'area relativa sottesa dai grafici (*relative areas under curves*) traduce l'energia di frattura, generalmente molto più elevata nel caso degli elastomeri.

Nel vasto panorama dei materiali polimerici, i polimeri termoplastici si contraddistinguono per interesse nella tecnica stradale poiché, a differenza dei polimeri termoindurenti, a termine dei processi termici non sono caratterizzati dall'instaurarsi di strutture tridimensionali rigide ed irreversibili ma rammolliscono quando vengono riscaldati e possono essere risottoposti allo stesso ciclo termico un numero indefinito di volte. Successivi requisiti che identificano i criteri per la selezione dei polimeri ai fini dell'utilizzo come modificanti dei bitumi stradali si ritrovano nella resistenza al degrado relativamente alle alte temperature richieste per la miscelazione fra bitume ed inerti e nella affinità chimico-fisica col bitume stesso, caratteristica dalla quale dipende pressoché interamente il livello di miglioramento prestazionale raggiunto dalla miscela bitume-polimero. Altri aspetti di ordine generale da cui la selezione dei materiali polimerici per la modifica del bitume non può prescindere sono la stabilità allo stoccaggio ed il mantenimento di proprietà di flusso idonee alla formazione dei conglomerati bituminosi ed alle operazioni di stesa e compattazione in cantiere.

2.2.2.1. Elastomeri termoplastici

Proprietà caratterizzante degli elastomeri termoplastici è la prevalente componente elastica nella risposta meccanica. Per questo, e per altri motivi, gli elastomeri termoplastici (TPE) costituiscono la tipologia di polimero di maggior interesse nella tecnologia dei bitumi stradali in quanto rappresentano circa il 75% dei polimeri utilizzati nella modifica industriale. Sostanzialmente il solo gruppo di rilievo è quello dei copolimeri a blocchi stirenici (SBC). Questi materiali sono composti essenzialmente da tre blocchi stirene-gomma-stirene, dove la parte centrale elastica è in genere polibutadiene (B) o poliisoprene (I). Tra questi i più diffusi sono il copolimero stirene-butadiene-stirene (SBS), lo stirene-isoprene-stirene (SIS) e lo stirene-butadiene (SB), che vengono di norma utilizzati per la preparazione di bitumi stradali di differenti prestazioni a seconda del grado di modifica cercato. In particolare, i bitumi modificati con elastomeri possono contenere fino al 6.5÷7.0% di polimero in peso ed, in alcuni casi, gli elastomeri

utilizzati in una stessa formulazione possono essere più di uno. Per gradazioni soft e medium si utilizzano quantitativi inferiori al 4.5%, solitamente 3.0% per gradazioni soft (SF) e 4.2% per gradazioni medium (MD), mentre per gradazioni hard (HD) si parte da contenuti maggiori del 5.0%. Occorre però precisare che le quantità vengono fissate di volta in volta a seconda della qualità dei greggi di origine e delle singole frazioni bituminose utilizzate in modo da raggiungere gli standard prestazionali richiesti, generalmente riferiti ad elevati valori del punto di rammollimento e penetrazione a 25°C compresa nel range richiesto dal mercato (in Italia variabile fra le classi 20/30 e 70/100). La struttura degli elastomeri termoplastici utilizzati in campo stradale è generalmente lineare e caratterizzata pertanto da deboli legami secondari tra catena e catena. Esiste però il caso notevole del copolimero SBS di tipo radiale, largamente impiegato soprattutto in Italia. Nel corrispondente caso lineare la struttura è composta da due blocchi di polistirene posizionati agli estremi del blocco elastomerico, mentre nella struttura radiale i blocchi di polistirene, almeno tre, sono disposti in una configurazione a stella attorno alla gomma. Il tipo di struttura molecolare condiziona le caratteristiche di compatibilità del polimero con il bitume.

La distinzione nella struttura è di decisiva importanza in quanto concorre, nel caso della modifica con SBS, alla determinazione del livello prestazionale raggiunto dal legante finale. A questo proposito, si osserva nella tecnica più recente un utilizzo di gran lunga superiore di SBS a struttura radiale rispetto all'identico copolimero a struttura lineare. Sembra in effetti affermato, in condizioni di produzione industriale, che il polimero radiale offra generalmente più garanzie nei riguardi sia della stabilità del sistema che della redistribuzione dei contributi elastici e viscosi del bitume.

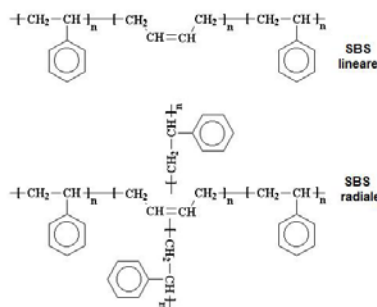


Figura 2.12. Struttura del copolimero SBS lineare e radiale.

Al di là delle singole forme in cui si organizzano le molecole, occorre osservare che gli elastomeri stirenici derivano le loro caratteristiche di robustezza ed elasticità dall'incrocio fisico delle molecole in un reticolo tridimensionale. Questo è composto dall'aggregazione dei blocchi finali polistirenici in domini separati che formano i punti di incrocio di una matrice gommosa di polibutadiene (o polisoprene). Sono i blocchi finali polistirenici che danno robustezza al polimero, mentre i blocchi centrali danno al materiale la sua elasticità. A temperature al di sopra del punto di transizione vetrosa del polistirene (circa 100 °C) quest'ultimo rammollisce mentre i domini si indeboliscono, arrivando anche a separarsi se sottoposti a carico. Ciò permette una agevole lavorazione del bitume.

Con il raffreddamento a temperatura ambiente del bitume i blocchi stirenici si riaggregano e tornano a formare dei domini rigidi, sono così ripristinate la robustezza e l'elasticità tipiche della fase elastomerica. La struttura reticolare (diversamente dalle gomme vulcanizzate) è dunque reversibile e ciò consente che le proprietà fisiche e

meccaniche del copolimero non varino dopo ripetuti riscaldamenti e raffreddamenti, proprietà molto importante che caratterizza anche i bitumi modificati con copolimeri stirenici.

I bitumi modificati con elastomeri a blocchi sono prodotti per miscelazione meccanica ad alte temperature (solitamente maggiori di 180°C) e sotto l'azione di un opportuno sforzo tagliante. In generale la produzione su scala industriale avviene tramite più fasi di miscelazione in cui diversi tagli di bitume vengono successivamente introdotti e premiscelati allo scopo di giungere alla migliore stabilità della miscela ed evitare conseguentemente la separazione fra le fasi durante le necessarie operazioni di stoccaggio e trasporto.

Caratteristiche attese e confermate negli anni da questa tipologia di prodotti sono un marcato aumento del punto di rammollimento, una lieve riduzione del valore di penetrazione a 25 °C, una minore suscettività termica, un aumento della viscosità, una diminuzione del punto di rottura Frass ed una maggiore ampiezza dell'intervallo di elasticità. Si riscontra anche un diverso comportamento nei confronti dei fenomeni di ossidazione riconducibili all'ageing. Come dimostrato da misure reologiche condotte su bitumi modificati con elastomeri e precedentemente sottoposti a tecniche di simulazione dell'invecchiamento a breve e lungo termine, il contenuto di SBS inibisce l'incremento di rigidità dovuto all'ossidazione e concorre a mantenere pressoché inalterate le proprietà del bitume vergine anche in seguito a trattamenti RTFOT.

Considerando le proprietà reologiche, è possibile osservare e valutare nel dettaglio gli effetti riconducibili alla modifica con elastomeri. Oltre all'importante contributo elastico, la presenza di elastomeri stirenici, consente il miglioramento sostanziale di tutte le proprietà dei bitumi in accordo con quanto richiesto dagli standard prestazionali attuali.

Maggiore resistenza alle deformazioni ad alte temperature, ed incremento nella resistenza alla fatica ed alla propagazione di fessurazioni termiche, sono inoltre fra le caratteristiche attese dalla modifica con SBS nei conglomerati bituminosi e nelle pavimentazioni finite.

Tra i limiti all'impiego di SBS e SIS nella tecnica stradale, vi è sicuramente il costo elevato, caratteristica che tuttora ne inibisce la diffusione e l'utilizzo in larga scala (in Italia si valuta che i bitumi modificati costituiscano meno del 10% del mercato attuale).

Problematiche di natura termica sono invece quelle, comuni a tutte le gomme insature, relative alla scarsa resistenza al calore. Anche se, come già accennato in precedenza, i polimeri termoplastici possono essere riscaldati teoricamente per un numero indefinito di volte, occorre tenere presente che i processi di produzione dei conglomerati bituminosi coinvolgono temperature particolarmente alte che permangono per un periodo di tempo che può essere piuttosto lungo (stoccaggio). Ciò può facilmente portare ad un deterioramento della fase polimerica. Inoltre, effettiva durata su strada e possibilità di riciclaggio, sono aspetti non ancora del tutto chiariti in relazione alla modifica con SBS.

Particolarmente interessanti da questo punto di vista divengono i polimeri stirenici saturi, come i copolimeri a tre blocchi stirene-(etilene-butilene)-stirene (SEBS), ottenuti dall'idrogenazione selettiva dell'SBS.

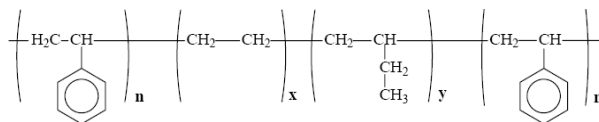


Figura 2.13. Struttura del co-polimero SEBS lineare.

A differenza dell'SBS e del SIS il segmento centrale elastomerico è completamente saturo (non ci sono doppi legami), quindi più stabile chimicamente. Inoltre l'SEBS ha un

modulo elastico superiore all'SBS e molto superiore al SIS, caratteristica che ne può incentivare l'utilizzo per il raggiungimento di determinati standard qualitativi, come mostrato nello studio di Mostafa et al. (2003).

L'SEBS tuttavia risulta molto meno compatibile con il bitume di quanto non lo sia l'SBS, a causa della scarsa affinità della sua catena elastomerica alifatica satura con le frazioni malteniche del bitume (Polacco et al., 2006). Questo comporta alti rischi di separazione tra le fasi e di instabilità allo stoccaggio. Rispetto all'SBS altri problemi sono i costi intrinsecamente alti (circa il doppio) e le ridotte proprietà elastiche. Di conseguenza l'utilizzo del SEBS come agente modificante per bitumi stradali rimane piuttosto limitato. Uno dei modi possibili per superare questi problemi è l'uso di SEBS funzionalizzati. I gruppi funzionali dovrebbero essere in grado di interagire con la frazione asfaltenica, la meno compatibile del bitume. La presenza di queste interazioni può tuttavia accrescere in modo significativo la compatibilità dei due componenti, fino alla indesiderata formazione di soluzioni omogenee in cui la miscela perde la sua struttura bifasica. Ovviamente la funzionalizzazione costituisce una ulteriore fase produttiva che accresce ancora i costi del prodotto finale. Inoltre è possibile che rimangano nel materiale quantità variabili di monomero (tossico) che non ha reagito, la cui presenza potrebbe portare a reazioni indesiderate (Polacco et al., 2006).

2.2.1.2. Plastomeri termoplastici

Nei plastomeri termoplastici la rigidità è elevata ma la deformazione elastica è associata ad una deformazione permanente relativamente grande e, più in generale, funzione delle caratteristiche della matrice polimerica. L'utilizzo di plastomeri nella modifica dei bitumi stradali nasce in conseguenza dell'elevato costo dei copolimeri stirenici e della suscettibilità ai fenomeni di degrado cui sono soggetti quando presenti con formulazioni insature che ne limitano durata e possibilità di riciclaggio. Plastomeri poliolefinici sono, al contrario, disponibili in grandi quantità a basso costo e con un ampio spettro di caratteristiche tecniche, e presentano inoltre caratteristiche di durabilità potenziale più elevate. Per questi motivi i plastomeri hanno un ruolo di primo piano nella modifica dei bitumi stradali, campo in cui rappresentano circa il 15% del mercato.

I plastomeri maggiormente diffusi sono il polietilene (PE) ed il polipropilene (PP) ma a causa della loro natura non polare essi sono quasi del tutto incompatibili con il bitume. Inoltre l'elevata tendenza alla cristallizzazione limita fortemente le interazioni bitume-polimero. Tutto ciò causa una scarsa stabilità allo stoccaggio che ne impedisce l'utilizzo massivo nei bitumi stradali, limitandone l'uso ad altre applicazioni, come ad esempio le membrane impermeabili, dove la separazione di fase non avviene per ragioni cinetiche (Polacco et al., 2006).

Come modificanti dei bitumi stradali sono invece spesso utilizzate, grazie alla loro migliore compatibilità con il bitume, le poliolefine modificate tramite l'inserimento di gruppi polari, fra cui i più utilizzati nella modifica del bitume stradale sono gli EVA (etilene vinil acetato) con contenuto del gruppo VA superiore al 14%.

Altri polimeri a base etilenica meno comunemente utilizzati in campo stradale sono gli EMA (etilene metil acrilato) e gli EBA (etilene butil acrilato) in cui la presenza di un gruppo estere ha il doppio vantaggio di accrescere la polarità delle catene e di ridurre la tendenza alla cristallizzazione, entrambi effetti che favoriscono la compatibilità con i bitumi (figura 2.14).

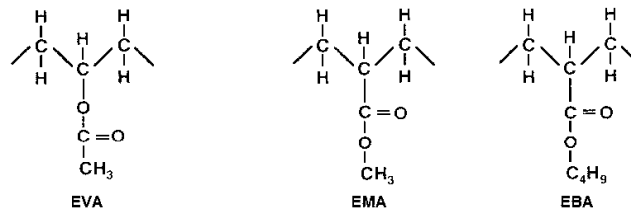


Figura 2.14. Struttura dei copolimeri EVA, EMA ed EBA.

Caratteristica principale dei bitumi modificati con EVA, EBA o EMA è la generale stabilità allo stoccaggio conseguente dalla buona compatibilità delle due fasi. In alcuni casi si assiste inoltre ad un incremento di viscosità del legante alle temperature di processo particolarmente ridotto, proprietà che agevola la lavorabilità dei bitumi a modifica plastomerica rispetto ai modificati SBS. Si distingue in genere anche un marcato aumento delle caratteristiche di adesione.

A differenza di EVA, EBA ed EMA, polietilene (PE) a bassa e ad alta densità e polipropilene (PP) sono stati finora proposti ed utilizzati per lo più in sole esperienze di laboratorio (Polacco et al., 2005). Nel caso dei PE si riscontrano in effetti difficoltà nella dispersione del polimero nel bitume. Inoltre, affinché si stabilisca un netto cambio di proprietà rispetto al bitume di base occorre utilizzare percentuali di polimero elevate che comunque non conducono ad un sensibile incremento nella risposta elastica. I vantaggi derivanti da questo tipo di modifica sono invece eventualmente da ricondursi all'incremento della resistenza all'invecchiamento ed alle alte temperature.

Per quanto riguarda i polimeri PP si incontra ancora una prevalente scarsa compatibilità ma, in questo caso, variazioni del punto di rammollimento e del valore di penetrazione del bitume si ritrovano anche con percentuali di polimero non elevate.

Nonostante le differenti proprietà meccaniche, anche i polimeri termoplastici plastomerici così come quelli elastomerici, presentano la capacità di formare un reticolo fisico e di rigonfiare in seguito ad interazione col bitume. In questo caso la parte rigida che costituisce i nodi del reticolo non è più dovuta ai microdomini vetrosi polistirenici ma alla presenza dei cristalli, che si formano grazie ai segmenti ricchi di etilene nella catena. In generale, riguardo alla compatibilità dei plastomeri con la matrice bituminosa, si considera che maggiore è il contenuto di vinil-acetato, metil-acrilato o butil-acrilato, minore è la cristallinità e maggiore la polarità del polimero, e dunque la sua compatibilità con il bitume (Polacco et al., 2006). Il grado di cristallinità deve essere comunque ben bilanciato. Se è troppo elevato porta alla formazione di grandi domini rigidi interconnessi da catene corte e moderatamente flessibili, poco inclini ad essere rigonfiate dai componenti del bitume. Se è troppo ridotto il reticolo si rompe non appena i cristalli sono disturbati dall'inserimento delle frazioni bituminose. Normalmente nel caso dell'EVA il grado di cristallinità ottimale viene raggiunto utilizzando percentuali di vinil-acetato comprese fra il 14% ed il 28% in peso.

2.2.1.3. Polimeri reattivi (RET)

I polimeri reattivi, risultanti da processo di miglioramento della compatibilità delle olefine col bitume, ricoprono circa il 10% delle applicazioni in campo stradale e costituiscono una categoria con caratteristiche del tutto differenti rispetto alle precedenti. In questo caso l'interazione fra fase polimerica e bitume prevede anche l'instaurarsi di

una reazione di tipo chimico (Polacco et al., 2006). Da un punto di vista strutturale, i polimeri reattivi infatti sono copolimeri a base etilenica caratterizzati dalla presenza di anelli epossidici, glicidimetilacrilato (GMA) e un gruppo estere (solitamente metil-, etil- o butil-acrilato), che possono reagire con i gruppi funzionali carbossilici presenti nel bitume (Polacco et al., 2006). Essendo l'etilene il principale componente i polimeri reattivi, essi sono comunemente chiamati RET (Reactive Ethylene Terpolymers).

I RET sono stati inizialmente sviluppati allo scopo di rendere compatibili tra loro alcuni tipi di polimeri. La struttura chimica di questi copolimeri è teoricamente favorevole al loro uso come agenti modificanti del bitume. Tuttavia, anche se formulazioni di polimeri RET sono disponibili sul mercato per l'utilizzo stradale, nella pratica sono ad oggi usati per lo più come compatibilizzanti e le applicazioni riguardanti il bitume sono rimangono limitate. Il problema principale nell'utilizzo dei RET come modificanti dei bitumi risiede nella tendenza allo sviluppo di reazioni tra le macromolecole di polimero, che possono portare alla formazione di una rete polimerica di natura chimica piuttosto che fisica. In questo caso il rischio è di ottenere un 'gel' di bitume completamente inutilizzabile. In ogni caso quindi il contenuto di RET all'interno del bitume deve essere molto ridotto, non superiore all'1.5÷2.5% in peso. Ciò significa che, anche se totalmente compatibili con il bitume grazie alla presenza dei legami chimici, l'effetto dei RET sulle proprietà reologiche dei bitumi è comunque limitato in conseguenza dei limiti imposti sul contenuto. In queste quantità non si osserva infatti inversione di fase e, di conseguenza, gli effetti sulle proprietà meccaniche rimangono poco rilevanti. Risultati relativi alla reologia di bitumi modificati con polimeri reattivi sono stati ottenuti e discussi da Polacco et al. (2004-b).

2.2.2. *Compatibilità ed interazione tra fase asfaltenica e fase polimerica*

La miscelazione di polimeri e bitume comprende l'instaurarsi di fenomeni di interazione complessi, ancora non del tutto noti, ed in ogni caso fortemente dipendenti dalla natura del bitume, da quella del polimero, dall'abbondanza relativa delle due fasi e dalle condizioni di miscelazione. In linea di principio ci si può comunque riferire al modello strutturale del bitume presentato precedentemente ed attribuire alla frazione maltenica, ed in parte alle resine, la principale capacità di interazione con la fase polimerica. In questo senso si ritiene che l'equilibrio della miscela derivi dalla capacità della fase polimerica di interagire ed assorbire una parte della frazione maltenica, ovvero dalla compatibilità delle due fasi. Il problema della compatibilità tra bitume e polimero può essere meglio compreso tramite l'analisi di dettaglio della morfologia della miscela e considerando, come già anticipato, che le quattro frazioni del bitume interagiscono in modo differente con il polimero.

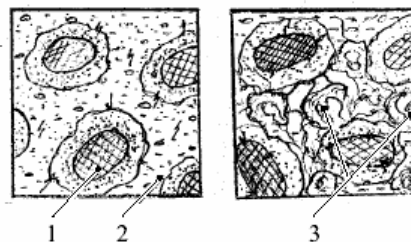


Figura 2.15. Interpretazione schematica dell'interazione polimero-bitume (1 = asfalteni, 2 = malteni, 3 = catene polimeriche) (Khakimullin, 2000).

In termini termodinamici la *compatibilità* è definita come una situazione di equilibrio in cui bitume e polimero costituiscono un'unica fase ed è pertanto legata alla *solubilità* del polimero nel bitume. La solubilità di un polimero in un bitume dipende principalmente dalla differenza dei parametri di solubilità del polimero e della fase maltenica del bitume (differenza tra le densità di energia coesiva). Inoltre, riferendosi alla valutazione dei parametri di solubilità (Ho et al., 1997) si ritrova che la frazione asfaltenica è sempre la meno incline alla miscelazione.

Perché bitume e polimero siano compatibili queste differenze devono essere minori di un determinato limite. Anche il peso molecolare del polimero ha un ruolo determinante. In particolare più è alto il peso molecolare più è necessario che i parametri di solubilità siano simili per avere una miscela soddisfacente. Considerando invece le caratteristiche del bitume di base si osserva che in linea generale, quantità e tipo di asfalteni presenti nel bitume influiscono sulla compatibilità in quanto è la fase maltenica che funge da solvente per il polimero mentre gli asfalteni contrastano la permanenza del polimero in soluzione. Per ciascuna miscela bitume-polimero le cui differenze in termini di parametri di solubilità siano accettabili è inoltre possibile individuare una temperatura critica definita UCST (*upper critical solution temperature*) tale che se la temperatura della miscela è superiore si ha l'esistenza di una fase unica, se è inferiore si hanno due fasi distinte.

Nella pratica delle applicazioni tecnologiche la situazione è differente. Un bitume ed un polimero si considerano compatibili quando possono essere combinati dando vita ad un prodotto di qualità migliore e quando il sistema risultante dalla miscelazione può essere sottoposto a stoccaggio e successive lavorazioni senza eccessive precauzioni, senza cioè che si abbia una completa e rapida separazione di fase tra polimero e bitume.

Dunque se è già difficile determinare la reale struttura interna del bitume tradizionale, l'aggiunta del polimero complica molto la situazione, non solamente per la presenza dell'ulteriore componente ma anche in conseguenza della preferenziale interazione con i maltenei, il che risulta nella locale riduzione della frazione solvente e nella conseguente alterazione dell'originale equilibrio colloidale. Dipendendo dai molti parametri coinvolti la miscela finale può avere differenti morfologie, le quali corrispondono a specifici risultati in termini reologici e fisici. La condizione morfologica che può considerarsi come quella desiderata è una condizione bifasica in cui coesistono una fase ricca di polimero ed una fase ricca di asfalteni in un equilibrio meta-stabile su microscala (Polacco et al., 2006). Solitamente questa condizione è raggiunta per percentuali di polimero del 5÷6 %; se invece la percentuale è minore (< 3÷4 %) si ha una fase continua di bitume con una dispersione di polimero, se è maggiore (> 6÷7 %) si osserva una fase continua di polimero con una ricca dispersione di asfalteni.

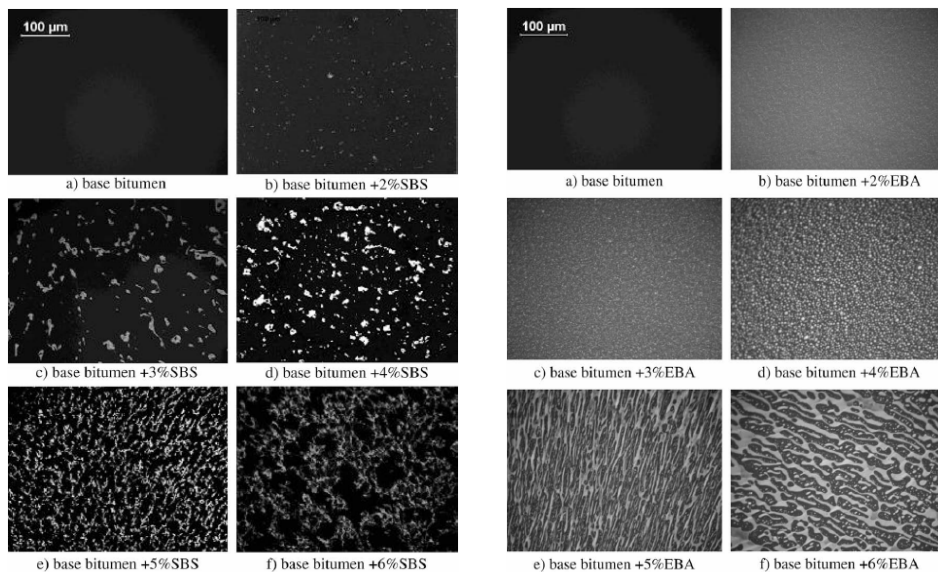


Figura 2.16. Morfologie di bitume modificato con SBS lineare – Kraton D 1101 (sinistra) e con EBA – 27% BA, DuPont Elvaloy 3427 AC. Immagini ottenute con microscopio a fluorescenza 100x (Sengoz et al., 2008).

Si noti che dal punto di vista termodinamico le due fasi tenderanno sempre a separarsi. Il fatto che la separazione avvenga o meno è principalmente una condizione di tipo cinetico, che assume una importanza estrema durante lo stoccaggio prolungato ad alta temperatura (solitamente 150 °C), quando la ridotta viscosità favorisce una separazione guidata dalle differenze di densità. Se la fase ricca di polimero segrega durante lo stoccaggio nei serbatoi si ha una completa perdita delle proprietà desiderate ed in più esiste il rischio che l'apparato di pompaggio non sia in grado di muovere il materiale.

Una volta che il legante steso si è raffreddato a temperatura ambiente la viscosità è abbastanza elevata e lo stato morfologico della miscela può ritenersi permanente. Ciò spiega la possibilità di impiegare polimeri meno compatibili nei bitumi destinati ad applicazioni non stradali, come ad esempio le guaine di impermeabilizzazione, per le quali non è necessario lo stoccaggio ed il trasporto del legante ad alte temperature.

La morfologia delle miscele bitume-polimero viene solitamente indagata tramite microscopio a fluorescenza, nelle cui immagini la fase ricca di polimero, rigonfiato dagli oli aromatici presenti nel bitume, appare di colore giallo, mentre la fase ricca di asfaleni appare di colore nero. A seconda delle condizioni di compatibilità e rigonfiamento, la fase polimerica occupa una frazione volumetrica molto più grande di quella corrispondente alla massa di polimero presente nella miscela. Al contrario, in condizioni di scarsa stabilità non si ha rigonfiamento e la fase polimerica occupa una frazione volumetrica molto ridotta e si presenta sottoforma di un dispersione di micro-domini sferici nella matrice continua di bitume, la cui presenza in termini reologici è simile a quella di un filler. In condizioni opposte si può raggiungere l'inversione di fase. In questo caso il contenuto di polimero è sufficiente a formare una fase continua all'interno della quale rimane dispersa la fase asfaltenica. Le proprietà reologiche della miscela riflettono allora marcatamente quelle del polimero e si ottiene un importante incremento prestazionale. È importante osservare che questa situazione può essere ottenuta solo

grazie alla parziale insolubilità ed incompatibilità fra le fasi, che permettono al polimero di mantenere la sua struttura di base e le sue caratteristiche fisiche (Polacco et al., 2006). In caso di solubilità totale le macromolecole polimeriche sono completamente disperse nella base bituminosa e perdono ogni possibilità di formare domini cristallini o vetrosi. Sarebbero probabilmente assenti anche la maggior parte dei reticoli intermolecolari, i quali influenzano fortemente le proprietà reologiche. Il materiale sarebbe monofasico con perfetta stabilità allo stoccaggio, l'effetto dell'aggiunta del polimero sarebbe però essenzialmente ridotto ad un aumento del peso molecolare medio con piccole variazioni delle proprietà reologiche di base. L'obiettivo del mescolamento bitume-polimero è quindi rappresentato dal raggiungimento di una condizione intermedia in cui il polimero è rigonfiato dal bitume, formando così un reticolo in cui la struttura originaria del polimero è preservata.

2.2.3. *Proprietà viscoelastiche e funzioni di viscosità nei bitumi modificati*

La presenza dei polimeri modifica in modo significativo tutte le proprietà reologiche dei bitumi, nel regime continuo come in quello oscillatorio. La stessa ipotesi di materiale termo-reologicamente semplice, di norma applicabile al caso dei bitumi non modificati, non può in ogni caso essere ritenuta valida in presenza di una fase polimerica. La complessità nella struttura e nelle interazioni fra le fasi discussa al paragrafo precedente si ripercuote quindi in modo naturale sul comportamento macroscopico del legante.

La letteratura scientifica dedicata allo studio della reologia dei bitumi modificati conta un vastissimo numero di pubblicazioni e relative esperienze, condotte tanto da ricercatori dell'area dell'ingegneria civile quanto da ricercatori afferenti alle discipline chimiche. In questa sede non si ritiene pertanto opportuno fare riferimento esplicito a risultati presenti in letteratura se non in forma puramente esemplificativa, mentre si rimanda alle esaurienti pubblicazioni di Polacco et al. (2003, 2004-a, 2004-b, 2006), Isacsson e Lu, (1999), Zanzotto et al. (1999), Bonemazzi et al. (1995), Stastna et al. (2003), Fu et al., (2007) per una certamente più completa trattazione dell'argomento dal punto di vista sperimentale. Si ricorda inoltre che la trattazione teorica del comportamento dei bitumi modificati con polimeri prevede in linea di principio la validità delle assunzioni della teoria generale dei materiali viscoelastici per cui, oltre agli elementi di base presentati nel capitolo 1 della presente Tesi, trattazioni rigorose ed esaustive da ogni punto di vista si ritrovano nei trattati di Barnes et al. (1989), Tschoegl (1989), Gol'dman, (1988), Christensen (1982), Pipkin (1986), Ward (1982).

I principali effetti della modifica polimerica sulle curve maestre si riscontrano in genere nel dominio delle temperature superiori ai 30°C, dove si registrano un marcato incremento del modulo complesso ed una sensibile diminuzione dell'angolo di fase. Medesimo effetto viene riscontrato nell'analisi dei dati in funzione della temperatura (diagramma isocrono). Tuttavia l'entità delle variazioni rispetto al bitume tradizionale è fortemente dipendente dal tipo di bitume e di polimero, oltre che dalla concentrazione dello stesso. Risulta inoltre chiaro come le caratteristiche di compatibilità e la conseguente morfologia delle miscela ricoprano un ruolo fondamentale. Riguardo questo specifico aspetto si segnala l'esperienza di Ouyang et al. (2006) relativamente alla modifica con SEBS ed argille caoliniche.

Con riguardo alla natura della fase polimerica è in generale attestato che modifiche a base elastomerica producano i più marcati effetti sulla reologia dei bitumi. Modifiche con SBS ed SEBS sono pertanto quelle da cui attendersi i migliori risultati ed in effetti la modifica con SBS, anche per le buone caratteristiche di stabilità, copre la maggior parte del

mercato attuale. Bitumi a modifica plastomerica (EVA, EBA) hanno in genere angoli di fase maggiori e maggiore sensibilità alla temperatura, anche quando presentano buone caratteristiche morfologiche (Sengoz e Isikyakar, 2008).

In figura 2.16 è rappresentato l'andamento del modulo complesso in funzione dell'angolo di fase (*black curve*) per bitumi tradizionali e modificati. Si osserva che, per i bitumi modificati con SBS ed SEBS, il modulo complesso devia da quello del bitume di base non appena l'angolo di fase supera i 10° (corrispondenti all'asintoto vetroso del legante, a basse temperature). Per gli altri bitumi, modificati con EVA ed EBA, le curve ricalcano all'incirca quelle dei bitumi di base fino a $\delta = 50^\circ$ e $G^* > 10$ MPa. Queste differenze suggeriscono che SBS e SEBS migliorano il comportamento reologico del bitume in un ampio range di temperature, mentre EVA ed EBA mostrano il loro effetto principalmente ad alte temperature.

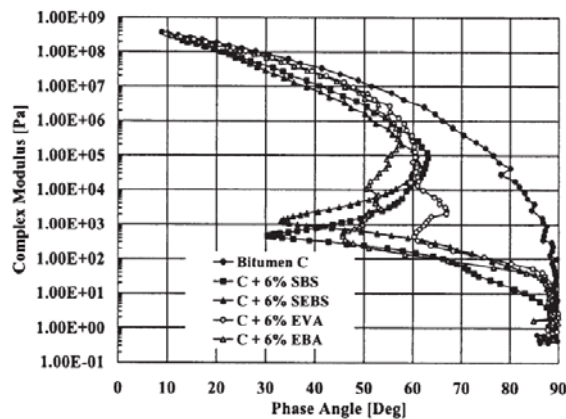


Figura 2.17. Diagramma di Black di bitumi a differente modifica polimerica (SBS, SEBS, EVA, EBA).

La variazione delle caratteristiche reologiche è fortemente legata anche alla percentuale di polimero presente nel bitume. Per percentuali basse di polimero ($< 3\%$) il comportamento rimane simile a quello del bitume di base, mentre la modifica con una quantità di polimero sufficientemente alta ($\geq 6\%$) comporta una sostanziale variazione del comportamento reologico del bitume, con una considerevole riduzione dell'angolo di fase al decrescere del modulo complesso. In quest'ultimo caso la risposta reologica del bitume modificato è principalmente dipendente dal polimero, in accordo con l'assunto che le proprietà reologiche nei bitumi modificati siano governate da quelle della fase continua. Tale riscontro si ottiene egualmente nell'analisi degli effetti dell'invecchiamento, che nel caso di alte percentuali di polimero, ovvero di fase continua polimerica, vengono sensibilmente ridotti.

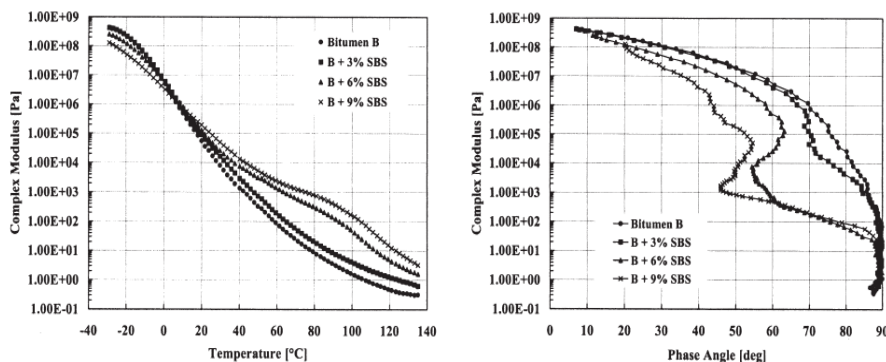


Figura 2.18. Effetti del contenuto di SBS su $G^*(T)$ (destra) e relative curve di Black (sinistra).

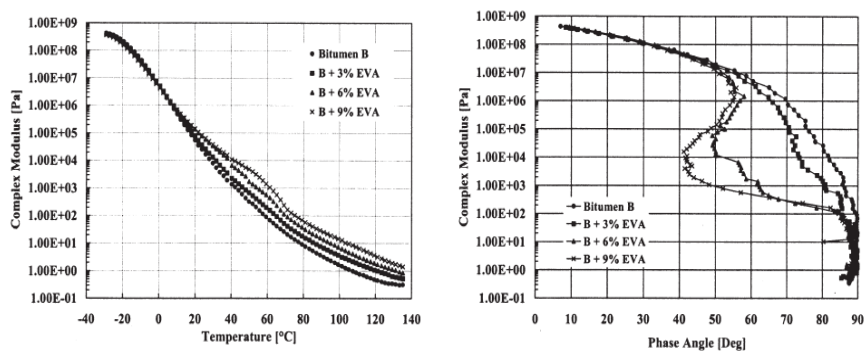


Figura 2.19. Effetti del contenuto di EVA su $G^*(T)$ (destra) e relative curve di Black (sinistra)

2.3. Modificanti non polimerici

Oltre alla vasta gamma dei modificanti polimerici, che per tradizione e diffusione di impiego possono essere oggi considerati *modificanti tradizionali* nel settore dei bitumi stradali, esistono diverse tipologie di additivi che si definiscono come *non polimerici* o *modificanti non convenzionali*. Il termine ‘non convenzionali’ deve essere inteso sia con riguardo allo scopo della modifica, che in alcuni dei casi di seguito trattati non corrisponde alla ricerca di un incremento prestazionale inteso nel senso più classico del termine, che alla natura stessa del materiale utilizzato per la modifica. Ulteriore precisazione di ordine generale è che nella categoria dei modificanti non polimerici si identificano materiali e tecniche di concreto utilizzo nelle applicazioni inerenti le costruzioni stradali così come materiali il cui interesse è ad oggi prevalentemente legato ad aspetti inerenti la Ricerca Scientifica.

2.3.1. Crumb Rubber Modifiers (CRM)

Con l'acronimo CRM ed il termine *crumb rubber modifiers* si identifica nel settore dei leganti bituminosi il più noto *ground tire rubber* (GTR), materiale ottenuto dalla triturazione controllata di pneumatici fuori uso (PFU). La produzione e l'utilizzo di additivi CRM destinati alla modifica dei bitumi stradali legato prevalentemente alla possibilità di riciclaggio degli pneumatici. La natura di tali modificanti è pertanto generalmente molto eterogenea, sia per composizione chimica che per granulometria delle particelle. Due sono i processi fondamentali di produzione di CRM, il processo meccanico e quello criostatico. L'utilizzo come modificante può poi ancora avvenire secondo due diversi processi, il processo *dry* ed il processo *wet*, quest'ultimo unico dei due a determinare una reale modifica del bitume e pertanto unico trattato in questa sede. Preliminarmente all'esposizione di risultati riguardanti l'effetto della modifica con CRM su proprietà reologiche dei bitumi, si ritiene utile richiamare alcuni concetti relativi alla tecnica generale di impiego di CRM in campo stradale.

La modifica dei bitumi con CRM avviene in conseguenza di un processo di digestione del polverino di pneumatico da parte del bitume (CEDEX, 2007). Tempi e modalità di digestione sono fattori di vitale importanza ai fini dell'esito della modifica e sono oggetto di specifici studi tuttora in evoluzione ma la normativa ASTM D-6114 costituisce riferimento generale. Il processo di produzione è delicato e non può prevedere lo stoccaggio del materiale, fase che invece avviene regolarmente a valle della produzione di bitumi a modifica polimerica ordinaria. La miscelazione tra bitume e CRM non porta infatti alla formazione di un sistema bifase essenzialmente stabile. Differentemente dal caso polimerico, il polverino di pneumatico rimane per lo più disperso all'interno del bitume, formando con le frazioni oleose un legame debole e rigonfiando in maniera molto limitata. Questa situazione comporta che il CRM possa separarsi durante un eventuale stoccaggio rendendo inattiva la modifica e pregiudicando il funzionamento dell'impianto. Perciò si rende indispensabile l'impiego di impianti semoventi per la produzione di bitume CRM in cantiere o nelle immediate vicinanze dell'impianto di produzione del conglomerato.

Oltre al processo di digestione, anche le caratteristiche del bitume di base e quelle del CRM rappresentano parametri che fortemente influenzano le proprietà fisiche del prodotto finale (Bahia e Davies, 1994, Loh et al., Ajdeh et al., 2006, Kim et al., 2001, Shen e Amirghani, 2005). Inoltre, a parità di condizioni, il contenuto di CRM diviene parametro fondamentale. A questo proposito si osserva che la tecnica prevede contenuto di CRM sempre piuttosto elevato, generalmente compreso fra il 12.0% ed il 22.0%. La scarsa compatibilità col bitume di base rende però questi contenuti equivalenti in termini prestazionali ai più ridotti contenuti usualmente impiegati nella modifica con fase polimerica.

Il contenuto di CRM contribuisce comunque in modo deciso al raggiungimento di prefissati standard prestazionali, risultando in una modifica di tipo SF, MD o HD a seconda dei casi.

In figura 2.19 è riportato un tipico andamento dei moduli G' e G'' in funzione del contenuto di CRM. A basse temperature entrambi i moduli si riducono al crescere del contenuto di gomma, il contrario avviene alle alte temperature. Si ritiene pertanto che la modifica con CRM possa in ultima analisi ricondursi a migliorate caratteristiche di resistenza delle pavimentazioni flessibili nei confronti sia dei fenomeni di ornaimento che della propagazione di fessure per fragilità alle basse temperature.

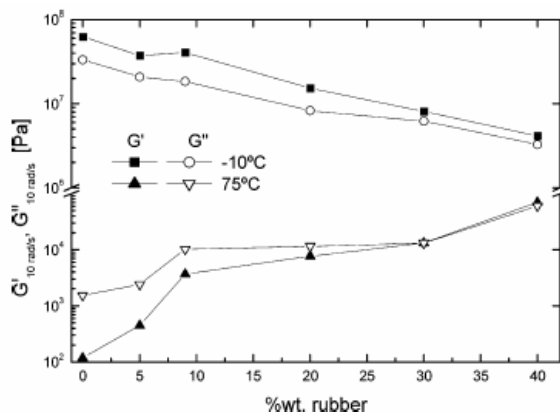


Figura 2.20. G' e G'' in funzione del contenuto di CRM (Navarro et al., 2005)

In merito all'influenza del contenuto di CRM sulle proprietà che caratterizzano il comportamento reologico dei bitumi, esiste una vasta esperienza nella letteratura scientifica. Si ritengono a tal proposito particolarmente rappresentativi i risultati di Navarro et al. (2005) relativi alla modifica di un bitume base con percentuali di CRM variabili fra il 5% ed il 40% nei quali l'influenza del contenuto di CRM risulta di immediata lettura: la suscettibilità termica diminuisce drasticamente mentre l'angolo di fase si mantiene su valori ridotti anche per temperatura di prova elevata deviando il comportamento del bitume di base verso il dominio tipico dei modificati polimerici. Allo stesso modo delle proprietà reologiche, anche quelle termiche variano in conseguenza della modifica con CRM (figura 2.20).

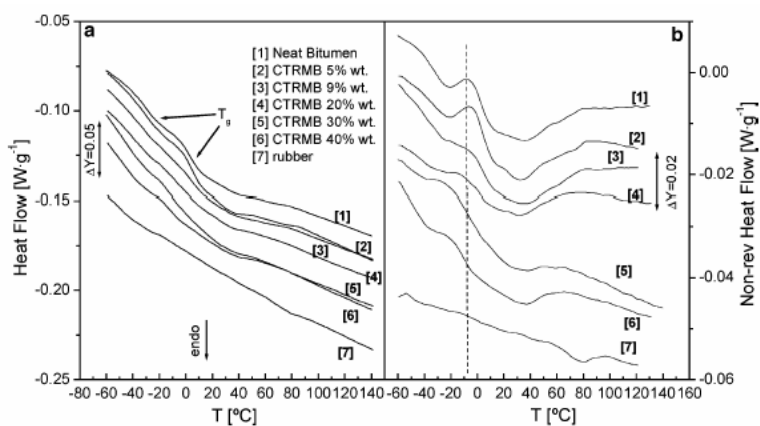


Figura 2.21. Risultati di test DSC su bitumi a differente contenuto di CRM (Navarro et al., 2005).

Più in generale si può pertanto assumere che dal contenuto di CRM dipendano variazioni della struttura del legante, con conseguente influenza sulla reologia, sul comportamento termico e sulle caratteristiche di stabilità allo stoccaggio. Tali specifiche caratteristiche devono essere tenute in conto nella preparazione dei conglomerati bituminosi dove la fase legante è formata da bitume CRM, la quale prevede parametri tecnologici inusuali. La percentuale di bitume espressa in peso rispetto al peso degli aggregati lapidei è

generalmente molto più elevata rispetto agli standard tradizionali e prevede valori compresi fra il 6.0% ed il 9.0% (CEDEX, 2007). Anche le distribuzioni granulometriche sono differenti da quelle standard. Quando il bitume CRM viene impiegato nella costruzione di strati di usura si utilizzano curve di tipo *gap graded* o *open graded*. Si tratta di distribuzioni granulometriche tendenzialmente aperte con vuoti residui in genere maggiori del 6.0%.

2.3.2. *Modifica con cere e additivi organici (warm mix asphalt, WMA)*

Il confezionamento dei conglomerati bituminosi per pavimentazioni stradali richiede il raggiungimento in impianto di temperature elevate, necessarie affinché la miscelazione di bitume ed aggregati lapidei avvenga in modo completo e si giunga in opera ad impasti di adeguata lavorabilità. Oltre agli oneri economici dovuti all'elevato costo dei combustibili, nel bilancio del confezionamento dei conglomerati bituminosi risulta sempre meno sostenibile il peso rappresentato dalle emissioni in atmosfera e dai conseguenti impatti ambientali. Le tecniche *warm mix asphalt* (WMA) si presentano allora come repertorio di soluzioni tecnologiche caratterizzate dal comune obiettivo di ridurre le temperature necessarie al confezionamento ed alla posa in opera dei conglomerati bituminosi, senza tuttavia limitarne le prestazioni in esercizio, la durabilità su strada.

L'attesa conservazione della lavorabilità degli impasti, anche a temperature inferiori a quelle normalmente mantenute in opera, comporta una riduzione dell'esposizione ai fumi degli addetti alle stesa (Butz, 2004) ed estende il tempo utile di trasferimento del conglomerato dalla centrale di confezionamento al cantiere, oltre a prolungare le stagioni climaticamente favorevoli alle lavorazioni stradali.

Tale insieme di intenti, di particolare interesse pratico ma di non facile attuazione, è stato affrontato considerando diverse strategie, identificate da modifiche dei processi di impianto o da soluzioni agenti sulle caratteristiche termodinamiche dei materiali trattati (Bonola et al., 2006, D'Angelo et al., 2008).

Fra le tecniche più recentemente proposte, alcune di esse si basano sull'introduzione di specifici agenti minerali (zeoliti) in grado di rilasciare vapore acqueo a determinate temperature per agevolare la lavorazione dei conglomerati bituminosi attraverso processi di microschiumatura del legante (Hurley et al., 2005, Bocci et al., 2007, You e Goh, 2008), mentre altre tecniche prevedono l'uso di agenti chimici che, di fatto, aumentano la lavorabilità attraverso processi di emulsione del bitume (Hurley et al., 2006).

Le tecniche che, invece, prevedono l'impiego di additivi organici, categoria alla quale appartengono le cere sintetiche, consentono l'articolazione di processi *warm* basati sul miglioramento delle proprietà di flusso del legante bituminoso quale conseguenza di una transizione di fase delle stesse cere alle temperature maggiormente significative per la realizzazione di pavimentazioni stradali. In questo caso si è pertanto in presenza di una vera e propria modifica del bitume di base che avviene solitamente per mezzo di cere sintetiche.

Le cere sintetiche Fischer-Tropsch (FT) sono un prodotto secondario dell'omonimo processo il cui obiettivo principale è individuato dalla produzione di idrocarburi liquidi per sintesi di carbone o gas naturale. Quale conseguenza del processo produttivo, le cere FT risultano essere formate da idrocarburi alifatici ad alto peso molecolare (circa 1600 g/mol) caratterizzati da lunghe catene ($C_{40} - C_{120}$) e cristalli di piccola dimensione (Edwards, 2005).

Grazie a queste caratteristiche, le cere FT mostrano un elevato punto di fusione ($> 90^{\circ}C$), utile ad favorire una diminuzione della viscosità del bitume proprio alle temperature

tipicamente raggiunte nei processi di confezionamento e di posa in opera dei conglomerati, senza una esplicita compromissione della resistenza alle deformazioni permanenti alle temperature di esercizio. La struttura microcristallina di detta cera comporta una limitazione dell'incremento della rigidezza alle basse temperature degli stessi conglomerati (Edwards et al., 2003).

Le cere sintetiche, per la netta distinzione di fase a cavallo del punto di fusione, sono state oggetto di numerose ricerche di settore riguardanti gli effetti sulle caratteristiche di consistenza dei leganti stradali attraverso prove di tipo semiempirico su bitumi e conglomerati bituminosi (CEDEX, 2004, Druschner, 2004, Diefenderfer et al., 2007, Hong-nin et al., 2009) e prove di tipo reologico alle basse temperature (Ho et al., 2003, Edwards et al., 2006) ed alle alte temperature (Edwards et al., 2006-B). Dai risultati delle esperienze condotte si evince che il principale effetto dell'aggiunta di cere sintetiche al bitume sia il relativo incremento di rigidezza, riscontrabile nell'intero intervallo delle temperature di esercizio. In alcuni casi si assiste anche a variazioni sensibili nell'angolo di fase.

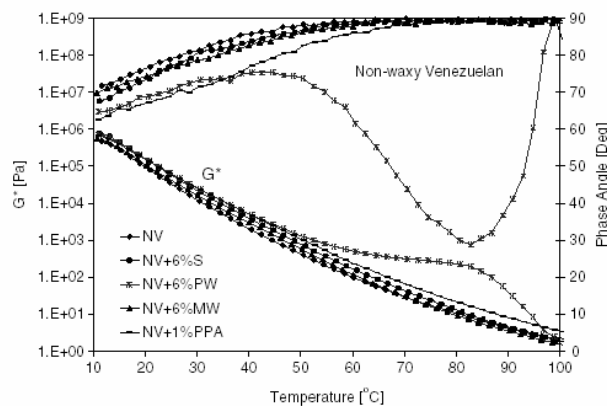


Figura 2.22. Influenza di diversi tipi di cera su modulo complesso e angolo di fase di un bitume stradale (Edwards et al., 2006).

Per quanto concerne la viscosità alle alte temperature, diverse esperienze mostrano la comparsa di una ben localizzata discontinuità nella curva η -T in corrispondenza dell'intervallo di fusione della cera. In conseguenza di tale discontinuità si registrano le riduzioni di viscosità che consentono abbassamenti delle temperature di miscelazione e posa in opera pari a circa 10°C.

Nonostante diverse esperienze siano state condotte, si osserva al momento una latente incertezza nell'ambito della determinazione quantitativa degli effetti delle cere su bitumi di varia natura nelle condizioni di temperatura riconducibili all'esercizio, alla produzione ed alla stesa dei conglomerati bituminosi. Differenti ricerche sono pertanto tuttora in atto e la modifica dei bitumi con cere sintetiche è attualmente in fase di corrente sviluppo.

2.3.3. Bitumi speciali con resistenza ai carburanti migliorata

Nell'odierno panorama dei leganti modificati a modifica non convenzionale sono presenti anche speciali formulazioni definite *anti-kerosene*. In questo caso la dizione non-convenzionale non deve essere riferita al tipo di modifica, ancora di origine polimerica, ma alla natura del polimero stesso o della miscela di polimeri utilizzata per raggiungere

lo scopo prefissato. Non si ha infatti a che fare in genere con modifiche a base elastomerica, in quanto lo scopo principale non è quello di raggiungere un determinato standard prestazionale attraverso l'incremento della componente elastica della risposta, ma è invece quello di inibire la solubilità dei bitumi stradali nei carburanti di origine idrocarburica. Si osserva infatti che il contatto fra carburanti e pavimentazioni flessibili, tipicamente kerosene o jet fuel A-1, nei sistemi aeroportuali, può portare a prematuro deterioramento delle superfici, con conseguente perdita delle caratteristiche funzionali correlate allo sviluppo delle forze di aderenza, alla rumorosità ed alla permeabilità. È inoltre appurato che la permanenza prolungata dei carburanti può provocare danni profondi ed interrompere l'integrità strutturale della pavimentazione. Nei contesti in cui gli sversamenti sono frequenti e le operazioni di manutenzione devono essere limitate il più possibile, casi tipici sono gli aeroporti ma il problema è presente anche depositi ed impianti industriali, stazioni di servizio e aree di parcheggio per mezzi pesanti, occorre pertanto proporre soluzioni tecniche. Tradizionalmente erano utilizzati trattamenti superficiali a base di catrame, ad oggi non più utilizzabili a causa degli accertati rischi per salute ed ambiente derivanti dall'elevato contenuto di idrocarburi aromatici. Recentemente sono allora stati proposti trattamenti a base di resine sintetiche, il cui problema è però la totale inefficacia nel momento in cui fessurazioni superficiali dovute a ritiro ad invecchiamento sopraggiungono. In tale contesto, l'utilizzo di un legante anti-kerosene pare quindi essere oggi l'unica alternativa alla sostituzione della pavimentazione flessibile con una rigida realizzata in calcestruzzo.

Come anticipato i leganti anti-kerosene prevedono formulazioni solitamente differenti da quelle tradizionalmente impiegate per i bitumi modificati. Si assiste in questo caso alla necessità di 'fissare' le frazioni del bitume più solubili, aromatici e resine, ed alla conseguente necessità di utilizzare polimeri che abbiano prima di tutto un'ottima compatibilità col bitume stesso e che rigonfino in modo particolarmente pronunciato, assorbendo la maggiore quantità possibile di oli maltenici. In tale contesto ritornano quindi ad avere un ruolo importante alcuni plastomeri termoplastici, relegati negli ultimi anni a posizioni di secondo piano per il più scarso contributo prestazionale rispetto agli elastomeri stirenici.

2.4. Meccanismi di adesione e coesione

I meccanismi di adesione e coesione sono alla base del concetto stesso di legante e pertanto di primaria importanza nella caratterizzazione dei bitumi stradali. Dalla capacità adesiva deriva infatti la resistenza ultima delle interazioni fra bitume ed aggregati lapidei nelle miscele per uso stradale. La coesione interessa invece direttamente la resistenza e l'integrità del film di bitume ed è manifestazione macroscopica delle forze coesive interne al bitume stesso. Ne consegue che la coesione è una proprietà del materiale che può essere definita attraverso lo studio delle caratteristiche di resistenza dello stesso, mentre l'adesione può essere definita correttamente solo in associazione ad un determinato tipo di aggregato. Una misura diretta del potenziale adesivo fra bitume ed aggregato non è pertanto di immediata attuazione secondo concetti di natura meccanica e definizione di proprietà fondamentali, se non riferendosi a metodi classicamente impiegati per lo studio della affinità fra un liquido ed una superficie solida, tipicamente misure di angolo di contatto.

Metodi tuttora in fase di studio prevedono la messa a punto di prove di trazione eseguite tramite strumentazione standardizzata denominata PATTI (*pneumatic adhesion tensile*

tester) in grado di sottoporre a trazione un provino di bitume precedentemente posto a contatto con una superficie lapidea di natura nota.

Dalle difficoltà di misura consegue che il concetto di adesione venga generalmente riconsiderato in termini di affinità fra aggregato e bitume, ovvero in termini di resistenza del legame adesivo in presenza di condizioni esterne sfavorevoli, solitamente rappresentate dalla presenza dell'acqua. I comuni metodi di studio sono quindi per lo più di natura empirica e fanno capo a misure di spogliamento in acqua o coinvolgono superfici metalliche invece che di natura lapidea.

Per lo studio della coesione è di recente introduzione un test di natura meccanica (*tack test*) fondato sull'utilizzo di strumentazioni DSR in grado di misurare o imporre uno sforzo normale al provino di bitume posto fra i piatti (Kanitpong e Bahia, 2003 e 2004).

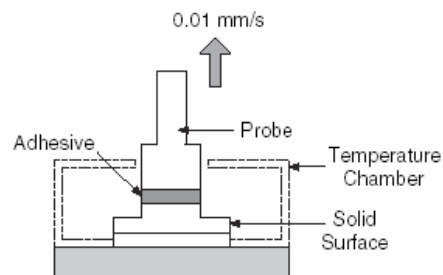


Figura 2.23. Schema del test di coesione (tack) per mezzo di DSR (Kanitpong e Bahia, 2003).

Il test avviene in controllo della velocità di spostamento imposta pari a 0.01 mm/s e si misura la forza assiale fino alla situazione di distacco del provino. Il test è proposto per lo studio della coesione in quanto si osserva sperimentalmente che il distacco avviene generalmente su di una superficie interna al provino anziché all'interfaccia fra bitume e acciaio ad indicare che la resistenza coesiva del bitume è inferiore, nelle specifiche condizioni di prova, alla adesione che è in grado di sviluppare sulla superficie in acciaio.

Nella figura seguente è illustrata la relazione ottenuta da Kanitpong e Bahia (2003) fra la forza di coesione misurata tramite tack test e la resistenza residua a trazione indiretta di provini di conglomerato bituminoso precedentemente condizionati in acqua.

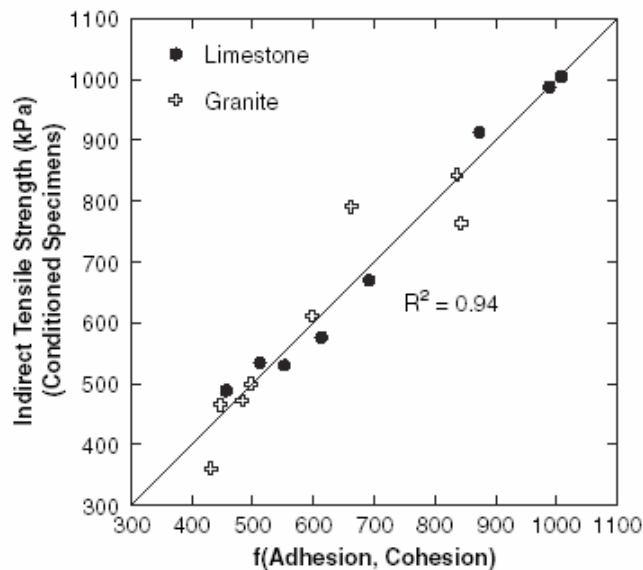


Figura 2.24. Relazione fra forza di adesione e coesione f dei bitumi e resistenza a trazione indiretta dei conglomerati bituminosi dopo condizionamento in acqua (Kanitpong e Bahia, 2003).

Risulta chiaro come già ipotizzato per via empirica, che i meccanismi e le forze di adesione e coesione sono direttamente correlate con le resistenze ultime dei conglomerati e con la capacità di resistere all'aggressione dell'acqua (*moisture damage* o *water damage*).

2.5. Analisi del comportamento meccanico dei bitumi stradali

2.5.1. Condizioni di crisi nelle pavimentazioni flessibili

L'individuazione dei fenomeni di crisi nelle pavimentazioni flessibili è alla base della definizione di metodi reologici e meccanici per la caratterizzazione dei bitumi stradali. È infatti in relazione alle principali cause di degrado che si rifanno sia i tradizionali metodi empirici, in particolar modo la prova Fraass, che quelli reologici, sia derivanti da SHRP che proposti in seguito all'introduzione del concetto di *damage behavior*.

Dalle sollecitazioni indotte dal traffico consegue la presenza uno stato tensionale e deformativo complesso. In prima approssimazione e considerando una sezione trasversale, è comunque possibile isolare la presenza di tensioni di trazione al lembo inferiore dello strato, e tensioni di compressione internamente ad esso.

Secondo tale schematizzazione, e considerando le condizioni di carico ciclico, risulta possibile collegare alla presenza delle trazioni ripetute l'instaurazione dei fenomeni di fatica, mentre alle tensioni di compressione verticale, ed a quelle di taglio che ne conseguono, si assegna la responsabilità dell'accumulo di deformazione permanente da cui deriva l'ormaiamento.

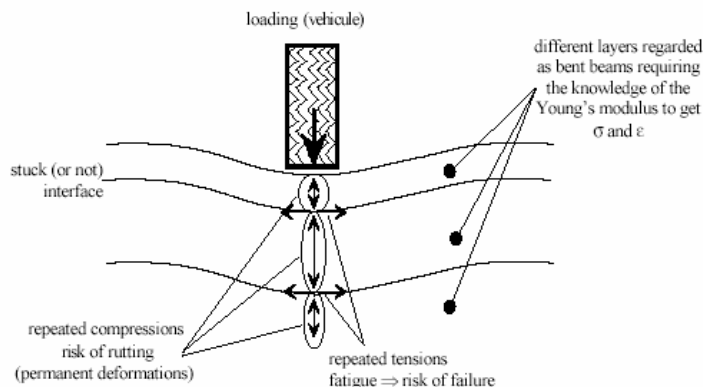


Figura 2.25. Schematizzazione degli stati di sollecitazione e deformazione indotti dal traffico nella pavimentazione flessibile (Olard e Di Benedetto, 2005).

2.5.1.1. Deformazione permanente

Alle alte temperature di esercizio si ha comparsa di ormaie sulla superficie stradale, fenomeno macroscopico di cedimento deformativo dei punti della pavimentazioni soggetti a più frequente passaggio di autoveicoli.

L'ormaiamento in quanto tale interessa gli strati più superficiali della sovrastruttura flessibile e deve essere pertanto posto in relazione con le sole deformazioni interne alla sovrastruttura costituita in conglomerato bituminoso e non con gli spostamenti verticali riconducibili a cedimenti del sottofondo. L'ormaiamento deriva quindi direttamente dalla natura del legante ed è imputabile alle sue componenti viscosi, di cui è rappresentazione a livello macroscopico.

2.5.1.2. Fatica

In conseguenza del continuo passaggio degli autoveicoli la pavimentazione subisce dei cicli di carico che susseguono generando nella sovrastruttura l'alternanza di tensioni di trazione. I conseguenti cicli di deformazione cui gli strati della pavimentazione risultano essere sottoposti generano degrado nel materiale il quale perde gradualmente le sue proprietà meccaniche in seguito all'innesco ed alla propagazione di micro-fessurazioni. A seguito del meccanismo di propagazione lo strato intero tende a fessurarsi, interrompendo così la continuità strutturale e la conseguente capacità di resistere ai carichi.

Il fenomeno della fessurazione da fatica si manifesta con una tipica forma a ragnatela sulla superficie stradale, concentrata nella zona di maggiore frequenza di carico. Tale modo di crisi è prevalente in pavimentazioni ad elevato traffico pesante ed in condizioni climatiche rappresentate da temperature generalmente interne all'intervallo $0^{\circ}\text{C} \div 20^{\circ}\text{C}$.

2.5.1.3. Fessurazione termica

La rottura per origine termica avviene per effetto delle variazioni di temperatura che si ripetono ciclicamente nell'ambiente nell'arco di un determinato periodo di tempo. In questo contesto la pavimentazione in conglomerato bituminoso può essere considerata un

sistema continuo, volumetricamente sensibile alle variazioni di temperatura. Se avviene una diminuzione di temperatura ed al materiale è impedita la contrazione nascono pertanto tensioni di trazione che, se eccedono la resistenza del materiale, provocano l'innescò e la propagazione di fessurazioni estese e che si dispongono trasversalmente all'asse stradale. Le fessure provocate da *thermal cracking* si presentano quindi come macro-fessure trasversali caratterizzate da passo pressoché costante e che si ripetono lungo lo sviluppo progressivo. Il fenomeno è analogo alla fessurazione per da ritiro che si verifica nelle pavimentazioni in calcestruzzo armato.

2.5.2. Modellazione del comportamento dei bitumi stradali

2.5.2.1. Modello di Huet

Il modello di Huet è stato proposto nel 1962 per la modellazione del comportamento reologico dei leganti bituminosi ed è composto dal collegamento in serie di una molla e due dissipatori parabolici (*parabolique creep dashpot*) identificati dalla relazione:

$$J(t) = A \cdot t^k \quad (\text{eq. 2.2})$$

Il collegamento in serie traduce l'esigenza di prevedere l'esistenza di una deformazione non-reversibile a termine della fase di scarico, ovvero il modello di Huet è un liquido viscoelastico.

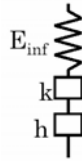


Figura 2.26. Modello di Huet.

In questo caso la funzione di creep assume la seguente forma:

$$J(t) = \frac{1}{E_{inf}} \cdot \left(1 + A \cdot \frac{(t/b)^k}{\Gamma(k+1)} + \frac{(t/b)}{\Gamma(h+1)} \right) \quad (\text{eq. 2.3})$$

dalla quale si può desumere l'equazione del modulo complesso:

$$G^*(\omega) = \frac{E_{inf}}{1 + A \cdot (j\omega b)^{-k} + (j\omega b)^{-h}} \quad (\text{eq. 2.4})$$

Nelle equazioni precedenti b, A sono costanti, $h < 1$ e $k > 0$, Γ è la funzione fattoriale di Eulero. Nel piano di Cole-Cole il modello di Huet è rappresentato da una curva di forma semi-ellittica che raggiunge il modulo limite E_{inf} alle alte frequenze.

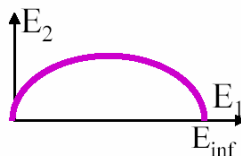


Figura 2.27. Diagramma di Cole-Cole per il modello di Huet (Di Benedetto, 2006).

2.5.2.2. Modello di Huet e Sayegh

Il modello di Huet e Sayegh è stato proposto nel 1965 per la modellazione del comportamento reologico dei conglomerati bituminosi.

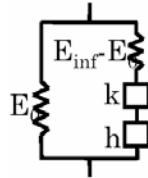


Figura 2.28. Modello di Huet-Sayegh.

In questo caso il modulo complesso ha la seguente formulazione:

$$G^*(\omega) = E_0 - \frac{E_{inf} - E_0}{1 + A \cdot (j\omega b)^{-k} + (j\omega b)^{-h}} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Da notare che compare il termine E_0 che, in accordo con l'osservazione sperimentale e col modello di fitting sigmoidale, prevede l'esistenza di un asintoto alle basse frequenze. Medesimo assunto appare immediatamente anche nella rappresentazione nel piano di Cole-Cole.

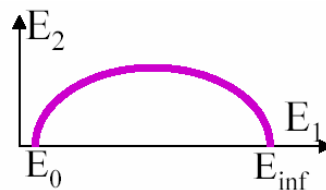


Figura 2.29. Modello di Huet-Sayegh (Di Benedetto, 2006).

2.5.2.3. Modello 2S2P1D

Il modello 2S2P1D è un modello complesso, derivato dai precedenti, e proposto da Di Benedetto nel 2003 allo scopo di ottenere un unico modello valido sia per i leganti che per i conglomerati.

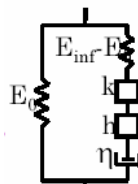


Figura 2.30. Modello 2S2P1D.

In questo caso il modulo complesso assume la seguente forma:

$$G^*(\omega) = E_0 - \frac{E_{inf} - E_0}{1 + A \cdot (j\omega b)^{-k} + (j\omega b)^{-h} + (j\omega \beta b)^{-1}} \quad (\text{eq. 2.6})$$

Per il modello 2S2P1D, particolarmente rappresentativo diviene il piano di Cole-Cole, nel quale si distinguono i contributi dei diversi elementi che compongono il modello in funzione, indirettamente, della frequenza di carico.

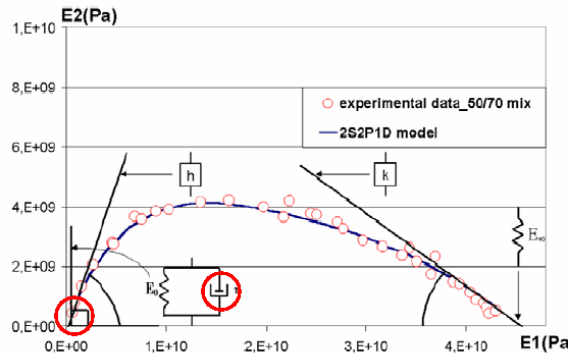


Figura 2.31. Diagramma di Black e fitting di dati sperimentali col modello 2S2P1D (Di Benedetto, 2006).

2.5.3. Metodi di analisi del comportamento dei bitumi stradali

2.5.3.1. Metodi empirici

Tradizionalmente i bitumi vengono caratterizzati non attraverso la comprensione del relativo comportamento meccanico ma sulla base di determinazioni empiriche, ritenute in un certo qual modo come indirettamente correlate alle condizioni di esercizio. In questo contesto, tramite la determinazione della penetrazione, del punto di rammollimento, del punto di rottura Fraass e della viscosità alle alte temperature si definisce la consistenza. Partendo dai valori di penetrazione (pen_{25}) e punto di rammollimento (SP) si definisce l'indice di penetrazione (IP), preliminare grandezza indirettamente reologica ma determinata su base convenzionale ed identificativa della variazione delle proprietà fisiche del bitume con la temperatura.

$$PI = \frac{1952 - 500 \cdot \log(Pen_{25}) - 20 \cdot SP}{50 \cdot \log(Pen_{25}) - SP - 120} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Nel contesto dei metodi di caratterizzazione a base convenzionale si ricorda inoltre la determinazione della stabilità allo stoccaggio, particolarmente significativa per stabilire il grado di compatibilità del sistema polimero-bitume, la quale viene determinata calcolando la differenza tra le temperature di rammollimento di due campioni ottenuti dall'estremo superiore ed inferiore di uno stampo cilindrico mantenuto in posizione verticale per 48 ore alla temperatura di 163 °C (EN 13399). Solitamente un legante è considerato stabile allo stoccaggio se la differenza tra i due valori è minore di 5 °C. Inoltre, nel caso di bitumi modificati, assumono ruolo significativo le prove di duttilità e di ritorno elastico a 25°C, attraverso le quali è possibile avere indicazioni sull'entità della componente elastica della risposta ottenuta dalla modifica polimerica.

2.5.3.2. Metodi reologici

I metodi reologici per la caratterizzazione dei bitumi stradali si basano sull'analisi della risposta del bitume alle sollecitazioni meccaniche, la cui rappresentazione schematica di valenza generale, in accordo con Olard e Di Benedetto (2005), deve tenere conto degli effetti del livello di deformazione e del ripetersi dei cicli di carico, oltre che di quelli di tempo e temperatura.

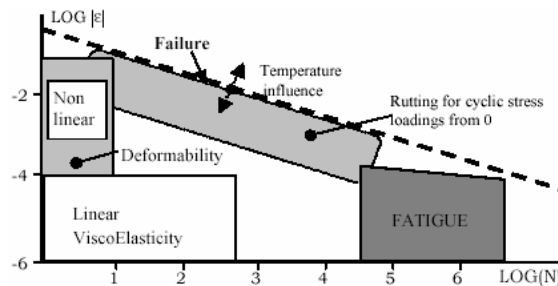


Figura 2.32. Schematizzazione degli stati di sollecitazione e deformazione indotti dal traffico nella pavimentazione flessibile (Olard e Di Benedetto, 2005).

Il programma di ricerca SHRP costituisce una tappa fondamentale nello studio dei leganti bituminosi stradali in quanto introduce criteri di qualifica e classificazione basati su concetti e proprietà di natura reologica in accordo con la teoria della viscoelasticità.

Sulla base delle sperimentazioni condotte nell'ambito del programma SHRP sono state definiti e messi a punto metodi di prova e relative norme di accettazione direttamente fondate sulla determinazione delle proprietà reologiche del materiale in condizioni di regime continuo (temperature di posa in opera e miscelazione, basse temperature di esercizio) ed oscillatorio (intermedie ed elevate temperature di esercizio).

In particolare, il concetto alla base del sistema di qualifica definito si rifà alla possibilità di collegare proprietà reologiche del legante alle tipologie di ammaloramento più ricorrenti nelle pavimentazioni flessibili. Il risultato più importante di questo programma di ricerca è pertanto da ricercare nella prima definizione di tipo concettuale delle correlazioni esistenti fra le proprietà di viscoelasticità del bitume ed il comportamento della pavimentazione. Da ciò consegue che i risultati delle prove di caratterizzazione reologica consentono concretamente di arrivare ai parametri di progetto delle sovrastrutture con l'obiettivo di preservarle dai più frequenti fenomeni di degrado (Bahia e Anderson, 1995).

In tale sistema la caratterizzazione reologica alle temperature di miscelazione, stesa e compattazione avviene secondo quanto stabilito durante l'esperienza SHRP ed in accordo con la successiva normativa ASTM D 1599. Le temperature di miscelazione e compattazione sono determinate come temperature di equiviscosità in relazione ai valori di riferimento di $0.28 \pm 0.03 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ e $0.17 \pm 0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Yildirim et al., 2002).

Alle temperature di esercizio si propone invece la determinazione del *performance grade* sulla base di criteri definiti da relazioni ipotizzate fra le proprietà reologiche del legante individuate da Christensen e Anderson (1992) e le relative prestazioni in esercizio. Ne risulta un sistema di qualifica prestazionale su base reologica, i cui dettagli sono illustrati in diverse pubblicazioni fra cui si segnala Uddin (2003) e Mostafa et al. (2003), definito tramite le condizioni:

- $G^*/\sin \delta > 1.0$ kPa alla temperatura limite superiore ed alla frequenza di 10 rad/s su bitume vergine;
- $G^*/\sin \delta > 2.2$ kPa alla temperatura limite superiore ed alla frequenza di 10 rad/s su bitume RTFOT;
- $G^*/\sin \delta < 5.0$ MPa alla temperatura intermedia fra la massima e la minima di progetto;
- S (creep) < 300 MPa ed $m > 0.300$ alla temperatura limite inferiore.

Nonostante i meriti precedentemente discussi, il sistema di qualifica SHRP, non perviene ad una corretta stima delle prestazioni ottenibili da bitumi modificati (Bahia et al., 1997). Si considera inoltre che i test di prova in regime oscillatorio interni alla regione lineare non permettano di ricostruire e valutare la risposta dei leganti nelle reali condizioni di esercizio (Bahia et al., 2001-b). A tal riguardo, risultati che mostrano bene l'alternativa correlazione ottenibile fra i parametri SHRP e le prestazioni dei conglomerati sono riportati in Chen e Tsai (1999).

Esperienze diverse mostrano tuttavia, in alcuni casi, anche buone relazioni fra $G^*/\sin \delta$ e la resistenza all'ormaiamento dei conglomerati bituminosi; nello studio condotto da Stuart et al. (2004) si era ottenuto un ottimo accordo fra il parametro SHRP e le profondità di ormaia valutate tramite l'ormaiatore francese, nelle conclusioni si segnalava però che le correlazioni migliori furono trovate non considerando i dati dei bitumi modificati con EVA, fuori linea rispetto agli altri. Discorso diverso vale invece per il parametro di fatica $G^*\sin \delta$ per il quale diversi studi hanno mostrato una certa inefficacia nel prevedere la resistenza a fatica su scala di pavimentazione o conglomerato. In questo contesto si ricorda a titolo esemplificativo lo studio condotto da Stuart e Mogawer (2002) tramite sistema di test accelerato in scala reale su pavimentazioni realizzate con due bitumi aventi differente temperatura limite intermedia secondo SHRP.

2.5.4. *Damage behavior*

Dai presupposti discussi al termine del paragrafo precedente risulta chiaro che al fine di pervenire alla definizione di un corretto sistema di qualifica reologica dei leganti stradali occorre ridefinire i protocolli di prova ed i criteri di specifica proposti in ambito SHRP.

A tale proposito, con il termine *damage behavior* introdotto da Bahia et al., (2001) si identifica il comportamento dei leganti stradali nelle condizioni di crisi, fondamento per lo sviluppo di un sistema di qualifica reologica avanzato. Il concetto di *damage behavior* è di importanza fondamentale nella caratterizzazione dei leganti bituminosi in quanto prevede che le condizioni per le quali si identifica il danno nei bitumi siano le medesime per le quali deve ritenersi manifestato il danno nella pavimentazione. Identificare le proprietà ed il comportamento di danno (*damage behavior*) nei bitumi consente pertanto di definire il contributo di resistenza ultima che ogni legante è in grado di fornire nel complesso sistema della pavimentazione. Inoltre l'individuazione del comportamento in fase di danno può in linea di principio identificare le relazioni che descrivono la propagazione del danno stesso nel legante e fornire strumenti di previsione delle condizioni di esercizio.

A seconda delle condizioni di temperatura e carico Bahia et al. (2001) propongono l'individuazione di diversi meccanismi di danneggiamento prevalente in accordo con l'osservazione sperimentale e la definizione dei meccanismi di rottura delle pavimentazioni direttamente correlati a crisi dei materiali costituenti. L'analisi del *damage behavior* può quindi considerarsi come sistematicamente suddivisa nello studio dei meccanismi di accumulo delle deformazioni non-reversibili, nello studio della

propagazione delle fessurazioni per fatica e nello studio delle proprietà di frattura alle basse temperature.

Nei paragrafi che seguono si illustrano i principi alla base dei metodi di caratterizzazione meccanica dei bitumi stradali secondo il concetto del damage behavior. Per una più ampia conoscenza del problema, relativamente a problematiche reologiche e reometriche specifiche, esaustive trattazioni riguardanti l'attuale stato dell'arte e lo sviluppo dei metodi si ritrovano in Bahia et al. (2001-a), Delgadillo et al., (2006) e Marasteanu (2008). Con particolare riguardo allo studio dei meccanismi di accumulo delle deformazioni non-reversibili, specifiche esperienze sono state condotte da (Sybilski, 1996-a, 1996-b), Polacco et al. (2007), Vlachovicova et al. (2007), De Visscher et al., (2004).

Relativamente allo studio dei fenomeni di fatica si rimanda invece alle esperienze di Soenen et al., (2000), Anderson et al., (2002), Bonnetti et al. (2002), Planche et al. (2004), Airey et al. (2006) e Santagata et al. (2008).

2.5.4.1. Deformazione accumulata

La caratterizzazione del damage behavior dei leganti bituminosi alle alte temperature di esercizio consiste nello studio della relativa resistenza all'accumulo delle deformazioni irreversibili, misurata con riferimento alla condizione di creep ripetuto (*repeated creep test, RCT*).

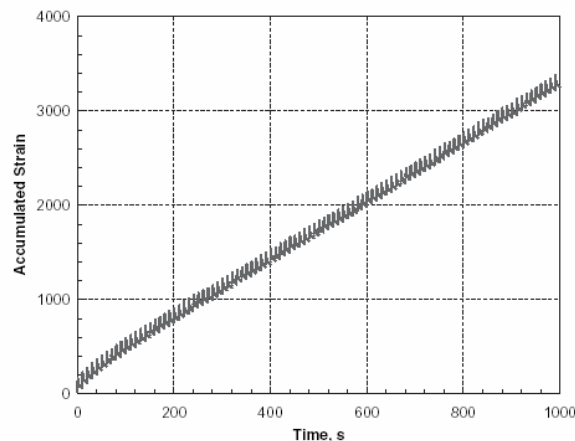


Figura 2.33. Risultato di una prova RCT su un bitume modificato con SBS (Delgadillo et al., 2006).

L'impostazione reometrica della prova prevede la ripetizione di un numero variabile (generalmente pari a 100) di cicli di carico, ognuno dei quali composto da una fase di creep della durata di 1 secondo e da una fase di recovery della durata di 9 secondi. Ampiamente variabili sono invece i livelli di tensione utilizzati. Sforzi di taglio pari a 25 Pa e 300 Pa sono stati inizialmente proposti da Bahia et al. (2001-a). Livelli di tensione più elevati sono stati in seguito selezionati sulla base di considerazioni connesse allo studio del comportamento in regime non-lineare (Reyes et al., 2009).

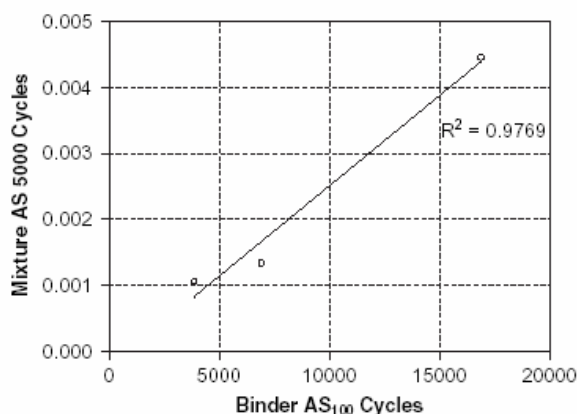


Figura 2.34. Correlazione fra prova RCT e pendenza della curva delle deformazioni accumulate nei conglomerati bituminosi (Delgadillo et al., 2006).

Ottimi coefficienti di correlazione sono stati ottenuti da Delgadillo et al. (2006) per le relazioni fra deformazione accumulata dai leganti e deformazione accumulata dai conglomerati, dimostrando che il metodo RCT può in effetti ben interpretare il ruolo del legante. Occorre però osservare che tale correlazione deve essere considerata di prevalente valore indicativo in quanto ottenuta per soli tre punti sperimentali.

Un metodo, o meglio, un approccio concettuale e reometrico, differente ma comunque includibile nel significato più esteso di damage behavior, è rappresentato dalla zero-shear viscosity (zsv). Su questo concetto, come già anticipato nel corso del capitolo 1, si basa la parte principale della trattazione della presente Tesi; si rimanda pertanto ai capitoli successivi, ed in particolare al capitolo 5, per una descrizione più di dettaglio. Si segnala comunque in questa sede che correlazioni fra parametri reologici più o meno direttamente identificativi del valore teorico di η_0 e resistenza all'ormaiamento dei conglomerati bituminosi sono state proposte da Sybilski (1996). Ciononostante, dalle esperienze condotte traspare in modo nitido che l'univoca determinazione di η_0 dei leganti stradali incontra in qualsiasi allestimento sperimentale alcuni inevitabili ostacoli che pongono condizioni sulla misura finale ed influenzano in modo non chiaramente determinato l'affidabilità del risultato.

2.5.4.2. Resistenza a fatica

Nell'ambito del programma NCHRP 9-10 (Bahia et al., 2001-a) e delle relative esperienze successive, il test di *time sweep* viene proposto per la valutazione sperimentale delle proprietà di fatica dei bitumi stradali. La condizione reometrica prevede l'imposizione di un carico o di una deformazione in regime oscillatorio sinusoidale a frequenza, ampiezza e temperatura costante. Se la rigidità del materiale è tale da evitare l'insorgere di fenomeni di *edge fracture* (Anderson et al., 2001, Planche et al., 2004), è possibile misurare una variazione delle proprietà viscoelastiche del materiale connessa, in linea di principio, con la formazione di micro-fratture interne derivanti da fenomeni di fatica. La misura del decadimento del modulo complesso al 50% del suo valore iniziale e la valutazione di punti notevoli nella curva del *dissipated energy ratio* (DER) rappresentano i criteri più frequentemente utilizzati per la determinazione della vita a fatica (Pérez-Jiménez et al., 2009).

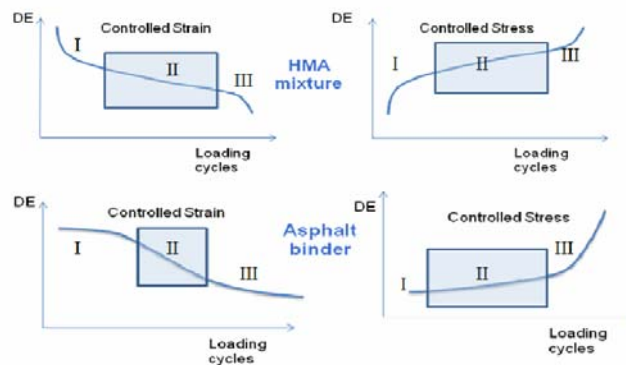


Figura 2.35. Confronto fra gli andamenti schematici dell'energia dissipata (DE) nei test di fatica su bitumi e conglomerati bituminosi (Shen et al., 2009).

L'analisi dei risultati delle prove di time sweep è stata inoltre condotta applicando con successo il concetto di *viscoelastic continuum damage mechanics* (VECD), solitamente utilizzato per la caratterizzazione dei conglomerati (Wen e Bahia, 2009).

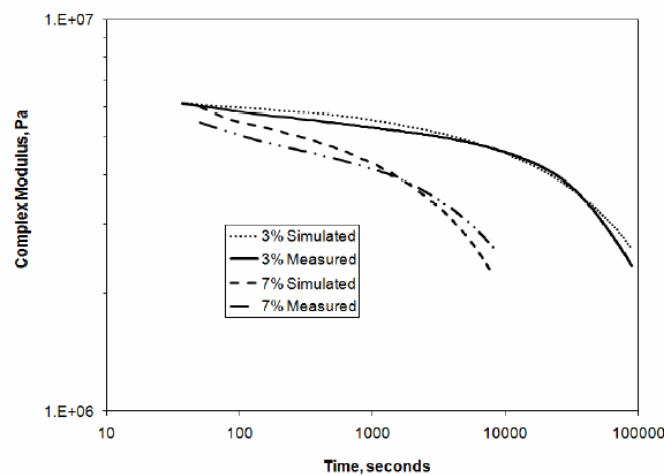


Figura 2.36. Correlazione fra prova RCT e pendenza della curva delle deformazioni accumulate nei conglomerati bituminosi (Wen e Bahia, 2009).

Più nel dettaglio occorre ricordare che il test di time sweep, attualmente oggetto di numerosi studi indipendenti, viene proposto anche per la determinazione della capacità di autoriparazione del legante (*healing*), definita come capacità di recuperare le iniziali proprietà meccaniche dopo l'avvenuto decadimento per fatica. In questo contesto normalmente si procede intervallando cicli di carico con cicli di riposo (*rest period*). Recenti esperienze dedicate allo studio dei fenomeni di healing nei bitumi stradali sono state condotte da Shen et al. (2009) e Bommavaram et al. (2009).

Parte II.

PROGRAMMA SPERIMENTALE ED INDAGINI PRELIMINARI

Capitolo 3.

APPROCCIO ALLA RICERCA

3.1. Organizzazione delle indagini

Il complesso delle analisi che compongono il programma sperimentale si articola in diverse fasi, di cui due, ritenute centrali nella presente trattazione, rispettivamente inerenti lo studio della resistenza alle deformazioni non-reversibili (stati critici alle alte temperature di esercizio) e l'analisi del comportamento a fatica dei leganti bituminosi (stati critici alle basse temperature di esercizio). In questa prima sessione di prove l'approccio di ricerca è stato essenzialmente basato sullo sviluppo di tecniche reometriche e sull'applicazione dei criteri dell'analisi reologica per la determinazione di proprietà ingegneristiche dei bitumi stradali.

A valle della definizione di metodi di analisi avanzati, la validazione delle ipotesi e dei metodi stessi deve essere affrontata, dapprima, stabilendo eventuali correlazioni con il comportamento e le caratteristiche prestazionali dei conglomerati. Apposita sezione è stata pertanto dedicata a questo aspetto, ritenuto fondamentale.

Di particolare interesse è poi la possibilità di lettura degli effettivi contributi dei bitumi modificati e la relativa interpretazione in chiave prestazionale. Per tale ragione un'apposita fase del programma sperimentale è dedicata a casi di studio selezionati inerenti l'applicazione dei metodi di analisi avanzata a bitumi modificati in Laboratorio secondo formulazioni controllate. In tale sezione si propone lo studio di bitumi a modifica polimerica speciale, comprendenti plastomeri ed elastomeri di diversa architettura chimica, così come l'analisi degli effetti di modifiche di tipo non- convenzionale. Sono quindi inclusi nel programma sperimentale, bitumi modificati con *crumb rubber modifier* (CRM), ottenuto dalla triturazione di pneumatici fuori uso, e bitumi modificati con cere di diversa origine e natura chimica utilizzate nella realizzazione di *warm mix asphalt* (WMA). Ultima fase della sperimentazione concerne la possibilità di utilizzare i metodi di analisi reologica avanzata per studiare gli effetti dell'interazione fra kerosene e bitume, frequente causa di deterioramento delle pavimentazioni aeroportuali.

3.2. Strumentazioni di prova

3.2.1. *Dynamic Shear Rheometer (DSR)*

L'indagine reologica è stata condotta utilizzando due diverse strumentazioni Dynamic Shear Rheometer (DSR). Il primo strumento, caratterizzato da sospensione meccanica degli organi di movimento e sistema di controllo della temperatura a resistenze elettriche e circolazione di fluido per mezzo di criostato, è stato dedicato prevalentemente alla determinazione delle proprietà reologiche di base. Il secondo strumento, di più recente progettazione, e dotata di sistema di termostatazione di tipo Peltier e sospensione ad aria degli organi di movimento (figura 3.1), è stato invece utilizzato per l'esecuzione dei test avanzati. La disponibilità di tali soluzioni tecnologiche ha permesso la drastica riduzione delle resistenze dovute agli attriti interni e la conseguente esecuzione di misure con un

elevato grado di precisione anche per velocità di deformazione (*shear rate*) estremamente ridotte. Il sistema di termostatazione ha inoltre consentito il mantenimento della temperatura entro una variazione massima pari a $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ rispetto al valore impostato.

I test sono stati condotti con configurazione di misura rappresentata da accoppiamento piatto-piatto con diametro di 25.00 mm o 8.00 mm e gap variabile nell'intervallo 1.00÷2.00 mm a seconda delle condizioni di prova. Le analisi sono state eseguite sia in regime di sollecitazione continuo che in regime di sollecitazione oscillatorio sinusoidale utilizzando, in relazione al tipo di indagine, entrambe le modalità operative di controllo del carico e di controllo della deformazione. Allo scopo di evitare errori dovuti alla sensibilità dello strumento, è stato in ogni caso monitorato il livello tensionale in modo tale da verificare, in accordo con quanto definito al paragrafo 1.7), che la coppia applicata fosse sempre maggiore rispetto al valore minimo suggerito dal produttore (minimo momento torcente, $C_{\min} = 0.5 \mu\text{Nm}$).

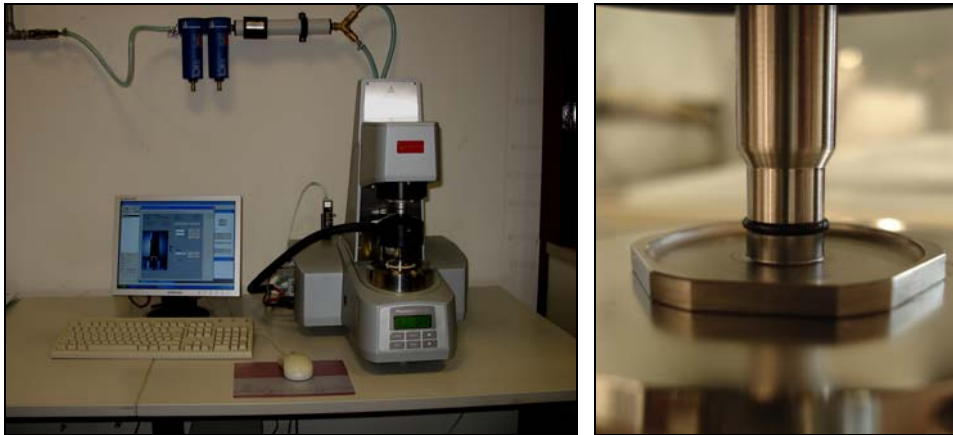


Figura 3.1. Dynamic Shear Rheometer (DSR). Unità operativa, di controllo e di acquisizione (sinistra). Configurazione di prova con piatto 8 mm (destra).

La selezione della geometria di misura è stata funzione delle generali condizioni di test e della attesa rigidità del materiale, stimata sulla base della temperatura del modo di carico previsti. In ogni caso i campioni sono stati posati sul piatto inferiore, precedentemente portato ad una temperatura idonea decisa a seconda del tipo di test.

Il piatto superiore del reometro è stato successivamente abbassato con conseguente schiacciamento del campione. In questa fase è stato monitorato l'andamento ed il valore dello sforzo normale al fine di limitarne l'entità. Il materiale in eccesso è stato rimosso tramite spatola metallica pre-riscaldata (figura 3.2). Solo una volta concluse queste operazioni il gap è stato ridotto fino al valore richiesto per la misura. In questo modo si è sempre evitato di eseguire misure in assenza della corretta ed attesa geometria del campione.



Figura 3.2. Provino in configurazione di prova precedentemente (sinistra) e successivamente (destra) alla rimozione del materiale in eccesso.

3.2.2. *Material Test System (MTS 810)*

Tutti i test sui conglomerati bituminosi sono stati eseguiti con pressa servo-idraulica MTS 810. Una cella di carico da 250 kN (figura 3.3 sinistra) è stata utilizzata per la misura della forza mentre una coppia di estensimetri (figura 3.3 destra), unitamente alla lettura dello spostamento del punto di applicazione del carico, sono stati utilizzati per la misura degli spostamenti ed il monitoraggio delle deformazioni. A seconda del tipo di test sono state utilizzate alternativamente entrambe le modalità operative di controllo di carico e di controllo dello spostamento.

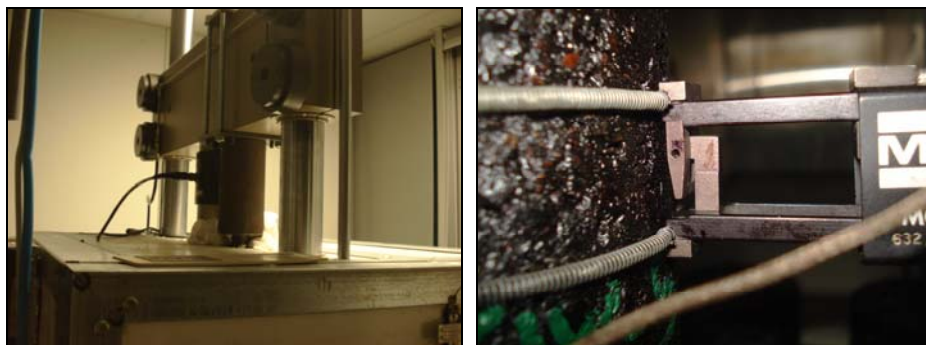


Figura 3.3. Particolari della pressa dinamica servo-idraulica MTS 810. Cella di carico da 250 kN e traversa di contrasto (sinistra), estensimetri per il rilevamento degli spostamenti (destra).

In particolare il controllo dello spostamento (controllo della corsa) è stato utilizzato per lo svolgimento dei test di trazione indiretta (*indirect tensile test*, ITT) utilizzato, fra gli altri, per la caratterizzazione di base dei conglomerati, e per la fase di *recovery* nelle prove di *creep*, utilizzate per la valutazione della resistenza agli scorrimenti viscosi.

La termostatazione dei campioni durante la prova è stata assicurata dalla presenza di una camera di condizionamento comandata da software e capace di una precisione di $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ nell'intervallo delle temperature utilizzate per i test ($25^{\circ}\text{C}\div 40^{\circ}\text{C}$).

Il software di controllo RT3 ha consentito la corretta predisposizione di profili misura a step attraverso il dialogo con il sistema di controllo PID (Proporzionale, Derivativo,

Integrativo), nonché l'acquisizione dei dati anche ad elevate frequenze di campionamento (necessarie per i test comprendenti sollecitazioni ad impulso e per le prove in regime oscillatorio sinusoidale ad alta frequenza di carico).

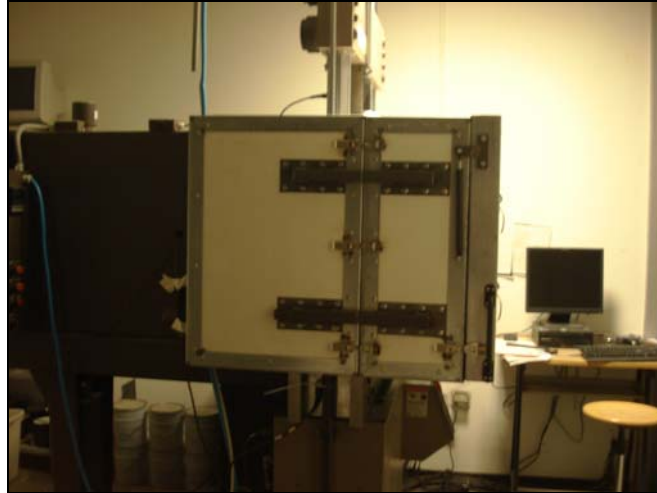


Figura 3.4. Particolare della camera di condizionamento termico.

Le configurazioni di prova sono state differenti in funzione del tipo di test. In particolare la configurazione di trazione indiretta con provino disposto in posizione diametrale è stata utilizzata per la determinazione del modulo resiliente e della resistenza a trazione indiretta (*indirect tensile strength*, ITS), oltre che per le prove di fatica. La configurazione assiale con provino sollecitato in modo ortogonale alla sezione trasversale è stata utilizzata per la determinazione del modulo complesso e dell'angolo di fase e durante l'approccio di indagine nella caratterizzazione delle deformazioni permanenti.

3.3. Impostazione dei test e procedure sperimentali

3.3.1. Preparazione dei campioni per le indagini reometriche

Le prove per la caratterizzazione convenzionale del bitume tal quale e dei bitumi modificati con cere sono state eseguite in accordo con le procedure UNI EN 1426 ed UNI EN 1427.

La preparazione dei campioni per le misure reologiche è avvenuta in riferimento alla normativa EN 12594.

Tutti i bitumi modificati con polimeri, sia quelli di produzione industriale che quelli ottenuti in Laboratorio, i leganti CRM e le miscele bitume-cera sono stati trattati come leganti modificati per cui le operazioni di riscaldamento ed omogeneizzazione sono state attentamente portate a termine in condizioni controllate e ad una temperatura di ($160^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) al fine di ottenere la massima ripetibilità dei risultati anche in riferimento all'esperienza di Anderson et al. (2000).

Particolare attenzione è inoltre stata posta alla storia termica dei campioni ed alle condizioni di stoccaggio in Laboratorio, posto sempre uguale ad 1 ora a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, in modo da evitare influenze esterne sulle misure reologiche in accordo con i fenomeni riportati in letteratura da Soenen et al. (2005, 2006-a, 2006-b).

Nel caso dei bitumi a modifica polimerica, analisi di tipo morfologico sono state eseguite tramite microscopio a fluorescenza. L'analisi morfologica dei bitumi modificati prodotti in laboratorio è avvenuta su campioni prelevati direttamente dal miscelatore a termine delle operazioni di miscelazione. Contenitori cilindrici di 10 mm di diametro interno e 20 mm di altezza sono stati preriscaldati alla temperatura di miscelazione (190°C), riempiti di bitume, mantenuti in forno alla temperatura di 180°C per 15 minuti e successivamente congelati a -30°C. I campioni congelati sono stati analizzati su superficie di frattura fragile eseguita alla temperatura di -30°C tramite lama metallica. Il microscopio utilizzato è un microscopio a fluorescenza LEICA DM LB (figura 3.5).

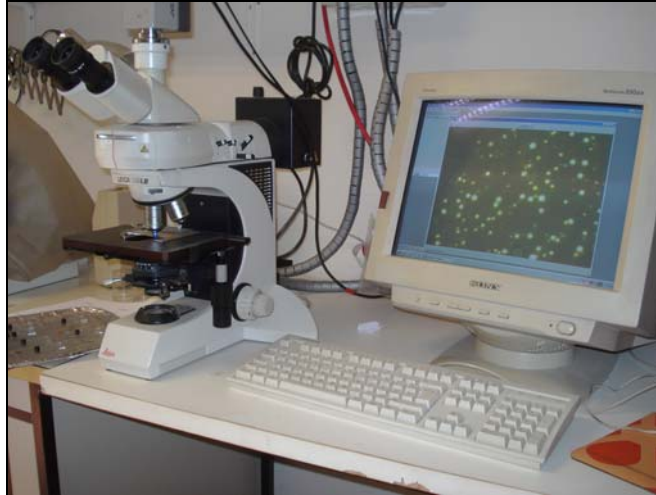


Figura 3.5. Microscopio a fluorescenza LEICA DM LB utilizzato per le analisi morfologiche.

Analisi di tipo cromatografico per la valutazione della costituzione chimica dei bitumi oggetto d'indagine in termini di frazioni principali sono state eseguite tramite Iatroscan Analyzer MK-5 (figura 3.6).



Figura 3.6. Iatroscan Analyzer MK-5 utilizzato per le analisi cromatografiche.

3.3.2. Metodi e procedure nell'analisi reologica di base

Analisi in regime oscillatorio sinusoidale sono state eseguite per la caratterizzazione reologica di base e per la determinazione delle proprietà viscoelastiche dei bitumi nel range delle temperature di esercizio, considerato in questo studio pari a $0^{\circ}\text{C}\div 90^{\circ}\text{C}$. In questa fase i test sono stati eseguiti per frequenze di oscillazione variabili fra 1 rad/s a 100 rad/s. I dati sperimentali sono stati successivamente rielaborati tramite software per la costruzione di curve maestre del modulo complesso G^* e dell'angolo di fase δ in accordo con il principio di sovrapposizione tempo-temperatura e l'ipotesi di materiale termo-reologicamente semplice (Ward, 1982). La temperatura di 30°C è stata assunta come temperatura di riferimento e non sono stati utilizzati fattori di traslazione verticali. L'equazione WLF è stata utilizzata per il fitting dei fattori di traslazione orizzontali (a_T) determinati sperimentalmente:

$$\text{Log}(a_T) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (\text{eq. 3.1})$$

dove C_1 e C_2 rappresentano i parametri di fitting, mentre T_0 è la temperatura di riferimento selezionata per la costruzione della curva maestra.

Per la definizione delle procedure sperimentali e dei concetti di base nell'analisi reologica avanzata si rimanda alle rispettive sezioni contenute nei capitoli 5 (analisi alle alte temperature di esercizio) e 6 (analisi alle basse temperature di esercizio).

La conoscenza delle condizioni deve essere ritenuta alla base dell'analisi reologica dei materiali viscoelastici. Nel presente studio, l'estensione della regione di comportamento lineare è stata valutata per ogni legante oggetto di prova. In accordo con la procedura proposta da SHRP (Anderson et al., 1994) e coi risultati di Marasteanu et al. (2000) ed Airey et al. (2004), l'estensione del dominio viscoelastico lineare è stata stabilita eseguendo analisi di strain sweep. Il limite della risposta LVE è stato conseguentemente identificato con riferimento alle ampiezze di deformazione e tensione in corrispondenza delle quali si registra la diminuzione del modulo complesso G^* al 95% del suo valore iniziale.

3.3.3. Criteri statistici e tecniche di regressione per l'analisi dei risultati

In più occasioni, nel corso della discussione dei risultati, si fa riferimento a coefficienti di correlazione e curve di tendenza per il fitting e l'interpretazione degli andamenti sperimentali. In questo paragrafo si richiamano brevemente i concetti in seguito applicati. Per due insiemi di dati x_i ed y_i si definisce la covarianza come la media dei prodotti delle deviazioni di ciascuna coppia di dati:

$$\text{Cov}(X, Y) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{n} \quad (\text{eq. 3.2})$$

Essa consente di determinare la relazione che sussiste tra due insiemi di dati; in particolare se la covarianza è positiva valori elevati di un insieme tendono ad essere associati a valori elevati dell'altro, se è negativa valori bassi di un insieme tendono ad essere associati a valori elevati dell'altro, se è prossima a zero non esiste correlazione tra i valori dei due insiemi.

In modo analogo si definisce il coefficiente di correlazione tra due serie di dati come il rapporto tra la covarianza ed il prodotto delle deviazioni standard:

$$\text{Corr}(X,Y) = \frac{\text{Cov}(X,Y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (\text{eq. 3.3})$$

Il coefficiente di correlazione è adimensionale, e risulta perciò indipendente dall'unità di misura in cui sono espresse le variabili. Esso è nullo quando le variabili sono statisticamente indipendenti ed è comunque compreso tra i due limiti -1 e +1. Se il coefficiente di correlazione raggiunge uno dei due valori estremi ± 1 , x ed y devono essere legate da una relazione funzionale di tipo lineare. E' da notare che, anche nel caso in cui esista una relazione funzionale esatta tra x ed y , se questa non è rappresentata da una funzione lineare il coefficiente di correlazione non raggiunge i valori estremi ± 1 ; proprio per questa ragione esso si chiama più propriamente coefficiente di correlazione lineare.

Quando si hanno dei dati discreti, in forma tabulare, che rappresentano una grandezza variabile con continuità della quale si vuole conoscere il valore in punti intermedi rispetto a quelli noti o non compresi nell'intervallo di misura, oppure si vuole identificare una tendenza per via analitica, si possono utilizzare delle tecniche di regressione.

Nel caso di dati affetti da un errore non trascurabile la strategia migliore consiste, in genere, nella ricerca di una funzione che approssimi l'andamento generale dei dati, senza passare necessariamente per alcun punto. Tale funzione individua una retta tale che la distanza tra un generico punto del grafico ed il corrispondente sulla retta sia minima. Questa tecnica è detta regressione ai minimi quadrati.

L'esempio più semplice di regressione ai minimi quadrati è quello lineare, dove un insieme di punti definiti da coppie di dati $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ sono approssimati da una linea retta (figura 3.7), tramite la quale è possibile scrivere la relazione fra l'ascissa x e l'ordinata y dei punti sperimentali secondo la seguente espressione generale:

$$y = a_0 + a_1 x + E \quad (\text{eq. 3.4})$$

dove a_0 e a_1 sono i coefficienti che rappresentano l'intercetta e la pendenza della retta, mentre E rappresenta l'errore (o residuo) tra il modello ed il dato osservato. Cambiando l'ordine dei termini, E può essere definito come la differenza tra il vero valore sperimentale di y corrispondente a un dato x e l'approssimazione $(a_0 + a_1 \cdot x)$ ottenuta dall'equazione lineare proposta.

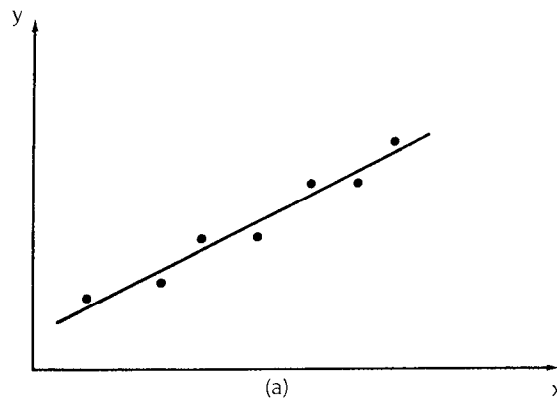


Figura 3.7. Esempio di regressione lineare che soddisfa il criterio dei minimi quadrati (Pucinotti, 2005).

Esistono diverse strategie per la determinazione della retta che meglio approssima l'andamento dei dati (e quindi per la determinazione dei coefficienti a_0 ed a_1), alcune di queste però risultano inadeguate in quanto non forniscono in generale un'unica soluzione. La tecnica che permette di ottenere una soluzione univoca è quella che prevede di minimizzare la somma dei quadrati degli errori S_r , determinata in accordo con la seguente espressione:

$$S_r = \sum_{i=1}^n E_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2 \quad (\text{eq. 3.5})$$

I valori di a_0 e a_1 sono determinati derivando l'espressione precedente rispetto a ciascuno dei coefficienti ed uguagliando a zero le due derivate. Graficamente i residui rappresentano il quadrato della distanza misurata in direzione verticale tra i dati e la retta della regressione (figura 3.7). Nel caso in cui la dispersione dei punti sui due lati della linea è della stessa entità lungo l'intero campo di variabilità dei dati ed è descrivibile tramite la distribuzione normale, è possibile determinare la deviazione standard della retta, definita dalla regressione:

$$s_{x/y} = \sqrt{\frac{S_r}{n-2}} \quad (\text{eq. 3.6})$$

dove $s_{x/y}$ viene detto errore standard della stima. Esso quantifica la dispersione dei dati attorno alla linea di regressione. Si noti che rispetto alla deviazione standard ora al denominatore compare $n-2$, poiché ricavando dai dati di partenza i valori di a_0 ed a_1 sono stati persi due gradi di libertà.

I concetti appena enunciati possono essere utilizzati per la valutazione della validità dell'approssimazione proposta, particolarmente utile per il confronto tra diverse regressioni e per stabilire la correttezza dell'ipotesi sulla forma analitica della curva. A tale scopo riconsiderando i dati originali e calcolando la somma dei quadrati delle differenze tra la variabile dipendente (y) ed il suo valore medio, si determina la somma S_t la quale rappresenta la dispersione esistente nei valori della variabile dipendente prima della regressione. Dopodiché si esegue la regressione e si calcola S_r , che rappresenta la dispersione dei dati attorno alla linea di regressione. La differenza tra le due quantità fornisce una misura della riduzione dell'errore ottenuta assumendo come modello una linea retta. Normalizzando la differenza rispetto all'errore totale si ottiene:

$$R^2 = \frac{S_t - S_r}{S_t} \quad (\text{eq. 3.7})$$

dove R è il coefficiente di correlazione ed R^2 è il coefficiente di determinazione. Per una approssimazione ideale si avrebbe $S_r = 0$ ed $R^2 = 1$, ciò significa che la retta di regressione rappresenta perfettamente l'andamento dei dati. Se invece $R^2 = 0$, l'approssimazione lineare non può essere considerata corretta in un ottica di interpretazione del fenomeno.

La tecnica della regressione lineare ai minimi quadrati consente la scelta della migliore retta che approssima l'andamento di un insieme di dati, purché però la relazione tra variabile dipendente ed indipendente sia lineare. In altri casi sono richieste differenti tipologie di regressione (ad esempio la regressione polinomiale), oppure è necessaria una trasformazione dei dati che li renda compatibili con la regressione lineare. Un esempio di questo tipo è il modello esponenziale, che può essere trasformato in lineare ponendo i dati in scala semilogaritmica (Puccinotti, 2005).

Capitolo 4.

MATERIALI

4.1. Bitumi di base

4.1.1. Proprietà convenzionali

In accordo con gli obiettivi preposti, l'indagine sperimentale è stata inizialmente condotta su undici diversi leganti bituminosi di origine industriale comunemente utilizzati nella realizzazione di infrastrutture viarie. Nel presente studio rientrano nella categoria 'bitumi di base' sia leganti di tipo tradizionale che modificati polimerici, volendo isolare con questo termine i leganti di produzione industriale da quelli ottenuti attraverso specifica modifica in Laboratorio e presentati nei paragrafi successivi.

I bitumi di base di tipo tradizionale, denominati N1, N2, N3 ed N4 hanno differente classe di penetrazione ed origine; i leganti N1, N3 ed N4 sono di produzione italiana e provengono da una stessa raffineria. Il bitume N2 appartiene invece alla stessa classe di penetrazione dei bitumi N3 ed N4 (classe 70/100) ma è di produzione tedesca.

Gli altri leganti utilizzati sono bitumi di produzione industriale a modifica polimerica, caratterizzati da differenti contenuti di elastomero SBS di tipo radiale.

Valore di penetrazione a 25°C e punto di rammollimento sono stati determinati per tutti i leganti utilizzati nell'indagine sperimentale in accordo con le normative europee EN 1427 ed EN 1426 (tabella 4.1).

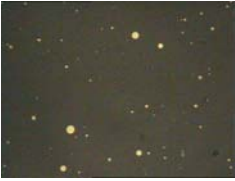

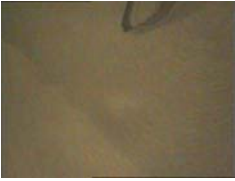









Tabella 4.1. Materiali selezionati per l'indagine sperimentale.

Legante	Penetrazione	Punto di rammollimento $T_{r\&b}$	Punto di rottura Fraass	Indice di penetrazione IP
	[dmm]	[°C]	[°C]	[-]
N1	58	48.8	-8	-1.2
N2	76	47.2	-16	-0.9
N3	70	45.8	-10	-1.5
N4	77	48.6	-	-
SBS-1	56	63.0	-	-
SBS-2	30	86.0	-10	+3.8
SBS-3	56	57.5	-11	+0.8
SBS-4	62	96.5	-13	+6.9
SBS-5	41	61.6	-13	+0.9
SBS-6	50	57.2	-10	+0.5
SBS-7	55	93.5	-13	+6.2

4.1.2. Risultanze delle analisi morfologiche

Si presentano in questo paragrafo i risultati delle analisi morfologiche eseguite tramite microscopio a fluorescenza sui bitumi modificati SBS-1, SBS-2, SBS-3, SBS-4, SBS-5 ed SBS-6 (tabella 4.2).

Tabella 4.2. Immagini ottenute tramite microscopio a fluorescenza.

Legante	Ingrandimento 100 x	Ingrandimento 200 x
SBS-1		
SBS-2		
SBS-3		
SBS-4		
SBS-5		
SBS-6		

Risulta immediato osservare come i leganti modificati oggetto di indagine possano essere distinti in due macro-categorie su base morfologica. I leganti SBS-1 ed SBS-5 mostrano infatti una scarsa compatibilità fra il bitume di base e la fase polimerica, la quale rimane confinata in sfere volumetricamente non importanti le quali indicizzano il non avvenuto rigonfiamento. In questo caso non c'è interazione fra i domini polimerici e le caratteristiche meccaniche attese dalla miscela rimangono regolate in maniera predominante dalle proprietà della matrice bituminosa. Gli indicatori convenzionali, ed in particolare i valori registrati per il punto di rammollimento, sono in accordo con quanto atteso.

Differente situazione si registra per gli altri leganti, i quali mostrano una fase continua di bitume e polimero. La compatibilità in queste miscele è elevata e sicuramente scongiura problematiche connesse alla stabilità allo stoccaggio. Si ritiene che tale tipo di morfologia non comporti tuttavia un marcato incremento delle proprietà meccaniche a prescindere dal quantitativo di polimero e dalla sua natura. Nel caso in esame si ritiene di particolare interesse la morfologia ottenuta per il legante SBS-4, nel cui caso l'elevato quantitativo di polimero associata alla elevata compatibilità della miscela fanno registrare un alto valore del punto di rammollimento unitamente ad una ridotta suscettività termica ($IP = + 6.9$).

4.1.3. Risultanze delle analisi reologiche preliminari – Curve maestre e parametri SHRP

Si riportano nel presente paragrafo i risultati relativi alla caratterizzazione secondo i criteri SHRP dei bitumi oggetto d'indagine.

In tabella 4.3 sono riportati il modulo complesso G^* , l'angolo di fase δ ed i parametri SHRP per la definizione della temperatura limite superiore $G^*/\sin\delta$ (60°C) e della temperatura intermedia $G^*\cdot\sin\delta$ (20°C).

Viene inoltre riportata la temperatura limite superiore T_{HS} determinata con riguardo alla condizione $G^*/\sin\delta = 1.0$ kPa in accordo con l'attuale sistema di qualifica statunitense. In accordo con l'esperienza di Elseifi et al. (2003), la temperatura limite superiore è stata determinata esaminando in piano isocrono ($\omega = 10$ rad/s) semilogaritmico l'andamento della funzione $G^*/\sin\delta$ (T) utilizzando equazioni di fitting del tipo:

$$\frac{G^*}{\sin\delta}(\omega = 10 \text{ rad / s}) = A \cdot e^{-\alpha T} \quad (\text{eq.4.1})$$

dove A e α sono parametri di fitting mentre T è la temperatura.

Tabella 4.3. Caratterizzazione reologica di base e secondo criteri SHRP. Alte temperature di esercizio.

Bitume	$G^* @ 60^\circ\text{C}$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	$\delta @ 60^\circ\text{C}$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	$G^*/\sin \delta @ 60^\circ\text{C}$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	SHRP temperatura limite superiore ($G^*/\sin\delta = 1.0 \text{ kPa}$)
	[Pa]	[deg]	[Pa]	($^\circ\text{C}$)
N1	3485	87.6	3488	69.3
N2	2013	85.9	2018	64.5
N3	1811	88.5	1812	65.8
N4	1916	87.7	1920	65.7
SBS-1	4359	76.5	4482	71.5
SBS-2	12660	66.3	13826	88.5
SBS-3	5920	73.4	6180	76.5
SBS-4	4376	62.3	4942	83.0
SBS-5	9210	71.5	9712	81.1
SBS-6	5951	72.1	6254	75.9
SBS-7	12506	64.3	13878	84.0

Vengono di seguito riportate le curve maestre di angolo di fase e modulo complesso ($T_0 = 30^\circ\text{C}$) ottenute per i bitumi di base N1 ed SBS-4. Per esigenza di brevità non sono presentate le curve ottenute per gli altri leganti, i risultati esposti in figura 4.1 e 4.2 possono comunque essere ritenuti rappresentativi per quel che concerne rispettivamente i bitumi non modificati ed i bitumi modificati con SBS di produzione industriale.

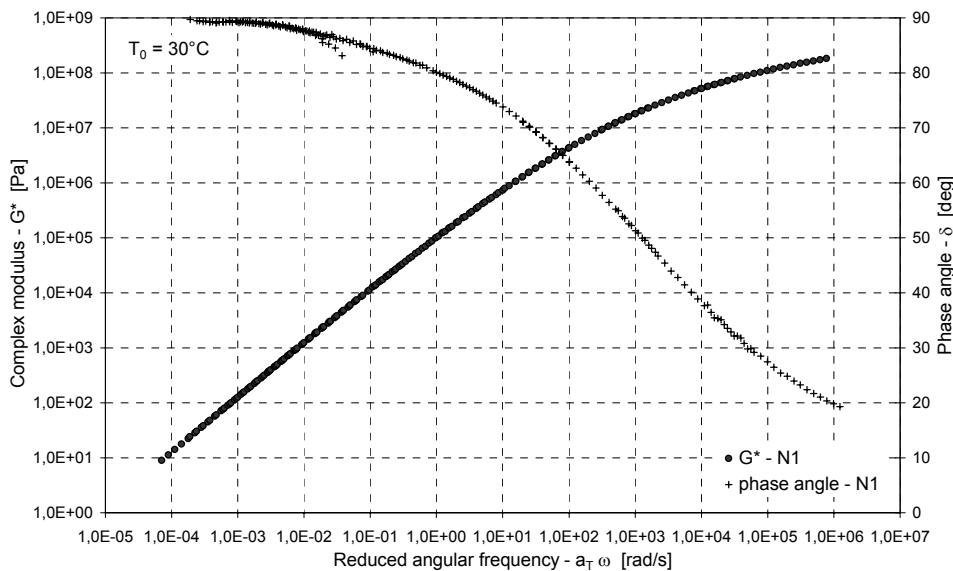


Figura 4.1. Curve maestre di G^* e δ – bitume N1.

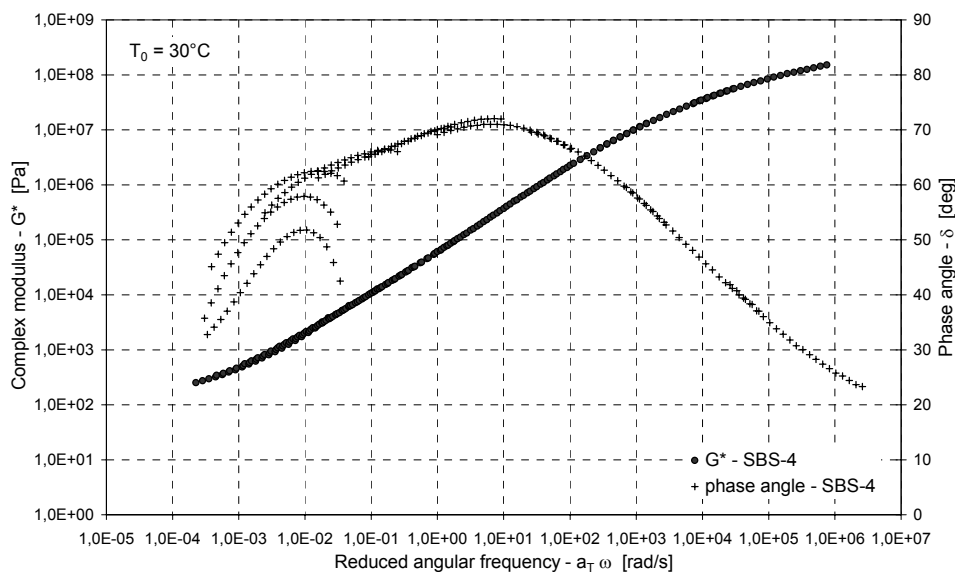


Figura 4.2. Curve maestri di G^* e δ – bitume SBS-4.

4.2. Bitumi modificati in laboratorio

In accordo con gli obiettivi preposti, la preparazione di bitumi modificati in Laboratorio completa il quadro dei leganti utilizzati nell'indagine. Le miscele realizzate sono di seguito classificate come appartenenti a tre differenti categorie, identificate come riportato in tabella 4.4 sulla base del tipo di modifica.

Tabella 4.4. Classificazione dei bitumi modificati in laboratorio.

	Bitume di base	Modificanti	Contenuto di modificante (% w/w)	Numero miscele realizzate
Modifiche a base polimerica	N4	Elastomeri, plastomeri	4÷6 %	7
Modifiche con CRM	N4	Crumb Rubber Modifier	16÷20 %	2
Modifiche con cere	N1	Cere sintetiche, semi-sintetiche, naturali	3÷6 %	10

4.2.1. Modifiche a base polimerica

4.2.1.1. Risultanze delle analisi morfologiche e cromatografiche TLC-FID

Le miscele bitume-polimero sono state realizzate presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Scienza dei Materiali dell'Università degli Studi di Pisa. Il bitume N4, le cui caratteristiche sono riportate in tabella 4.1 e 4.3, è stato utilizzato come bitume di base. Tutte le modifiche, indipendentemente dal tipo e dalla quantità di polimero impiegato sono state preparate secondo la medesima procedura operativa che ha previsto l'utilizzo

di un miscelatore Stevenson tipo 'high shear' dotato di sistema di termostatazione della camera di miscelazione e di controllo esterno della velocità di rotazione dell'asse. Dopo essere stato portato a temperatura costante in forno ventilato, il bitume di base, in quantità di peso pari a circa 250÷260 g, è stato posto in apposito contenitore di alluminio di dimensioni standardizzate e volume pari a 200 ml, portato ad una temperatura di circa 180°C e successivamente alloggiato in camera di miscelazione.

Il profilo di mix è stato caratterizzato da una velocità di agitazione a 4000 rpm. Il polimero, predosato tramite bilancia elettrica, è stato addizionato gradualmente in quantitativo pari a circa 5 g/min. A termine dell'aggiunta del polimero l'agitazione in miscelatore è stata protratta per una durata di 45 minuti seguiti da una fase di degasaggio della durata di 5 minuti a velocità minima pari a 60 rpm. Durante entrambe le fasi la temperatura è stata posta pari a 190±5°C; ad intervalli di tempo regolari pari a 10, 20 e 30 minuti sono stati eseguiti prelievi di materiale destinato ad analisi morfologiche. Immediatamente a termine delle operazioni sono stati confezionati campioni per la misura della penetrazione a 25 °C e del punto di rammollimento.

I bitumi modificati a matrice polimerica sono stati preparati utilizzando 7 differenti polimeri, fra cui due copolimeri etilene-vinil acetato, due copolimeri stirene-butadiene-stirene, due copolimeri acido etilene-acrilato ed un copolimero etilene-metil acrilato, le cui caratteristiche principali sono riportate in tabella 4.5.

Tabella 4.5. Polimeri utilizzati per la modifica in laboratorio.

Polimero	Caratteristiche	MFI	Produzione
L-SBS	Architettura lineare - 31% stirene	< 1 g/10min	Kraton D-1101
R-SBS	Architettura radiale 30% stirene -	< 1 g/10min	Polimeri Europa Europrene Sol T 161B
EVA-14	14% VA	0.3 g/10min	Polimeri Europa Greenflex FC45
EVA-28	28% VA	6.0 g/10min	Polimeri Europa Greenflex HN70
EAA-11	11% AA	8.0 g/10min	Escor 5100 Exxon-Mobil Chemical Mediterranea
EAA-6	6.2% AA	8.0 g/10min	Escor 5000 Exxon-Mobil Chemical Mediterranea
EMA-25	25% MA	0.4 g/10min	Elvaloy 1125AC

Le immagini delle morfologie determinate in riferimento alle procedure definite al paragrafo 3.3.1 sono riportate nelle tabelle seguenti, suddivise in relazione al tipo di modifica (elastomerica, EVA, EAA, EMA). Per ogni miscela vengono mostrate immagini ottenute con due diversi ingrandimenti (100x e 200x) ritenute rappresentative.

Tabella 4.6. Morfologie bitumi a modifica elastomerica.

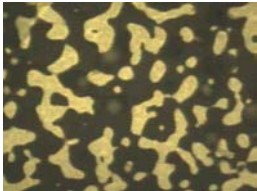
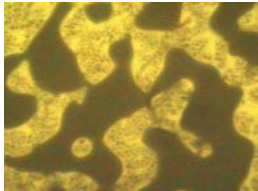
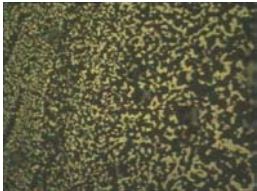
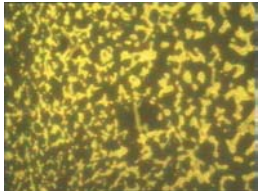
Tipo bitume	Ingrandimento 100x	Ingrandimento 200x
N4-L-SBS		
N4-R-SBS		

Tabella 4.7. Morfologie bitumi modificati con EVA.


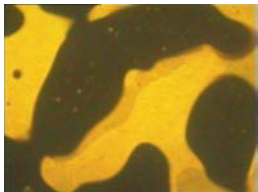

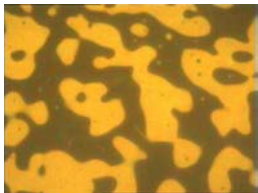
Tipo bitume	Ingrandimento 100x	Ingrandimento 200x
N4-EVA14		
N4-EVA28		

Tabella 4.8. Morfologie bitumi modificati con EAA.

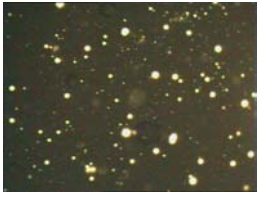
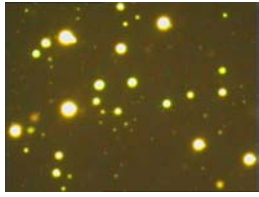
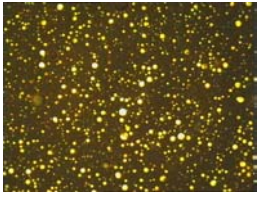
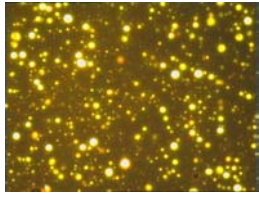
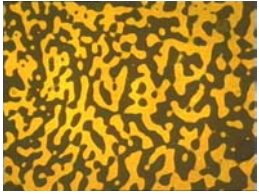
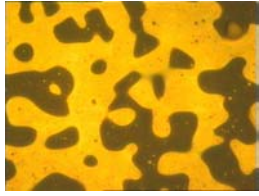
Tipo bitume	Ingrandimento 100x	Ingrandimento 200x
N4-EAA11		
N4-EAA6		

Tabella 4.9. Morfologie bitume modificati con EMA.

Tipo bitume	Ingrandimento 100x	Ingrandimento 200x
N4-EMA25		

Al fine di indagare più nel dettaglio le caratteristiche delle miscele prodotte e stabilire relazioni fra struttura della miscela e proprietà reologiche avanzate, analisi cromatografiche sono state condotte per individuare le dinamiche fra le frazioni conseguenti alle differenti modifiche. Le risultanze delle analisi TLC-FID sono riportate in tabella 4.10, dove, oltre al contenuto relativo delle frazioni, è contenuto l'indice di instabilità colloidale I_c .

Tabella 4.10. Risultanze analisi TLC-FID.

Miscela	Asfalteni	Resine	Aromatici	Saturi	I_c
	[%]	[%]	[%]	[%]	-
N4	15.38	23.35	59.09	2.21	0.21
N4-L-SBS	14.94	27.04	55.99	2.05	0.20
N4-R-SBS	16.34	32.96	49.21	1.94	0.22
N4-EVA14	21.60	24.85	51.70	1.85	0.31
N4-EVA28	18.09	27.41	52.49	2.04	0.25
N4-EAA11	19.61	22.28	56.09	1.91	0.27
N4-EAA6	21.88	29.70	46.31	2.09	0.31
N4-EMA25	21.91	32.54	43.64	1.91	0.31

4.2.1.2. Proprietà convenzionali e reologiche di base

Per ogni tipo di polimero impiegato sono stati preparati bitumi ad alta modifica, contenuti il 6.0% in peso di polimero. Le caratteristiche convenzionali delle 7 miscele realizzate sono riportate in tabella 4.10.

Tabella 4.11. Miscele bitume-polimero di laboratorio e caratteristiche convenzionali.

Miscela	Tipo polimero	Contenuto polimero	Penetrazione a 25°C	Punto di rammollimento
	[-]	[%]	[dmm]	[°C]
N4-L-SBS	L-SBS	6	38	96.5
N4-R-SBS	R-SBS	6	37	111.0
N4-EVA14	EVA-14	6	47	79.5
N4-EVA28	EVA-28	6	54	60.5
N4-EAA11	EAA-11	6	39	52.5
N4-EAA6	EAA-6	6	37	53.0
N4-EMA25	EMA-25	6	46	77.5

4.2.2. Modifiche con CRM

Come nel caso precedente, il bitume L, le cui caratteristiche sono riportate in tabella 3.1 e 3.2, è stato utilizzato come bitume di base. Due diverse miscele sono state realizzate con uno stesso tipo di polverino di pneumatico riciclato (crumb, rubber modifier, CRM) prodotto per processo criogenico e caratterizzato da un diametro medio delle particelle pari a 0.6 mm. I tempi e le modalità di digestione sono stati adottati in riferimento alla normativa statunitense ASTM D-6114. Due diversi bitumi modificati sono stati preparati aggiungendo CRM al bitume di base in ragione del 16% e del 20% in peso rispettivamente.



Figura 4.3. CRM utilizzato per la preparazione dei leganti modificati N4-16-CRM ed N4-20-CRM.

In tabella 4.11 sono riportate le proprietà convenzionali dei bitumi a modifica CRM determinate in accordo con quanto precedentemente esposto riguardo alle metodologie di prova.

Tabella 4.12. Caratteristiche convenzionali dei bitumi modificati con CRM.

Miscela	Tipo modifica	Contenuto	Penetrazione a 25°C	Punto di rammollimento
	[-]	[%]	[dmm]	[°C]
N4-16-CRM	CRM	16	26	79.9
N4-20-CRM	CRM	20	24	88.9

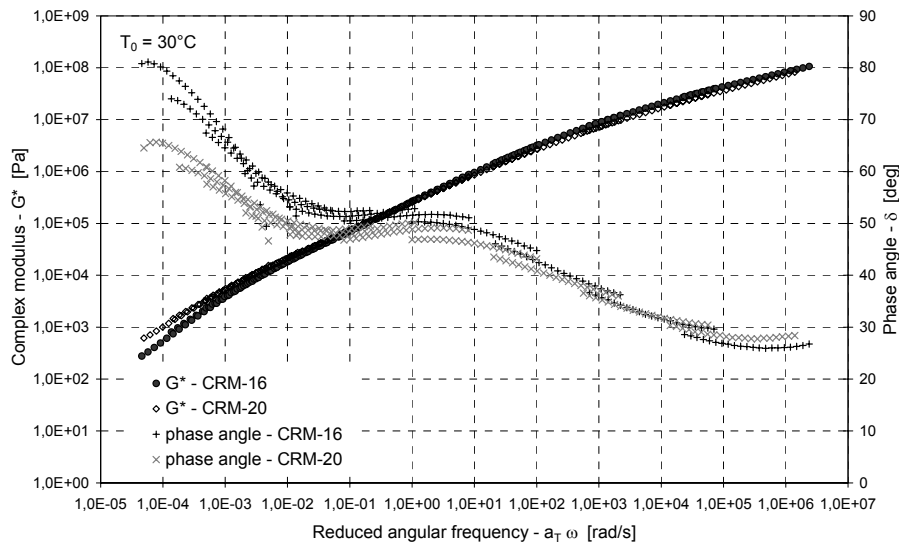


Figura 4.4. Curve maestre di G^* e δ – bitumi modificati N4-16-CRM ed N4-20-CRM.

4.2.3. Modifiche con cere sintetiche, semi-sintetiche e naturali





4.2.3.1. Risultanze delle analisi FTIR e DSC sulle cere

Da sempre considerate di particolare importanza nell'applicazione stradale dei bitumi, le cere rivestono oggi un ruolo di ancor maggiore rilievo nella generale tecnologia delle modifiche in quanto attori primari nella formulazione dei *warm mix asphalt* (WMA). Non solo a questo titolo ma anche in una nuova visione che le inserisce di fatto nell'elenco dei modificanti del bitume, differenti tipologie di cere appartenenti a produzioni industriali specificatamente dedicate all'impiego stradale sono parte integrante del presente studio.

Le cere, o più correttamente gli additivi organici, utilizzati in questo studio sono 5, parte di differenti produzioni industriali, sia Europee che extra-Europee, direttamente forniti dai singoli produttori e differenziati per origine e per processo produttivo.

Un quadro di sintesi degli additivi organici utilizzati comprensivo dei riferimenti di origine è presentato in tabella 4.13.

Tabella 4.13. Denominazione ed origine delle cere utilizzate.

Cera W	Cera A	Cera B	Cera N	Cera L
Fischer-Tropsch	Sintetica	Semi-sintetica	Naturale	Sintetica
				

Si identificano in particolare cere derivate da processo di sintesi Fischer-Tropsch (cera W), cere del tipo Montan derivate da depositi fossili di sostanze vegetali ricchi di lignite (cera N) o cere semi-sintetiche derivate da successiva raffinazione e processo industriale di cere tipo Montan (cere A, B ed L).

In un contesto più generale è più corretta la definizione di additivi organici, in quanto i materiali sopra-citati hanno origine differente e le caratteristiche costituzioni chimiche dichiarate dalle aziende produttrici le inseriscono nel più vasto contesto dei materiali affini alle cere paraffiniche come definito da Edwards e Isacson (2005-a).

La preparazione delle miscele bitume-cera in laboratorio richiede la standardizzazione della metodologia di miscelazione, avvenuta alla temperatura di $160^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, per 15 minuti, con un quantitativo predeterminato delle cere che presentano la forma fisica di pellet o di granulato.

Senza eseguire ulteriori cicli di riscaldamento sono stati confezionati sia i provini per i test reologici sia quelli destinati alle prove di caratterizzazione convenzionale. I bitumi sono stati modificati utilizzando quantitativi di cera pari al 3.0% ed al 6.0% rispetto al peso di bitume.

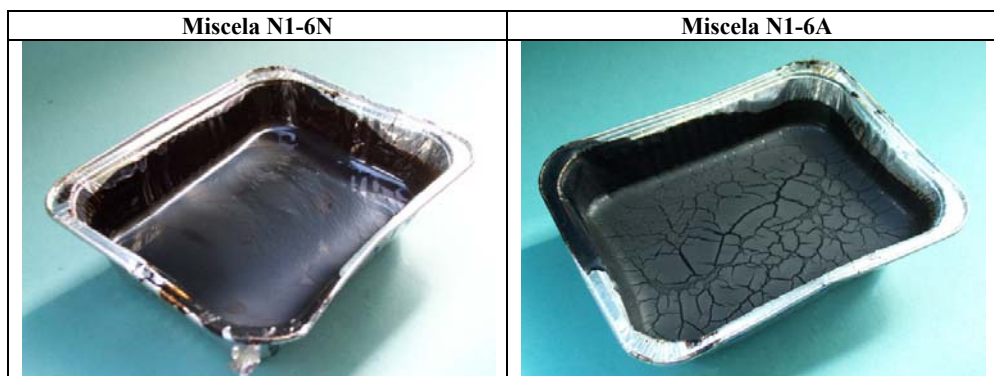


Figura 4.5. Miscela bitume-cera.

Si riportano nel seguito i risultati dell'analisi preliminare svolta sulle cere al fine di individuarne la natura chimica e di caratterizzarne il comportamento termico. I risultati della spettroscopia ad infrarossi FTIR sono riportati in tabella 4.14.

Tabella 4.14. Risultanze analisi FTIR.

Cera	Risultato analisi FTIR	Classificazione chimica
CERA 'W'		Paraffine (n-alcani, idrocarburi saturi a catena lineare) - CH ₂ - CH ₂ -
CERA 'L'		Poliammidi
CERA 'A'		Poliammidi
CERA 'B'		Paraffine (n-alcani, idrocarburi saturi a catena lineare) - CH ₂ - CH ₂ -
CERA 'N'		Paraffine (n-alcani, idrocarburi saturi a catena lineare) - CH ₂ - CH ₂ -

In accordo con le indicazioni degli spettri ottenuti si evince che solo tre delle cere selezionate per le modifiche hanno una ordinaria struttura paraffinica; nel caso delle cere denominate L ed A invece la costituzione chimica è quella delle poliammidi.

In accordo con i risultati delle analisi precedenti, le cere A ed L (a struttura poliammidica) hanno i più elevati range di fusioni. Le curve, estremamente concentrate, sono inoltre indicative di una elevata purezza del composto. I punti di fusione più ridotti sono invece stati ottenuti per la cera N, di origine naturale, e per la cera B, direttamente derivata dalla N.

Tabella 4.15. Risultanze analisi DSC.

Cera	Primo Scan	Secondo Scan
W		
L		
A		
B	-	
N		

4.2.3.2. Proprietà convenzionali e reologiche di base

In tabella 4.16 sono riportate le proprietà convenzionali delle miscele bitume-cera realizzate in Laboratorio determinate in accordo con quanto precedentemente esposto riguardo alle metodologie di prova.

Tabella 4.16. Miscele bitume-cera e caratteristiche convenzionali.

Miscela	Cera	Contenuto di cera	Penetrazione	Punto di rammollimento $T_{R\&B}$	Indice di penetrazione IP
		[%]	[dmm]	[°C]	[-]
N1 – 3W	W	3.0	33	78.4	+3.0
N1 – 6W	W	6.0	26	95.5	+4.6
N1 – 3L	L	3.0	31	100.5	+5.5
N1 – 6L	L	6.0	24	115.9	+6.3
N1 – 3A	A	3.0	33	103.8	+5.9
N1 – 6A	A	6.0	28	116.8	+6.7
N1 – 3B	B	3.0	30	85.6	+3.8
N1 – 6B	B	6.0	26	96.6	+4.7
N1 – 3N	N	3.0	33	57.7	-0.4
N1 – 6N	N	6.0	29	68.1	+1.2

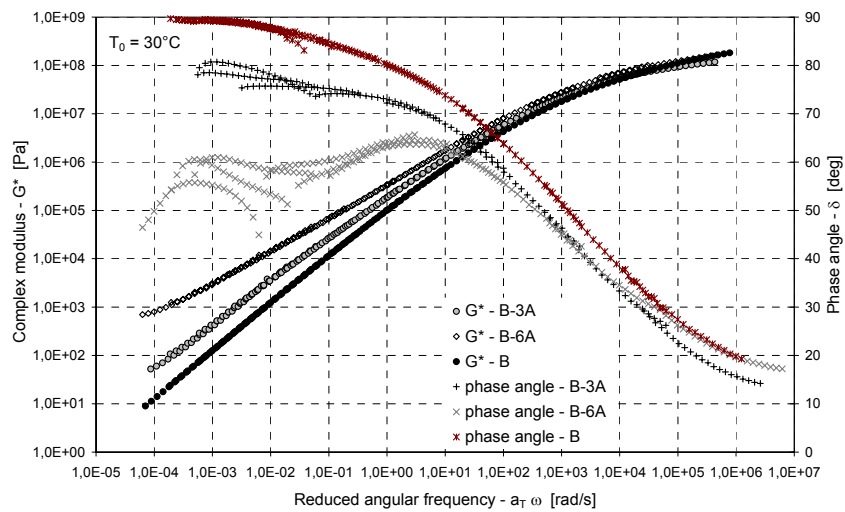


Figura 4.6. Curve maestre di G^* e δ – bitume di base N1 e bitumi modificati N1-3A ed N1-6A.

4.3. Conglomerati bituminosi

Campioni di conglomerato bituminoso sono stati realizzati in Laboratorio impiegando come legante i bitumi di base N1, SBS-2, SBS-3, SBS-4, SBS-5 ed SBS-6.

Ulteriori campioni di prova sono stati realizzati utilizzando i leganti modificati con cere sintetiche N1-3W ed N1-6W.

Distribuzione granulometrica, aggregati lapidei, contenuto di bitume e processo di compattazione sono stati mantenuti identici per tutti i provini confezionati, identificando il tipo di bitume impiegato come unica variabile nell'intera formulazione.

4.3.1. Aggregati lapidei e distribuzione granulometrica

Gli aggregati lapidei utilizzati per il confezionamento dei conglomerati bituminosi sono stati reperiti direttamente presso l'impianto Spotti s.p.a. sito in prossimità del fiume Taro. Le diverse frazioni granulometriche che costituiscono l'approvvigionamento provengono da deposito alluvionale e si ritengono di prevalente natura silicea (tabella 4.17.) fatta eccezione per il filler (passante allo 0.075 mm), di natura mista calcarea e di recupero prelevato da tramoggia di impianto.

Prima di qualunque utilizzo gli aggregati sono stati sottoposti ad analisi granulometrica per via umida. Durante tale operazione sono state ricavate le classi granulometriche richieste per la corretta composizione della curva granulometrica di riferimento (tabella 4.18).

Dalla frazione denominata "sabbia" sono stati ricavati solamente gli inerti di granulometria inferiore a 2 mm. I trattenuti a crivelli 5 mm e 2 mm appartenenti a questa frazione sono stati scartati per mancanza di idoneo coefficiente di forma.

Tabella 4.17. Approvvigionamento aggregati lapidei – Frazioni granulometriche da cumuli.

Frazione		
<p>Sabbia ($\varnothing = 0\div 5$ mm)</p> <p>Deposito alluvionale</p>		
<p>Graniglia 0/5 ($\varnothing = 0\div 5$ mm)</p> <p>Deposito alluvionale frantumato</p>		
<p>Pietrischetto 5/10 ($\varnothing = 5\div 10$ mm)</p> <p>Sedimento alluvionale frantumato</p>		
<p>Pietrisco 10/15 ($\varnothing = 10\div 15$ mm)</p> <p>Sedimento alluvionale frantumato</p>		

Tabella 4.18. Distribuzione granulometrica di riferimento.

Diametri crivelli e setacci UNI	Passante (centro fuso)	Trattenuto (centro fuso)	Dosaggio per campione (centro fuso)	Quantitativo per campione (peso = 2.0 kg)
	[%]	[%]	[%]	[g]
Crivello 20 mm	100.0	0.0	0.0	0
Crivello 15 mm	95.0	5.0	5.0	100
Crivello 10 mm	80.0	20.0	15.0	300
Crivello 5 mm	47.5	52.5	32.5	650
Setaccio 2 mm	31.5	68.5	16.0	320
Setaccio 0.4 mm	15.5	84.5	16.0	320
Setaccio 0.18 mm	11.5	88.5	4.0	80
Setaccio 0.075 mm	8.0	92.0	3.5	70
Filler (< 0.075 mm)	-	100.0	8.0	160



Figura 4.7. Formazione della miscela degli aggregati lapidei.

Il peso specifico della miscela di aggregati lapidei è stato determinato con riferimento alla normativa CNR B.U. 63/78 attraverso picnometro e pompa a vuoto. I risultati sono riportati in tabella 4.19.

Tabella 4.19. Peso specifico degli aggregati lapidei.

Miscela	Peso secco	T acqua	Volume miscela	Peso specifico miscela
	[g]	[°C]	[cm ³]	[g/cm ³]
Distribuzione di riferimento	251.16	25	92.25	2.72

4.3.2. Preparazione delle miscele

Tutti i conglomerati bituminosi utilizzati in questo studio sono stati preparati in Laboratorio tramite procedure di miscelazione e compattazione standardizzate e riproducibili. Ogni provino è stato realizzato singolarmente ed i quantitativi di aggregati utilizzati sono stati pertanto fissati in 2.00 kg per campione.

Prima delle operazioni di miscelazione, gli aggregati lapidei pre-miscelati nelle opportune quantità e suddivisi nelle tre diverse classi granulometriche, 15 ± 2 mm, 0.4 ± 0.075 mm e filler, sono stati mantenuti in forno alla temperatura di $150\pm 10^\circ\text{C}$ per un minimo di quattro ore.

Successivamente è avvenuta la miscelazione con il legante, il cui contenuto è stato fissato pari al 5.5% (110 g per campione) rispetto al peso degli aggregati per tutti i campioni realizzati. In ogni caso il bitume è stato inizialmente miscelato solo con gli inerti costituenti la frazione di granulometria maggiore, le altre frazioni sono state addizionate solo dopo l'avvenuto ricoprimento degli inerti più grossi. Durante le operazioni di miscelazione la temperatura è stata controllata e mantenuta pari a $160\pm 10^\circ\text{C}$ per i bitumi non modificati e per quelli modificati con cere mentre è stata mantenuta pari a $180\pm 10^\circ\text{C}$ nel caso di leganti a modifica polimerica. A termine della fase di miscelazione i conglomerati sciolti sono stati sottoposti a processo di compattazione dopo un idoneo intervallo di tempo sufficiente al raggiungimento della temperatura di compattazione richiesta.

Per ciascun tipo di legante utilizzato (bitume base, modifica con SBS, modifica con cere) è stata valutata la densità massima teorica della miscela sciolta (G_{mm}) tramite picnometro e pompa a vuoto in riferimento alla procedura ASTM D 2041-94. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.20.

Tabella 4.20. Densità massima teorica.

Miscela	Peso secco	T acqua	Volume miscela	Peso specifico miscela	G_{mm}
	[g]	[$^\circ\text{C}$]	[cm^3]	[g/cm^3]	[g/cm^3]
Bitume non mod. (N1)	285.26	25	116.01	2.45	2.45
	312.10	25	127.80	2.44	
Mod. cere (N1-6W)	312.90	25	129.00	2.42	2.42
	314.50	25	129.80	2.42	

4.3.3. Processo di compattazione e curve di addensamento

La compattazione è sempre avvenuta impiegando metodologie e procedure standardizzate e riproducibili. Ogni compattazione ha previsto l'impiego di pressa a taglio giratoria tipo Superpave modello Pine equipaggiata con testa e fustella da 100 mm di diametro.

I parametri di caratterizzazione del processo di compattazione sono riportati in tabella 4.21.

Tabella 4.21. Parametri di compattazione.

Miscela	Pressione verticale	Numero di giri	Angolo	Velocità di rotazione	Temperatura media
	[kPa]	[-]	[deg]	[rpm]	[°C]
Bitume non mod.	200	130	1.25	30	140
Mod. cere	200	130	1.25	30	140
Mod. SBS	200	130	1.25	30	160

Durante i periodi di compattazione sono stati acquisiti per ogni campione i dati relativi all'altezza media in funzione del numero di giri. L'opportuna rielaborazione dei dati ha consentito la costruzione delle curve di addensamento ed il controllo delle relative caratteristiche volumetriche.



Figura 4.8. Pressa a taglio giratoria (sinistra) e particolare della cella di compattazione con fustella e testa da 100 mm (destra).

La tabella 4.22 presenta il quadro di sintesi dei campioni di conglomerato bituminoso realizzati. In tabella sono riportati inoltre i risultati dello studio dell'addensamento espressi come media delle proprietà volumetriche per tipo di legante. Nel caso del bitume base e dei modificati con cere i risultati dell'addensamento sono espressi in termini di media su 11 campioni, per i modificati polimerici i risultati sono medie su 4 campioni. I parametri di addensamento G_{mm1} e k sono stati identificati tramite regressione con equazione logaritmica (eq. 4.3).

$$G_{mb} = G_{mm1} + k \cdot \log N \quad (\text{eq. 4.3})$$

Tabella 4.22. Campioni realizzati – quadro di sintesi e risultati addensamento

Tipo Conglomerato	Numero campioni	G _{mb} medio	Volume dei vuoti medio	G _{mm1}	k
	[-]	[%]	[%]	[%]	[-]
C-N1	11	91.69	8.31	72.92	3.87
C-SBS-2	4	89.38	10.62	71.68	3.84
C-SBS-3	4	91.00	9.00	72.48	4.01
C-SBS-4	4	90.48	9.52	72.65	3.87
C-SBS-5	4	90.51	9.49	72.59	3.89
C-SBS-6	4	91.12	8.88	72.68	3.99
C-3W	10	91.64	8.36	73.52	3.95
C-6W	10	91.04	8.96	73.03	3.90

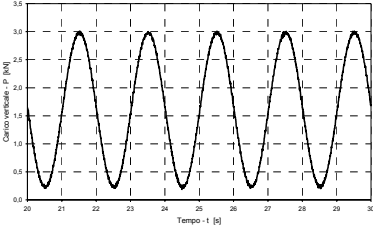

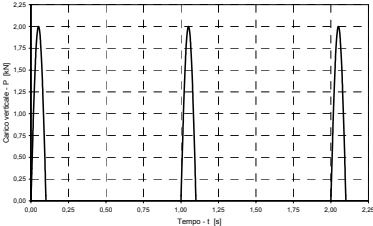

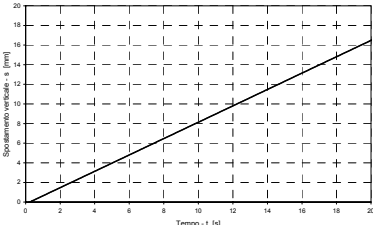
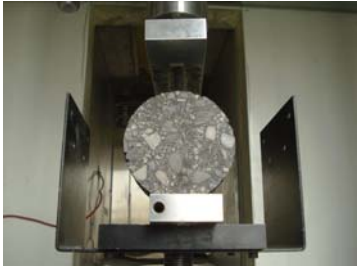
I risultati dell'addensamento dimostrano che i processi di miscelazione e compattazione hanno portato a conglomerati dalle caratteristiche volumetriche pressoché identiche nonostante siano stati confezionati a partire da bitumi di base diversi. In questo senso si auspica che le differenze valutabili attraverso il programma di test meccanici siano integralmente riconducibili alle sole proprietà reologiche e fisiche del legante.

Come atteso da risultati delle caratterizzazioni convenzionali e reologiche di base, uniche sensibili differenze si ritrovano fra il conglomerato SBS-2 (10.62 % di vuoti geometrici) ed il conglomerato C-N1 (8.31% di vuoti geometrici). In questi casi infatti i leganti hanno caratteristiche estremamente diverse sia in termini di penetrazione che di modifica. Si ritiene comunque che anche in questo caso i dati provenienti dai test meccanici possano essere considerati fra loro confrontabili.

4.3.4. Risultanze della caratterizzazione meccanica di base

A valle del confezionamento e della compattazione, i provini di conglomerato bituminoso sono stati sottoposti a prove di caratterizzazione meccanica di base. Per ogni tipo di conglomerato realizzato, la caratterizzazione ha previsto la misura del modulo complesso (E^*), dell'angolo di fase (δ), del modulo resiliente (M_r) e la determinazione della resistenza a trazione indiretta (ITS). Oltre che alle più utilizzate normative fra quelle in vigore, nel presente studio si è fatto riferimento anche all'esperienza di Roque e Buttlar (1992) per la determinazione della resistenza a trazione indiretta ed all'esperienza di Pellinen et al. (2003) per la determinazione del modulo complesso e dell'angolo di fase. In tabella 4.23 sono riassunti gli schemi di prova e le normative di riferimento.

Tabella 4.23. Metodi di caratterizzazione meccanica dei conglomerati bituminosi.

Metodo di prova	Modo di carico	Configurazione di prova
<p>Modulo complesso e angolo di fase</p> <p>E^*, δ</p> <p>AASHTO TP 62</p>		
<p>Modulo resiliente</p> <p>M_r</p> <p>ASTM D 4123 - 82</p>		
<p>Resistenza a trazione indiretta</p> <p>ITS</p> <p>UNI EN 12697-23:2006</p>		

4.3.4.1. Modulo complesso ed angolo di fase

Nelle tabelle seguenti (4.24 e 4.25) sono riportati i risultati delle determinazioni delle proprietà viscoelastiche di base a 25°C. Ogni risultato è espresso per tipo di conglomerato come media dei risultati dei relativi campioni.

I test per la determinazione del modulo complesso e dell'angolo di fase sono stati condotti con riferimento alla procedura standardizzata AASHTO TP 62 alla temperatura di 25°C. I test sono pertanto stati eseguiti in controllo di carico con onda di forma sinusoidale interamente in fase di compressione. Su di uno stesso provino sono state eseguite le determinazioni relative alle diverse frequenze (25 Hz \pm 0.1 Hz). Le deformazioni assiali sono state misurate tramite coppia di estensimetri con opportuna frequenza di acquisizione determinata in conseguenza della specifica frequenza di carico. Il modulo complesso è stato conseguentemente determinato come media dei rapporti delle ampiezze di tensione e deformazione misurate negli ultimi 5 cicli di carico. Tramite

i medesimi dati è stato determinato l'angolo di fase, definito dal ritardo dell'onda di deformazione rispetto a quella di carico.

I risultati delle determinazioni eseguite, espressi come media di almeno 4 campioni per ogni conglomerato, sono riportati in tabella 4.24 e 4.25.

Tabella 4.24. Modulo complesso a 25°C.

Conglomerato	E*					
	[MPa]					
	25 Hz	10 Hz	5 Hz	1 Hz	0.5 Hz	0.1 Hz
C-N1	7879	6233	4825	2559	1906	1055
C-SBS-2	7819	6195	5076	2872	2201	1232
C-SBS-3	7474	5657	4419	2418	1862	1129
C-SBS-4	5489	3890	2961	1660	1337	922
C-SBS-5	6867	5534	4544	2915	2371	1529
C-SBS-6	7654	5726	4396	2307	1755	1064
C-3W	10042	7569	5934	3195	2382	1256
C-6W	9701	7729	6134	3395	2524	1310

Per quanto riguarda i risultati ottenuti per il modulo complesso, si ritiene interessante notare il sostanziale incremento di rigidità fatto registrare dall'aggiunta delle cere al legante di base N1. In particolare per il conglomerato C-6W si registrano mediamente i moduli più elevati. Al contrario il legante SBS-4, contenente un'alta percentuale di copolimero SBS di tipo radiale restituisce, a 25°C, il modulo complesso minore fra i conglomerati oggetto di prova. Tale risultato è da porre in relazione con quelli relativi al solo legante (tab. 4.3). Valori di modulo complesso molto simili sono invece stati ottenuti in tutti gli altri casi anche se è rilevante notare come il conglomerato C-SBS-5 raggiunga un valore di E* decisamente superiore a quello degli altri campioni in corrispondenza della frequenza maggiormente sollecitante (0.1 Hz).

Tabella 4.25. Angolo di fase a 25°C.

Conglomerato	δ					
	[deg]					
	25 Hz	10 Hz	5 Hz	1 Hz	0.5 Hz	0.1 Hz
C-N1	17	24	29	32	31	26
C-SBS-2	16	22	26	30	31	29
C-SBS-3	20	25	29	32	31	26
C-SBS-4	24	29	31	29	27	21
C-SBS-5	15	20	22	25	26	25
C-SBS-6	21	27	30	32	30	25
C-3W	17	22	26	31	31	28
C-6W	15	21	25	30	31	29

In merito alla misura dell'angolo di fase non si osservano sostanziali variazioni conseguenti al tipo di legante utilizzato. I conglomerati C-3W e C-6W fanno registrare angoli di fase comunque inferiori rispetto al conglomerato C-N1 realizzato col bitume base. In questo senso si osserva quindi che la modifica con cere sintetiche restituisce un contributo ancora sensibile anche su scala di conglomerato. I valori di δ più ridotti sono

stati ottenuti per il conglomerato C-SBS-5; si osserva come in questo caso il risultato sia in parte differente da quello atteso in riferimento ai dati reologici di base ed alla morfologia del bitume SBS-5 (tabelle 4.2 e 4.3).

4.3.4.2. Modulo resiliente

In tabella 4.26 si riportano i risultati dei test per la determinazione del modulo resiliente M_r a 25°C.

Tabella 4.26. Modulo resiliente a 25°C.

Conglomerato	ν	M_r
	[-]	[MPa]
C-N1	0.35	1816
C-SBS-2	0.35	2278
C-SBS-3	0.35	1766
C-SBS-4	0.35	1434
C-SBS-5	0.35	2237
C-SBS-6	0.35	1715
C-3W	0.35	2010
C-6W	0.35	1896

I risultati delle determinazioni del modulo resiliente non propongono sostanziali variazioni rispetto a quelli del modulo complesso. Anche in questa differente configurazione di prova emerge la maggiore rigidità del conglomerato confezionato con SBS-5 mentre il minor valore di modulo resiliente viene ancora una volta riscontrato per il conglomerato C-SBS-4. Forse meno evidente, in questo caso, è il contributo delle cere sintetiche W anche se il modulo resiliente dei relativi conglomerati è ancora maggiore rispetto a quello del conglomerato C-N1.

Da notare inoltre il deciso irrigidimento, rispetto a quanto ottenuto nel caso del modulo complesso, del conglomerato realizzato con legante SBS-2. In questo caso è possibile definire che il contributo del legante in esame sia differente a seconda della sollecitazione imposta. Nel caso del modulo complesso, dove la sollecitazione imposta è di tipo assiale, si è registrata una risposta in linea con quella dei conglomerati meno rigidi. Il contrario avviene invece ora, ovvero nel caso in cui la sollecitazione principale deve essere considerata di trazione.

4.3.4.3. Resistenza a trazione indiretta

In tabella 4.27 sono riportati i risultati delle prove di trazione indiretta. Il Coefficiente di Trazione Indiretta (CTI) è stato determinato come rapporto fra la tensione di trazione a rottura ITS e la deformazione verticale a rottura ϵ_v . Ogni risultato riportato è media di almeno due determinazioni indipendenti.

Tabella 4.27. Resistenza a trazione indiretta a 25°C.

Conglomerato	ITS	ϵ_v	CTI
	[MPa]	[mm/mm]	[MPa]
C-N1	0.90	0.0283	32.0
C-SBS-2	1.53	0.0304	50.3
C-SBS-3	1.03	0.0325	50.0
C-SBS-4	1.10	0.0483	22.8
C-SBS-5	1.20	0.0233	51.5
C-SBS-6	1.10	0.0287	60.3
C-3W	0.97	0.0233	41.6
C-6W	0.99	0.0225	43.9

Resistenze più elevate sono state riscontrate in corrispondenza dei conglomerati realizzati con bitumi ad alto grado di modifica (SBS-2 ed SBS-4) oltre che con il bitume SBS-5. Nel caso del C-SBS-4 si ritrova anche il coefficiente CTI minore, ad indicare ancora una volta la relativa maggiore deformabilità. Ulteriore osservazione riguarda il contributo della cera Fischer-Tropsch W, evidente anche nelle condizioni di rottura per trazione (R_t e CTI maggiori rispetto a conglomerato realizzato con N1).

Parte III.
RISULTATI,
ANALISI E DISCUSSIONE

Capitolo 5

CRITERI DI ANALISI REOLOGICA AVANZATA ALLE ALTE TEMPERATURE DI ESERCIZIO

5.1. Background

Certamente numerosi sono i fattori che concorrono alla manifestazione dei fenomeni di deformazione permanente delle pavimentazioni flessibili. Con particolare riguardo agli effetti riconducibili in modo diretto all'azione meccanica dei carichi derivanti dal traffico si ritiene comunque da sempre che un ruolo di primo piano è da attribuirsi alle caratteristiche dei materiali costituenti. Le caratteristiche degli aggregati lapidei, la distribuzione granulometrica ed le condizioni di mix design sono fattori essenziali ma certamente anche le proprietà del legante contribuiscono a definire la resistenza alla deformazione permanente del conglomerato bituminoso. Prova concreta ne è la significativa riduzione dell'ormaiamento che si osserva sulle pavimentazioni stradali laddove, a parità di altre condizioni, si realizzino miscele con bitumi modificati con polimeri. Come si evince già da quanto scritto da Bahia ed Anderson (1995) durante le fasi introduttive dell'analisi reologica nel settore dei leganti stradali, una corretta interpretazione del ruolo del bitume nella resistenza all'ormaiamento deve essere tenuta in debita considerazione al fine di migliorare il progetto delle miscele e garantire l'integrità strutturale delle pavimentazioni.

Con questo obiettivo, il programma di ricerca SHRP identificò nel rapporto $G^*/\sin\delta$ il parametro per la valutazione delle prestazioni dei leganti alle alte temperature, parte integrante della stessa procedura di classificazione statunitense dei bitumi stradali sulla base del *Performance Grade*.

Sebbene tale rapporto, scaturito da una misura reologica, sia ancora utilizzato, esso è stato ritenuto, in più circostanze, come inadeguato a descrivere le reali prestazioni dei leganti con elevata elasticità ritardata (Shenoy 2002, Bahia et al., 2001). È generalmente riconosciuto che ciò possa accadere a causa del fatto che il parametro derivato da SHRP è in parte connesso con l'energia reversibile e conseguentemente non è sempre univocamente associato con il danneggiamento delle pavimentazioni (Bahia et al., 2001).

Il concetto di *damage behavior* dei leganti bituminosi fu quindi introdotto per distinguere l'energia immagazzinata dal legante bituminoso, connessa con i fenomeni di elasticità ritardata, dall'energia dissipata negli scorrimenti viscosi. In effetti solo l'energia effettivamente dissipata può essere considerata correlata al flusso viscoso e quindi associata alla deformazione irreversibile (*damage*) dei leganti.

Sulla base di questo concetto, differenti approcci reometrici basati sull'analisi dei test di creep sono stati quindi sviluppati per la caratterizzazione dei bitumi dal CEN TC336 (static creep-recovery) e dai ricercatori del progetto NCHRP 9-10 (repeated creep test). Sebbene questi due metodi siano basati su concetti teorici simili, le condizioni reometriche e i parametri di riferimento proposti per la standardizzazione sono diversi. Inoltre l'affidabilità di tali metodi nel caso dei bitumi modificati nonché l'influenza delle condizioni di prova sul risultato finale non sono tuttora completamente note.

Gli obiettivi principali dello studio i cui risultati sono presentati in questo capitolo possono pertanto essere identificati come segue:

- porre in evidenza i concetti teorici alla base dell'interpretazione del *damage behavior*, ovvero delle condizioni critiche di bitumi stradali nel caso delle alte temperature di esercizio;
- valutare, attraverso specifica indagine sperimentale, l'influenza delle condizioni reometriche sui risultati attraverso l'individuazione della componente viscosa della deformabilità di creep e la low-shear viscosity dei diversi leganti sulla base del modello di Burger;
- esplicitare un originale confronto fra il repeated creep test proposto in ambito statunitense, il creep statico sviluppato in sede CEN e l'analisi oscillatoria secondo SHRP;
- ottenere risultati utili per lo sviluppo delle tecniche reometriche in campo stradale e per la valutazione dei test di creep specificatamente per la caratterizzazione prestazionale dei bitumi modificati.

5.2. Presupposti teorici e metodi di analisi

Durante ogni ciclo di carico trasmesso dal traffico veicolare, una parte del lavoro eseguito per deformare la pavimentazione viene dissipato in scorrimenti viscosi e calore mentre la parte rimanente viene immagazzinata elasticamente (Bahia and Anderson, 1995). Il lavoro elastico viene immagazzinato come energia potenziale all'interno della struttura mentre il lavoro dissipato genera la deformazione permanente (Tschoegl, 1989). La dissipazione dell'energia in un corpo viscoelastico come il bitume, spesso definita col termine damping, dipende generalmente dal materiale, dalla temperatura, dalla frequenza (o dal tempo) e dal modo di carico (Dowling, 1999). Il damage behavior dei bitumi alle alte temperature di esercizio ed il ruolo del bitume nella meccanica dell'ormaiamento deriva dalla determinazione del lavoro di deformazione totale ($\Delta W(t)$), o energia meccanica assorbita per unità di volume del materiale, come quota parte di energia immagazzinata e quota parte di energia dissipata (eq. 5.1).

$$\Delta W(t) = \int_0^t \sigma \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot dt = W_s(t) + W_d(t) \quad (\text{eq. 5.1})$$

Dove σ è la tensione applicata, ε la deformazione conseguente, W_d è l'energia dissipata e W_s è l'energia immagazzinata, valutata per un dato modo di deformazione fino al tempo t . L'energia immagazzinata e l'energia dissipata si combinano dando luogo all'energia di deformazione totale ma solo la seconda è interprete della deformazione irreversibile e quindi del danno subito dal legante in seguito all'applicazione di un carico alle alte temperature.

5.2.1. Energia dissipata in condizioni di carico ciclico reversibile

Durante lo sviluppo del programma SHRP (Strategic Highway Research Program), l'ormaiamento delle pavimentazioni fu descritto in termini di accumulo delle deformazioni permanenti dovute all'applicazione ripetuta dei carichi derivanti dalle azioni del traffico veicolare. In accordo con questa definizione, il danno subito dai leganti fu considerato come la conseguenza dell'applicazione ciclica di un carico sotto forma di sforzo di taglio (Bahia and Anderson, 1995). Conseguentemente l'analisi del

comportamento dei bitumi è agevolata senz'altro dall'utilizzo del Dynamic Shear Rheometer che consente al campione di bitume di applicare una sollecitazione (o una deformazione) variabile nel tempo con legge sinusoidale. Il lavoro dissipato per effetti di damping, per ciascun ciclo di carico (ΔW_c), può essere calcolato attraverso l'equazione 5.2 come l'area dell'ellisse di isteresi che si sviluppa durante ogni ciclo di deformazione (figura 1):

$$\Delta W_c = \pi \cdot \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \delta = \pi \cdot \sigma_0^2 \cdot \frac{\sin \delta}{G^*} \quad (\text{eq. 5.2})$$

dove σ_0 è l'ampiezza della tensione applicata, ε_0 è l'ampiezza della deformazione, G^* è il modulo complesso e δ è l'angolo di fase del materiale. Da ciò risulta che il contributo del legante nella resistenza all'ormaiamento venga rappresentato dal termine $G^*/\sin\delta$, direttamente connesso con l'energia dissipata (Bahia and Anderson, 1995).

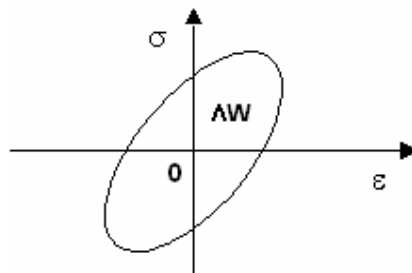


Figura 5.1. Loop di isteresi in condizioni di carico ciclico.

Nonostante il fatto che questo approccio possa essere considerato corretto per la caratterizzazione dei leganti tradizionali, non è ancora del tutto chiaro se l'energia definita dall'area dell'ellisse d'isteresi sia realmente associata al danno nel materiale nel caso dei bitumi modificati (Bahia *et al.*, 2001). È infatti noto che l'energia dissipata determinata per mezzo delle sollecitazioni cicliche reversibili possa essere sensibilmente influenzata dalle componenti elastiche ritardate del comportamento. Nel caso dei leganti modificati risulta quindi che parte di questa energia sia realmente associata al damping (W_v) così come la parte restante possa essere considerata parzialmente recuperabile (W_{DE}).

$$\Delta W_c = W_{DE} + W_v \quad (\text{eq. 5.3})$$

Ciò può essere spiegato considerando che l'energia dissipata W_c , nel caso di sollecitazioni cicliche reversibili, è una funzione dell'angolo di fase δ (eq. 5.3). Quindi, nel caso dei bitumi modificati, quando l'entità del ritardo nella risposta è influenzata dalla componente elastica ritardata del comportamento, l'angolo di fase non risulta più un parametro indicatore della suscettività all'ormaiamento. Inoltre occorre considerare che nel caso di sollecitazioni reversibili il materiale viene forzato a tornare nella configurazione iniziale, mentre la meccanica dei fenomeni di ormaiamento non prevede che esista un'azione intesa a riportare il materiale nella condizione iniziale. Conseguentemente appare chiaro che nelle condizioni tipiche dei carichi sinusoidali di natura reversibile non sia possibile ottenere una correlazione teorica fra i risultati dei test ed il damage behavior dei bitumi alle alte temperature.

5.2.2. Energia dissipata in condizioni di carico statico (creep)

Recenti sperimentazioni hanno che mostrato che i test a carico sinusoidale reversibile non sono adeguati per la caratterizzazione dell'energia dissipata anche nel caso dei conglomerati. Uno studio eseguito su differenti conglomerati bituminosi ha dimostrato che l'energia dissipata calcolata dai cicli di isteresi è sempre maggiore rispetto a quella definita in base alla risposta viscosa nei test di creep (Kim *et al.*, 2006). Quindi allo scopo di ottenere proprietà meccaniche dei bitumi realmente connesse con il damage behavior alle alte temperature, l'energia dissipata deve essere ancora considerata come la via corretta ma un approccio reometrico affidabile deve essere basato sull'analisi del comportamento in condizioni di creep.

In questo caso il materiale non viene forzato a ritornare nella configurazione indeformata iniziale e l'analisi della risposta meccanica, nel caso di sollecitazione statica e continua (creep), presuppone la determinazione di una univoca relazione fra sforzi e deformazioni definita per mezzo di una opportuna funzione J del tempo e della temperatura (eq. 5.4).

$$\gamma(t, T) = J(t, T) \cdot \tau \quad (\text{eq. 5.4})$$

Nella presente trattazione si è ritenuta particolarmente opportuna l'interpretazione della risposta meccanica in condizioni di creep per mezzo del modello di Burger (fig. 5.2), la cui struttura, e l'equazione che ne consegue (eq. 5.5), descrivono bene i dati sperimentali, permettendo la diretta separazione della componente non reversibile della risposta (J_v) dai contributi elastici ed elastici ritardati (J_e, J_{de}).

$$J(t) = J_e + J_{de} + J_v = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{\eta_1}} \right) + \frac{1}{\eta_0} t \quad (\text{eq. 5.5})$$

Nell'equazione 5.4, G_0, G_1, η_0 ed η_1 sono i 4 parametri del modello mentre t è il tempo.

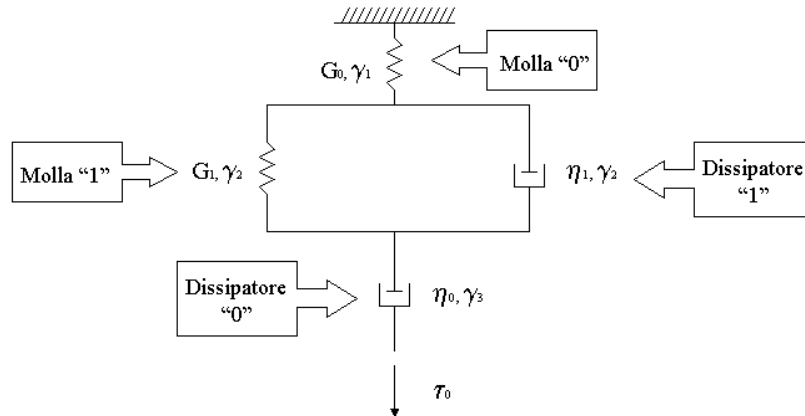


Figura 5.2. Modello meccanico equivalente (EMM) per il liquido viscoelastico di Burger.

Prescindendo dalla trattazione matematica, per la quale si rimanda al capitolo 1, che definisce la forma dell'equazione $J(t, T)$, per il caso in esame si può comunque intuitivamente osservare che la risposta meccanica del modello di Burger è in grado di descrivere la sovrapposizione dei contributi viscosi ed elastici attesa. La corrispondenza

fra gli elementi del modello viscoelastico e le 3 componenti della risposta meccanica rimane quindi determinata. La dipendenza dal tempo è inoltre esplicita mentre non risulta immediatamente determinata una dipendenza dalla temperatura, la quale rimane intrinsecamente legata alle variazioni dei parametri del modello, che sono in effetti costanti solo se è costante la temperatura. La dipendenza dalla temperatura deve pertanto intendersi come proprietà intrinseca delle funzioni $G_0(T)$, $G_1(T)$, $\eta_1(T)$ e $\eta_0(T)$. L'ipotesi fondamentale alla base della presente trattazione è quindi esplicitata dalla validità del modello viscoelastico di Burger nella definizione del comportamento dei leganti bituminosi alle alte temperature di esercizio, situazione nella quale in questo studio si presuppone l'esistenza di una corrispondenza fra le componenti del modello e lo sviluppo di fenomeni di ormaiamento nelle pavimentazioni, posti quindi in relazione con le deformazioni irreversibili (γ_v) interne al legante.

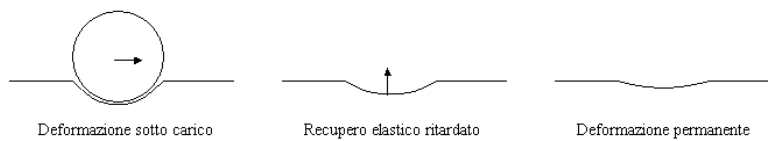


Figura 5.3. Effetto del comportamento viscoelastico dei bitumi sulla risposta delle pavimentazioni all'applicazione dei carichi.

Per definire completamente il problema occorre quindi conoscere come variano le funzioni di riferimento nel dominio del tempo e della temperatura. Ipotizzando che la temperatura rimanga costante e riconsiderando l'espressione ottenuta per la funzione J si osserva che essa può essere vista come somma di tre contributi, uno indipendente dal tempo t , uno legato ad e^{-t} ed uno direttamente proporzionale a t .

$$J(t, T) = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_1} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t \cdot G_1}{\eta_1}} \right) + \frac{1}{\eta_0} \cdot t = K_1 + K_2 \cdot (1 - e^{-\alpha t}) + K_3 \cdot t \quad (\text{eq.5.6})$$

E' quindi immediato osservare che per tempi estremamente ridotti le componenti dipendenti dal tempo danno luogo ad un contributo trascurabile rispetto a quello elastico istantaneo, in particolare per tempo di carico tendente a zero si ottiene:

$$\lim_{t \rightarrow 0} K_2 (1 - e^{-\alpha t}) = 0, \quad \lim_{t \rightarrow 0} K_3 \cdot t = 0 \quad (\text{eq. 5.7})$$

Pertanto in queste condizioni J tende al valore costante $1/G_0$ riconducendo il comportamento a quello di un ideale solido elastico:

$$\lim_{t \rightarrow 0} J(t, T) = \frac{1}{G_0} = K_1 \quad (\text{eq.5.8})$$

Al contrario, al crescere del tempo di carico le componenti viscoso danno luogo a deformazioni sempre più importanti e quindi per tempi crescenti si registra un continuo incremento di J . In particolare si osserva poi che in corrispondenza di carichi che permangono per lungo tempo la sola componente a dare un contributo significativo diviene la componente viscosa in quanto la deformazione elastica ritardata definita da $K_2(1 - e^{-\alpha t})$ tende ad un valore finito, pari alla massima deformazione ammessa dalla molla 2, e pertanto trascurabile nella definizione della risposta a lungo tempo di carico:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} K_2(1 - e^{-\alpha t}) = K_2 \quad (\text{eq.5.9})$$

In queste condizioni quindi J aumenta indefinitamente ed il comportamento del bitume tende a ricondursi a quello di un liquido viscoso di viscosità $1/K_3 = \eta_0$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} J(t, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\eta_0} \cdot t \right) = +\infty \quad (\text{eq.5.10})$$

Dalle considerazioni esposte risulta quindi che l'andamento della deformabilità col tempo di carico è un andamento crescente che mostra per tempi elevati la presenza di un asintoto obliquo il cui coefficiente angolare è pari a $1/\eta_0$.

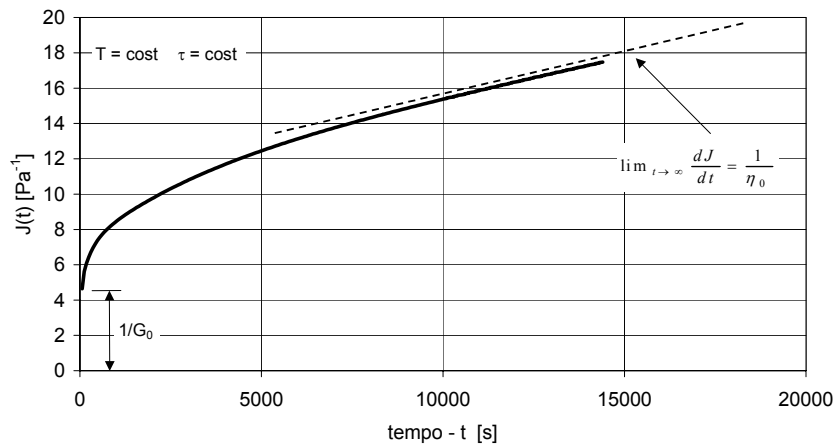


Figura 5.4. Andamento della deformabilità J in funzione del tempo di carico secondo il modello di Burger.

5.2.3. Zero-shear viscosity

Richiamando quanto discusso al capitolo 1, è possibile definire la zero-shear viscosity η_0 di un liquido viscoelastico come una proprietà intrinseca del materiale che ne definisce il legame costitutivo in condizioni di flusso stazionario ottenuto per condizioni limite della velocità di deformazione nel dominio del tempo o della frequenza di oscillazione.

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \cdot dt' \quad (\text{eq. 5.11})$$

A medesima conclusione si perviene anche dall'analisi delle funzioni viscoelastiche in regime oscillatorio di sollecitazione. Richiamando quanto discusso riguardo la conversione delle funzioni viscoelastiche nel caso del fluido viscoelastico di Maxwell, per il quale la parte immaginaria della deformabilità complessa è legata alla funzione di creep dalla seguente relazione:

$$J''(\omega) = J_u - \omega \cdot \int_0^{+\infty} \left(J_u - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right) \cdot \cos(\omega t) \cdot dt + \frac{1}{\omega \eta_0} \quad (\text{eq. 5.12})$$

Si ottiene immediatamente che per frequenza tendente al valore nullo:

$$J''(\omega) = J_u - \frac{1}{\omega\eta_0} \quad (\text{eq. 5.13})$$

In naturale prosecuzione con quanto posto in evidenza nel paragrafo precedente, si perviene ora direttamente ad una ulteriore, e direttamente spendibile sperimentalmente, definizione del concetto di *zero-shear viscosity* (zsv). Se infatti si pensa al ruolo del parametro η_0 del modello di Burger è immediato identificare in esso una viscosità, che per lunghi tempi di carico, quando i contributi elastici ed elastici ritardati divengono trascurabili, può essere confusa col rapporto $\tau/(\dot{\gamma})$. Quando il tempo di carico è sufficientemente prolungato e contemporaneamente lo sforzo applicato è sufficientemente vicino a zero è possibile allora identificare col parametro η_0 un valore di viscosità che non dipende più ne dal tempo di carico ne dalla tensione applicata. In queste condizioni η_0 può essere considerato come una proprietà intrinseca del materiale, appunto indicata nella reologia col nome di *zero-shear viscosity*.

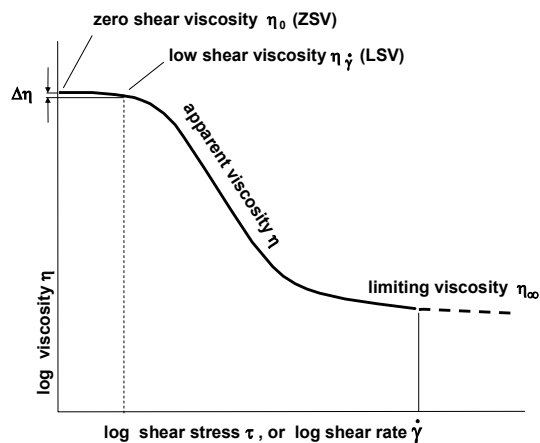


Figura 5.5. Andamento della viscosità nello stato stazionario in funzione del livello della velocità di deformazione o della tensione applicata (CEN TC-336).

Nell'ambito della ricerca sui materiali stradali, la determinazione della zero-shear viscosity dei leganti è stata oggetto di differenti studi e diverse metodologie per la valutazione sperimentale sono state sviluppate ed applicate. Un primo approccio basato sull'analisi dei dati di viscosità misurata in regime continuo per mezzo del modello di Corss fu presentato da Sybilski (1996). In seguito diversi ricercatori si sono occupati della misura di η_0 tramite test con DSR in diverse condizioni reometriche. Metodologie sperimentali fondate sul creep sono descritte in Phillips et al. (1993, 1996), Desmazes et al. (2000), Anderson et al. (2002), Van Rooijen et al. (2004), Vlachovicova et al. (2007). In questi casi la zero shear viscosity è stata determinata come inverso della pendenza della funzione di creep $J(t)$ misurata per lungo tempo di carico:

$$\frac{d\gamma}{dt} \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dJ(t)}{dt} \right)^{-1} \rightarrow \eta_0 \quad (\text{eq. 5.14})$$

Un differente approccio di analisi è rappresentato dall'esecuzione di misure nel regime oscillatorio alle basse frequenze, dove si presuppone che l'angolo di fase assuma valori prossimi a 90° e che il raggiungimento di uno stato stazionario possa ritenersi raggiunto.

In queste condizioni, analogamente a quanto precedentemente descritto per il caso continuo, la rigidità del materiale è unicamente riconducibile alla sola componente viscosa (G_v), mentre la componente elastica ritardata diviene trascurabile. Il comportamento del materiale è allora descritto dall'asintoto viscoso della curva maestra ed il valore di *Zero-Shear Viscosity* è identificato dalla viscosità dello stato stazionario (η_{ss}), definita dal limite del rapporto fra modulo complesso (G^*) e frequenza di oscillazione (ω).

$$\eta^* = \frac{|\tau|}{|\dot{\gamma}|} = \frac{|\tau|}{\omega \cdot |\gamma|} = \frac{|G^*|}{\omega}, \quad \omega \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \frac{|G^*|}{\omega} \approx \frac{|G'|}{\omega} \rightarrow \eta_0 \quad (\text{eq. 5.15})$$

Si osservi che l'equazione 5.15, cui si è giunti sulla base di osservazioni sperimentali, porta al medesimo risultato della 5.13, derivata da formulazioni di origine analitica. Come già anticipato, e come ora appare maggiormente chiaro, la zero-shear viscosity, per sua stessa definizione, può rappresentare una proprietà intrinseca dei bitumi legata in modo fondamentale alla relativa resistenza alle deformazioni non-reversibili di natura viscosa e pertanto promettente parametro per la definizione di criteri di specifica. Da questo presupposto ha principalmente origine il lavoro proposto e presentato nel corso del presente capitolo.

5.3. Viscosità dello stato stazionario da test in regime oscillatorio sinusoidale

5.3.1. Misura diretta di η_0 in regime di carico oscillatorio alle basse frequenze

In accordo con l'equazione 5.12, il parametro η_0 può essere definito sulla base dei dati di viscosità complessi desunti da prove in regime oscillatorio sinusoidale nel dominio delle basse frequenze. Una preliminare valutazione è stata pertanto condotta analizzando i dati delle prove di frequency sweep a 60°C eseguite per la caratterizzazione meccanica di base. In questo contesto il risultato finale (ZSV) è stato determinato secondo misura diretta e tramite fitting dei dati sperimentali con modelli non-lineari che prevedono l'esistenza del valore asintotico Newtoniano. I metodi di valutazione di η_0 adottati in questa fase sono stati pertanto definiti come di seguito riportato.

1. Misura diretta del rapporto $\frac{|G^*|}{\omega}$ per $\omega = 1$ rad/s;
2. Misura diretta del rapporto $\frac{|G'|}{\omega}$ per $\omega = 1$ rad/s;
3. Analisi delle curve sperimentali col modello di Cross:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (K\omega)^\mu} + \eta_\infty \quad (\text{eq.5.16})$$

4. Analisi delle curve sperimentali basata col modello di Carreau-Yasuda:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + (\lambda\omega)^a\right]^{\frac{n-1}{a}}} + \eta_\infty \quad (\text{eq.5.17})$$

Al fine di definire un protocollo di prova, sono stati eseguiti test sia in controllo della deformazione che in controllo della sollecitazione, per diversi valori di deformazione e tensione applicati. Sulla base dei risultati ottenuti la tecnica più affidabile è risultata essere definita dall'esecuzione di frequency sweep a controllo della sollecitazione (modalità CS), la quale ha permesso di mantenere le ampiezze di deformazione entro valori compatibili con le assunzioni teoriche, garantendo, al contempo, il funzionamento dello strumento ad una prefissata e stabile distanza dalle condizioni limite di misura (min. torque = 0.5 μNm). L'ampiezza di tensione τ_0 è stata pari a 10 Pa. In figura 5.5. si riporta a titolo di esempio il risultato ottenuto per il legante N1. L'andamento della viscosità complessa ammette l'esistenza del plateau Newtoniano, ben individuato anche dai due modelli reologici utilizzati per l'interpolazione. Inoltre è possibile osservare come l'angolo di fase si attesti entro valori prossimi a 90° nell'intero intervallo di analisi. In questo caso non sussistono quindi peculiarità legate al comportamento del materiale, i dati riflettono l'andamento atteso ed il parametro η_0 può essere esplicitamente determinato. Risultati simili si sono ottenuti per tutti i leganti non modificati con l'unica differenza del valore di viscosità individuato dall'asintoto alle basse frequenze. Situazioni opposte si sono invece delineate nel caso dei leganti modificati. In figura 5.6 vengono riportati i risultati ottenuti per il bitume SBS-4.

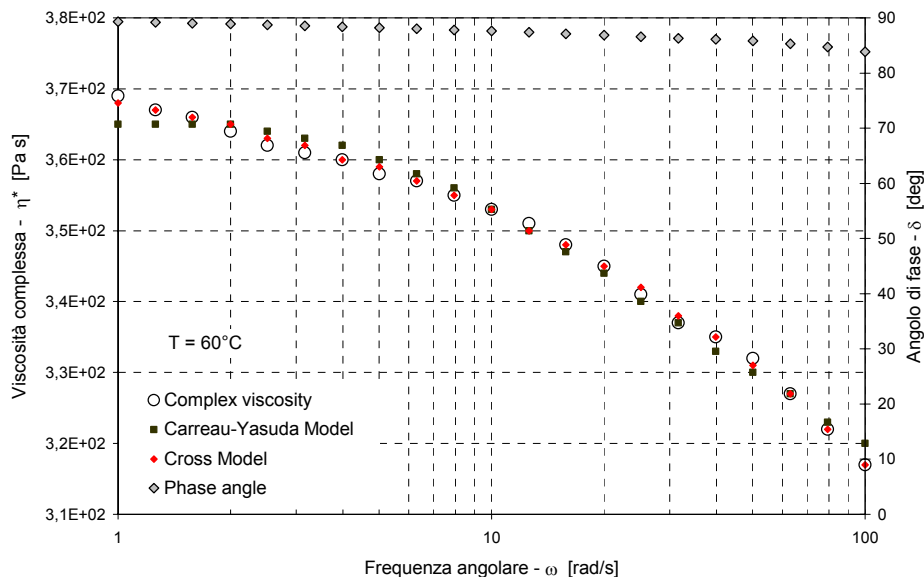


Figura 5.5. Viscosità complessa ed angolo di fase in regime oscillatorio (N1).

I riscontri sperimentali mostrano come gli effetti della modifica con SBS provochino importanti variazioni nel comportamento del legante. In particolare la curva che descrive la funzione $\eta^*(\omega)$ devia il suo andamento nella regione delle basse frequenze, dove il gradiente diviene elevato, mentre l'asintoto ruota da una posizione orizzontale che identifica il raggiungimento dello stato stazionario nei leganti tradizionali (figura 5.5), ad una subverticale (figura 5.6). Un simile andamento, come confermano anche i bassi valori dell'angolo di fase, non permette il rispetto delle condizioni teoriche necessarie alla definizione di η_0 . Il modello di Carreau-Yasuda risulta essere inapplicabile mentre il modello di Cross può ancora essere utilizzato ma per ottenere una corretta descrizione

della curva sperimentale occorre prevedere che il parametro η_0 assuma valore infinito. Nel rispetto delle finalità preposte, e quindi allo scopo di fornire elementi utili alla comprensione del comportamento reologico dei leganti modificati e delle relative resistenze offerte alte temperature di esercizio, si considera che i dati ottenuti alla frequenza di 1 rad/s possano comunque rappresentare una stima ragionevole del valore di η_0 . In riferimento a quanto esposto, i risultati, determinati con i 4 metodi proposti, sono riportati in tabella 5.1.

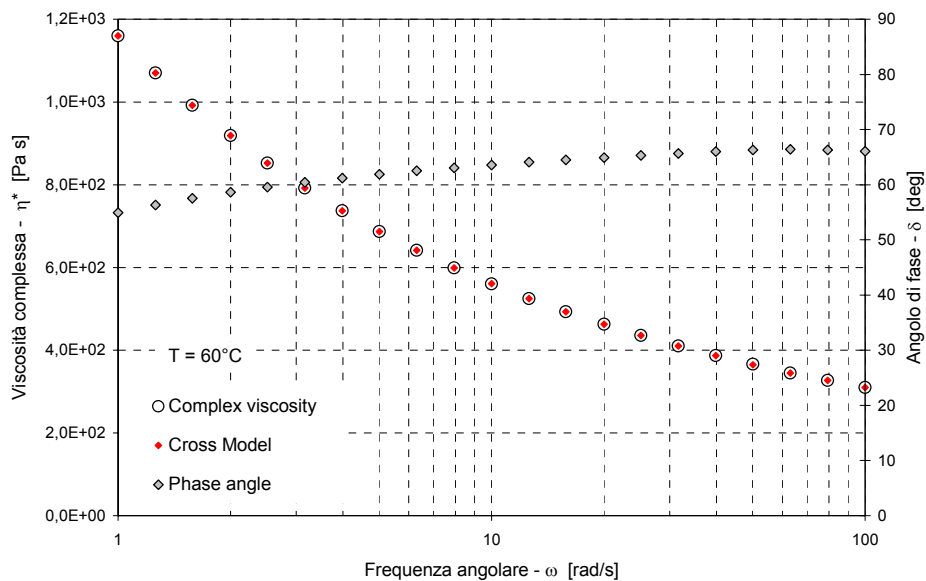


Figura 5.6. Viscosità complessa ed angolo di fase in regime oscillatorio (SBS-4).

Tabella 5.1. Risultati della determinazione di η_0 in regime oscillatorio.

Bitume	G^*/ω	G''/ω	η_0 (Carreau-Yasuda)	η_0 (Cross)
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
N1	$3,69 \cdot 10^2$	$3,69 \cdot 10^2$	$3,65 \cdot 10^2$	$3,77 \cdot 10^2$
N2	$2,16 \cdot 10^2$	$2,16 \cdot 10^2$	$2,21 \cdot 10^2$	$2,26 \cdot 10^2$
N3	$1,84 \cdot 10^2$	$1,84 \cdot 10^2$	$1,84 \cdot 10^2$	$1,84 \cdot 10^2$
N4	$1,97 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^2$	$2,05 \cdot 10^2$
SBS-1	$5,62 \cdot 10^2$	$5,56 \cdot 10^2$	$6,59 \cdot 10^2$	$6,67 \cdot 10^2$
SBS-2	$2,38 \cdot 10^3$	$2,13 \cdot 10^3$	$2,99 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^4$
SBS-3	$8,54 \cdot 10^2$	$8,29 \cdot 10^2$	$1,31 \cdot 10^3$	$1,54 \cdot 10^3$
SBS-4	$1,16 \cdot 10^3$	$9,52 \cdot 10^2$	-	-
SBS-5	$1,45 \cdot 10^3$	$1,40 \cdot 10^3$	$4,58 \cdot 10^3$	$2,84 \cdot 10^3$
SBS-6	$6,44 \cdot 10^2$	$6,22 \cdot 10^2$	$9,43 \cdot 10^2$	$4,99 \cdot 10^3$
SBS-7	$2,48 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^3$	-	$2,43 \cdot 10^5$

Si osserva che le diverse metodologie di calcolo utilizzate forniscono valori simili di ZSV solo nel caso dei bitumi non modificati, per i quali può dirsi raggiunto lo stato stazionario e per i quali può pertanto ritenersi corretto l'utilizzo dei modelli di Carreau-Yasuda e di Cross che dello stato stazionario prevedono l'esistenza. Ciò non avviene in generale per i bitumi modificati, per i quale l'andamento si discosta da quello teorico atteso e non si individua all'interno del dominio delle frequenze di misura una regione di flusso Newtoniana. In questi casi si osservano anche valori diversi dei rapporti G^*/ω e G''/ω , ad indicare che l'angolo di fase nelle condizioni di prova è ancora lontano dal valore di 90° , per il quale si attende l'uguaglianza dei due valori. I risultati rispecchiano quindi quanto già constatato tramite l'osservazione degli andamenti in figura 5.6 ed i dati forniti dai modelli si discostano anche di diversi ordini di grandezza rispetto a quelli misurati (bitumi SBS-2, SBS-4 ed SBS-7). Sebbene senz'altro di valore indicativo, i parametri η_0 ottenuti in questo caso dal fitting sono espressione della ricerca di uno stato stazionario non interno all'intervallo di misura e collocato su livelli di viscosità decisamente più elevati e frequenze decisamente più ridotte rispetto ai valori misurati.

La figura 5.7 propone il confronto visivo fra i valori di viscosità complessa misurati ed il valore di η_0 ottenuto dal modello di Cross. Valori sempre più lontani dalla linea di uguaglianza si riscontrano in corrispondenza dei bitumi ad alto grado di modifica.

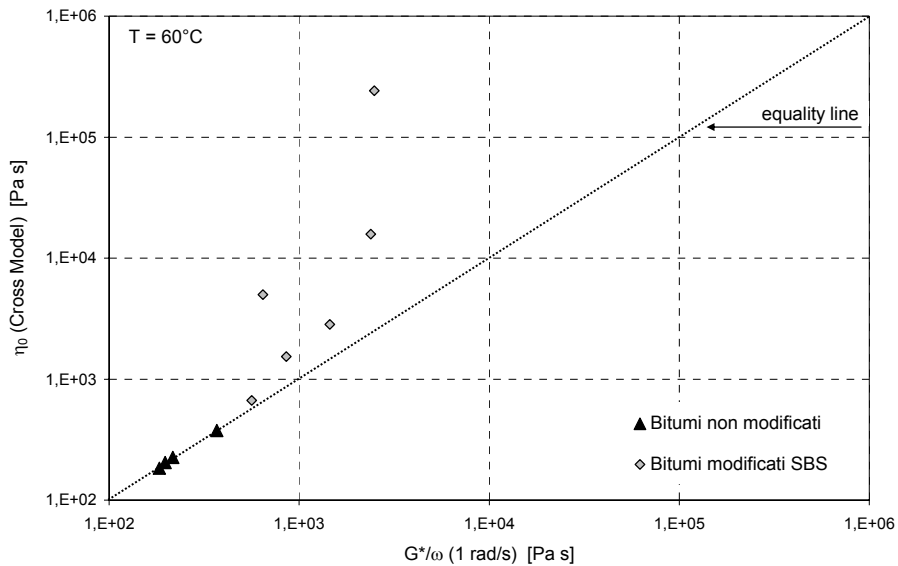


Figura 5.7. Confronto fra le viscosità misurate ed il parametro η_0 desunto dal modello di Cross.

5.3.2. Analisi delle curve maestre nel dominio delle basse frequenze

Dalle informazioni ottenute dalle analisi precedenti risulta che una più corretta valutazione del parametro η_0 in regime oscillatorio per i bitumi ad alto grado di modifica può avvenire solo estendendo il dominio delle frequenze di oscillazione. In questo paragrafo si riportano pertanto i risultati ottenuti dall'analisi delle curve maestre della

viscosità complessa, determinate allo scopo di stimare le proprietà viscoelastiche dei bitumi nel dominio di più basse frequenze di oscillazione.

Le curve maestre sono state ottenute a partire da dati di frequency sweep eseguite per diverse temperature di prova (0°C÷90°C) e per frequenze di oscillazione variabili fra 1 rad/s e 100 rad/s. I dati sperimentali sono stati successivamente rielaborati tramite software rheoplus per la costruzione di curve maestre del modulo complesso G^* e dell'angolo di fase δ in accordo con il principio di sovrapposizione tempo-temperatura e l'ipotesi di materiale termo-reologicamente semplice (Ward, 1982). L'equazione WLF (eq. 5.15) è stata utilizzata per il fitting dei fattori di traslazione orizzontali (a_T) determinati sperimentalmente.

$$\text{Log}(a_T) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (\text{eq. 5.18})$$

Nell'equazione 5.15, C_1 e C_2 rappresentano i parametri di fitting, mentre T_0 è la temperatura di riferimento, pari in questo studio a 60°C. Le curve maestre della viscosità complessa sono state ottenute in seguito alla traslazione dei dati di modulo complesso secondo la relazione:

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{\omega} \quad (\text{eq. 5.19})$$

In figura 5.8 è rappresentata la curva maestra della viscosità complessa ottenuta per due casi opposti, il bitume N1 ed il bitume SBS-4.

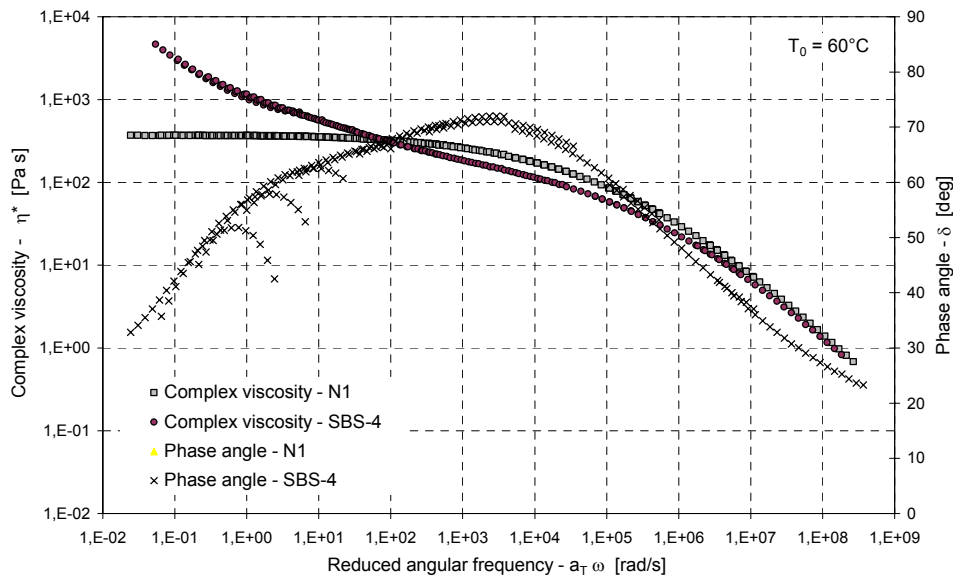


Figura 5.8. Curva maestra di η^* (bitumi N1 ed SBS-4).

Nel caso del bitume non modificato N1, in accordo anche con quanto descritto al paragrafo precedente, si osserva ancora sui dati traslati la localizzazione dell'asintoto orizzontale che rappresenta il raggiungimento dello stato di flusso stazionario. Nel caso di bitumi non modificati si può pertanto ritenere stabilita l'univoca relazione da cui risulta inequivocabilmente determinata la zero-shear viscosity del materiale in regime

oscillatorio sinusoidale. Nel caso del bitume modificato SBS-4 invece, anche nel dominio di frequenze esteso, si osserva il peculiare andamento della viscosità complessa che tende a crescere anche nella regione delle basse frequenze di oscillazione. Tale situazione rende ancora una volta impropria la definizione di un corretto valore di η_0 , anche in relazione all'andamento dell'angolo di fase, decisamente lontano anche per le frequenze di prova più ridotte dalla condizione $\delta = 90^\circ$.

5.4. Funzione di creep e deformazione non-reversibile

L'introduzione delle analisi di creep nella caratterizzazione meccanica dei bitumi stradali ha portato alla definizione di due differenti approcci reometrici, il repeated creep test, RCT (Bahia *et al.* 2001, Delgadillo *et al.*, 2006) ed il creep-recovery statico (Desmazes *et al.*, 2000). Conseguentemente il programma sperimentale qui presentato è composto da due fasi.

- Fase 1. *Repeated creep test*

La ripetizione di diversi cicli di creep e recovery viene eseguita tramite il DSR impostato in modalità di sollecitazione statica. Il parametro selezionato per la caratterizzazione del legante è la componente viscosa della rigidità di creep (G_v), determinata tramite fitting dei dati sperimentali col modello di Burger (eq. 5.6). Relativamente all'equazione 4, G_v è identificato dal reciproco della deformabilità viscosa (viscous compliance) $J_v = t/\eta_0$. La procedura di prova in questa fase dell'indagine è stata riferita al protocollo contenuto nel report finale del progetto NCHRP9-10; i dettagli inerenti i parametri di prova sono riportati in tabella 5.1.

- Fase 2. *Static creep test*

Un singolo ciclo di creep-recovery viene eseguito ancora tramite DSR. Il parametro selezionato per la specifica tecnica è la zero-shear viscosity (ZSV, η_0) ovvero viscosità misurata quando viene raggiunto uno stato di flusso stazionario all'interno della regione Newtoniana (tasso di scorrimento tendente a zero). In fase le procedure di prova sono basate sul rispetto di due differenti condizioni teoriche:

1. Condizione sul tempo di creep: $t \rightarrow \infty$.

Il tempo di creep deve essere elevato allo scopo di consentire l'esaurimento dei fenomeni di elasticità ritardata e quindi di permettere l'instaurazione di uno stato stazionario ($d\gamma/dt \rightarrow \text{cost}$).

2. Condizione sullo stato tensionale: $\tau_0 \rightarrow 0$.

La misura reologica deve essere eseguita all'interno della regione Newtoniana al fine di garantire che lo stato stazionario raggiunto sia indipendente dal tasso di scorrimento.

Quando le condizioni 1 e 2 sono verificate, è lecito ritenere che:

$$\tau = \tau_0 \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \frac{d\gamma}{dt} \rightarrow 0 \quad (\text{eq. 5.20})$$

Sulla base delle condizioni 1 e 2, i parametri di prova selezionati per lo svolgimento dei test di creep-recovery statico sono mostrati in tabella 5.2.

Tabella 5.2. Parametri reometrici per i test di creep.

Test	Temperature [°C]	Shear stress [Pa]	Creep time	Recovery time	Number of cycles
Repeated creep	60	10÷300	1 s	9 s	17
Static creep & recovery	60	10÷300	1÷4 hours	4÷12 hours	1

5.4.1. *Analisi RCT*

5.4.1.1. Condizione di linearità nelle prove RCT

Test a diverso livello della tensione applicata sono stati eseguiti al fine di stabilire le condizioni di linearità nelle prove di repeated creep. In figura figura 5.9 sono mostrati gli andamenti della funzione di creep $J(t)$ misurati a 60°C per due diversi valori della tensione applicata. In accordo con Bahia et al. (2001) il massimo livello di tensione utilizzato è stato pari a 300 Pa. Il minimo livello di tensione utilizzato, pari a 10 Pa, è stato invece selezionato in corrispondenza della minima coppia torcente non affetta da errore strumentale applicabile dal DSR utilizzato in presenza di geometria piatto-piatto con diametro pari a 25 mm.

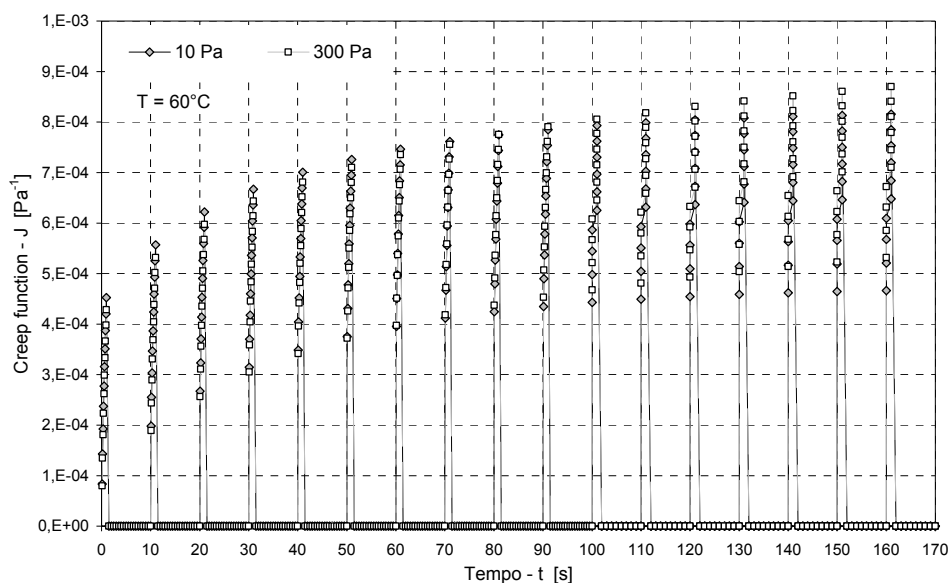


Figura 5.9. Funzione J nei test RCT per diversi valori di tensione applicata (SBS-2).

Dai dati riportati in figura 5.9, relativi al bitume SBS-2, si riscontra la sovrapposizione pressoché totale delle serie a tensioni di taglio differenti. Simili risultati, non riportati per necessità di brevità, sono stati ottenuti per tutti i bitumi analizzati. Si ritiene pertanto che le condizioni di linearità siano verificate in ogni test RCT condotto. Conseguentemente, anche nelle prove di creep statico a lungo tempo di carico, presentate successivamente a quelle RCT, i livelli di tensione utilizzati sono stati interni all'intervallo 10÷300 Pa. Si ipotizza pertanto che i dati relativi ai due tipi di test siano tra loro confrontabili.

5.4.1.2. Valutazione del modulo viscoso e della deformazione accumulata

I risultati delle prove di creep ripetuto possono essere espressi, come riportato in tabella 5.3, in termini di componente viscosa della rigidità di creep (G_v) e in termini di deformazione accumulata dopo 17 cicli di carico (γ_{acc}).

I valori di G_v riportati in tabella 5.3 sono stati determinati tramite fitting dei dati sperimentali del diciassettesimo ciclo con l'equazione di Burger. L'ultimo ciclo è stato scelto in modo da evitare l'influenza dei fenomeni transitori registrati durante i primi cicli di carico. Il valore della deformazione accumulata dopo 17 cicli di carico è una misura sperimentale. Il valore della deformazione accumulata può essere altresì dedotto analiticamente sulla base dell'equazione 6, dove G_v è il modulo viscoso, n è il numero di ripetizioni del carico e τ è la tensione applicata.

$$\gamma_{acc} = \frac{\tau}{G_v} \cdot n = \frac{\tau \cdot t}{\eta_0} \cdot n \quad (\text{eq. 5.21})$$

Tabella 5.3. Risultati dei test RCT.

Bitume	$\tau = 10 \text{ Pa}$			$\tau = 300 \text{ Pa}$		
	G_v [Pa]	γ_{acc} (fitting)	γ_{acc} (experimental)	G_v [Pa]	γ_{acc} (fitting)	γ_{acc} (experimental)
N1	365	46.57	44.12	345	1478.26	1449.38
N2	211	80.57	80.59	203	2512.31	2447.72
N3	191	89.00	88.53	185	2756.76	2744.56
N4	195	87.17	87.37	184	2751.01	2772.74
SBS-1	667	25.48	8.46	680	750.00	236.18
SBS-2	3238	5.25	0.39	3253	156.78	16.73
SBS-3	833	20.41	13.47	855	596.49	362.94
SBS-4	1678	10.13	0.17	1650	309.09	4.75
SBS-5	1605	10.59	5.07	1610	316.77	204.65
SBS-6	861	19.74	8.50	763	668.41	178.02
SBS-7	676	25.15	0.84	-	-	-

I valori di G_v ottenuti sono simili per entrambi i livelli di sollecitazione utilizzati (10 e 300 Pa), pertanto la richiesta condizione di linearità del comportamento viscoelastico sembra raggiunta. Comunque alcune incongruenze possono essere evidenziate. Se per i bitumi tradizionali le deformazioni accumulate determinate sperimentalmente e secondo l'equazione 5.18 hanno valori simili ed esiste una buona correlazione fra questi valori ed il G_v ottenuto dal fitting, ciò non si verifica nel caso dei bitumi modificati. In particolare dalle misure eseguite si evince che:

1. La componente viscosa della rigidità di creep (G_v) determinata dal fitting dei dati di creep ripetuto è generalmente non correlata con la deformazione accumulata determinata sperimentalmente (γ_{acc}). I bitumi SBS4 e SBS5 hanno valori simili di G_v ma mostrano valori di deformazione accumulata molto differenti (tabella 5.3, figura 5.12).
2. La deformazione accumulata determinata sperimentalmente e la deformazione accumulata determinata con l'ausilio dell'equazione 5.18 non forniscono valori simili e $\gamma_{acc} (\text{fitting}) > \gamma_{acc} (\text{experimental})$.

Le osservazioni 1 e 2 possono essere spiegate assumendo che il G_v ottenuto dal fitting non è realmente correlato con la risposta viscosa dei leganti modificati a causa del tempo di carico troppo ridotto. Inoltre, nel caso di bitumi modificati, i dati sperimentali mostrano la presenza di fenomeni non-lineari nell'accumulo della deformazione e, di fatto, G_v cambia per ogni ciclo di carico (figura 5.11).

Conseguentemente si ritiene che la resistenza all'ormaiamento di un bitume, definita tramite il parametro G_v ottenuto da creep ripetuti è calcolata solo tenendo conto della rigidità del legante, mentre non considera la capacità di recuperare elasticamente altre aliquote di deformazione realmente presenti.

Verosimilmente un approccio più corretto può considerare l'espressione dei risultati in termini di deformazione accumulata determinata sperimentalmente.

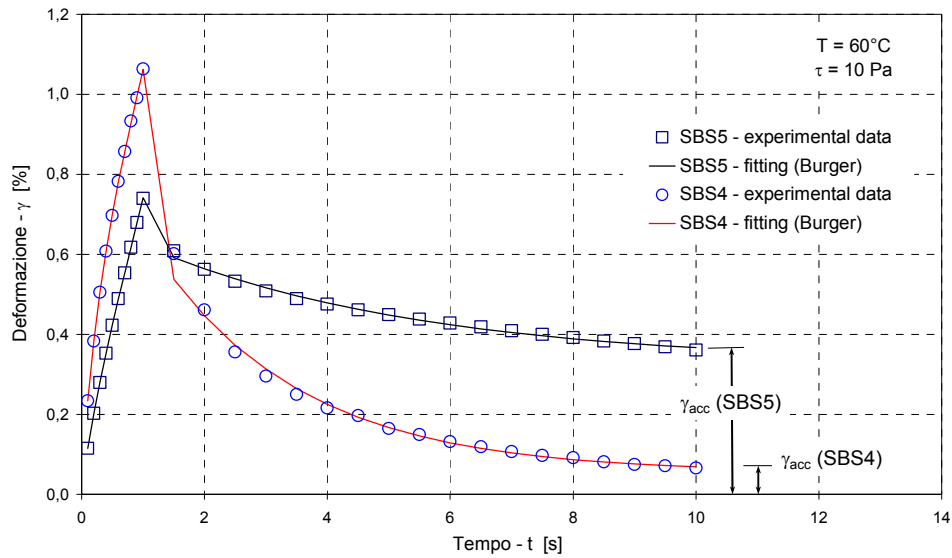


Figure 5.10. Dati sperimentali e fitting – ciclo singolo (SBS-4 e SBS-5).

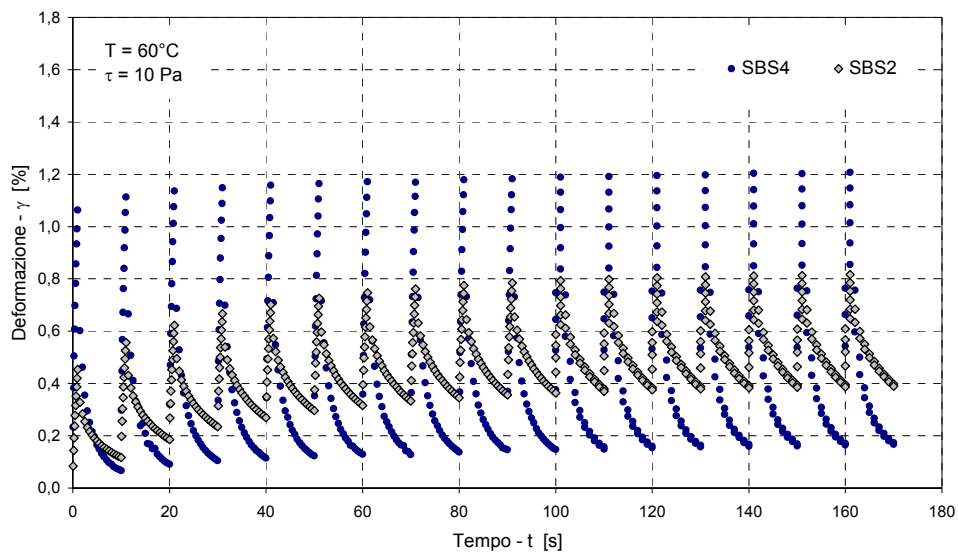


Figure 5.11. Confronto fra i dati di RCT dei leganti SBS-2 ed SBS-4.

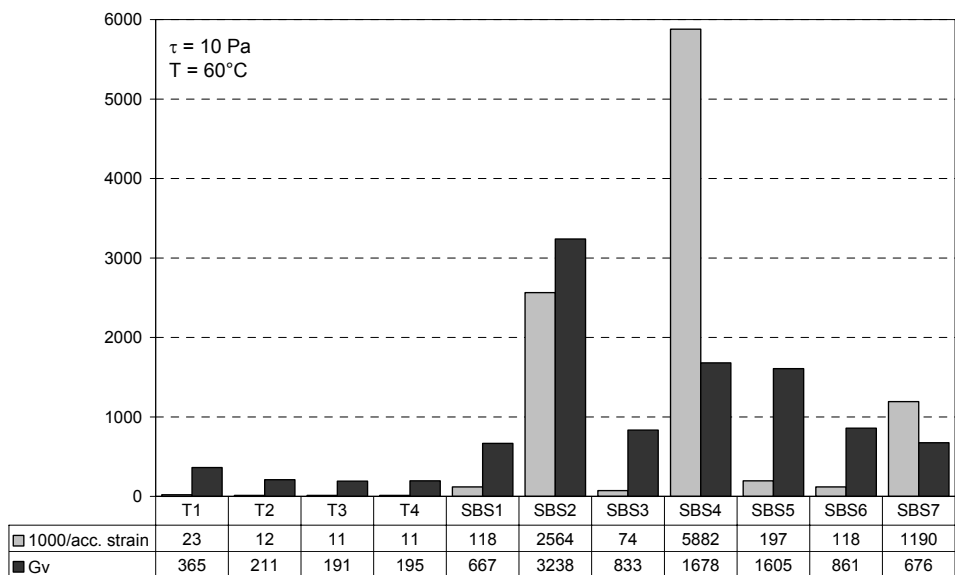


Figure 5.12. Binders ranking with respect to G_v and γ_{acc} (experimental).

La figura 5.12 evidenzia il confronto fra l'utilizzo di G_v e del reciproco della deformazione accumulata per classificare i bitumi testati. I bitumi SBS4 e SBS5 hanno simile posizione con rispetto a G_v (barra nera), ma differente classificazione con riguardo alla deformazione accumulata (barra grigia). Allo stesso tempo, emergono contraddizioni

nella definizione della prestazione del legante SBS2. Appare infatti che il legante SBS2 abbia migliore resistenza all'ormaiamento del legante SBS4 se il parametro di riferimento è G_v , ma il contrario accade se parametro di riferimento diviene la deformazione accumulata (figure 5.12 e 5.13).

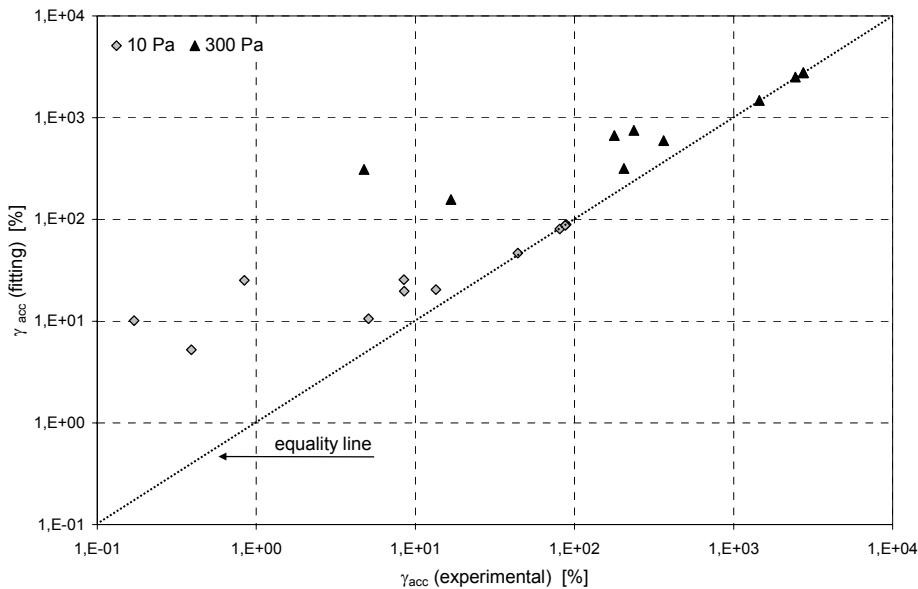


Figure 5.13. Confronto fra le deformazioni accumulate determinate sperimentalmente e quelle desunte dal parametro G_v .

Come è possibile osservare sussiste un sostanziale disaccordo fra i valori di γ_{acc} desunti dal fitting ed i corrispondenti determinati sperimentalmente (figura 5.13). Nell'immediata prossimità della linea di equivalenza si collocano solo quei dati desunti da bitumi tradizionali o a basso grado di modifica per i quali non si attendono, a 60°C, elevati contributi di elasticità ritardata ed in effetti il parametro G_v può ben interpretare la reale risposta viscosa del materiale. La medesima situazione chiaramente non si riscontra nel caso dei leganti SBS2, SBS4 ed SBS7, la cui deformazione accumulata risulta essere decisamente inferiore rispetto a quella attesa dal fitting. Tale riscontro sperimentale pone in chiara evidenza come in presenza di leganti ad elevato grado di modifica non sia possibile desumere in modo sufficientemente approssimato le relative caratteristiche di resistenza allo scorrimento poiché non si giunge in realtà al completo sviluppo del contributo elastico ritardato. Allo stesso modo, non esaurendosi la fase di elasticità ritardata durante il carico, è possibile ipotizzare che in presenza di questo tipo di leganti la medesima fase di elasticità ritardata non si esaurisca durante il periodo di recovery. Ovvero non si giunge in questo caso nemmeno a desumere il completo recupero della deformazione, conseguentemente il valore di γ_{acc} sperimentale può ritenersi sensibilmente sovrastimato ed il valore di G_v ulteriormente sottostimato.

5.4.2. Modified Repeated Creep Test – MRCT

La proposta di un test di *repeated creep modificato* (MRCT) discende direttamente dalle osservazioni precedenti e dalla mancanza di accordo fra l'entità della deformazione accumulata ed il valore assunto da G_v per i leganti ad elevata elasticità ritardata. Si è ipotizzato in questo contesto che il tempo di carico pari ad 1 s non permetta il completo sviluppo della componente viscosa della risposta che pertanto non può essere valutata dal parametro G_v determinato con quel tempo di carico. Allo stesso modo si ipotizza ora che durante i 9 s della fase di recovery non sia raggiunto l'asintoto orizzontale corrispondente al livello della deformazione non-recuperabile. Il test MRCT si propone pertanto di meglio cogliere questi aspetti, integrando il test RCT con una fase finale a carico nullo durante la quale continua ad essere registrato l'andamento della deformazione $\gamma(t)$.

In questo caso i test sono stati condotti secondo entrambi i livelli di tensione precedentemente utilizzati (10 Pa e 300 Pa), i cicli sono stati 17 caratterizzati da un tempo di carico pari ad 1 s e da un tempo di recovery pari a 9 s. Al termine dei 17 cicli è stato aggiunto un periodo di recovery della durata di 230 s con frequenza di acquisizione pari ad 1 Hz.

Come si osserva dal caso riportato in figura 5.14, alcuni leganti possono avere riserve di recupero della deformazione ancora elevate anche dopo il periodo di recovery previsto dal test standard e pari a 9 s. Nel caso in figura, relativo al bitume SBS-4, la deformazione residua finale γ_r è pari a circa un decimo di quella accumulata γ_{acc} che si legge al termine del ciclo di carico 17. Tale evidenza costituisce prova che nel test RCT la risposta del materiale è pressoché integralmente governata dal contributo elastico, mentre quello viscoso passa in secondo piano.

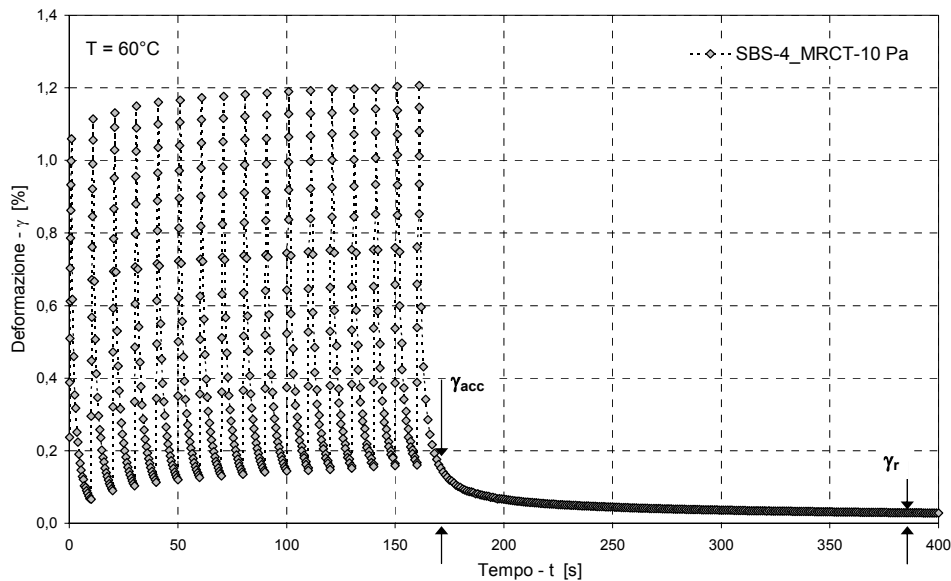


Figure 5.14. Test MRCT su bitume SBS-4 (10 Pa e $T = 60^\circ\text{C}$).

I risultati ottenuti nei test MRCT sono riportati in tabella 5.4 in termini di deformazione residua finale γ_r , determinata a termine della ulteriore fase di recovery. Sono inoltre riportati i corrispondenti valori del parametro G_v determinati in accordo con l'equazione

5.18 secondo l'ipotesi che il reale contributo viscoso sia rappresentato dalla deformazione residua γ_r .

$$G_{v-th.} = \frac{\tau}{\gamma_r} \cdot n \quad (\text{eq. 5.22})$$

I risultati in tabella 5.4 includono le differenze relative $R(\Delta\gamma_r)$ registrate fra i valori di γ_{acc} (al ciclo 17) ed i valori di γ_r (a termine della fase di recovery) e fra i valori del modulo viscoso G_v ed il corrispondente teorico $G_{v-th.}$

Tabella 5.4. Risultati dei test MRCT.

Bitume	$\tau = 10 \text{ Pa}$			
	γ_r (experimental)	G_v (theoretical)	$R(\Delta\gamma_r)$ (experimental)	ΔG_v (theoretical)
	[%]	[Pa]	[%]	[Pa]
N1	42.417	401	0.04	36
N2	80.57	209	0.00	0
N3	88.53	192	0.00	1
N4	87.37	195	0.00	0
SBS-1	3.76	4521	0.56	3854
SBS-2	0.176	96591	0.55	93353
SBS-3	10.464	1625	0.22	792
SBS-4	0.028	602245	0.84	605465
SBS-5	4.010	4239	0.21	2634
SBS-6	7.495	2268	0.12	1407
SBS-7	-	-	-	-

Conseguenze dirette delle ipotesi preposte e degli andamenti sperimentali dedotti sono rappresentate in figura 5.15 nelle quali si propone il confronto fra le deformazioni finali desunte da RCT e da MRCT ed i rispettivi valori del parametro G_v .

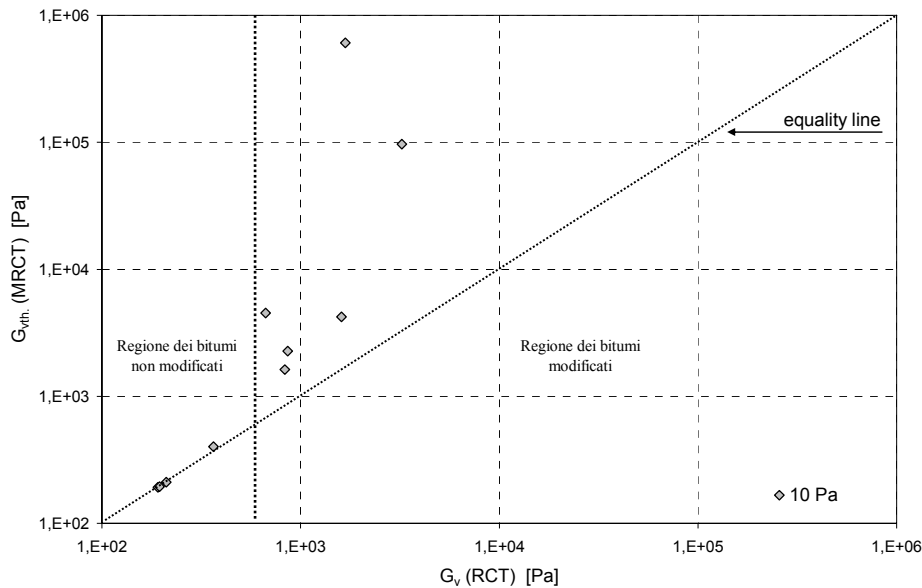


Figura 5.15. Confronto fra risultati dei test RCT ed MRCT ($\tau = 10 \text{ Pa}$ e $T = 60^\circ\text{C}$).

Gli unici leganti per cui non sussistono variazioni sono quelli non modificati. Per i leganti modificati si assiste invece a situazioni differenti. Se per i bitumi a bassa modifica l'approssimazione introdotta dal test di RCT può ritenersi accettabile, la stessa assunzione non può essere fatta per leganti ad alta modifica. In quest'ultimo caso infatti la figura 5.15 mostra differenze fra il modulo G_v , determinato da prova RCT, ed il modulo G_{vth} , determinato da prova MRCT, pari anche a diversi ordini di grandezza. Tale riscontro sperimentale suggerisce l'esigenza di test di creep definiti secondo diverse condizioni reometriche, secondo i quali ottenere informazioni più corrette sulla effettiva componente viscosa della risposta anche per i leganti ad elevata elasticità.

5.4.3. Misura di η_0 tramite determinazione della funzione di creep in condizioni limite

La prova di creep statico e recupero, così come proposta dal CEN TC336, ha la finalità di valutare la zero-shear viscosity (ZSV, η_0) dei bitumi stradali. Con riferimento al modello viscoelastico di Burger introdotto precedentemente, la zero-shear viscosity può essere identificata dal parametro η_0 .

Ciò conduce a ritenere che esista una stretta correlazione fra questo metodo ed la prova di repeated creep, sebbene, in questo caso, le condizioni reometriche siano differenti: viene eseguito un singolo ciclo di carico e il tempo di creep è maggiore di 1 ora. La maggiore durata consente un maggior avvicinamento ad un regime di flusso stazionario, condizione nella quale è lecito attendersi un incremento della sola deformabilità viscosa ($J_v = t/\eta_0$), in accordo con l'equazione teorica del modello di Burger (eq. 4). Pertanto la zero-shear viscosity del materiale, ben rappresentata dal parametro η_0 del modello di Burger, può essere conseguentemente rappresentata tramite il limite per tempo che tende ad infinito della pendenza (derivata prima) della curva della deformabilità J .

$$t \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{dJ(t)}{dt} \rightarrow \frac{dJ_v}{dt} = \frac{1}{\eta_0} \quad (\text{eq. 5.23})$$

Nell'ipotesi che il tempo di carico sia tale da rendere effettivamente trascurabili i contributi elastici ritardati, la funzione J può essere confusa con una funzione lineare per cui, passando alla forma finita ed approssimata, si ottiene:

$$\eta_0 = \Delta t / \Delta J \quad (\text{eq. 5.24})$$

Nell'equazione 5.20 Δt rappresenta un intervallo di tempo espresso in secondi (s) mentre ΔJ è la differenza fra la deformabilità J misurata alla fine della fase di creep e la deformabilità misurata all'inizio dell'intervallo Δt . Nella presente ricerca le prove sono state completate dall'esecuzione della fase di recupero in quanto un'ulteriore via per determinare η_0 scaturisce proprio dall'analisi della curva di recovery. Sulla base della teoria della viscoelasticità si può considerare che la deformazione residua (γ_r) misurata alla fine di una sufficientemente prolungata fase di recupero venga a coincidere con la deformazione viscosa (γ_v) che si sviluppa durante la fase di carico (Phillips e Robertus, 1996). Quindi il parametro η_0 può ulteriormente essere calcolato come segue:

$$t \rightarrow \infty \Rightarrow \gamma_r \rightarrow \gamma_v, \quad \eta_0 = \frac{\sigma_0 \cdot t_{creep}}{\gamma_r} \quad (\text{eq. 5.25})$$

dove σ_0 e t_{creep} sono rispettivamente la tensione e il tempo relativi alla fase di creep, mentre γ_r è la deformazione residua che appare al termine della fase di recupero.

Tabella 5.5 Risultati dei test di static creep.

Binder	$\tau = 10 \text{ Pa}$		$\tau = 100 \text{ Pa}$		$\tau = 300 \text{ Pa}$	
	η_0 (slope) [Pa]	η_0 (recovery) [Pa]	η_0 (slope) [Pa]	η_0 (recovery) [Pa]	η_0 (slope) [Pa]	η_0 (recovery) [Pa]
N1	339	340	342	342	344	343
N2	200	202	204	203	219	219
N3	185	179	183	182	183	183
N4	182	182	182	182	179	179
SBS-1	2383	1558	582	625	513	522
SBS-2	2253380	2813824	2310655	1718674	2272727	2368317
SBS-3	4727	4201	1656	1583	1421	1486
SBS-4	3639304	4807532	3071672	2773076	2532358	2870527
SBS-5	3413	3199	2911	3166	1990	2144
SBS-6	2060	2063	-	-	-	-
SBS-7	1635034	-	-	-	-	-

Prima importante osservazione risiede nella grande differenza dei valori assunti da η_0 per i diversi leganti. Se valori di entità confrontabile sono stati ottenuti per leganti tradizionali ed a basso grado di modifica, si assiste ad una situazione contraria nel caso dei leganti ad alto grado di modifica per i quali i valori registrati si attestano a circa 10^6 Pa.s. Tale differenza nell'entità di η_0 è direttamente correlata ad un generale mutamento del comportamento reologico che per le condizioni di tempo e temperatura in esame poteva essere considerato quello del fluido essenzialmente viscoso per i leganti

tradizionali e per quelli a bassa modifica (figura 5.16) mentre deve ancora essere considerato di fluido viscoelastico per i leganti ad alta modifica (figura 5.17).

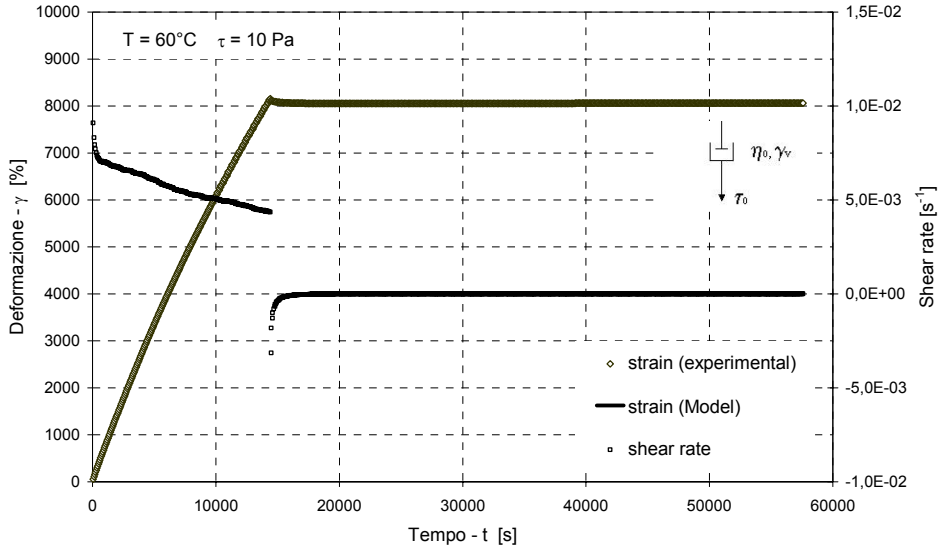


Figura 5.16. Andamento della deformazione angolare e shear rate nel test di static creep e recovery (bitume SBS-3).

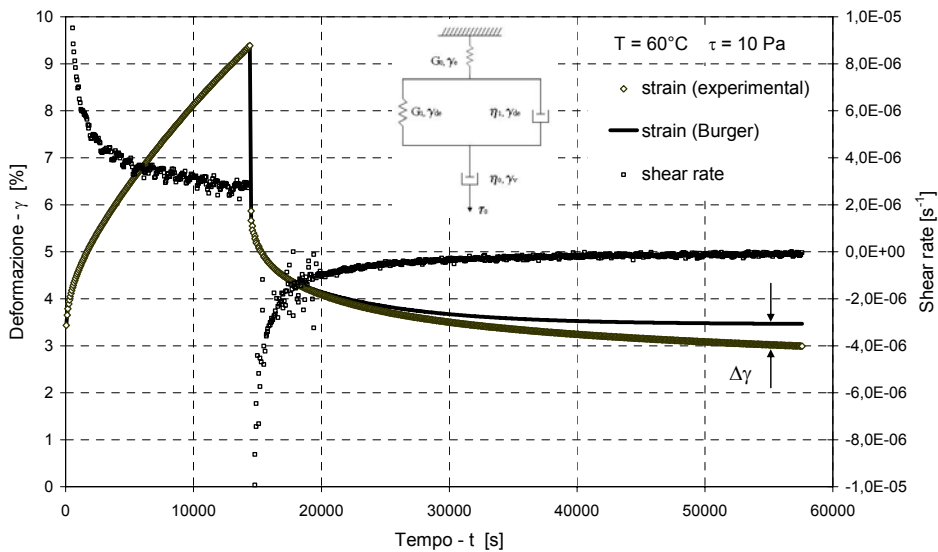


Figure 5.17. Andamento della deformazione angolare e shear rate nel test di static creep e recovery (bitume SBS4).

Da un'analisi più di dettaglio si osserva che a tale condizione consegue, nel caso del legante SBS-4, la comparsa di differenze di entità non trascurabile fra i valori registrati

con riguardo al coefficiente angolare dell'asintoto al ramo di creep e quelli ottenuti con riguardo alla deformazione residua finale. Come mostrato in figura 5.17, tale variazione trova riscontro nella mancata aderenza fra dati sperimentali e modello reologico nella fase finale del recupero.

Tale discrepanza fra le due serie di dati non è di secondaria importanza in quanto riflette una condizione in cui le ipotesi di base esposte precedentemente non possono ritenersi, ancora una volta, rispettate. Allo scostamento dei dati nella fase di recovery deve corrispondere infatti una errata interpretazione del comportamento sperimentale da parte del modello anche nella fase di creep. Il valore di η_0 desunto dal modello non è pertanto ancora realmente interpretativo della resistenza allo scorrimento del legante, il quale in effetti dopo 12 ore di recovery continua a recuperare deformazione, diversamente da quanto offerto dal modello analitico.

Come già osservato durante l'analisi dei risultati dei repeated creep test, anche per il caso in esame non sopraggiungono problemi per i leganti non modificati T1 e T2. Al contrario, quando vengono testati bitumi modificati, le assunzioni teoriche portano a determinare diversi valori di η_0 .

In questi casi la scelta delle condizioni reometriche porta alle seguenti osservazioni:

1. Nel caso di leganti con una significativa risposta elastica ritardata, l'incremento di $J(t)$ misurato dopo 4 ore a 60°C non è ancora probabilmente dovuto esclusivamente al flusso di natura viscosa. Questo fatto può essere spiegato osservando che il tempo massimo selezionato per la fase di creep (4 ore) non consente l'asintotica stabilizzazione del tasso di scorrimento durante la fase di creep per tutti i bitumi presi in esame (figura 5.17). Al contrario, affinché la viscosità misurata rappresenti effettivamente la zero-shear viscosity del materiale, occorre che il tasso di scorrimento raggiunga un valore costante. Con riferimento alla forma matematica dell'equazione di Burger (equazione 5.6), solo quando questa condizione è verificata è possibile considerare che le equivalenze espresse dalle equazioni 5.19 e 5.20 siano tali.
2. η_0 determinata con riferimento alla deformazione non recuperata porta a differenti valori se confrontata con quella ottenuta dalla pendenza della curva della deformabilità registrata nella fase di carico. Ciò può essere spiegato osservando che in alcuni casi, durante la fase di recupero, il tasso di scorrimento rimane differente da zero anche dopo 12 ore (43200 secondi), per cui la γ_t registrata non raggiunge ancora il valore di γ_v reale. La figura 5.17 mostra infatti l'esistenza di un sensibile scostamento fra la misura della deformazione e quella relativa alla curva di regressione dovuto alla non completa stabilizzazione del tasso di scorrimento.
3. Per alcuni dei leganti testati si sono osservati tipici fenomeni reologici propri dei fluidi di natura non-Newtoniana (tabella 4) ed una riduzione della η_0 viene registrata con l'aumentare del livello di tensione applicato.

5.4.4. Time-temperature superposition creep (TTSC)

L'impossibilità di raggiungere uno stato stazionario in tempi compatibili con quelli di una prova di laboratorio, pone di fronte alla necessità di tentare vie diverse dalle comuni pratiche sperimentali. In questo senso, e nel contesto proprio dell'analisi reologica, il principio di sovrapposizione degli effetti consente, come noto, di confondere l'effetto reologico di una variazione che avviene nel dominio del tempo con l'effetto reologico di una variazione che avviene nel dominio della temperatura. L'applicazione che qui si propone del principio TTS prende in esame la possibilità di traslare su un tempo ridotto t_r

funzioni di creep J determinate sperimentalmente per diverse temperature di prova al fine di prevedere il valore di η_0 per tempi in realt  molto maggiori di quello effettivo di prova e stabilire in questo modo l'esistenza di un univoco valore di zero-shear viscosity anche per i bitumi ad alta modifica, per i quali la determinazione nelle 4 ore lascia intendere che tale valore non esista.

La procedura sperimentalmente, applicata in questa sede solo ad un numero limitato di bitumi, ha previsto lo svolgimento di prove di creep con sforzo applicato i 10 Pa e tempo di carico pari ad un'ora. Le prove sono state ripetute per temperature comprese fra 20 C e 80 C. La traslazione   stata eseguita per mezzo del software Rheoplus e la temperatura di riferimento   stata fissata pari a 60 C.

In figura 5.18 si riporta l'andamento delle curve sperimentalmente per il bitume SBS-6, in figura 5.19 si riporta invece la curva finale traslata mentre in figura 5.20 sono presentati i fattori di traslazione ed il relativo fitting tramite la legge WLF.

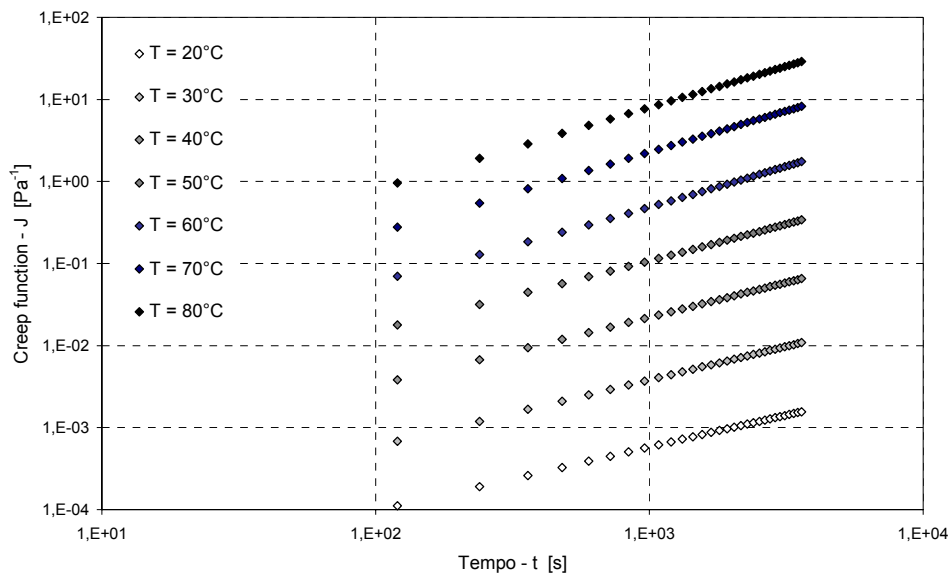


Figure 5.18. Funzioni $J(t)$ per diverse temperature di prova (bitume SBS-6).

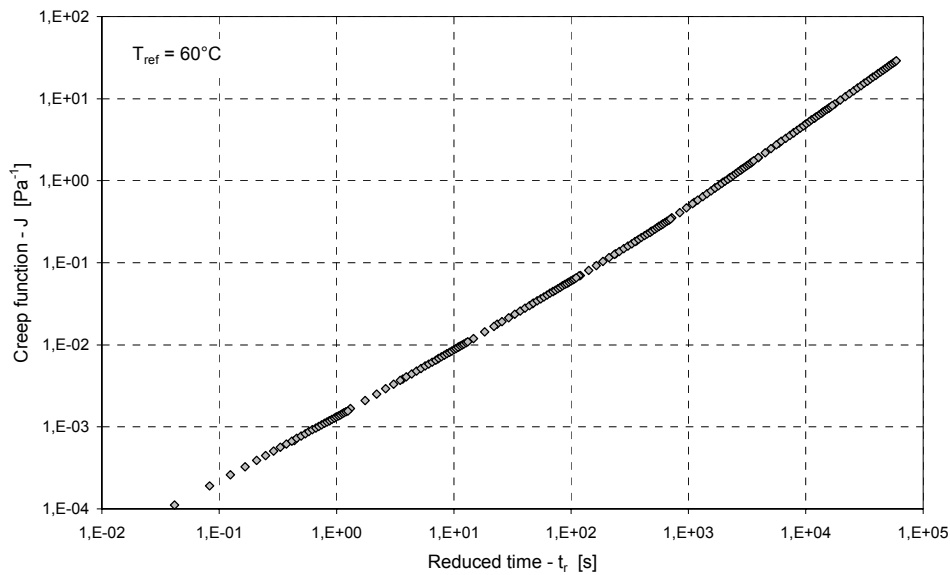


Figure 5.19. Funzione $J(t_r)$ ottenuta dalla traslazione dei dati a diversa temperatura (bitume SBS-6).

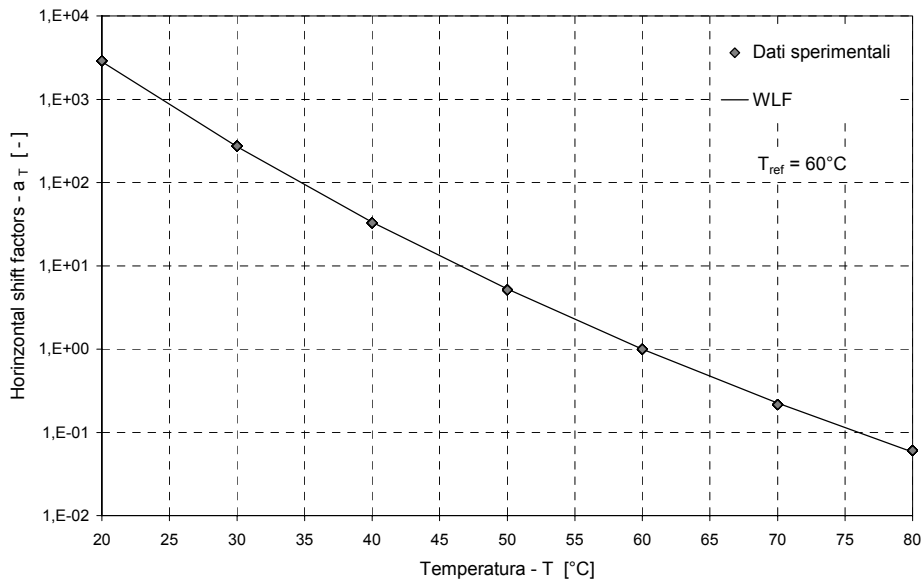


Figure 5.20. Fattori di traslazione orizzontali e fitting con equazione WLF (bitume SBS-6).

Tramite l'applicazione del principio TTS alle funzioni di creep il limite superiore del dominio del tempo è stato ampliato da 3600 s a 59100 s. Nel caso del bitume SBS-6 la risultante zero-shear viscosity, valutata nella pendenza finale del ramo di creep sul dominio del tempo ridotto, assume il valore 2058 Pa·s.

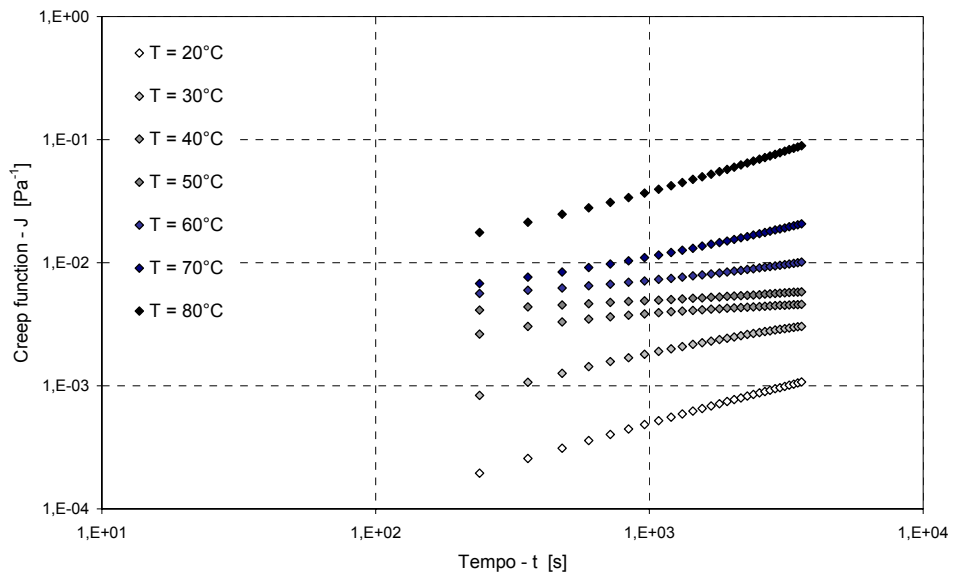


Figure 5.21. Funzioni $J(t)$ per diverse temperature di prova (bitume SBS-4).

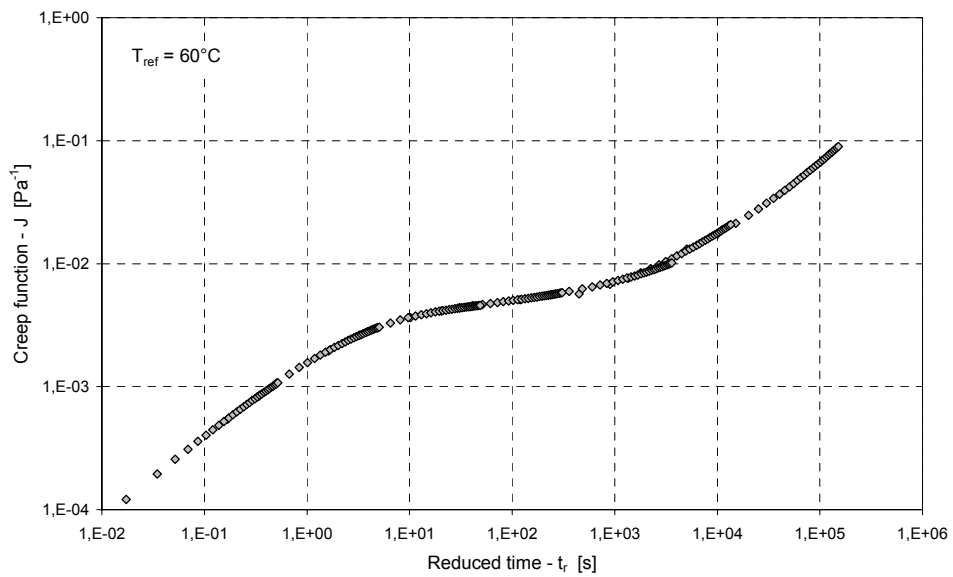


Figure 5.22. Funzione $J(t_r)$ ottenuta dalla traslazione dei dati a diversa temperatura (bitume SBS-4).

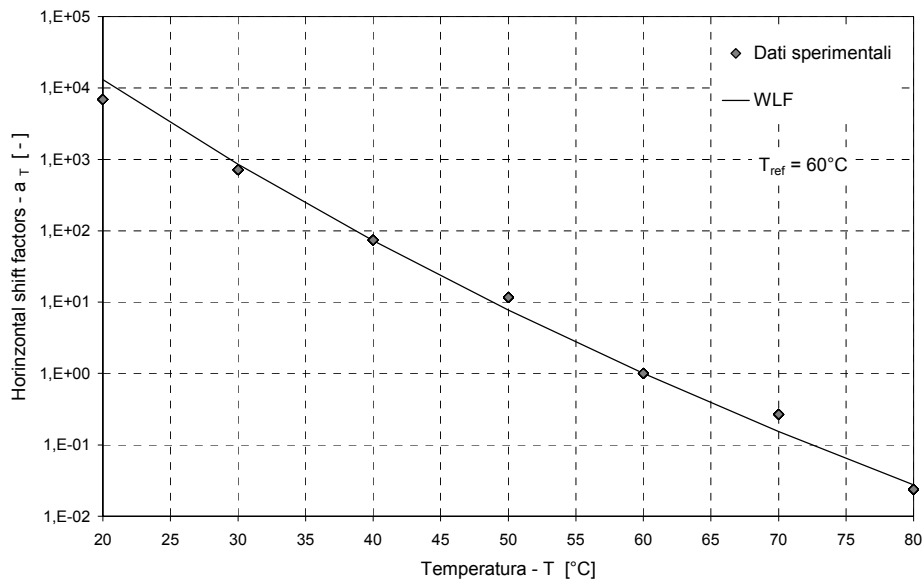


Figure 5.23. Fattori di traslazione orizzontali e fitting con equazione WLF (bitume SBS-4).

In figura 5.21 si riporta l'andamento delle curve sperimentali per il bitume SBS-4, in figura 5.22 si riporta invece la curva finale traslata mentre in figura 5.23 sono presentati i fattori di traslazione ed il relativo fitting tramite la legge WLF.

Nel caso del bitume SBS-4, tramite l'applicazione del principio TTS alle funzioni di creep il limite superiore del dominio del tempo è stato ampliato da 3600 s a 151000 s. Nel caso del bitume SBS-4 la risultante zero-shear viscosity, valutata nella pendenza finale del ramo di creep sul dominio del tempo ridotto, assume il valore 2293157 Pa·s. Sulla stessa serie di dati, dalla misura sul dominio del tempo normale a 60°C, si sarebbe invece ottenuto il valore 1060071 Pa·s. Da notare, oltre alla attesa discrepanza fra i risultati, la non validità nel dominio del tempo ridotto del modello di Burger. Da tale osservazione risulta ancora una volta chiara la necessità di riferirsi, nel caso di bitumi ad alta modifica, a modelli reologici più complessi che possono non prevedere l'esistenza di uno stato di flusso a viscosità costante. Inoltre, deve qui considerarsi che tale riscontrata complessità si rifletta nell'analisi e nella determinazione di parametri reologici davvero correlati con la resistenza alle deformazioni non-reversibili.

5.4.5. Analisi in controllo delle deformazioni (control rate analysis)

Partendo dal presupposto che secondo entrambe le modalità di prova finora adottate (regime oscillatorio e creep) non sia possibile giungere alla determinazione ultima del parametro η_0 per i leganti ad alto grado di modifica, si propone ora un'analisi degli andamenti delle viscosità misurabili tramite prove in continuo con controllo del tasso di scorrimento. In questo caso le condizioni reometriche imposte sono relative a temperatura costante e pari a 60°C, tempo di flusso pari a 144 s e tasso di scorrimento, definito sulla base dei dati delle prove di creep, e pari a $1 \cdot 10^{-1}$ per i bitumi tradizionali e $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ per quelli ad alta modifica.

La figura 5.24 illustra il risultato del test eseguito sul legante non modificato N4 mentre la figura 5.25 illustra il risultato ottenuto per il legante SBS-4.

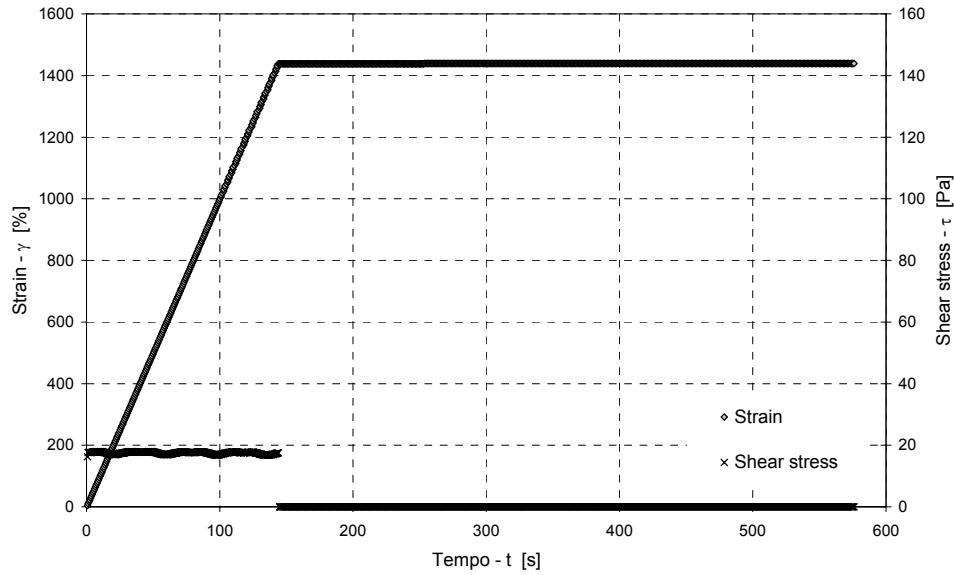


Figura 5.24. Andamento della deformazione e della tensione di taglio e della deformazione nel test in controllo di tasso di scorrimento (bitume N-4).

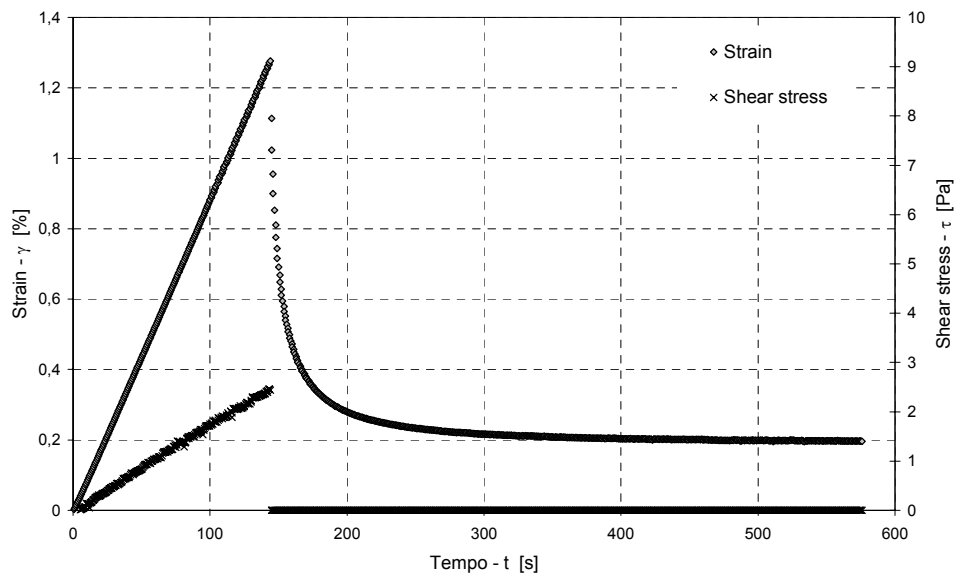


Figura 5.25. Andamento della deformazione e della tensione di taglio nel test in controllo di deformazione (bitume SBS-4).

Immediata osservazione è costituita in questo caso dall'andamento dello sforzo di taglio, costante nel caso del bitume non modificato e monotono crescente nel caso del bitume SBS-4.

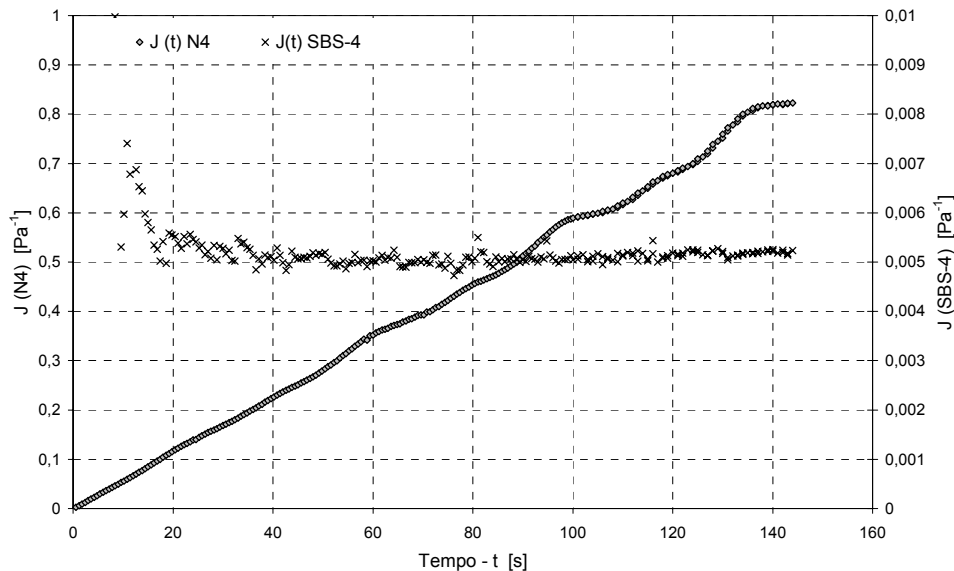


Figura 5.26. Funzione $J(t)$ nei test in controllo di deformazione.

Tale condizione ripropone la profonda differenza nella reologia dei due materiali già discussa sulla base delle prove precedenti, differenza che si riflette con maggiore enfasi nella fase di scarico, durante la quale solo il bitume SBS-4 mostra un marcato recupero. Anche nel caso di un test così strutturato deve essere considerato l'impossibilità, nel caso del bitume ad alta modifica, alla determinazione di una viscosità Newtoniana. Durante la fase di carico infatti il tasso di scorrimento è costante mentre lo sforzo di taglio cresce, conseguentemente la viscosità del bitume non è costante ma assume andamento decrescente in funzione del tempo di flusso. Conseguentemente la viscosità del legante N4 si attesta sul valore $175 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, valore del tutto simile a quelli misurati tramite test di creep e RCT, al contrario per il bitume SBS-4 la viscosità cresce col tempo di flusso fino al valore di circa $28 \cdot 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, comunque molto inferiore rispetto ai valori ottenuti precedentemente. In figura 5.26 è riportato il confronto fra le funzioni di creep nei due casi: la funzione $J(t)$ è linearmente crescente nel caso del bitume N4, mentre è pressoché costante nel caso del bitume SBS-4, ad indicare la prossimità del comportamento rispetto a quello del solido elastico. La presenza di una deformazione finale non recuperata riporta comunque al caso del liquido viscoelastico ed alla possibilità, tramite questo tipo di test, di definire proprietà correlate al comportamento negli stati critici alle alte temperature di esercizio.

5.5. Definizione di un sistema di specifica prestazionale secondo i criteri di analisi reologica avanzata

Sulla base dei risultati presentati, si propone ora la definizione di un sistema di specifica prestazionale fondato sul concetto di zero-shear viscosity e sull'analisi della risposta meccanica dei bitumi stradali nelle condizioni critiche alle alte temperature di esercizio. In accordo con quanto definito dal programma SHRP e dal conseguente sistema di specifica Superpave, si propone di definire una temperatura limite superiore (T_{HS}) cui riferire un limite prestazionale, identificato in questo caso dal criterio $\eta_0 = 2.0 \text{ kPa}\cdot\text{s}$.

Oltre ai test alle basse frequenze di oscillazione ed ai test di creep presentati nei paragrafi precedenti, si propone in questa sede anche una metodologia alternativa in fase di sviluppo e di discussione presso il CEN TC 336.

Gli specifici obiettivi di questa fase di indagini possono pertanto essere definiti come segue:

- Stabilire le opportune condizioni reometriche che identificano una misura diretta e coerentemente approssimata di η_0 a diverse temperature;
- Determinare la temperatura limite superiore dei leganti sulla base dei concetti di zero-shear viscosity e low-shear viscosity;
- Fornire un confronto fra l'approccio oscillatorio, l'approccio creep e l'analisi secondo SHRP;
- Ottenere risultati utili al generale sviluppo delle tecniche reometriche e dei sistemi di qualifica prestazionale dei leganti per uso stradale.

5.5.1. Temperature di specifica secondo la procedura del CEN TC 366

In questa fase del programma sperimentale le temperature limite superiore sono valutate come riportato nella prEN 15324 sviluppata ed in fase di discussione presso il CEN TC 336. La metodologia proposta è fondata sull'assunzione che la parte reale della viscosità complessa, η' misurata a $\omega = 1\cdot 10^{-3} \text{ rad/s}$ approssimi la steady-state viscosity. La procedura di test comprende una preliminare temperature sweep eseguita a frequenza costante ($\omega = 0.1 \text{ rad/s}$) e strain amplitude costante (10%). Il risultato della temperature sweep è la temperature di equiviscosità (equiviscous temperature), EVT riferita al valore di riferimento $\eta' = 2.0 \text{ kPa}\cdot\text{s}$. La determinazione di EVT è basata sull'utilizzo dell'equazione 5.22, dove a e b sono parametri di fitting.

$$\log \eta^* = -aT + b \quad (\text{eq. 5.26})$$

Fase successiva è costituita da una frequency sweep eseguita allo scopo di ottenere il trend di $\eta^*(\omega)$ alla temperatura EVT. L'equazione 5.23, dove ω è la angular frequency e c , d sono parametri di fitting, viene proposta per la descrizione dell'andamento dei dati sperimentali e per la conseguente stima della complex viscosity a $\omega = 1\cdot 10^{-3} \text{ rad/s}$, che teoricamente rappresenta una corretta approssimazione η_0 per tutti i leganti.

$$\eta^* = -c \cdot \log \omega + d \quad (\text{eq. 5.27})$$

La differenza ΔT , che porta la temperatura EVT, misurata a 0.1 rad/s , alla più bassa frequenza ($\omega = 1\cdot 10^{-3} \text{ rad/s}$), può essere determinata in accordo con l'equazione 5.24, dove a è il parametro di fitting derivato dall'equazione 5.22.

$$\Delta T = \frac{\Delta \log \eta^*}{-a} = \frac{\log \eta^*(\omega = 0.1) - \log \eta^*(\omega = 0.001)}{-a} \quad (\text{eq. 5.28})$$

La temperatura limite superiore definita per mezzo della procedura CEN, T_{HS} (CEN), è infine determinata sommando il contributo ΔT alla equiviscous temperature EVT (eq. 5.25).

$$T_{HS} = EVT + \Delta T \quad (\text{eq. 5.29})$$

I risultati della fase 1 sono riportati in tabella 5.10, in termini di low shear viscosity lsv e temperatura finale, T_{HS} (CEN). I valori di lsv low-shear viscosity η^* ($\omega = 0.1$ rad/s) e η^* ($\omega = 0.001$ rad/s) sono valutati tramite l'equazione 5.23 e sono riferiti alla temperature EVT.

Tabella 5.10. Temperatura limite superiore secondo procedura CEN.

Binder	EVT (°C)	η^* ($\omega = 0.1$ rad/s) (Pa·s)	η^* ($\omega = 0.001$ rad/s) (Pa·s)	R ²	ΔT (°C)	T_{HS} (CEN) (°C)
N1	48.6	1631	1731	0.87	0.4	49.0
N2	45.7	1787	2050	0.90	0.7	46.4
N3	45.5	1770	1855	0.81	0.3	45.8
SBS1	50.2	2156	3371	0.95	4.4	54.6
SBS2	72.8	2415	5635	0.75	14.4	87.2
SBS4	69.6	3205	7969	0.72	29.2	98.8
SBS5	60.8	1848	2992	0.99	3.7	64.5
SBS7	68.5	1937	4172	0.82	11.0	79.5

Le differenze ΔT fra le equiviscous temperatures EVT riferite a 0.1 rad/s e le temperature limite superiori riferite a 0.001 rad/s sono state definite attraverso l'equazione 5.24.

I coefficienti R² riportati in tabella 5.10 sono relative alla regressione con l'equazione 5.23 proposta per il fitting dei dati sperimentali ricavati dalle prove di frequency sweep.

I più elevati valori di ΔT sono relativi alle maggiori differenze riscontrate fra i valori di lsv estrapolati a 0.001 rad/s e la viscosità complessa misurata a 0.1 rad/s. In questi casi non è stato osservato il raggiungimento dello steady-state was ed i valori di η^* continuano a crescere. Alcuni scarsi valori di R² pongono in evidenza alcuni problemi nella correttezza del fitting attraverso la proposta equazione logaritmica (eq. 5.23) per l'interpretazione dei dati delle frequency sweeps. Le osservazioni sperimentali mostrano che solo alcuni leganti modificati ed caratterizzati da un basso contenuto di SBS (SBS1, SBS5) si comportano in accordo con l'equazione 5.23. Al contrario, differenti ragioni inducono ad introdurre larghe approssimazioni quando si considerano leganti ad alta modifica (polymer content > 3.5%) o non modificati. Infatti, quando la misura raggiunge la regione delle basse frequenze, i leganti non modificati, in accordo con quanto mostrato nei paragrafi precedenti, raggiungono la condizione di steady-state (non considerata nella struttura dell'equazione 5.23) mentre i leganti ad alta modifica mostrano un andamento crescente della viscosità complessa ma secondo una legge non logaritmica (figure 5.19).

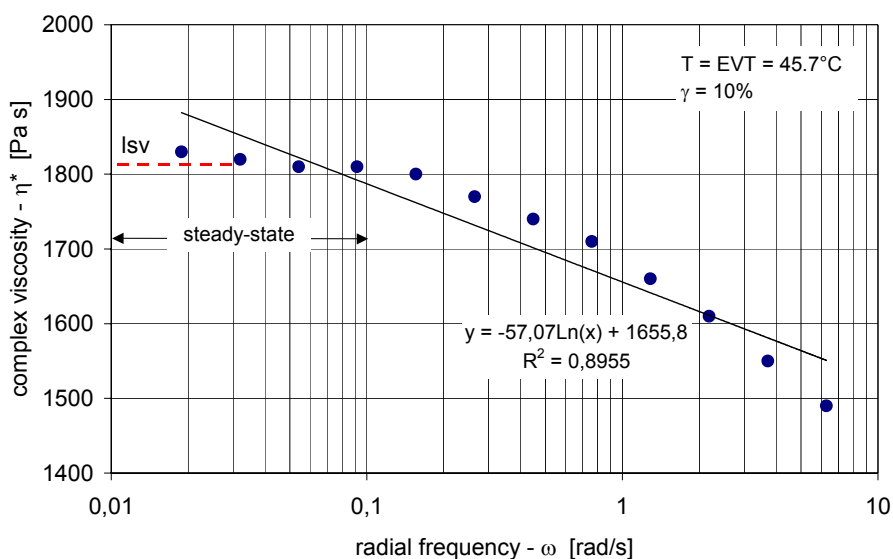


Figura 5.27. Frequency sweep alle basse frequenze. Bitume N1.

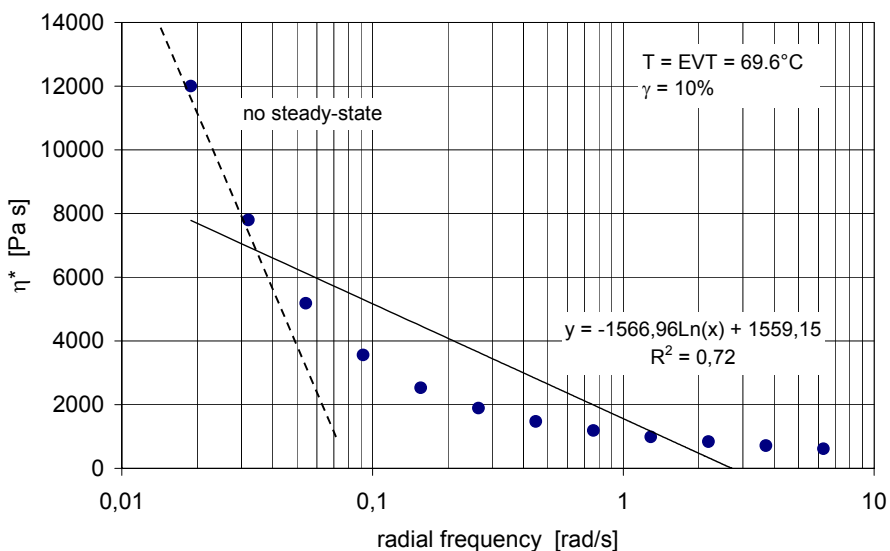


Figura 5.28. Frequency sweep alle basse frequenze. Bitume SBS-4.

I trend ottenuti confermano che la steady-state viscosity può essere chiaramente identificata nei leganti non modificati. Ne consegue che in questo caso la complex viscosity misurata alle basse frequenze è la zero-shear viscosity del materiale e che l'utilizzo dell'equazione 5.23 sovrastima la temperatura limite superiore, considerando un andamento crescente in una regione in cui, in realtà, la viscosità è costante ed

indipendente dalla velocità di deformazione. In questi casi gli andamenti registrati possono allora essere correttamente interpretati solo tramite l'utilizzo dei modelli reologici che comprendono la presenza di uno steady-state, come il modello di Carreau-Yasuda o quello di Cross proposti precedentemente.

Quando invece leganti ad alta modifica elastomerica sono testati i problemi connessi all'interpretazione dei dati tramite l'equazione 5.23 sono di origine differente. In questo caso, la presenza di un asintoto sub-verticale evidenzia che la teorica zero-shear viscosity non può essere definita. Quando ciò accade, l'equazione logaritmica proposta fornisce una sottostima della viscosità a 0.001 rad/s, introducendo approssimazioni che a priori possono interferire con l'affidabilità della temperatura limite superiore che scaturisce dal metodo in esame.

Comunque, nonostante i problemi discussi, importanti differenze fra leganti a diverso grado di modifica possono essere poste in evidenza nella lettura delle temperature limite superiore (T_{HS}) ottenute dai test in regime oscillatorio proposti dal CEN.

5.5.2. *Temperature di specifica da analisi alle basse frequenze*

I risultati della fase precedente hanno dimostrato che i leganti modificati non esibiscono uno stato di flusso stazionario quando soggetti a test in oscillatorio, seppur nel dominio delle basse frequenze. Questo fatto conferma che la teorica zero-shear viscosity non è probabilmente definibile nel dominio delle temperature di esercizio. Allo stesso modo, i risultati della fase precedente mostrano che, per i leganti non modificati, un plateau appare quando la frequenza è minore di 0.1 rad/s. Sulla base di queste osservazioni la seconda fase del programma sperimentale si focalizza sulla definizione di un approccio in regime oscillatorio alternativo al precedente. Curve isoterme della viscosità complessa vengono determinate sperimentalmente.

Similmente a quanto definito da SHRP, frequency sweep da 0.01rad/s a 100 rad/s sono direttamente eseguite per diverse temperature costanti (from 40°C to 90°C). Gli andamenti di viscosità risultanti sono analizzati e la viscosità complessa misurata a 0.01 rad/s viene considerata come valore di lsv indipendentemente dal raggiungimento dello stato stazionario (figura 5.23). I valori di lsv ottenuti per le diverse temperature di prova vengono diagrammati in funzione delle temperature stesse e gli andamenti analizzati tramite l'equazione di Arrhenius, peraltro già presentata e discussa nel capitolo 1:

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{E_f}{R \cdot T}} \quad (\text{eq. 5.30})$$

Nell'equazione 5.26 η è la viscosità, T è la temperature in gradi Kelvin, E_f è la flow activation energy, R is la costante universale dei gas ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e A è un parametro di fitting.

La temperatura limite superiore definita tramite l'approccio low-frequency qui presentato, T_{HS} (OSC), è infine valutata mantenendo, in accordo con la procedura CEN, il valore di riferimento $lsv = 2.0 \text{ kPa} \cdot \text{s}$.

I valori di lsv dai test in oscillatorio sono riportati in tabella 5.11 per ogni temperatura di test. In tabella 5.12 sono invece riportati i risultati finali, dove R^2 è il coefficiente di correlazione relativo alla legge di Arrhenius.

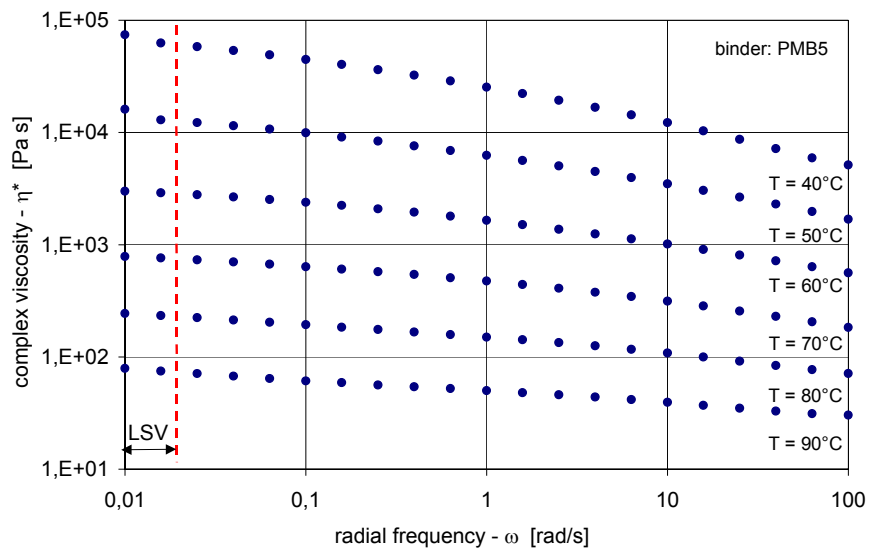


Figura 5.29. Curve isoterme di η^* (bitume SBS-5).

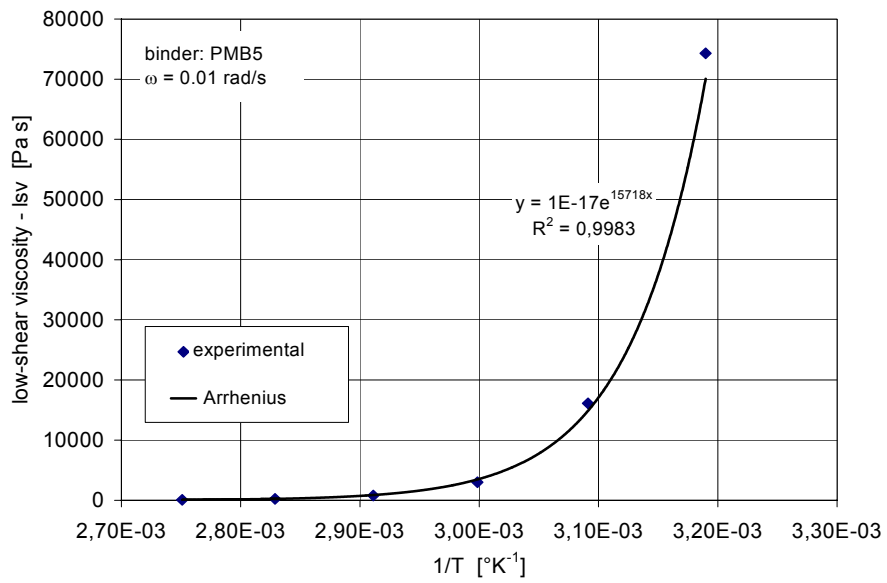


Figura 5.30. Analisi dei valori sperimentali di lsv con equazione di Arrhenius.

Tabella 5.11. Low-shear viscosity da test in regime oscillatorio per le diverse temperature di prova.

Bitume	Low-shear viscosity (Pa·s) $\omega = 0.01$ rad/s					
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
N1	6276	1063	228	62	25	8
N2	5468	966	206	49	16	6
N3	4696	805	170	48	20	8
SBS-1	26100	4000	1101	606	-	-
SBS-2	127640	45011	28762	20496	11992	3937
SBS-4	63951	31246	22172	17400	9025	3295
SBS-5	74285	16119	2998	786	243	79
SBS-7	65820	28905	18600	13259	4710	2666

Tabella 5.12. Parametri dell'equazione di Arrhenius e temperatura limite superiore dai test in regime oscillatorio alle basse frequenze.

Bitume	A	E_f (kJ·mol ⁻¹)	R ²	T _{HS} (osc. 0.01 rad/s) (°C)
N1	8·10 ⁻¹⁸	124.7	0.98	45.8
N2	1·10 ⁻¹⁸	129.9	0.99	45.1
N3	3·10 ⁻¹⁷	120.4	0.99	43.7
SBS-1	3·10 ⁻¹⁵	113.2	0.96	58.4
SBS-2	2·10 ⁻⁵	58.6	0.96	109.4
SBS-4	3·10 ⁻⁴	50.6	0.94	113.6
SBS-5	1·10 ⁻¹⁷	130.7	0.99	62.8
SBS-7	1·10 ⁻⁵	58.9	0.97	97.0

5.5.3. Temperature di specifica da test di creep a lungo tempo di carico

Similmente al caso precedente, i test di creep in condizioni di lungo tempo di carico sono stati ripetuti per diverse temperature di prova (da 40°C a 90°C) ed i valori di lsv successivamente diagrammati in funzione della temperatura. Come già riportato nel caso precedente, l'equazione di Arrhenius è stata utilizzata per descrivere il trend sperimentale di lsv. Infine, in accordo con le fasi precedenti, lsv = 2.0 kPa·s è stato stabilito come criterio di valutazione della temperatura limite superiore.

Le condizioni reometriche sono state imposte in accordo con quanto descritto precedentemente relativamente alle prove di creep statico. Sebbene, come più volte riscontrato nel corso della presente trattazione, le ipotesi per la valutazione di zsv non siano sempre riscontrabili, in questo caso si è considerato come valore di lsv quello determinato dopo 4 ore di carico, indipendentemente dal raggiungimento di una regione a tasso di scorrimento costante. La valutazione di lsv è avvenuta tramite fitting dei dati sperimentali col modello di Burger ed il parametro η_0 è stato considerato come low-shear viscosity del materiale.

I valori di l_{sv} determinati alle diverse temperature di prova sono riportati in tabella 5.13. I valori ottenuti per i leganti non modificati possono ritenersi, come discusso precedentemente, dei valori di z_{sv} , al contrario, per i leganti modificati ciò è vero solo per le temperature di prova più elevate. I risultati finali sono riportati in tabella 5.13. Gli effetti delle approssimazioni introdotte sono mostrati dal ridotto valore dei coefficienti R^2 ottenuti per i leganti modificati, per i quali valori di z_{sv} (temperature maggiori) sono diagrammati nel piano η -T congiuntamente a valori di l_{sv} (temperature minori).

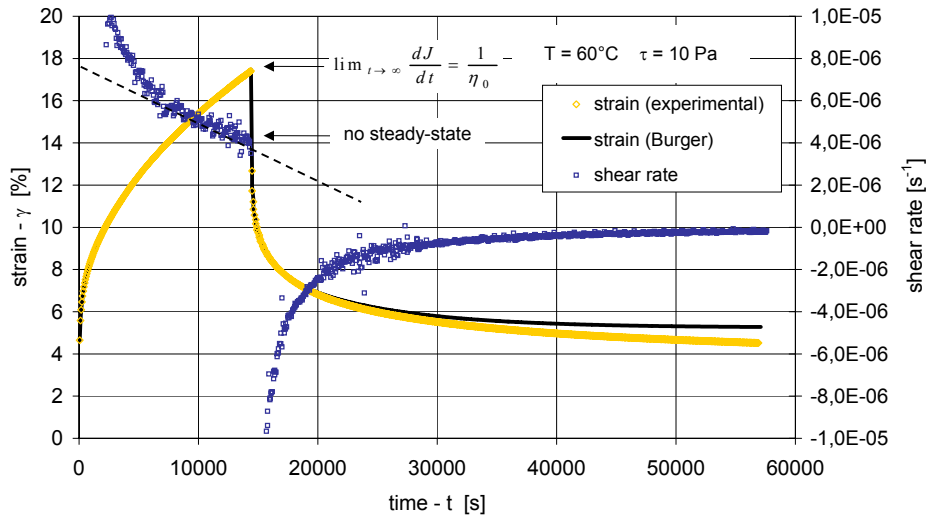


Figura 5.31. Funzione di creep $J(t)$ e fitting con l'equazione di Burger (SBS-2).

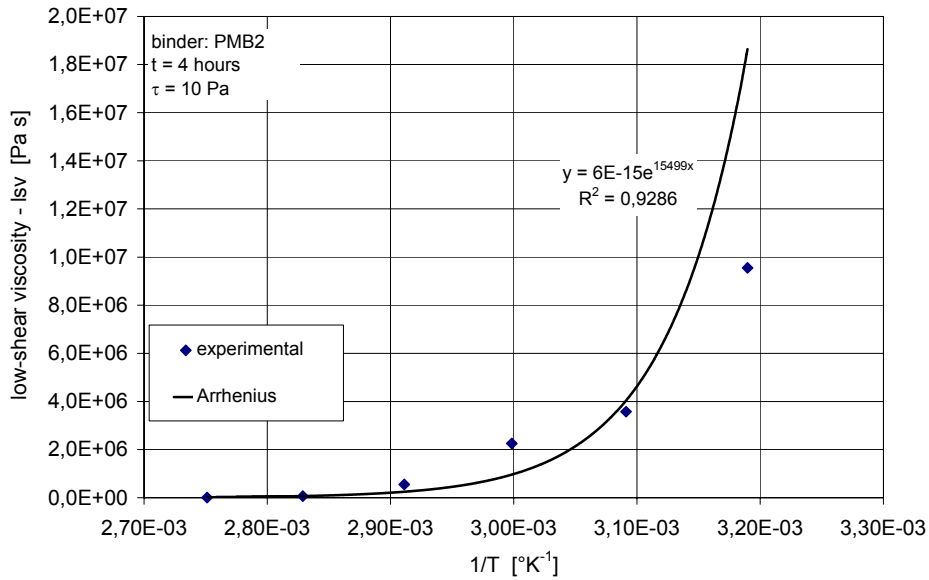


Figura 5.32. Analisi tramite equazione di Arrhenius (SBS-2).

Tabella 5.13. Low-shear viscosity da creep per diverse temperature di prova.

Binder	Low-shear viscosity (Pa·s)					
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
N1	5250	893	278	49	16	6
N2	4781	821	202	46	15	6
N3	4067	752	148	50	17	7
SBS-1	68986	23518	2383	1080	486	116
SBS-2	9554140	3572846	2253380	551741	66207	9205
SBS-4	14080100	5649717	3639304	634741	74608	6882
SBS-5	123375	20241	3413	499	139	60
SBS-7	6797583	4398827	1172333	269082	41112	4200

Tabella 5.14. Parametri dell'equazione di Arrhenius e temperatura limite superiore secondo prova di creep.

Binder	A	E_f (kJ·mol ⁻¹)	R ²	T _{HS} (creep) (°C)
N1	1·10 ⁻¹⁸	129.3	0.99	43.8
N2	2·10 ⁻¹⁸	127.4	0.99	43.4
N3	3·10 ⁻¹⁷	120.4	0.99	43.8
SBS-1	6·10 ⁻¹⁶	120.5	0.98	66.2
SBS-2	6·10 ⁻¹⁵	128.9	0.93	110.6
SBS-4	9·10 ⁻¹⁷	141.4	0.92	108.4
SBS-5	1·10 ⁻²⁰	149.5	0.99	61.7
SBS-7	6·10 ⁻¹⁷	140.6	0.94	102.7

5.6. Discussione dei risultati

Si propone in questo paragrafo una discussione dei risultati ottenuti relativamente alla definizione di criteri di analisi avanzati alle alte temperature di esercizio. Confronti e correlazioni fra le proprietà reologiche determinate tramite i diversi metodi applicati e sviluppati sono di seguito proposti ed analizzati. Allo stesso modo viene proposto un confronto fra le temperature limite superiore valutate coi diversi metodi esposti, successivamente esaminate anche in funzione della deformazione accumulata definita con riferimento al test RCT (NCHRP project 9-10 report 459), ritenuta espressione del damage behavior dei leganti alle alte temperature di esercizio.

5.6.1. *Relazione η_0 - γ_{acc} e criteri di specifica prestazionale secondo zero-shear viscosity e creep analysis*

Da quanto sopra esposto scaturisce che la condizione di crisi dei bitumi stradali alle alte temperature di esercizio possa essere individuata tramite differenti parametri prestazionali. È possibile quindi proporre un confronto fra i diversi indicatori prestazionali risultanti dalle prove di creep ed il più noto parametro SHRP $G^*/\sin\delta$. A tale scopo, nella presente analisi è stato assunto che il damage behavior dei bitumi alle alte temperature possa essere interpretato in termini di deformazione accumulata. Conseguentemente il parametro scelto per il confronto è la deformazione accumulata misurata sperimentalmente durante i test di creep ripetuto con sforzo applicato pari a 10 Pa.

I risultati del confronto sono mostrati in figura 5.27 ed in tabella 5.15, dove sono riportate le correlazioni ottenute fra la deformazione accumulata γ_{acc} e $G^*/\sin\delta$, G_v dalla prova di creep ripetuto ed η_0 dalla prova di creep statico. In tutti i tre casi un'equazione del tipo $y=a \cdot x^n$ è stata utilizzata per la regressione.

Tabella 5.15. Parametri di regressione.

Rheological properties	a	n	R ²
G*/sinδ	8438	-0.2629	0.6172
G_v (repeated creep)	1389	-0.3707	0.7535
η₀ (static creep)	248952	-1.7185	0.9458

Lo scarso valore del coefficiente R² ottenuto per $G^*/\sin\delta$ è indicativo di una limitata affidabilità dei test a sollecitazione ciclica reversibile per la caratterizzazione dei bitumi modificati alle temperature di esercizio. Inoltre è importante osservare come l'esponente n , in questo caso, sia prossimo a zero. Conseguentemente può essere osservato (figura 5.27) che bitumi con deformazioni accumulate molto differenti hanno in realtà valori simili del parametro $G^*/\sin\delta$, confermando la scarsa affidabilità dello stesso.

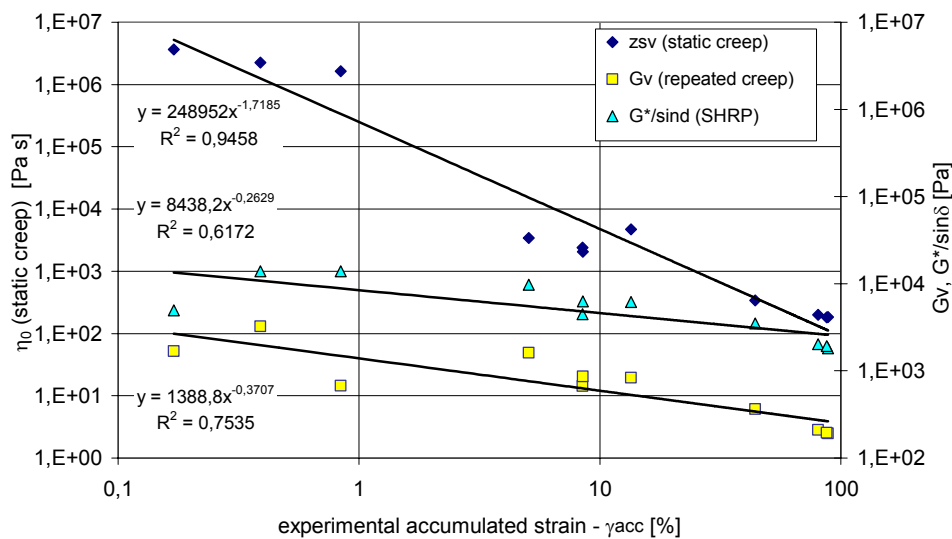


Figura 5.33. Relazione fra $G^*/\sin\delta$, G_v , η_0 e γ_{acc} da RCT test.

Con riferimento a G_v si osserva che i parametri di regressione ottenuti sono soddisfacenti ma migliori risultati si ottengono quando la deformazione accumulata è diagrammata in funzione dei valori di η_0 ottenuti dai test statici. Ciò conferma l'importanza del tempo di creep per la corretta valutazione dei parametri correlati con la deformazione permanente dei leganti modificati. In particolare è stato mostrato che allo scopo di ottenere parametri (viscosità o moduli) realmente connessi con l'accumulo di deformazioni permanenti, devono essere predisposti ed eseguiti test meccanici che necessariamente prevedano lunghi tempi di carico. Trattandosi di un insieme di 11 leganti dalle caratteristiche estremamente diversificate, la correlazione in questo può dirsi forte ed il fatto che si stabilisca fra grandezze derivate da due test differenti pone il parametro η_0 , desunto dalla modellazione secondo Burger della funzione in creep a lungo tempo di carico, in condizione di essere considerato come proprietà intrinseca del materiale, che ne governa i fenomeni di deformazione non-reversibile in tutte le condizioni di test.

Una più corretta interpretazione della correlazione fra proprietà reologiche del materiale e deformazione accumulata misurata sperimentalmente, può essere ottenuta con riferimento al test MRCT, in cui, come discusso precedentemente, la deformazione finale rappresenta la reale deformazione residua a termine dei cicli di carico.

Tabella 5.16. Parametri di regressione.

Rheological properties	a	n	R ²
$G^*/\sin\delta$	6159	-0.1767	0.4823
G_v (repeated creep)	1177	-0.3213	0.7687
η_0 (static creep)	49217	-1.3135	0.9508

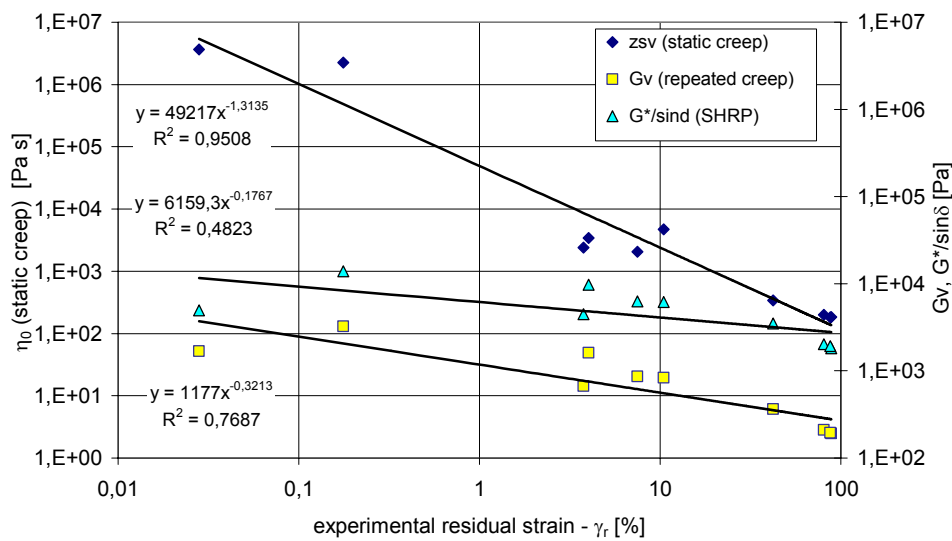


Figura 5.34. Relazione fra $G^*/\sin\delta$, G_v , η_0 e γ_{acc} da MRCT test.

Con riferimento al valore di γ_r , le relazioni fra i parametri permangono invariate ed anche nel caso della differente valutazione del danno (γ_r invece che γ_{acc}) il parametro η_0 da static creep propone la migliore interpretazione del fenomeno. Di notevole interesse pè anche il fatto che il coefficiente R^2 relativo al parametro SHRP scende in questo caso al valore 0.48, decisamente inferiore allo 0.61 relativo alla correlazione su γ_{acc} . Tale osservazione testimonia la correttezza dell'ipotesi di reale deformazione residua alla base della determinazione di γ_r secondo MRCT e della inadeguatezza di $G^*/\sin\delta$ nella descrizione del fenomeno.

Allo stesso modo dei dati di creep, si propone ora la correlazione ottenibile fra i valori di low-shear viscosity misurati in regime oscillatorio, sia con riferimento ai valori sperimentali che con riferimento al fitting tramite modello di Cross.

Tabella 5.17. Parametri di regressione.

Rheological properties	a	n	R^2
G^*/ω (1 rad/s)	1432	-0.3806	0.7880
G^*/ω (0.01 rad/s)	9392	-0.8642	0.9689
η_0 (Cross)	23873	-1.0826	0.8128

In questo caso non sussiste miglioramento sensibile rispetto ai dati di creep analizzati nel diagramma precedente, importante osservazione, a conferma delle ipotesi precedentemente avanzate, è comunque presente nella comparazione fra le correlazioni ottenute ad 1 rad/s e quelle a 0.01 rad/s.

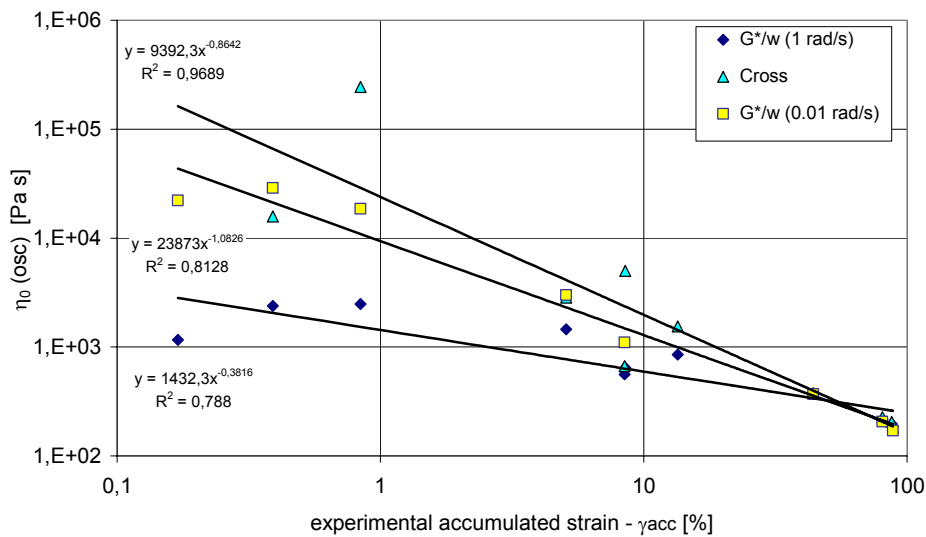


Figura 5.35. Relazione fra G^*/ω (1 rad/s) G^*/ω (0.01 rad/s), η_0 (Cross) e γ_{acc} da RCT test.

Riducendo la frequenza il rapporto $G^*/\sin\delta$ non varia per i bitumi non modificati mentre si incrementa con gradiente elevato per i bitumi a modifica hard (come discusso nei paragrafi precedenti). In questo modo una riduzione di due ordini di grandezza nella frequenza indagata porta il rapporto (ovvero la lsv) ad approssimare in modo decisamente più corretto il valore di η_0 (qualora esso esista) e comunque ad interpretare in modo più preciso la intrinseca resistenza alle deformazioni non-reversibili del legante.

Soddisfacente risultato è stato ottenuto anche tramite l'utilizzo dell'equazione di Cross. In questo caso occorre però ricordare che i dati su cui è costruita la correlazione non sono 11, ma 10 poiché per il legante SBS-4, l'interpolazione con il modello di Cross può avvenire solo ipotizzando per il parametro η_0 il valore infinito.

Nel caso di danno rappresentato dalla deformazione residua determinata da MRCT i risultati delle correlazioni ottenute sono mostrati di seguito.

Tabella 5.18. Parametri di regressione.

Rheological properties	a	n	R ²
G^*/ω (1 rad/s)	951	-0.2726	0.6965
G^*/ω (0.01 rad/s)	4118	-0.6596	0.9369
η_0 (Cross)	5572	-0.7030	0.8269

Rispetto al caso precedente non si osserva, come già discusso per il caso del creep, alcuna sostanziale variazione nelle relazioni che intercorrono fra le tre proprietà reologiche esaminate ed i risultati ottenuti a 0.01 rad/s mantengono la migliore capacità di previsione del danno. Si segnala pertanto ancora l'incremento del fattore R_2 in corrispondenza del passaggio fra 1 rad/s e 0.01 rad/s.

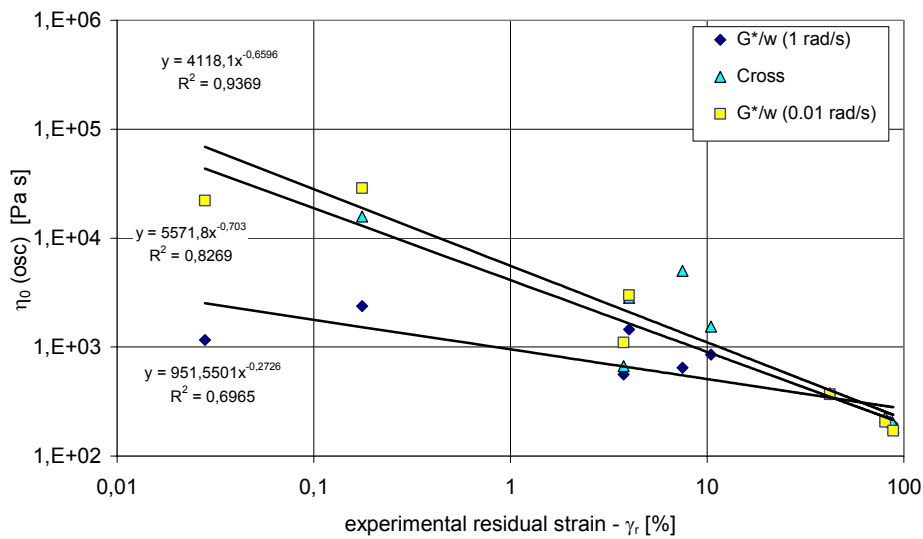


Figura 5.36. Relazione fra G^*/ω (1 rad/s) G^*/ω (0.01 rad/s), η_0 (Cross) e γ_r da MRCT test.

5.6.2. Relazione η_0 (creep) – η_0 (osc.) ed applicabilità della regola di Cox-Merz

Ulteriore spunto di riflessione è fornito dall'osservazione e dal confronto di valori di zsv ottenuti tramite creep e tramite analisi in regime oscillatorio. In generale si osserva che tali valori, nel caso dei bitumi modificati, sono risultati essere differenti. Questo fatto conferma da un differente punto di vista che, perfino quando la misura verifica le condizioni reometriche richieste, la viscosità misurata non è il valore intrinseco di zsv. Se così fosse infatti i due modi di carico dovrebbero restituire valori di viscosità limite pressoché identici, in relazione alla regola di Cox-Merz (già presentata e discussa nel corso del capitolo 1), e come in effetti si è riscontrato per i bitumi non modificati.

$$\eta(\omega) = \eta(\dot{\gamma}), \quad \Rightarrow \quad \eta'(\omega)_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (\text{eq. 5.31})$$

Ciò consegue nell'ulteriore prova che il concetto di low-shear viscosity può più correttamente e consapevolmente essere utilizzato allo scopo di ottenere una generalizzazione dei metodi di analisi basati sulle misure di viscosità.

Quando bitumi non modificati e PMB a bassa modifica sono stati testate, la lsv misurata da creep è risultata essere simile alla lsv ottenuta alle basse frequenze ($\omega = 0.01$ rad/s). Differentemente, quando leganti ad alta modifica sono stati testati, la lsv da creep è risultata essere maggiore che la lsv ottenuta in regime oscillatorio. Ciò probabilmente accade per differenza fra i due modi di carico ma anche perchè gli shear rate raggiunti ed i tempi di carico finali non sono gli stessi per entrambi i metodi reometrici.

Valori di lsv e shear rate ottenuti per entrambi i test di creep e oscillatorio low-frequency sono mostrati nelle figure 5.31 e 5.32.

I valori riportati sono relative ai leganti SBS-4 (punti circolari) ed N2 (punti quadrati). Nel caso del legante non modificato, la lsv registrata è indipendente dal tipo di test per

ogni temperatura di prova, mentre una grande differenza ($\Delta\eta$) è registrata per i legante SBS-2. Simili andamenti sono stati ottenuti per gli altri leganti modificati. Pertanto, ancora una volta, si ottiene dimostrazione che la viscosità misurata in condizioni limite è la zsv solo nel caso di leganti di tipo tradizionale.

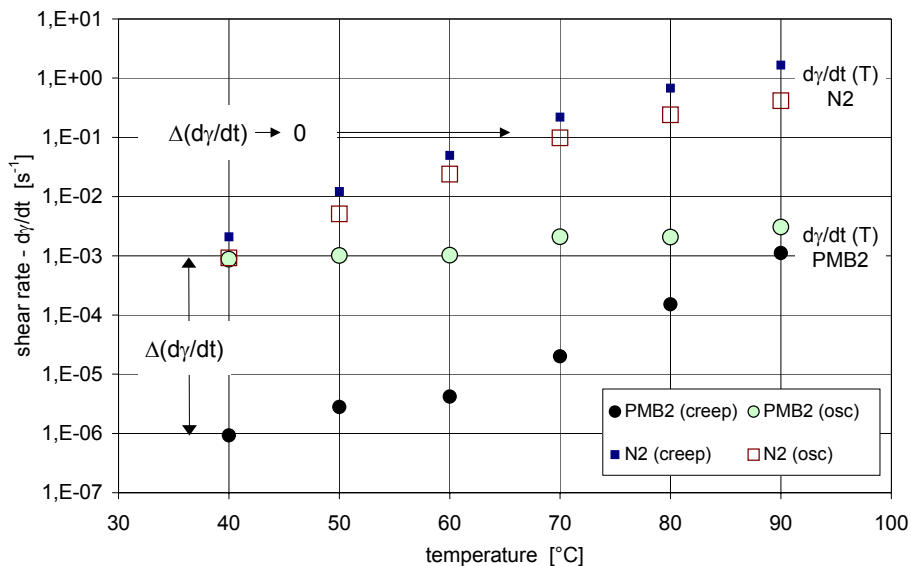


Figura 5.37. Shear-rate da prove di creep ed in regime oscillatorio alle basse frequenze di oscillazione. Bitumi N2 ed SBS-2.

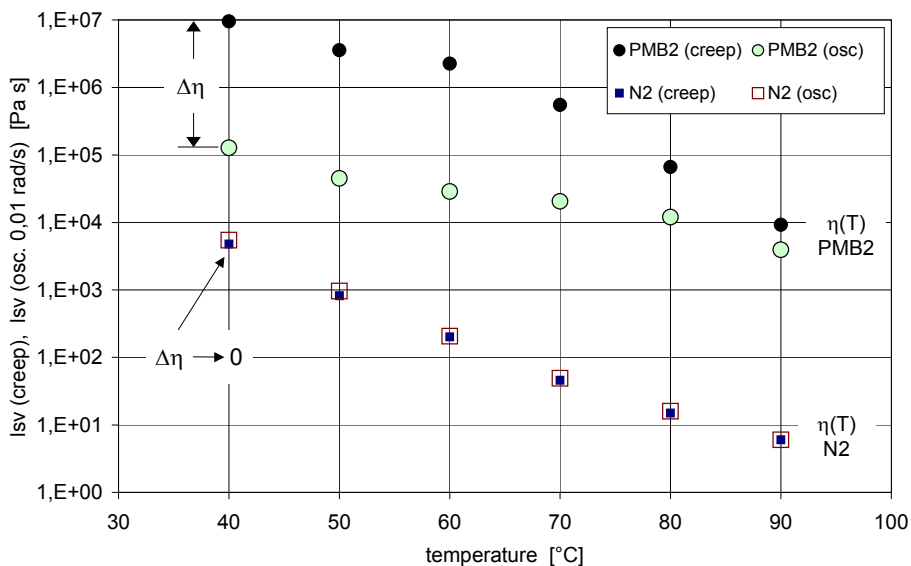


Figura 5.38. Low-shear viscosity da prove di creep ed in regime oscillatorio alle basse frequenze di oscillazione. Bitumi N2 ed SBS-2.

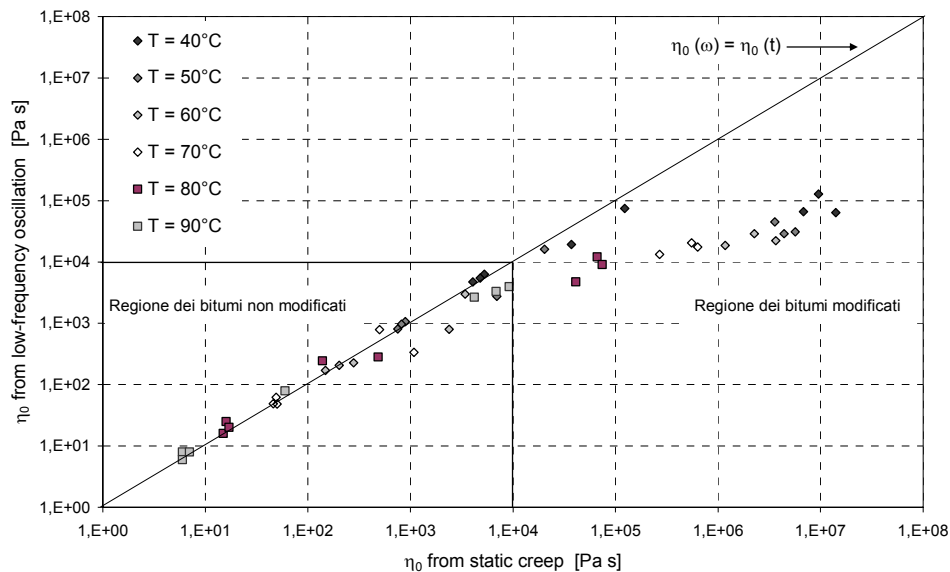


Figura 5.39. Confronto fra η_0 da prova di creep e da prova in oscillatorio.

5.6.3. Temperatura limite superiore

Il confronto fra le temperature limite superiore definite in accordo con l'analisi della lsv secondo le metodologie ed i criteri reologici discussi ed applicati nei paragrafi precedenti ed in relazione $G^*/\sin\delta$ sono riportati in figura 5.33. Un sostanziale accordo esiste fra le temperature ottenute dai differenti metodi basati sulla lsv. Nonostante il fatto che i valori di lsv siano fortemente influenzati dalle condizioni reometriche, può essere osservato come low-frequency e creep analisi forniscano per ogni legante simili valori di T_{HS} . Tali temperature sono anche in accordo con le corrispettive ottenute dalla procedura CEN. Con riferimento proprio alle T_{HS} (CEN), si può osservare che valori sostanzialmente differenti rispetto a quelli ottenuti dagli metodi basati sulla lsv si registrano per i leganti SBS-2, SBS-4 ed SBS-7, ovvero per i leganti ad alta modifica. In questi casi la temperatura determinata in accordo con la procedura CEN è probabilmente più bassa delle altre T_{HS} a causa delle approssimazioni proprie del metodo in questione e discusse precedentemente, soprattutto in merito all'impiego dell'equazione 5.23.

Le temperature ottenute dall'analisi secondo SHRP sono generalmente differenti se confrontate con quelle ottenute dall'approccio lsv. Per i leganti modificati la temperatura SHRP risulta sempre inferiore alle temperature definite secondo lsv. Il contrario accade quando se si considerano i leganti non modificati. La caratterizzazione basata sulla lsv porta conseguentemente a definire differenze più rilevanti fra leganti modificati e non modificati. L'intervallo esistente fra la massima e la minima temperatura registrate è pari a $113^\circ\text{C} \div 43^\circ\text{C}$ per l'analisi lsv, mentre è pari a $88^\circ\text{C} \div 64^\circ\text{C}$ per l'analisi secondo $G^*/\sin\delta$.

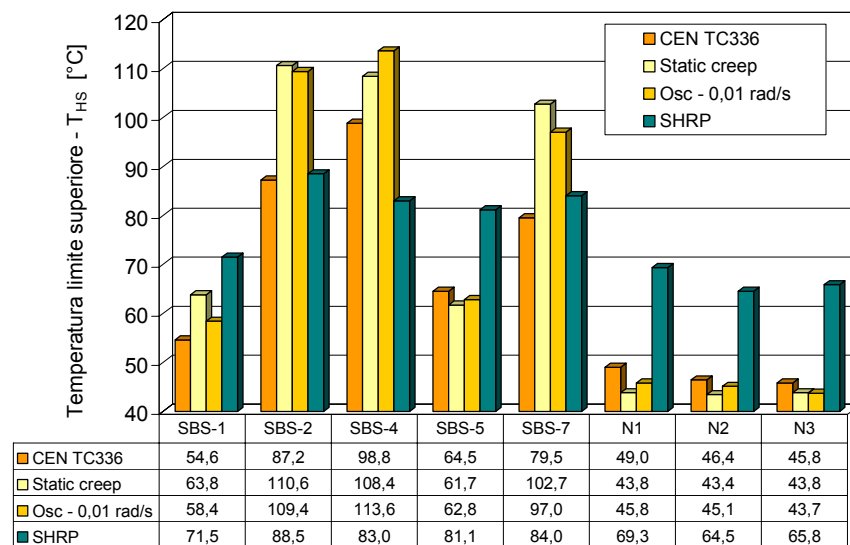


Figura 5.40. Temperatura limite superiore da differenti test reometrici.

Al fine di ottenere indicazioni circa l'affidabilità dei metodi descritti, ulteriori analisi sono state condotte, nelle quali, in accordo con quanto ipotizzato precedentemente, è stato assunto che il damage behavior alle alte temperature di esercizio può essere interpretato in termini di deformazione non-reversibile, espressione della dissipazione dell'energia per scorrimento viscoso nelle prove RCT.

I risultati delle correlazioni ottenute sono riportati in figura 5.34 e 5.35 ed in tabella 5.19, dove le relazioni fra γ_{acc} e le T_{HS} sono state definite utilizzando leggi di potenza della forma $y=a \cdot x^n$.

Il minor valore del coefficiente R^2 ottenuto per le temperature dedotte dal criterio SHRP è in accordo con le analisi precedenti, ed indicativo della parziale inaffidabilità delle sollecitazioni cicliche reversibili a 10 rad/s nella caratterizzazione dei leganti modificati alle alte temperature di esercizio. Inoltre, in conseguenza del minor valore registrato dal coefficiente n in questo caso, si può osservare come leganti con deformazione accumulata molto differente risultino comunque avere simili temperature di specifica.

I risultati ottenuti dall'applicazione del concetto di l_{sv} , mostrano un significativo miglioramento, quantificato anche dai valori di n e da quelli di R^2 prossimi all'unità. Con rispetto alle temperature ottenute applicando la procedura proposta dal CEN, si osserva invece che il parametro di regressione n assume valori elevati ma migliori risultati si ritrovano comunque dai test di creep ed oscillatorii alle basse frequenza. Questo fatto riflette l'effetto delle approssimazioni introdotte dall'utilizzo dell'equazione 5.23.

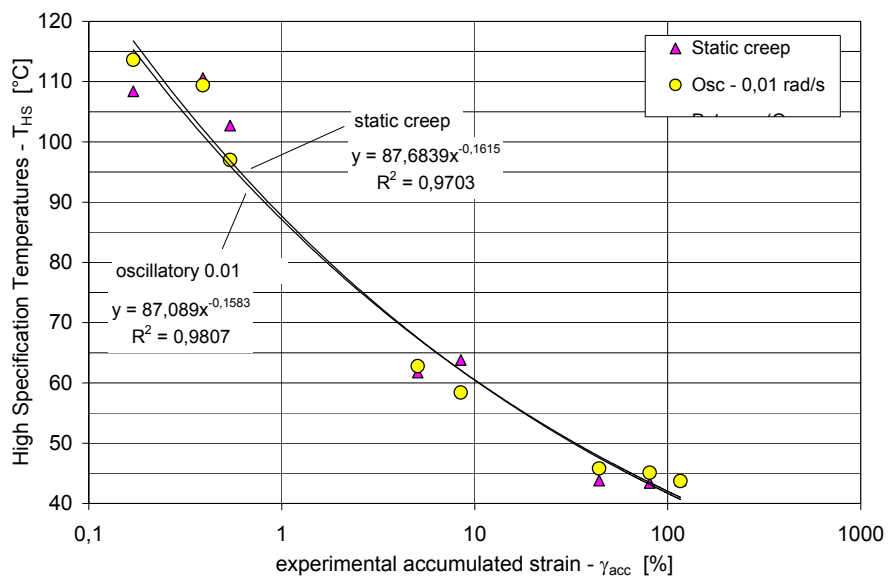


Figura 5.41. Correlazione fra la temperature limite superiore e la deformazione accumulata sperimentale da RCT (metodo creep e oscillatorio alle basse frequenze).

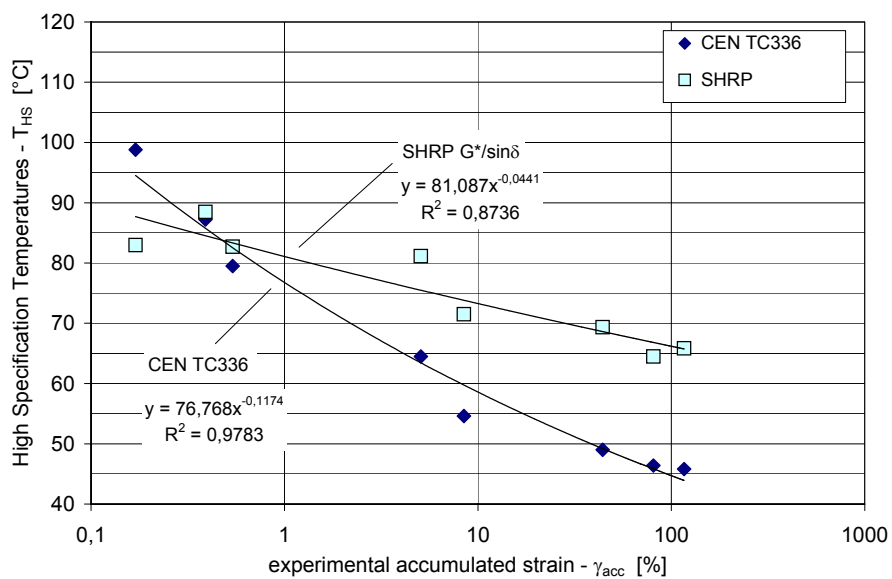


Figura 5.42. Correlazione fra la temperature limite superiore e la deformazione accumulata sperimentale da RCT (metodi CEN e SHRP).

Tabella 5.19. Parametri di regressione

Method	a	n	R ²
CEN TC336	76.77	-0.1174	0.98
Low frequency	87.09	-0.1583	0.98
Static creep	87.68	-0.1651	0.97
SHRP	81.09	0.0441	0.87

5.6.4. Considerazioni conclusive

Differenti approcci reometrici per l'analisi del comportamento dei leganti bituminosi negli stati critici alle alte temperature di esercizio e per la definizione della temperature limite superiore sono stati applicati e sviluppati. Con riferimento agli obiettivi preposti, è possibile pervenire alle seguenti considerazioni conclusive:

- La misura sperimentale della zero-shear viscosity dei leganti modificati include diversi problemi intrinseci. Differentemente da quanto accade per i bitumi non modificati, per quelli ad alta modifica uno stato di flusso stazionario per bassi valori della velocità di deformazione non può essere raggiunto. In questi casi pertanto, ne il parametro η_0 del modello di Burger né la viscosità misurata alle basse frequenze di oscillazione possono identificare la teorica zero-shear viscosity del materiale. Conseguentemente, anche in condizioni reometriche limite la viscosità dei leganti modificati dipende dal modo di carico ed il concetto di low-shear viscosity deve essere introdotto.
- La caratterizzazione prestazionale dei bitumi modificati alle alte temperature di esercizio deve avvenire attraverso una corretta definizione del comportamento in condizioni critiche di deformazione. In questo contesto occorre considerare la definizione dell'energia dissipata nei diversi modi di carico relativi a specifiche condizioni di prova. Grazie alle osservazioni si può ritenere che un corretto approccio alla caratterizzazione del damage behavior dei bitumi stradali alle alte temperature di esercizio possa avvenire analizzando la risposta degli stessi alle azioni statiche. È tuttavia necessario conoscere l'estensione della regione di flusso Newtoniana e prevedere un tempo di applicazione del carico generalmente maggiore di 4 ore.
- Riguardo al repeated creep test: i valori di G_v non sono generalmente in accordo con i valori di deformazione accumulata. Questo fatto può essere spiegato osservando che il tempo di creep di 1 secondo non consente un'affidabile valutazione della risposta viscosa. Ciò è anche mostrato dalla differenza registrata tra le deformazioni accumulate e calcolate con l'equazione di fitting e le deformazioni accumulate determinate sperimentalmente.
- Riguardo allo static creep and recovery test: un tempo di carico pari a 4 ore non è probabilmente sufficiente per alcuni bitumi modificati. In questi casi è necessario prevedere un tempo di carico più elevato al fine di ottenere un valore di η_0 ben approssimato. Il modulo viscoso (G_v) determinato tramite le prove di creep ripetute e la η_0 determinata con la prova di creep statico producono simili risultati, in termini di qualifica del legante, solo nel caso dei leganti non modificati.
- Se la deformazione accumulata viene assunta come misura quantitativa del danno subito dal bitume in seguito all'applicazione di un carico alle alte temperature di esercizio, i dati delle regressioni ottenuti confermano che l'energia dissipata nei carichi ciclici reversibili non è generalmente associata al danno. Questo fatto denota

l'inaffidabilità del parametro di caratterizzazione SHRP nella qualifica prestazionale dei bitumi modificati. Considerando i due test di creep analizzati, si deve ritenere che la prova di creep-recovery, pur richiedendo maggior tempo di esecuzione, produca risultati affidabili e senz'altro meglio correlati con la deformazione non-reversibile.

Con particolare riferimento alla determinazione della temperatura limite superiore:

- La metodologia proposta dal CEN TC336 (prEN15324) è basata sull'estrapolazione della viscosità complessa a 0.001 rad/s tramite equazione logaritmica. In questo caso due ordini di problemi sono stati posti in evidenza. Nell'esecuzione della temperature sweep, l'influenza del gradiente di temperature non è del tutto nota e dovrebbe essere meglio investigata. Nell'esecuzione della frequency sweep, l'equazione logaritmica proposta per l'estrapolazione di $\eta'(\omega = 10^{-3} \text{ rad/s})$ non consente una corretta approssimazione sia per leganti non modificati che per leganti modificati.
- Le temperature limite superiore definite dall'analisi in oscillatorio alle basse frequenze e dalle prove di creep sono sempre maggiori che quelle ottenute applicando la procedura CEN. Ciò è probabilmente conseguenza dei problemi evidenziati al punto precedente. Comunque esiste un generale accordo fra i tre metodi.
- Relativamente a SHRP, esiste un sostanziale disaccordo fra le temperature ottenute da $G^*/\sin\delta$ e quelle ottenute dalla low-shear viscosity.
- I dati di regressione relativi all'analisi delle temperature limite superiore in funzione delle deformazioni accumulate mostrano che l'applicazione del concetto di low-shear viscosity nella qualifica prestazionale dei bitumi modificati porta ad un significativo miglioramento fondato sulla più corretta interpretazione del fenomeno.

Capitolo 6

CRITERI DI ANALISI REOLOGICA AVANZATA ALLE BASSE TEMPERATURE DI ESERCIZIO

6.1. Background

La fatica è un processo di crisi causato dalla ciclica applicazione di sollecitazioni caratterizzate da livelli di tensione e deformazione di entità minore a quelle relative all'immediata rottura. A causa della natura ripetitiva del carico indotto dal traffico stradale ed aeroportuale, le pavimentazioni flessibili rientrano fra le strutture frequentemente soggette ad innesco di fessurazioni che deriva da fenomeni di fatica nei materiali costituenti. Conseguentemente, diversi metodi per la valutazione della resistenza e del comportamento a fatica dei bitumi stradali sono stati investigati fin dalla prima introduzione dell'analisi reologica nel settore dell'ingegneria delle pavimentazioni. Nei primi anni '90s, lo sviluppo del programma di ricerca SHRP ha portato alla definizione di un indicatore della resistenza a fatica dei bitumi fondato sulla determinazione dell'energia dissipata in cicli di carico a regime oscillatorio sinusoidale e rappresentato dalla misura di $G^* \cdot \sin \delta$ a 10 rad/s (Bahia et al., 1995). Sebbene questo parametro sia tuttora contemplato fra i criteri di qualifica dei bitumi stradali, diverse sperimentazioni ne hanno dimostrato una parziale inadeguatezza nella descrizione delle reali potenzialità di resistenza a fatica che i bitumi esprimono nelle situazioni di esercizio. Diversi approcci sono allora stati proposti per migliorare l'affidabilità dei test di fatica sui bitumi stradali ed il concetto di damage behavior, già introdotto relativamente al problema delle alte temperature di esercizio, trova in questo contesto altrettanto valida applicazione (Bahia et al., 2001). In questo caso ci si propone quindi di indagare il comportamento del bitume in condizioni critiche e di definire di conseguenza specifiche proprietà e procedure di test riferite alle condizioni di incipiente rottura. In questo contesto un nuovo metodo per la previsione del comportamento a fatica dei leganti che consiste nell'esecuzione di cicli di carico ripetuto (time sweeps) tramite DSR, è stato sviluppato nell'ambito del progetto NCHRP 9-10 e successivamente applicato da diversi ricercatori (Soenen et al., 2000, Planche et al., 2004, Bocci et al., 2006, Santagata et al., 2008). Partendo dai risultati di queste precedenti esperienze, il programma sperimentale presentato in questo capitolo si propone l'obiettivo di analizzare il comportamento a fatica dei bitumi, ponendo particolare attenzione ai test condotti in controllo di deformazione, e considerando in questo caso l'influenza di aspetti reometrici, quali frequenza di carico e livello di deformazione, sulla misura delle caratteristiche di danno dei bitumi negli stati critici di fatica.

Inoltre, come osservato da Ghuzlan et al. (2000) and Bonnetti et al. (2002), un criterio per la definizione della resistenza a fatica fondato sull'analisi di proprietà fondamentali del materiale, e pertanto indipendente dalle condizioni di test, deve ritenersi ...al fine di suggerire una corretta revisione degli attuali metodi di qualifica prestazionale dei leganti bituminosi. Con riferimento a tale proposito, analisi in controllo delle tensioni e leganti di diversa natura (modificati e non modificati) sono stati considerati nello studio proposto

al fine di fornire un contributo alla generale definizione della resistenza a fatica dei bitumi come associata al reale raggiungimento di uno stato di danno.

Nell'ipotesi che gli stati critici alle basse temperature di esercizio siano rappresentati, oltre che dalla manifestazione di fenomeni di fatica, anche dalla crisi e frattura nei legami coesivi interni al bitume ed adesivi fra bitume ed aggregati, l'indagine sui criteri reologici avanzati proposta nel presente capitolo comprende lo studio della possibilità di utilizzare strumentazioni DSR per la misura del comportamento dei leganti in regime di carico assiale alle basse temperature.

6.2. Presupposti teorici e metodi di analisi

6.2.1. Comportamento a fatica

6.2.1.1. Analisi in controllo della deformazione

I test reologici di fatica sono stati eseguite tramite dynamic shear rheometer (DSR). In questo primo caso i test sono stati condotti in modalità strain-controlled, utilizzando ampiezze di deformazione pari variabili da 1.0% a 4.0% e frequenze di carico pari a 10Hz, 20Hz and 50Hz. La temperatura di test è stata mantenuta costante e pari a 15 ± 0.01 °C. Durante l'intero svolgimento del programma sperimentale è stata adottata la geometria di misura piatto-piatto con diametro pari a 8.00 mm e gap pari a 2.0 mm.

Le condizioni reometriche di temperatura e frequenza sono state sempre tali da verificare la condizione sull'edge fracture. Si riscontra infatti che, l'iniziale rigidità del legante influenza fortemente il modo di rottura del provino nei test di time sweep. Allo scopo di assicurare che la crisi avvenga realmente per fatica, la rigidità iniziale del legante dovrebbe essere nella regione dei 15 MPa e comunque, in generale, deve essere maggiore di 5 MPa (Planche et al., 2004).

La vita a fatica dei provini è stata misurata con riferimento a due criteri proposti in letteratura (Bahia et al., 2001):

- Resistenza a fatica misurata in riferimento al numero di cicli (N_f) in corrispondenza del quale si raggiunge la riduzione del 50% nel modulo complesso (G^*).
- Resistenza a fatica misurata in riferimento al numero di cicli (N_{p20}) per il quale si ottiene una deviazione pari al 20% dall'iniziale andamento lineare della grandezza DER (Dissipated Energy Ratio) determinata secondo la formula seguente,

$$DER = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{W_n} \quad (\text{eq. 6.1})$$

dove W_i è l'energia dissipata per ciclo:

$$W_i = \pi \cdot \sigma_i \cdot \varepsilon_i \cdot \sin \delta_i \quad (\text{eq. 6.2})$$

6.2.1.2. Analisi in controllo della tensione

I test in modalità di controllo delle tensioni sono stati condotti per tensioni di taglio variabili da 250 kPa a 475 kPa. La frequenza di carico è stata posta pari a 10Hz mentre la temperatura è stata mantenuta costante e pari a $15.00^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$. La definizione della locale soglia di avvenuta crisi per fatica è generalmente di difficile individuazione in laboratorio, anche in questo caso si è pertanto fatto riferimento a limiti convenzionali

stabiliti dai criteri proposti in letteratura (DER e decadimento del modulo complesso) riportati nel paragrafo precedente.

Con riferimento al criterio DER, il parametro Relative Crack Propagation Amplitude (RCPA), definibile nel caso di prove stress-controlled e recentemente proposto da Santagata et al. (2008), la cui espressione analitica è definita dall'equazione 6.3, può essere inoltre valutato al fine di valutare peculiari effetti riconducibili all'effetto della modifica sul comportamento a fatica dei bitumi.

$$RCPA = \frac{N_{MAX} - N_{p20}}{N_{MAX}} \quad (\text{eq. 6.3})$$

Nell'equazione 3, N_{MAX} è il numero di cicli corrispondente al Massimo valore di DER, mentre N_{p20} è il numero di cicli a rottura convenzionalmente stabilito in accordo con quanto definito precedentemente.

6.2.2. Criteri di analisi dei potenziali di adesione e coesione

Il potenziale di adesione misurato con riferimento ad un'interfaccia bitume-acciaio è stato studiato attraverso l'utilizzo del DSR. La geometria a piatti paralleli con diametro 8 mm e testing gap pari a 3.00 mm è stata utilizzata. I test sono stati eseguiti in modo simile alla procedura proposta da Kanitpong and Bahia (2003 and 2004), ed il provino di bitume posto fra i piatti del reometro è stato sottoposto ad un sforzo assiale di tensione. La forza assiale, normale ad entrambi i piatti del reometro, è stata applicata per mezzo di un sistema integrato nel DSR stesso (precisione ± 0.01 N). Una rampa lineare di forza variabile fra 0 e 40 N è stata utilizzata.

Lo sforzo (engineering stress) applicato al provino è stata calcolato come rapporto fra la forza assiale e l'area nominale del provino (50.26 mm^2). Il gap è stato monitorato durante il test con una precisione di $1 \cdot 10^{-3}$ ed è stato utilizzato come misura dello spostamento, sulla base della quale calcolare la deformazione assiale (ϵ_v). Il criterio di rottura per adesione è stato stabilito in termini di stress e posto in corrispondenza del livello di tensione richiesto per il distacco dell'interfaccia bitume/piatto. Diversi tempi per l'applicazione della rampa di carico (12÷120 s), corrispondenti a diversi stress rate (0.33 N/s and 3.33 N/s), sono stati utilizzati.

Al fine di esaltare le eventuali differenze nella determinazione delle forze di adesione tramite il test in fase di studio, un bitume non modificato e due modificati con cere, le cui caratteristiche sono presentate nel capitolo 4, sono stati selezionati per lo svolgimento delle prove.

6.3. Analisi dei dati di fatica

6.3.1. Definizione delle soglie di danno

I risultati delle strain-controlled time sweeps eseguite a 20Hz ed ampiezza di deformazione pari a 2.0% sono presentati, per il bitume base N1, nelle figure seguenti in termini di decadimento del modulo complesso (figura 6.1) e di andamento del DER (figura 6.2).

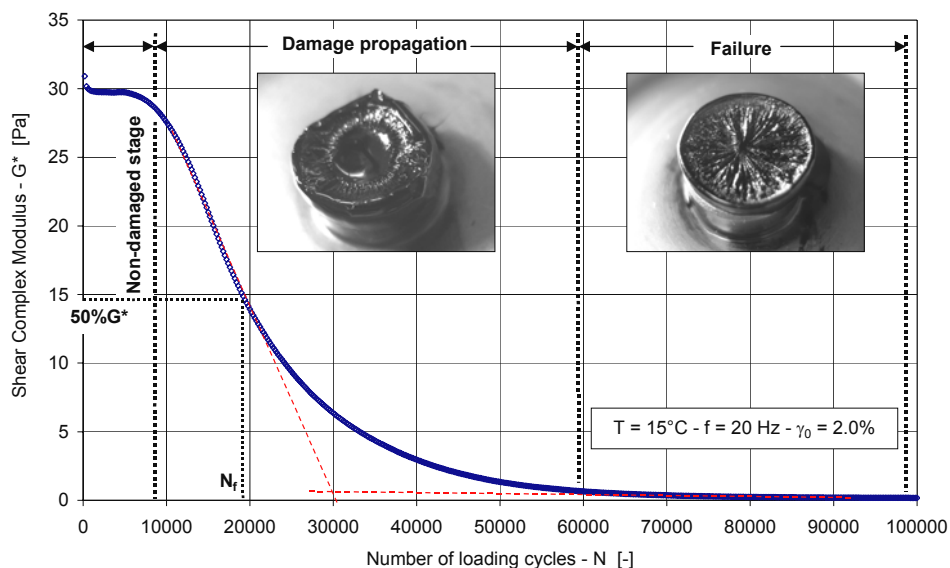


Figura 6.1. Dati di fatica da strain-controlled time sweep ($G^*_{50\%}$ failure criterion).

Come mostrato in figura 6.1, l'analisi dei dati registrati suggerisce l'identificazione di tre differenti regioni, definite in questo studio come *non-damaged stage*, *damage propagation* e *failure*. Il non-damaged stage è identificato da un iniziale plateau, in cui il modulo complesso rimane costante e pari al suo valore iniziale. In questo caso si assume pertanto che nessuna variazione stia avvenendo nel materiale, ovvero entro un certo numero di cicli, in condizioni di frequenza, temperatura ed ampiezza di deformazione costanti, non si innesca alcuna sensibile fessurazione per fatica. Nella regione di damage propagation, G^* cambia secondo una legge continua in funzione del numero di cicli, fino a raggiungere un valore di minimo, porossimo a zero. All'interno di questa regione, il provino di bitumen osservato durante un'interruzione del test, si presenta come parzialmente fessurato (figura 6.1) ad indicare proprio la situazione in cui la fessurazione si è innescata e sta procedendo dall'esterno verso l'interno. In accordo con questa osservazione sperimentale e ricordando le peculiarità della geometria piatto-piatto, è ammissibile pensare che le concentrazioni di tensione più elevate si verifichino sul bordo esterno per progredire verso l'interno una volta che sia venuta meno la continuità, e quindi la capacità di rispondere al carico, della zona più esterna. A termine della regione di damage propagation, il modulo complesso assume valori prossimi a zero, identificando uno stadio di completa rottura, in cui un'ulteriore permanenza dei cicli di carico non produce più alcun effetto perché il provino è completamente fessurato. Tale considerazione è supportata dall'immagine riportata in figura 6.1, acquisita a termine del test.

Un simile andamento, anche se visualizzata in scala logaritmica, può essere ottenuto anche analizzando i dati di fatica secondo il criterio dell'energia dissipata e valutando ciclo per ciclo il rapporto DER. In questo caso però, come già osservato e discusso in numerosi studi (Bahia et al., 2001, Bonnetti et al., 2002), l'esistenza del non-damaged stage fa riferimento alla regione in cui il DER cresce in modo identico al numero di cicli, ovvero la derivata di DER rispetto ad N è pari ad 1. Analogamente, l'innescamento della

propogazione è in questo caso identificato dal numero di cicli per il quale la derivate di DER fatta rispetto ad N diviene maggiore di 1 mentre lo stadio di completa rottura (failure) può essere identificato in corrispondenza del flesso nell curva DER (N), dove si ha un'ulteriore maarcata variazione nella pendenza della curva (figura 6.2). In questo caso la vita a fatica del materiale viene comunemente riferita al parametro N_{p20} , il cui senso analitico è stato definito precedentemente, e la cui collocazione grafica appare in figura 6.2.

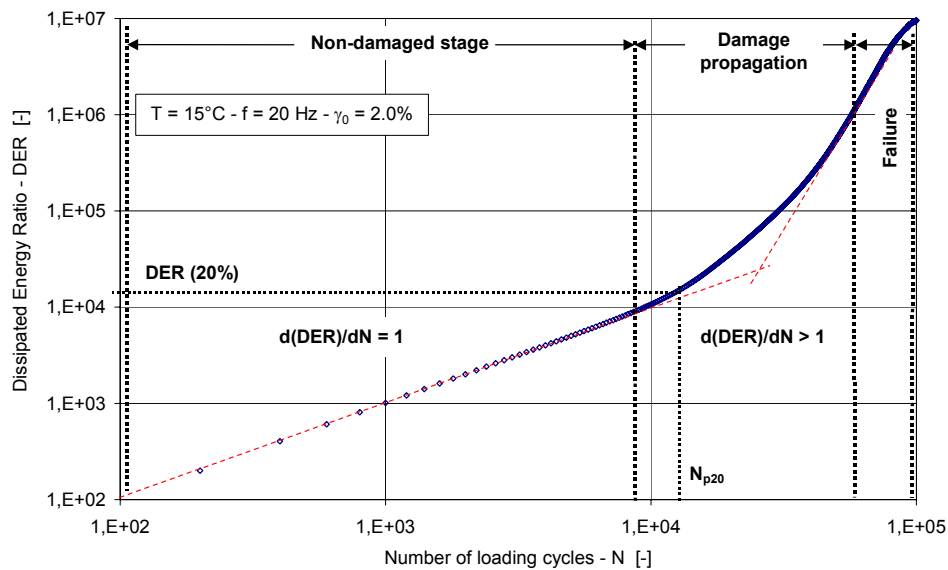


Figura 6.2. Dati di fatica da strain-controlled time sweep (DER failure criterion).

Simili andamenti sono stati trovati per tutti i quattro bitumi oggetto d'indagine (N1, N4, SBS-4 ed SBS-6), indipendentemente dalla presenza e dal livello di modifica. Si ritiene pertanto che la definizione delle soglie di danno qui proposta possa essere considerata in linea generale.

Per il caso stress-controlled, come noto, la curva DER-N assume una forma differente, caratterizzata da un massimo, in corrispondenza del quale si ipotizza che avvenga la completa fessurazione del materiale, a valle del quale il DER decresce rapidamente.

La figura 6.3 mostra a titolo di esempio l'andamento ottenuto per una delle prove svolte sul legante di base N4 con tensione applicata pari a 475 kPa e frequenza di carico pari a 10 Hz. Come si può osservare, in analogia al caso strain-controlled, lo stato non danneggiato è individuabile dalla condizione di derivata prima della funzione DER (N) pari all'unità.

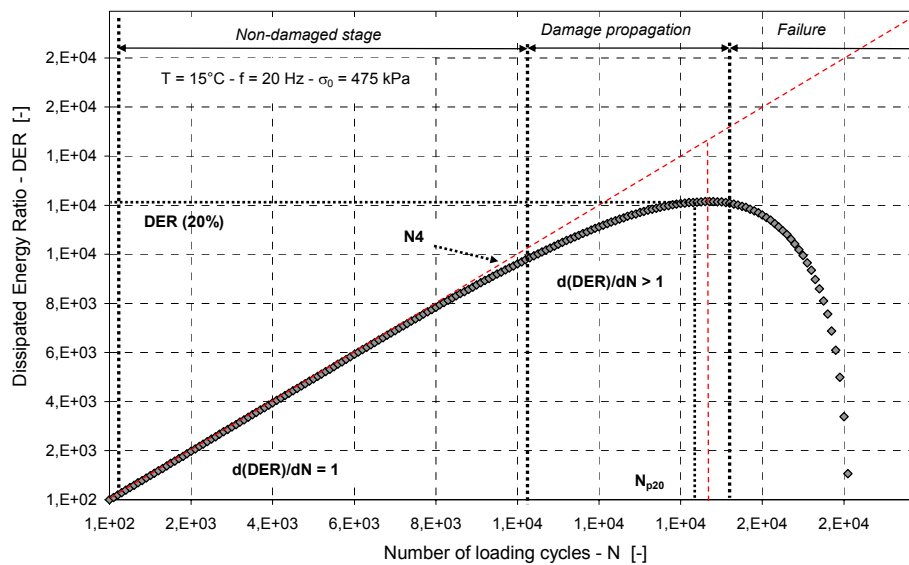


Figura 6.3. Dati di fatica (bitume N4) da stress-controlled time sweep (DER failure criterion).

6.3.2. Influenza dell'ampiezza di oscillazione

In tabella 6.1 sono presentati i dati di resistenza a fatica dei tre bitumi definiti con riferimento ad entrambi i metodi di analisi 2 sopra esposti ed in termini di media di almeno tre determinazioni indipendenti.

Tabella 6.1. Risultati dei test di fatica strain-controlled ($\gamma = 1.0 \div 4.0$ % e $T = 15^\circ\text{C}$).

Bitume	Strain amplitude	Frequenza	N_f (50%G*)	N_{p20} (DER)
	[%]	[Hz]	[-]	[-]
N1	1.0	10	198260	143094
	2.0	10	29160	18878
	3.0	10	7155	4560
	4.0	10	3010	2293
N4	1.0	10	194350	127152
	2.0	10	28940	19756
	3.0	10	9570	6980
	4.0	10	5980	4194
SBS-6	1.0	10	744100	360999
	2.0	10	65225	31081
	3.0	10	34100	20155
	4.0	10	6670	3309
SBS-4	1.0	10	16314771	-
	2.0	10	809700	291255
	3.0	10	149620	65812
	4.0	10	37820	19520

In tabella 6.1 è assente il risultato relativo al bitume SBS-4 nelle condizioni di deformazione applicata pari ad 1.0 %. In questo caso, il test è stato eseguito ma non è stato possibile giungere alla determinazione della vita a fatica del provino secondo criterio DER. Si può pertanto ritenere che per il bitume SBS-4, l'ampiezza di deformazione di 1.0% sia inferiore la limite di fatica (endurance limit) come definito nella meccanica della fatica (Dowling, 1999).

Come riportato in tabella 6.1, il criterio di rottura basato sul modulo complesso (N_f) fornisce in ogni caso resistenze a fatica più elevate che quelle determinate tramite applicazione del concetto DER (N_{p20}). Medesima condizione non sussiste nel caso di test condotti in controllo di carico, nel cui caso i sopraccitati criteri forniscono simili risultati (tabella 6.2).

Tabella 6.2. Risultati dei test di fatica stress-controlled ($f = 10$ Hz e $T = 15^\circ\text{C}$).

Bitume	Stress amplitude	Frequenza	N_f (50%G*)	N_{p20} (DER)
	[%]	[Hz]	[-]	[-]
N1	475	10	46710	42103
N4	250	10	107560	105967
	325	10	63790	58156
	400	10	25310	22353
	475	10	17205	15249
SBS-6	250	10	776800	649202
	400	10	179300	150350
	475	10	85100	71365
SBS-4	400	10	49920	39421
	475	10	3760	3073

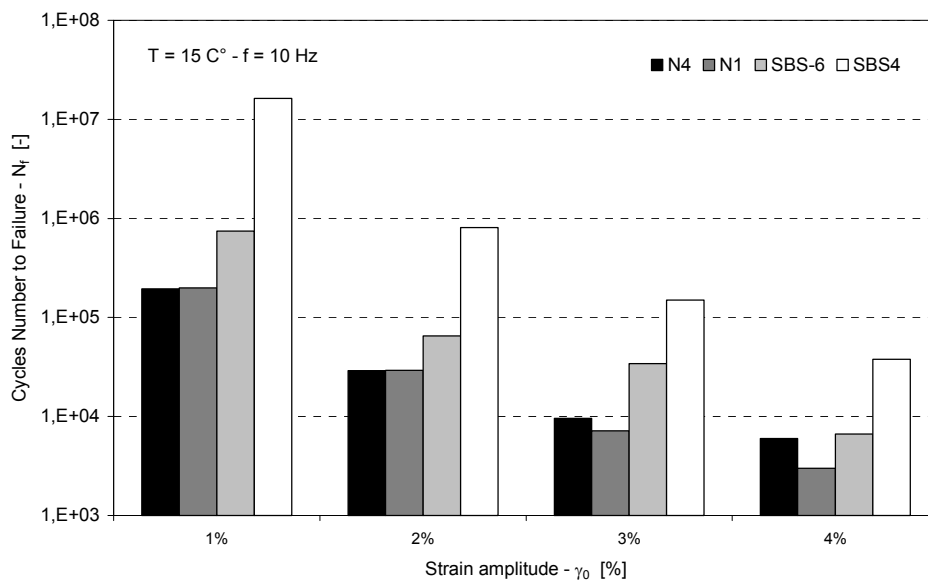


Figura 6.4. Dati di fatica da strain-controlled time sweep (50% G* failure criterion).

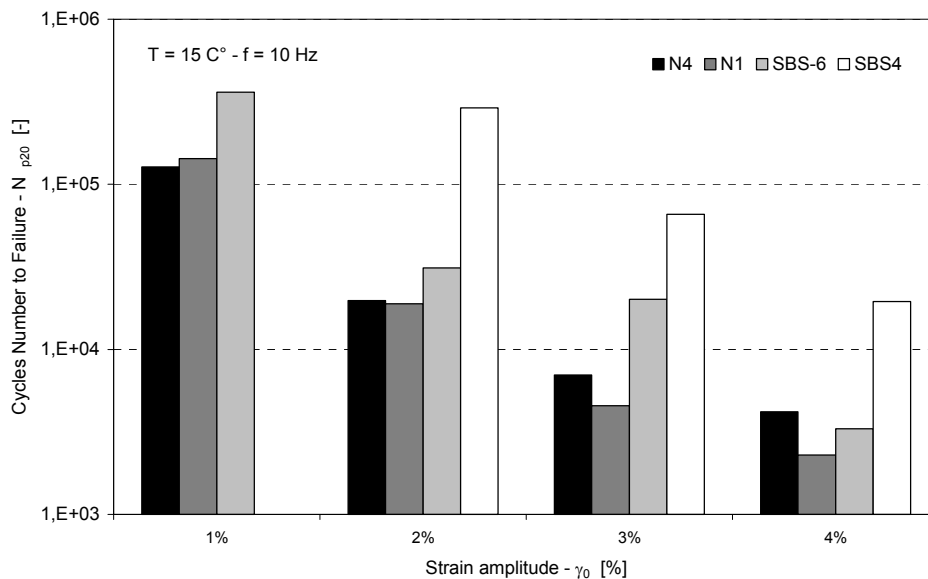


Figura 6.5. Dati di fatica da strain-controlled time sweep (DER failure criterion).

Gli istogrammi presentati nelle figure precedenti mostrano come le differenze nella resistenza a fatica riscontrabili fra i bitumi non modificati e quelli modificati varino in funzione del livello di deformazione applicato. In particolare è possibile notare come le differenze siano elevate per i livelli di tensione più bassi (la scala è logaritmica) mentre tutti i leganti tendono ad assumere vite a fatica simili quando la deformazione diviene sensibilmente esterna al limite della regione lineare. A tal proposito si ricorda che tutti i quattro leganti analizzati, nelle condizioni di prova selezionate (10 Hz e 15°C) hanno mostrato limiti lineari in termini di ampiezza di deformazione poco superiori all'1.0%.

6.4. Costruzione delle curve di fatica

6.4.1. Curve S-N

I risultati delle prove di time sweeps eseguite per differenti ampiezze di oscillazione possono essere diagrammati per costruire curve S-N in accordo con la generale trattazione dei dati di fatica nei materiali. La costruzione delle curve di fatica viene qui presentata in riferimento alle prove in controllo di deformazione eseguite alla frequenza di carico di 10 Hz ed alla temperatura di 15°C. Come è possibile osservare i dati riportati in figura 6.3 si allineano secondo leggi di potenza sia nel caso di bitumi modificati che nel caso di bitumi non modificati.

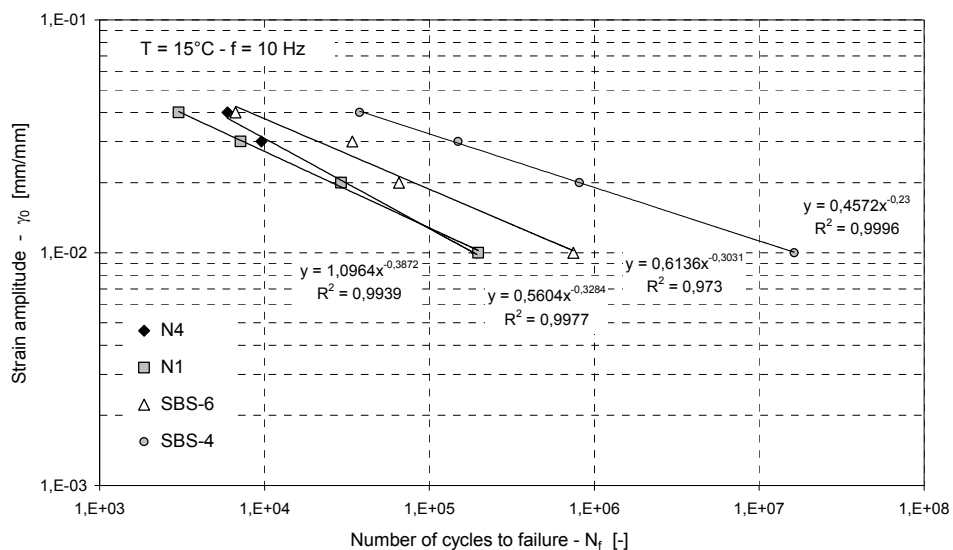


Figura 6.6. Curve di fatica ($G^*_{50\%}$ crit.).

Correlazioni forti (R^2 prossimo all'unità) sono state ottenute fra vita a fatica valutata con riguardo al criterio di decadimento del modulo complesso e l'ampiezza di deformazione applicata. Analoga situazione si ottiene diagrammando i dati di fatica ottenuti con riferimento al criterio sul DER.

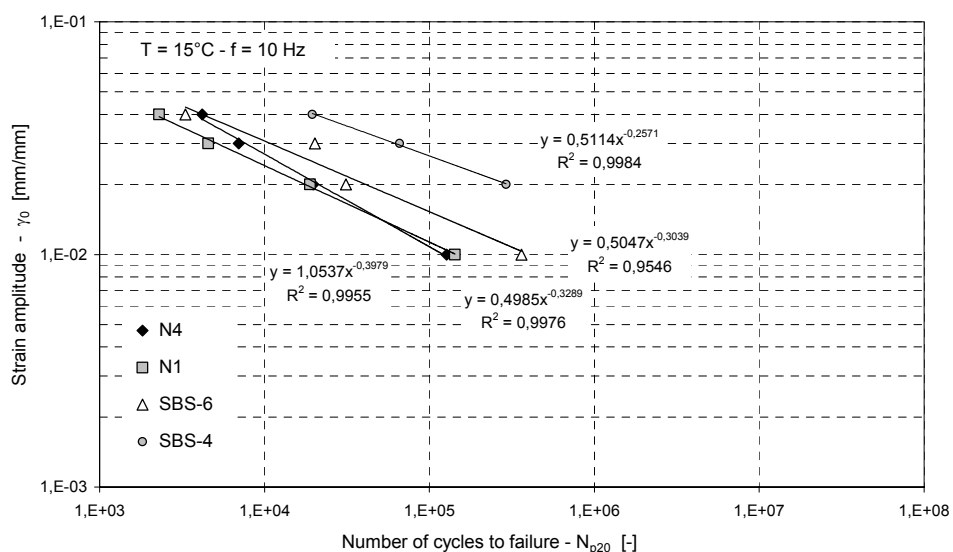


Figura 6.7. Curve di fatica (DER crit.).

Come è possibile osservare in questo secondo caso le curve risultano leggermente traslate e minori differenze si leggono fra i bitumi non modificati ed il bitume SBS-6.

In ogni caso comunque, differenti curve di fatica (o curve S-N), relative a resistenze a fatica notevolmente differenti, sono state ottenute per i diversi leganti ed in funzione del livello di modifica. Come riportato nei capitoli precedenti, il bitume SBS-4 è un bitume ad alto contenuto polimerico mentre il bitume SBS-6 è un bitume a basso contenuto polimerico. Tale condizione provoca variazioni bene visibili nelle curve S-N dove è possibile osservare che, per elevati livelli della deformazione applicata, il bitume SBS-6 ha comportamento più prossimo a quello del bitume N4. Diversamente si può osservare che il bitume SBS-4 ha comportamento a fatica completamente differente, sia riguardo all'entità finale dei cicli a rottura che riguardo alla differente pendenza della retta nel piano bi-logaritmico.

Al fine di valutare l'effetto della frequenza di carico nella determinazione della resistenza a fatica dei bitumi stradali tramite time sweep test, i test di fatica sono stati ripetuti per diversi valori della frequenza di carico.

In tabella 6.3 si riportano i risultati ottenuti relativamente a frequenza di carico pari a 20 Hz.

Tabella 6.3. Risultati dei test di fatica strain-controlled ($f = 20$ Hz, $T = 15^\circ\text{C}$).

Bitume	Strain amplitude	Frequenza	N_f (50%G*)
	[%]	[Hz]	[-]
N1	1.0	20	153133
	2.0	20	21120
	3.0	20	9225
	4.0	20	5080
SBS-6	1.0	20	640700
	2.0	20	123000
	3.0	20	3040
	4.0	20	8500
SBS-4	1.0	20	-
	2.0	20	438500
	3.0	20	84800
	4.0	20	27580

In figura 6.8 viene mostrato il confronto fra resistenza a fatica misurata a 10 Hz e resistenza a fatica misurata a 20 Hz.

La localizzazione dei dati, disposti in prossimità della equality line, mostra la sostanziale indipendenza del risultato dalla frequenza di sollecitazione quando questa è compresa fra 10 Hz e 20 Hz. Tuttavia la generale forma logaritmica della dipendenza delle funzioni viscoelastiche dalla frequenza di carico suggerisce che il risultato ottenuto possa in realtà essere confinato solo ad intervalli di frequenza limitati.

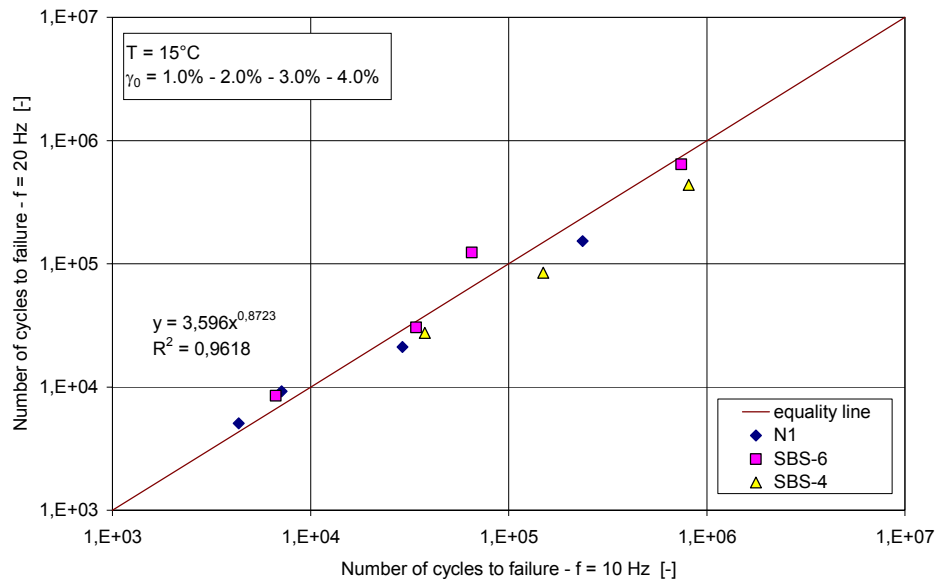


Figura 6.8. Relazione frai dati a fatica misurati a 10 Hz e 20 Hz.

6.4.2. Confronto fra approccio strain-controlled e approccio stress-controlled

È stato mostrato come i dati dei test di time sweep condotti per diverse ampiezze di deformazione portino alla possibilità di definire di curve di fatica dei bitumi di forma e senso fisico in accordo con le generali assunzioni teoriche sulla fatica nei materiali strutturali. Non è però chiaro quale sia l'influenza di diverse fattori, fra cui quelli che descrivono le modalità operative di misura, nella determinazione di tali curve, ovvero nella determinazione del livello di qualifica prestazionale dei leganti stradali secondo la loro resistenza a fatica.

A questo proposito si propone ora un confronto fra curve di fatica ottenute per test in controllo della deformazione e per test in controllo della tensione, utilizzando come parametro di riferimento l'energia dissipata iniziale W_i (riferita alla regione non-damaged), il cui valore finale scaturisce dal in primo luogo proprio dal prodotto dell'ampiezza di deformazione per quella di tensione.

Per il caso del bitume non modificato N4, i dati ottenuti per le due diverse modalità di carico a 10 Hz e 15°C portano alla determinazione di un'unica curva nel diagramma W-N. Risulta quindi possibile in tal caso ipotizzare l'indipendenza della vita a fatica dal modo di carico. Tale conclusione porta a considerare che la curva tracciata descriva la resistenza a fatica del materiale nel suo complesso, considerandone la dipendenza dallo stato tensionale e deformativo in modo intrinseco, essendo indipendente sia dalle modalità di carico che dalla frequenza, almeno entro un certo intervallo.

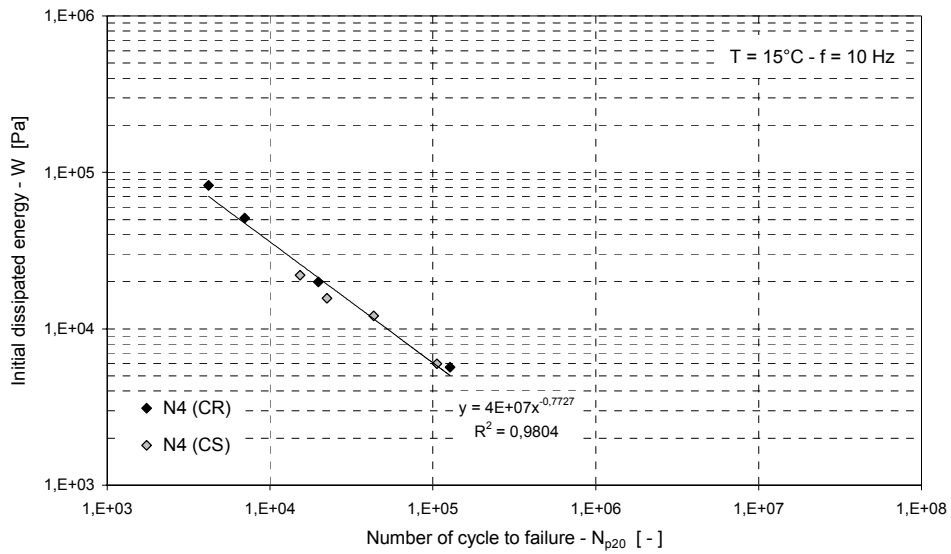


Figura 6.9. Curva W-N per bitume N4 (10°C and 0.33 N/s).

Seppur con una correlazione di natura meno forte, il medesimo assunto puà considerarsi ancora valido per il caso del bitume modificato SBS-6. L'allineamento dei dati ottenuto in questo caso è mostrato nella figura seguente.

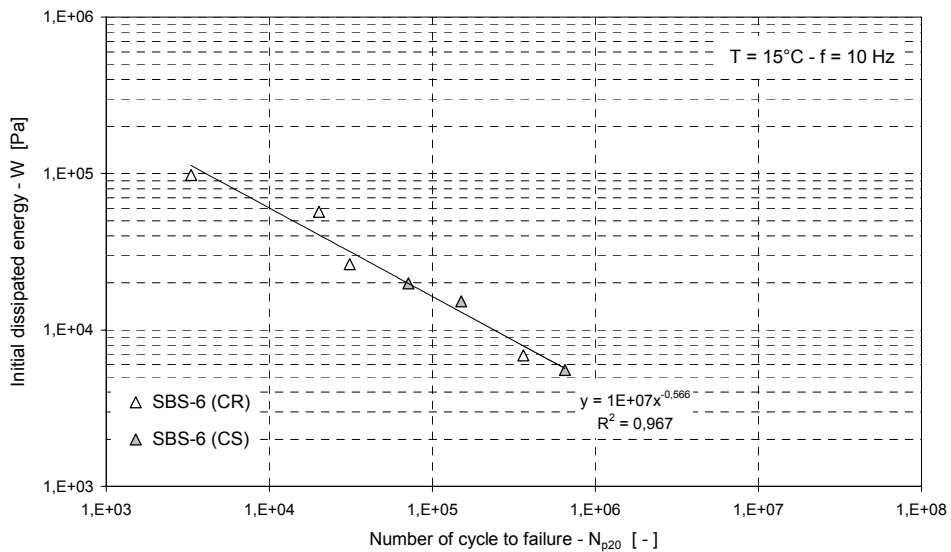


Figura 6.10. Curva W-N per bitume SBS-6 (10°C and 0.33 N/s).

Del tutto differente la situazione che si ottiene per il legante ad alta modifica SBS-4. Nonostante l'ottima correlazione ottenuta anche in questo caso diagrammando i dati di

fatica desunti da prove strain-controlled in funzione dell'ampiezza di deformazione (figure 6.6 e 6.7), il valore del coefficiente di correlazione decade drasticamente quando si rappresentano unitamente i dati ottenuti nelle due modalità di carico. Come si può osservare nella figura seguente, in questo caso i dati provenienti da prove stress-controlled si allineano su di una diversa curva rispetto a quelli relativi alle prove strain-controlled. L'indipendenza della resistenza a fatica dal modo di carico non si ritrova nel caso del bitume SBS-4, bitume ad elevato contenuto elastomerico.

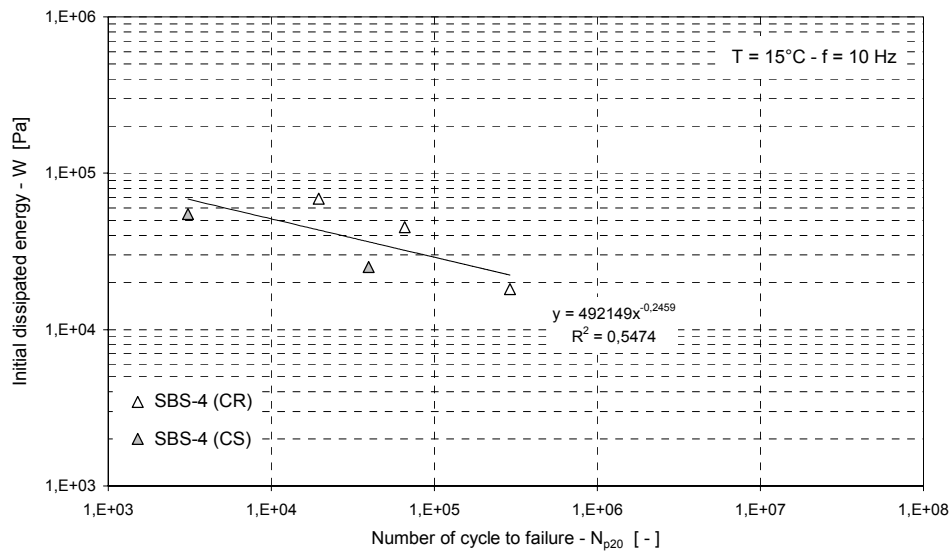


Figura 6.11. Curva W-N per bitume SBS-4 (10°C and 0.33 N/s).

6.5. Metodi di derivazione reometrica per adesione e coesione

Come anticipato nei paragrafi precedenti, nel presente capitolo si ipotizza che lo sviluppo di criteri reologici avanzati per la caratterizzazione delle resistenze del bitume negli stati di critici alle basse temperature di esercizio debba prevedere anche l'analisi dei potenziali di adesione e coesione. A questo scopo si propongono nel presente paragrafo i risultati di una sperimentazione condotta allo scopo di introdurre in tale contesto nuove procedura di prova fondate sull'utilizzo di strumentazioni DSR.

Un'indagine preliminare è stata condotta al fine di stabilire la procedura sperimentale ed il criterio di rottura da adottare. Come mostrato in figura 6.5, tensione e deformazioni assiali sono state diagrammate per ogni test, ed la rottura di adesione è stata localizzata nel punto di massimo dello stress applicato.

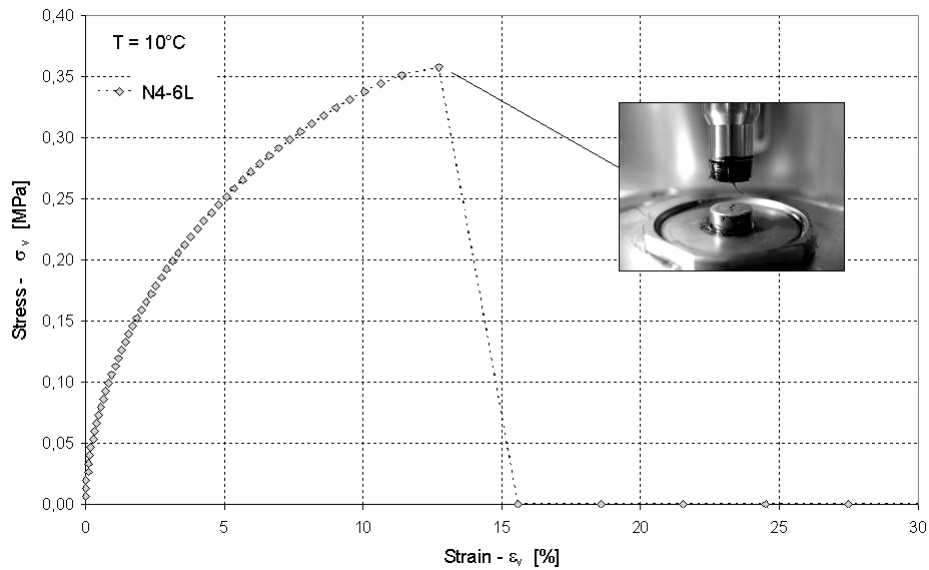


Figura 6.8. Crisi per adesione nel test di trazione con DSR.

I risultati dei test di adesione eseguiti in accordo con la procedura descritta precedentemente sono presentati in tabella 6.3 in termini di critical engineering tensile stress (σ_v) e deformazione a rottura (ε_v). Il parametro AFC, valutato come rapporto fra tensione e deformazione a rottura, è inoltre riportato. Ogni risultato è media di almeno tre determinazioni indipendenti.

Tabella 6.4. Risultati dei test di adesione (T = 10°C).

Bitume	Low stress rate (0.33 N/s)				High stress rate (3.33 N/s)			
	$\sigma_{v \text{ lim}}$	$\varepsilon_{v \text{ lim}}$	AFC	Failure	$\sigma_{v \text{ lim}}$	$\varepsilon_{v \text{ lim}}$	AFC	Failure
	(MPa)	(%)	(MPa)	(-)	(MPa)	(%)	(MPa)	(-)
N1	0.32	14.69	2.16	A	0.51	8.21	6.24	A/C
N1-6W	0.47	12.92	3.64	A	0.39	3.00	12.85	C
N1-6L	0.34	9.98	3.37	A	0.52	5.41	9.62	C

La prima principale osservazione è che la modalità di rottura dipende dalle condizioni di test. Per basso stress rate, una crisi di tipo adesivo può essere univocamente determinata per tutti i leganti testati (figura 6.6). In questo caso, lo stress applicato σ_v registrato per i leganti N1 ed N1-6L sono simili mentre il valore di σ_v ottenuto per il legante N1-6W risulta essere sensibilmente maggiore. Nel caso della modifica con cera poliammidica quindi il test di adesione in fase di studio non pone in evidenza variazioni sostanziali rispetto al bitume di base non modificato. Effetti sul potenziale di adesione possono essere invece delineati relativamente alla cera paraffinica, per la quale una maggiore forza è richiesta per il distacco dell'interfaccia fra acciaio e bitume. Tale effetto può essere considerato come un miglioramento delle proprietà di adesione del bitume. Comunque deve essere osservato che una più corretta valutazione del fenomeno dovrebbe considerare la stima di un'energia di frattura, calcolata con riferimento ai livelli di tensione e deformazione a rottura.

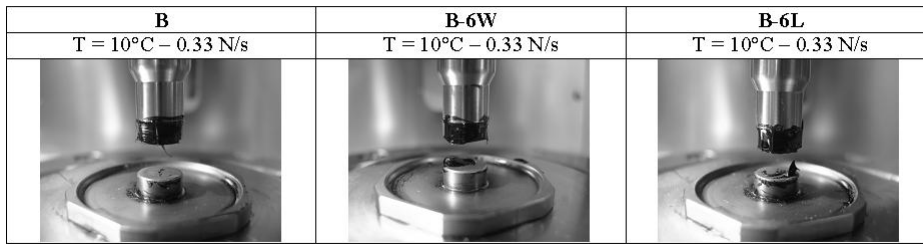


Figura 6.9. Modalità di rottura (0.33 N/s – T = 10°C).

Un comportamento sostanzialmente differente può essere osservato quando i test sono condotti con uno stress rate di 3.33 N/s. In questo caso, minori livelli di deformazione a rottura e maggiori valori di AFC sono stati registrati. A causa delle caratteristiche viscoelastiche del legante, l'incremento nello stress rate porta ad una risposta meccanica differente. In queste condizioni, il tempo di applicazione del carico viene ridotto così come le deformazioni sviluppate ed appare una frattura fragile di tipo coesivo interna al provino di bitume. Inoltre, in questo caso, il modo di rottura può essere parzialmente considerato come dipendente dalla modifica del legante. Per il bitume di base N1 si ha una transizione dalla forma adesiva a quella coesiva (riferita come A/C nella tabella 6.3). In questo caso, la frattura interna non coinvolge l'intera superficie del campione (figura 6.7). Conseguentemente, i dati riportati per il legante N1 a 3.33 N/s sono indicative di un più complesso meccanismo, dove si può ritenere che adesione e coesione coesistano. Una differente situazione è stata osservata per i leganti N1-6W ed N1-6L, per i quali la transizione alla crisi per coesione si sviluppa interamente. Comunque, ancora in questo caso, si può osservare che la cera poliammidica non provoca effetti sullo stress critico (tabella 6.3).

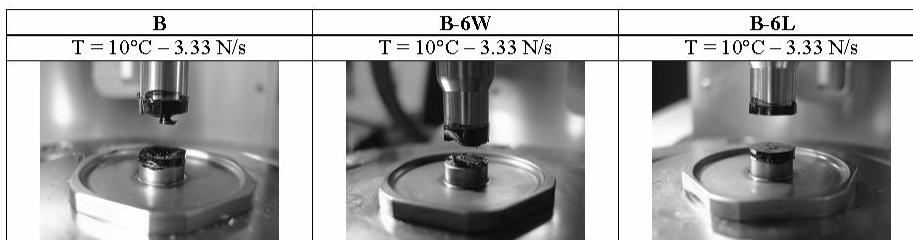


Figura 6.10. Modalità di rottura (3.33 N/s – T = 10°C).

6.6. Discussione dei risultati

6.6.1. Considerazioni conclusive – fatica

Dall'analisi dei risultati ottenuti, è possibile delineare diversi aspetti relativi alla definizione del comportamento a fatica dei bitumi. In particolare, sulla base dei dati registrati, è stato possibile identificare tre differenti regioni (non-damaged stage, damage propagation and failure) in riferimento al reale raggiungimento di uno stato di anno del materiale ed alla generale valutazione del comportamento a fatica dei materiali. Inoltre,

allo scopo di definire elementi utili alla revisione dell'attuale sistema di qualifica reologica dei leganti per uso stradale, è stato mostrato che le analisi in modalità strain-controlled consentono il confronto su base prestazionale di leganti non modificati e modificati di diversa natura. I differenti approcci teorici per la definizione della vita a fatica sono stati applicati al caso in esame ed il conseguente confronto fra i criteri di rottura proposti finora in letteratura ha posto in evidenza come il decadimento del modulo complesso e la valutazione del DER portino a diversi risultati, generalmente non correlabili con relazione lineare. Ulteriori indagini hanno dimostrato la sostanziale indipendenza della resistenza a fatica misurata tramite time sweep test dalla frequenza di carico, seppur in un intervallo ridotto. Allo stesso modo è stata affrontata la definizione del ruolo della modalità di carico nella determinazione della resistenza a fatica dei bitumi. In tale contesto, curve di fatica costruite nel diagramma W-N a partire da dati desunti sia da prove stress-controlled che da prove strain-controlled, hanno mostrato l'esistenza per i leganti non modificati e per quelli a bassa modifica di un'unica univoca curva di fatica indipendente dal modo di carico. Diversamente, in caso di alto contenuto polimerico, è stato mostrato come tale condizione non possa più considerarsi verificata.

6.6.2. Considerazioni conclusive – adesione e coesione

Relativamente allo studio delle proprietà di adesione e coesione si può in generale ritenere che le relazioni proposte fra l'osservazione sperimentale ed i dati di deformazione e tensione confermino la possibilità di studiare la resistenza adesiva dei bitumi tramite test con DSR. Importanti in questo senso le osservazioni relative alla modalità di rottura ed alla possibilità di discriminare fra resistenza coesiva ed adesiva in funzione delle condizioni di prova. In particolare è stato mostrato come il modo di rottura dipenda dallo stress rate applicato e che la frattura adesiva all'interfaccia compaia per stress rate bassi mentre la frattura coesiva interna al legante compaia per stress rate elevati. È stato infine dimostrato come il test proposto possa mettere in evidenza il contributo di diversi modificanti nelle proprietà di adesione e coesione dei bitumi stradali. Sebbene ulteriori studi dedicati siano certamente da ritenersi necessari, è fin da ora possibile considerare che le principali criticità del test siano da imputarsi alla estrema sensibilità del risultato dalla procedura di preparazione del provino. Si osserva inoltre che un test eseguito in controllo dello spostamento possa meglio interpretare la risposta meccanica e consentire una stima dell'energia di frattura, grandezza che senz'altro meglio qualifica il potenziale adesivo e coesivo del legante nelle prefissate condizioni di prova.

Capitolo 7

RELAZIONI FRA RISULTANZE DELLE ANALISI REOLOGICHE E COMPORTAMENTO DEI CONGLOMERATI BITUMINOSI

1.1. Background

La validazione dei criteri di analisi reologica dei bitumi stradali deve prevedere la possibilità di stabilire relazioni fra i desunti indicatori prestazionali dei leganti e le resistenze dei conglomerati. Nel presente capitolo si espongono i risultati di test per la valutazione delle resistenze a fatica e nei riguardi dell'accumulo di deformazioni permanenti dei conglomerati bituminosi confezionati con i leganti di base N1, SBS-2, SBS-3, SBS-4, SBS-5 ed SBS-6.

L'indagine è strutturata con l'unico obiettivo di ricercare un riscontro dell'efficacia dei metodi di caratterizzazione reologica avanzata dei leganti. Il programma di indagini sui conglomerati bituminosi è stato pertanto condotto sulla base di metodi di ampia diffusione e fondati sulla valutazione di proprietà meccaniche fondamentali determinati in condizioni di stato tensionale noto (Tangella et al., 1990 e Sousa et al., 1991). Le configurazioni di prova utilizzate hanno previsto unicamente le condizioni di carico assiale o diametrale su provino cilindrico di geometria nota e confezionato, come riportato nel capitolo 4, in condizioni controllate tramite impiego di pressa giratoria. Diverse sono invece le modalità di carico selezionate. Lo studio della resistenza all'accumulo di deformazioni permanenti viene presentato secondo regime di carico statico (creep), oscillatorio e dinamico (impulsi). In questo caso il carico è stato sempre applicato in senso assiale. La determinazione della resistenza a fatica viene affrontata utilizzando provini caricati diametralmente secondo configurazione di trazione indiretta, in accordo con Read e Collop (1997) a regime di carico oscillatorio sinusoidale in modo tale da riproporre le medesime condizioni di carico utilizzate nell'affrontare l'analisi delle proprietà di fatica dei bitumi.

7.2. Presupposti teorici e metodi di analisi

7.2.1. *Analisi delle deformazioni permanenti in regime statico (creep)*

I test di creep sono stati eseguiti in controllo di carico applicando al provino un precarico di contatto di 0.3 kN seguito da un carico assiale di 1.94 kN, corrispondente ad una tensione di compressione nominale pari a 250 kPa. La procedura di prova è stata predisposta in accordo con il Bollettino Ufficiale del CNR N. 106 del 1985, pertanto il tempo di creep è stata fissato pari a 500 s mentre il tempo di recovery è stato fissato pari a 1500 s. La durata della prova è stata di complessivi 2030 s, includendo 30 s di precarico. L'acquisizione dei dati di spostamento e carico è stata impostata pari a 10 Hz durante la fase di precarico e pari a 0.2 Hz durante le fasi di creep e recovery. La fase di recovery, a differenza della fase di creep, è stata realizzato tramite controllo di spostamento, allo scopo di assicurare la completa rimozione del carico.

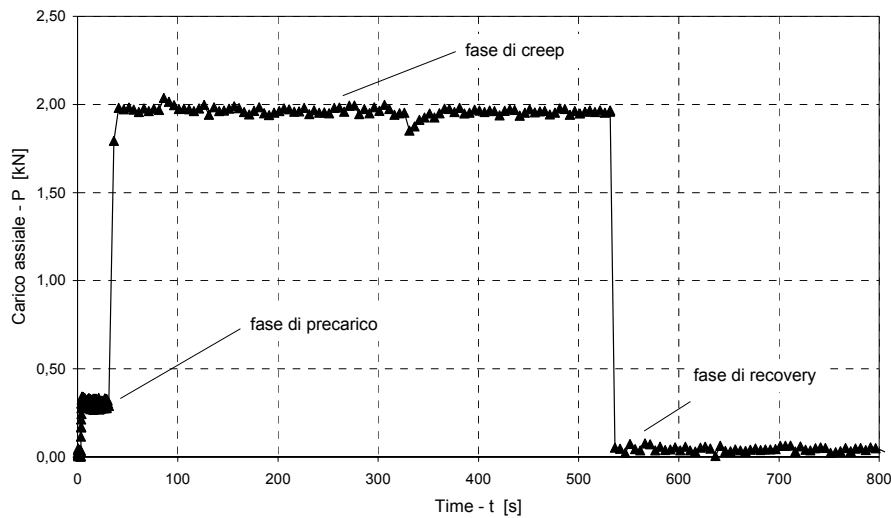


Figura 7.1. Schema di carico (acquisizione sperimentale, test di creep).

Oltre che il rilievo degli spostamenti del piatto di carico sono stati monitorati ed acquisiti anche gli spostamenti verticali registrati dagli estensimetri e la temperatura di prova, in ogni caso pari a $40^{\circ}\text{C} \pm 0.03^{\circ}\text{C}$. Il carico impostato dal sistema idraulico è stato costantemente misurato tramite cella di carico da 250 kN.

Ogni provino è stato sottoposto a test una sola volta ed in seguito ad un unico ciclo di condizionamento della temperatura della durata di 6 ore.

L'analisi dei risultati ha previsto la determinazione delle deformazioni massime e delle deformazioni residue rilevate sperimentalmente e definite come di seguito:

$$- \varepsilon_{\max} = \varepsilon (t = 530 \text{ s})$$

$$- \varepsilon_r = \varepsilon (t = 2030 \text{ s})$$

Sono stati inoltre determinati il rapporto fra ε_{\max} ed ε_r e la pendenza della funzione di creep $J(t, T)$ nella zona di asintoto viscoso, convenzionalmente stabilita in questo studio in corrispondenza degli ultimi 100 s della fase di carico e determinata tramite regressione lineare sulla curva $\varepsilon(t)$ e successiva applicazione dell'equazione 7.1, nella quale a è la pendenza della retta interpolante.

$$\bar{\eta} = \frac{\sigma_0}{a} \quad (\text{eq. 7.1})$$

La valutazione della deformazione residua teorica ε_{rth} del conglomerato è stata successivamente calcolata con riferimento all'equazione 7.2.

$$\varepsilon_{rth} = \frac{\sigma_0 \cdot t}{\bar{\eta}} \quad (\text{eq. 7.2})$$

Dove σ_0 è la tensione verticale di compressione applicata durante la fase di creep e t rappresenta il tempo di creep (500 s).

7.2.2. Analisi delle deformazioni permanenti in regime oscillatorio

I test in regime oscillatorio sinusoidale per la determinazione della resistenza alla deformazione permanente dei conglomerati bituminosi sono stati seguiti in controllo di carico applicando al provino, in configurazione assiale, un'onda di carico di ampiezza pari a 0.97 kN, corrispondente ad un'ampiezza di tensione di compressione di 125 kPa. L'oscillazione è stata impostata con un livello di base di 0.6 kN, il massimo carico di compressione è risultato pertanto essere 2.54 kN mentre il carico minimo di compressione è risultato essere pari al carico di base (0.6 kN).

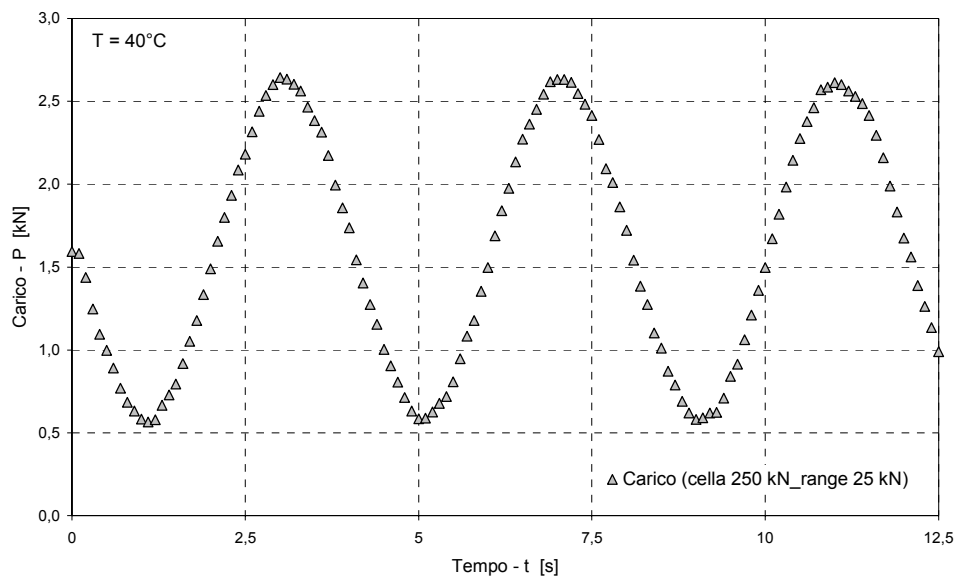


Figura 7.2. Schema di carico (acquisizione sperimentale, test in regime oscillatorio).

La frequenza di oscillazione è stata impostata pari a 0.25 Hz in modo da accentuare le componenti viscosi dei materiali. I cicli di carico sono stati 25 per una durata totale del test di 100 s, la temperatura è stata pari a $40^{\circ}\text{C} \pm 0.03^{\circ}\text{C}$. I dati di carico e deformazione sono stati acquisiti ad una frequenza di 10 Hz. Il test è stato impostato secondo due step differenti. Il primo step è ausiliario e consiste in una rampa di carico lineare che permette, al pari delle prove di modulo complesso, di portare il carico dal valore nullo al valore medio dell'oscillazione, pari in questo caso ad 1.57 kN.

L'analisi dei risultati ha previsto la determinazione delle ampiezze di deformazione ϵ_0 calcolate al ciclo 24, delle deformazioni accumulate ϵ_{acc} al ciclo 25 e della pendenza della retta di accumulo S valutata secondo l'equazione 7.3.

$$S = \frac{\Delta\epsilon_{acc}}{5 \cdot T} \quad (\text{eq. 7.3})$$

Dove $\Delta\epsilon_{acc}$ è la differenza fra le deformazioni nei punti di minimo dei cicli 20 e 25 e T è il periodo di oscillazione, pari in questo caso a 4 s ($T = 1/f$).

7.2.3. Analisi delle deformazioni permanenti in regime dinamico

I test in regime dinamico per la determinazione della resistenza alla deformazione permanente dei conglomerati bituminosi sono stati seguiti in controllo di carico applicando al provino, in configurazione assiale, un'onda di forma identica a quella tradizionalmente utilizzato per la determinazione del modulo resiliente. Il carico utilizzato, in conformità con le analisi precedenti è stato di ampiezza pari a 1.94 kN, corrispondente ad un'ampiezza di tensione di 250 kPa. Le onde di carico hanno avuto ampiezza pari ad 1 s e sono state intervallate da un rest period pari a 3 s, per una durata totale del ciclo pari a 4 s. Il livello di base di 0.6 kN, il massimo carico di compressione è risultato pertanto essere 2.54 kN mentre il carico minimo di compressione è risultato essere pari al carico di base (0.6 kN). Preliminarmente all'iniziazione del test è stato previsto un tempo di precarico pari a 30 s con carico applicato costante e pari a 0.6 kN. I cicli di carico totali sono stati 25.

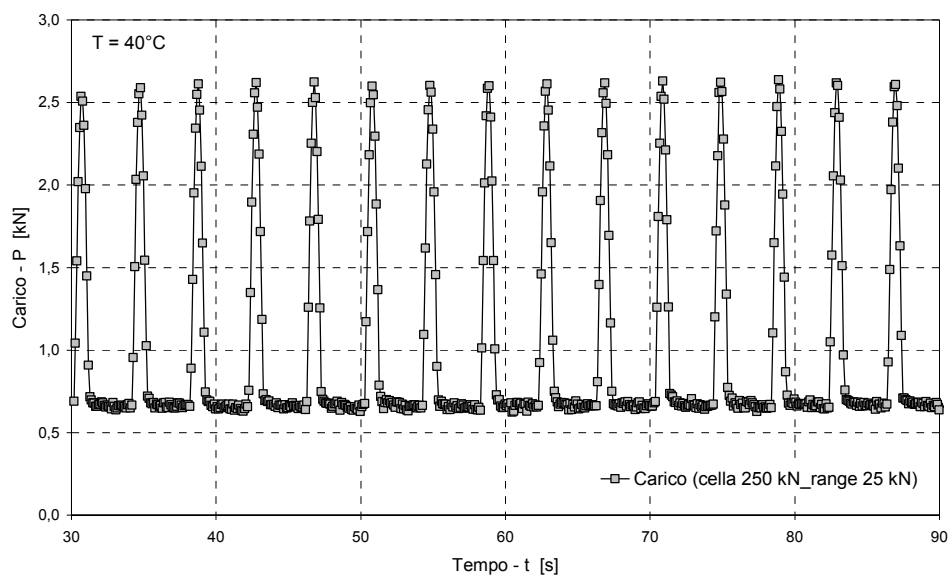


Figura 7.3. Schema di carico (acquisizione sperimentale, test in regime dinamico).

L'analisi dei dati ha previsto la determinazione della deformazione accumulata ε_{acc} a termine del ciclo 25.

7.2.4. Analisi delle proprietà di fatica

I test per la valutazione della resistenza a fatica dei conglomerati bituminosi sono stati condotti in configurazione di sollecitazione diametrale (trazione indiretta) ed in modalità di carico oscillatorio sinusoidale. Frequenza e temperatura, rispettivamente 10 Hz e 15°C , sono state imposte di valore pari alle corrispondenti utilizzate per i test di fatica sui bitumi. L'ampiezza di carico verticale è stata pari a 2.04 kN, interamente in compressione e con un valore di massimo nel ciclo di carico pari a 4.48 kN ed un conseguente valore di minimo pari a 0.4 kN. L'onda di carico è stata definita in modo tale da produrre una tensione di trazione massima durante il ciclo di oscillazione di circa 0.5 MPa (dipendente però dallo spessore di ogni singolo provino).

Il criterio di rottura è stato adottato in accordo con quanto proposto da Rowe (1993) e Read e Collop (1997) valutando il punto di massimo della funzione N/ε_0 (N), dove ε_0 è l'ampiezza di deformazione e non comprende pertanto l'aliquota di deformazione permanente che si accumula durante il susseguirsi dei cicli di carico. È stato inoltre utilizzato anche il parametro N/ε_v (N), dove ε_v è la deformazione verticale totale. I dati relativi allo schema di carico non vengono in questo caso mostrati in quanto l'atteso elevato numero di dati ha reso necessaria l'acquisizione di un solo punto per ciclo (frequenza di acquisizione pari a 10 Hz). L'onda di carico, di forma sinusoidale, è comunque del tutto analoga a quella mostrata in figura 7.2.

7.3. Risultati dei test sui conglomerati bituminosi

7.3.1. Deformazione permanente

7.3.1.1. Regime statico (creep)

L'acquisizione dei dati di deformazione nelle prove di creep sui campioni di conglomerato ha permesso di ricostruire l'andamento della risposta meccanica dei materiali in entrambe le fasi di creep e recovery. In figura 7.4 sono rappresentati a titolo di esempio gli andamenti ottenuti per un campione di conglomerato C-N1 (confezionato con bitume base B) e di un campione di conglomerato C-SBS4 (confezionato con bitume base a modifica elastomerica).

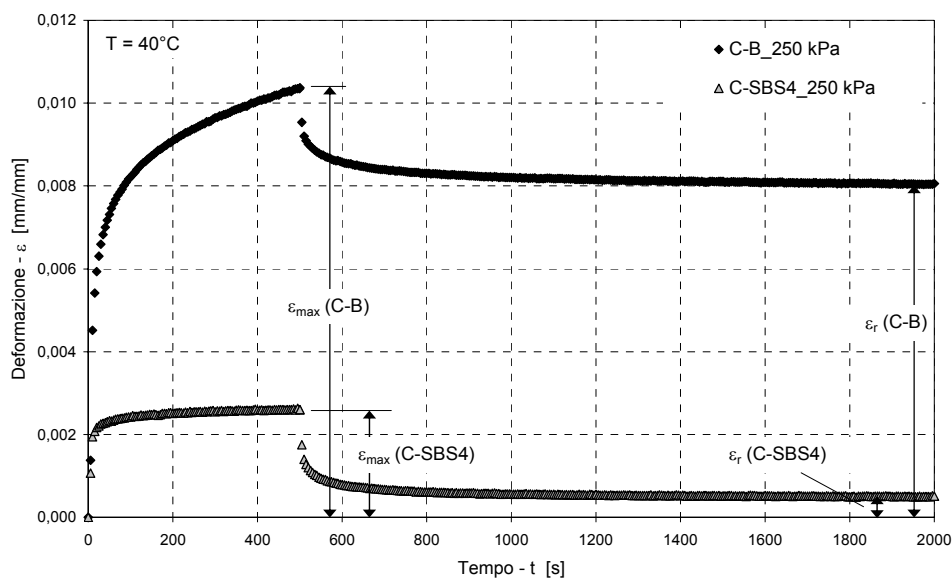


Figura 7.4. Analisi dei dati nelle prove di creep – conglomerati C-N1 e C-SBS4.

In figura 7.5 e 7.6 sono riportati due esempi di regressione lineare sulla parte finale della curva di creep per la determinazione del valore di h come definito nell'equazione 7.1.

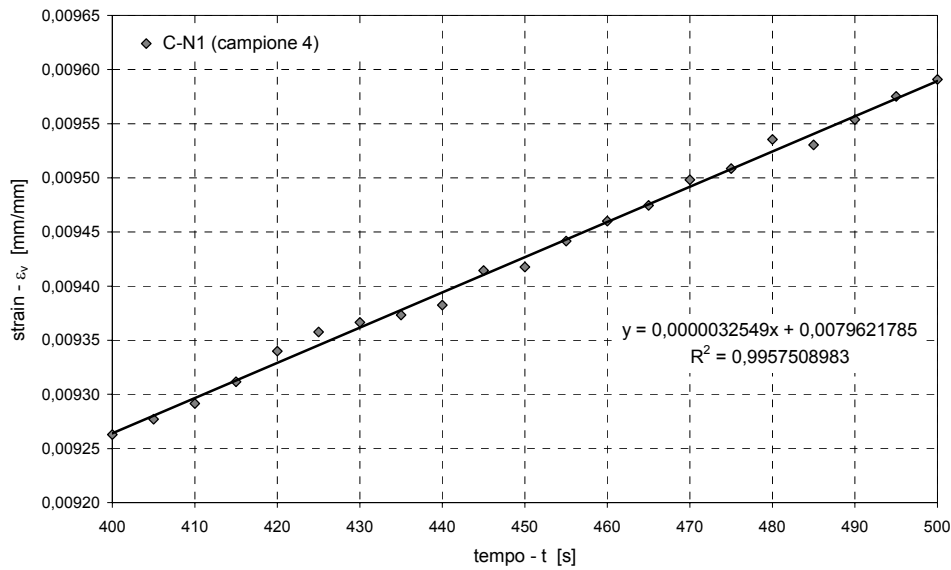


Figura 7.5. Determinazione della viscosità – conglomerato C-N1.

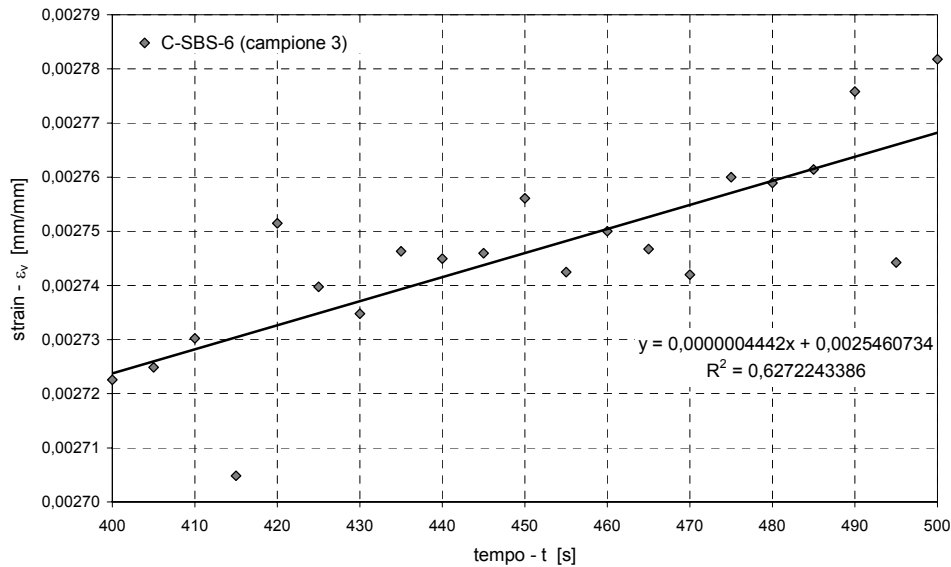


Figura 7.6. Determinazione della viscosità – conglomerato C-SBS-6.

Come è possibile osservare, la regressione lineare offre una buona approssimazione della curva nel caso del conglomerato C-N1, mentre la qualità dell'approssimazione decade nel caso dei conglomerati confezionati con bitume modificato.

I risultati dei test di creep sono riportati in tabella 7.1 in termini di ϵ_{\max} , ϵ_r , $\epsilon_r / \epsilon_{\max}$, $\bar{\eta}$ ed ϵ_{rth} . Ogni risultato è media di tutte le determinazioni indigenti eseguite su diversi campioni realizzati col medesimo bitume.

Tabella 7.1. Risultati dei test di creep.

Conglomerato	ϵ_{\max}	ϵ_r	$\epsilon_r / \epsilon_{\max}$	$\bar{\eta}$	ϵ_{rth}
	[%]	[%]	[-]	[kPa]	[%]
C-N1	0.914	0.685	0.75	$1.04 \cdot 10^8$	0.126
C-SBS-2	0.362	0.204	0.56	$4.14 \cdot 10^8$	0.032
C-SBS-3	0.264	0.048	0.19	$1.35 \cdot 10^9$	0.009
C-SBS-4	0.297	0.056	0.22	$1.08 \cdot 10^9$	0.012
C-SBS-5	0.325	0.117	0.36	$3.44 \cdot 10^8$	0.039
C-SBS-6	0.260	0.061	0.25	$6.70 \cdot 10^8$	0.019

Se importanti differenze sono riscontrate, come per i leganti, nei riguardi dell'entità della risposta elastica (valori di $\epsilon_r / \epsilon_{\max}$ in tabella 7.1), subito si osserva come le grandi differenze emerse nelle analisi reologiche vengono sensibilmente ridotte quando si passa all'analisi del comportamento dei rispettivi conglomerati. Differenze di un ordine di grandezza nel valore della deformazione non recuperata, che potevano essere ritenute di entità ridotta nel caso dei test di creep sui leganti, sono ora le massime riscontrabili e si ritrovano solo nel confronto fra il conglomerato C-N1 (bitume non modificato) e gli altri campioni (bitumi modificati). Le differenze fra i bitumi a diverso grado di modifica, particolarmente esaltate dai diversissimi valori di η_0 desunti dalle prove sui leganti, divengono invece ora poco percettibili.

7.3.1.2. Regime oscillatorio sinusoidale

In figura 7.7 sono rappresentati a titolo di esempio gli andamenti ottenuti per un campione di conglomerato C-N1 (confezionato con bitume base N1) e di un campione di conglomerato C-SBS4 (confezionato con bitume base a modifica elastomerica).

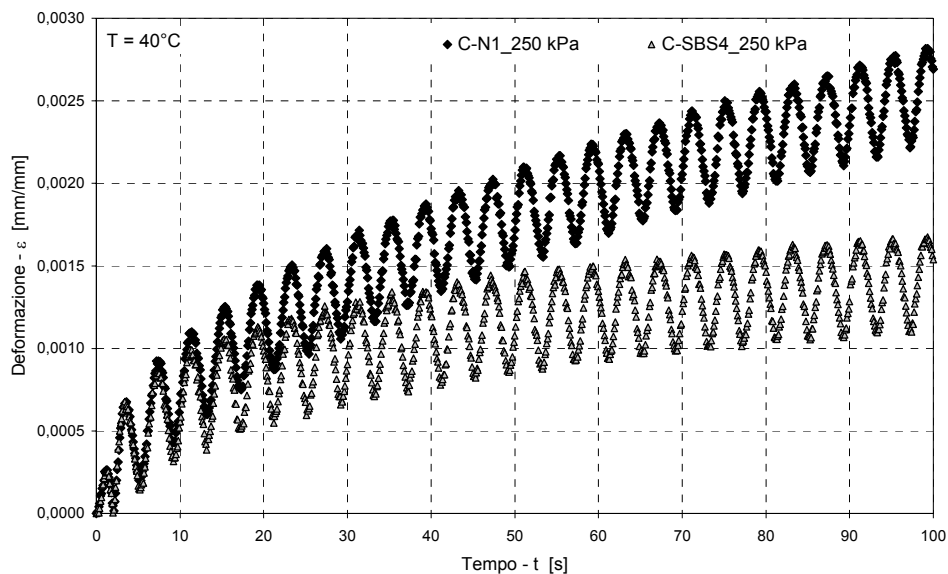


Figura 7.7. Analisi dei dati nelle prove in regime oscillatorio – conglomerati C-B e C-SBS4.

Tabella 7.2. Risultati dei test in regime oscillatorio

Conglomerato	ϵ_0	ϵ_{acc}	S
	[%]	[%]	[s ⁻¹]
C-N1	0.0291	0.216	$1.63 \cdot 10^{-5}$
C-SBS-2	0.0238	0.074	$3.41 \cdot 10^{-6}$
C-SBS-3	0.0248	0.056	$3.85 \cdot 10^{-6}$
C-SBS-4	0.0285	0.133	$3.98 \cdot 10^{-6}$
C-SBS-5	0.0262	0.074	$4.79 \cdot 10^{-6}$
C-SBS-6	-	-	-

Dai dati di ampiezza si desume la maggiore deformabilità del conglomerato C-SBS4, già nota dai dati di modulo complesso (capitolo 4). Si ritiene che tale maggiore deformabilità sia la causa dell'elevato valore di deformazione accumulata finale che si ottiene in questo caso e che apparentemente non è in linea con quanto atteso nel rispetto dei dati reologici ottenuti sul bitume. In questo senso si osserva che una più corretta valutazione del dato di deformazione accumulata finale debba essere desunta da un test in oscillatorio che preveda anche una fase di recupero finale a carico nullo, coerentemente a quanto proposto nel capitolo 5 in relazione al test di repeated creep modificato (MRCT). Secondo tale logica dovrebbe essere di immediata valutazione l'effetto della componente elastica ritardata della risposta e di conseguenza si dovrebbe pervenire alla reale deformazione accumulata dal materiale al termine dei 25 cicli di carico.

7.3.1.3. Regime dinamico (impulsi)

In figura 7.8 sono rappresentati a titolo di esempio gli andamenti ottenuti per un campione di conglomerato C-N1 (confezionato con bitume base N1) e di un campione di conglomerato C-SBS4 (confezionato con bitume base a modifica elastomerica).

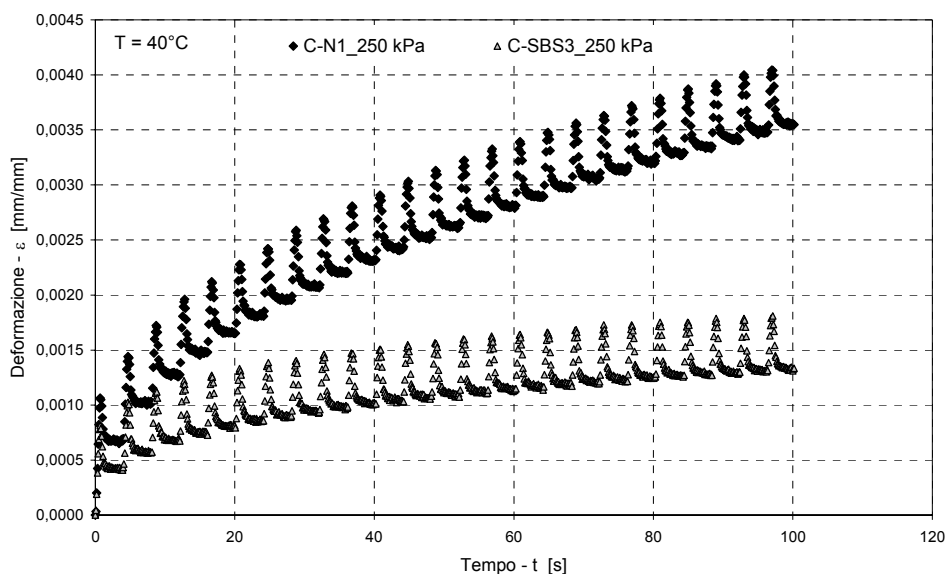


Figura 7.8. Analisi dei dati nelle prove in regime dinamico – conglomerati C-N1 e C-SBS-4.

In completo accordo con i dati ottenuti dalle analisi condotte nelle modalità di carico statico ed oscillatorio sinusoidale, si riscontra una sensibile differenza fra il comportamento dei conglomerati realizzati coi due diversi leganti. Se le rigidità possono essere considerate simili (i valori di ampiezza di deformazione non sono eccessivamente differenti), si osserva però la macroscopica diversità nell'entità delle deformazioni accumulate a termine del 25° ciclo di carico. Tali deformazioni accumulate, intese come media di ripetizioni sui differenti provini, sono riportate in tabella 7.3.

Tabella 7.3. Risultati dei test in regime dinamico.

Conglomerato	ϵ_r
	[%]
C-N1	0.231
C-SBS-2	0.091
C-SBS-3	0.091
C-SBS-4	0.152
C-SBS-5	0.098
C-SBS-6	0.103

7.3.2. Fatica

I risultati dei test di fatica sono presentati in tabella 7.4 dove sono riportati il di numero di cicli a rottura, N_f definito con riguardo al parametro N/ε_0 ed il numero di cicli a fatica N_f^* definito con riguardo al parametro N/ε_v . In figura 7.9 viene invece riportato l'andamento del parametro N/ε_0 in funzione del numero di cicli N per due ripetizioni del test sul conglomerato C-N1. Situazione del tutto analoga, fatta eccezione ovviamente per il numero di cicli a rottura, è stata ritrovata per tutti i test eseguiti.

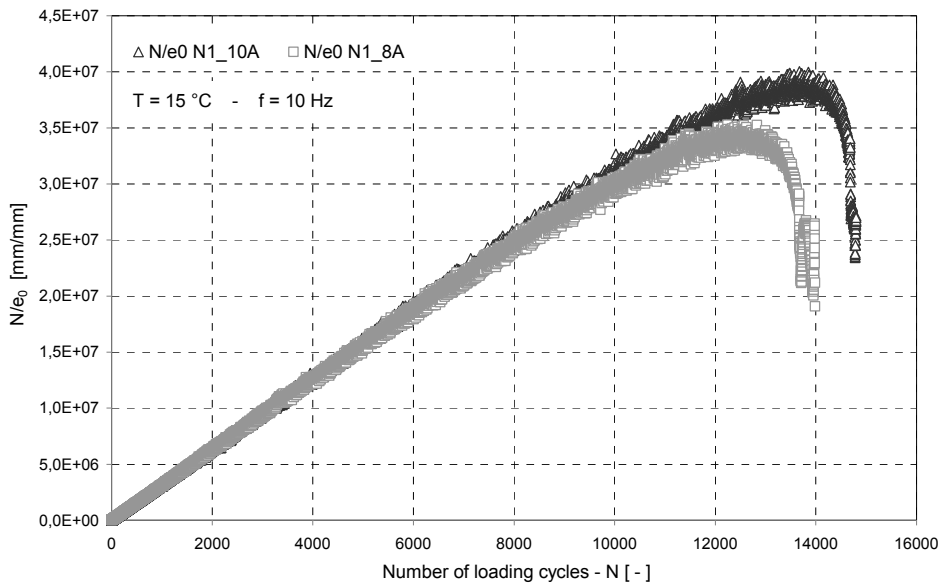


Figura 7.9. Risultati test di fatica – conglomerato C-N1 (2 determinazioni indipendenti).

Tabella 7.4. Risultati dei test di fatica.

Conglomerato	$N_f(N/\varepsilon_0)$	$N_f(N/\varepsilon_v)$
	[-]	[-]
C-N1	10394	12959
C-SBS-2	295988	322091
C-SBS-3	26495	30111
C-SBS-4	28447	33105
C-SBS-5	23407	26029
C-SBS-6	20278	25153

7.4. Discussione dei risultati

Ottimo accordo è stato riscontrato tra le deformazioni accumulate determinate tramite test in modalità di carico oscillatoria e test in modalità di carico dinamica, si ritiene pertanto nel seguito che non sussistano importanti differenze fra le correlazioni ottenute sulla base

delle prove di creep statico e quelle relative ai test in regime dinamico ed oscillatorio sinusoidale.

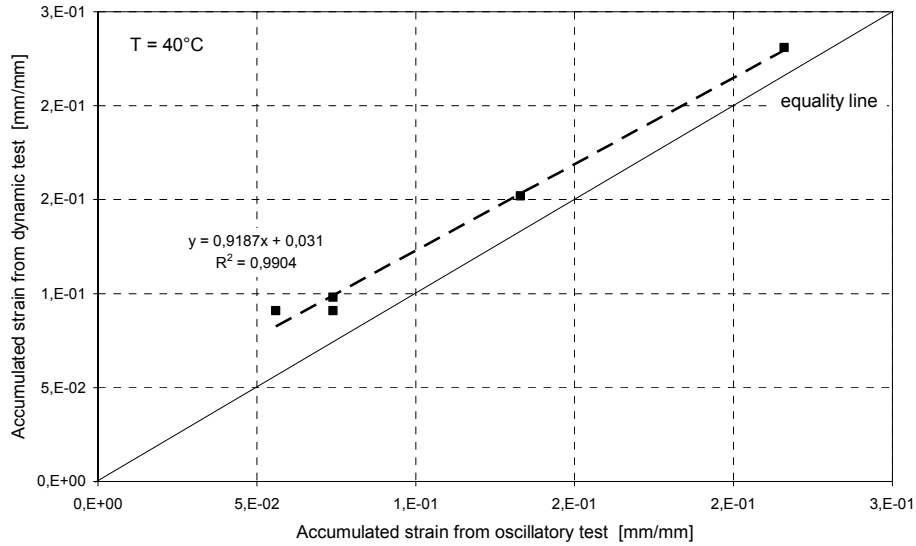


Figura 7.10. Relazione fra deformazione accumulata da test oscillatorio e dinamico.

Il medesimo sostanziale accordo non è stato invece riscontrato fra i dati in regime dinamico ed oscillatorio e le deformazioni residue da test di creep. In particolare si osserva che il bitume SBS-4 si colloca fuori linea rispetto agli altri conglomerati, accumulando elevate deformazioni nei test ciclici mantenendo comunque una deformazione residua ridotta nei test di creep.

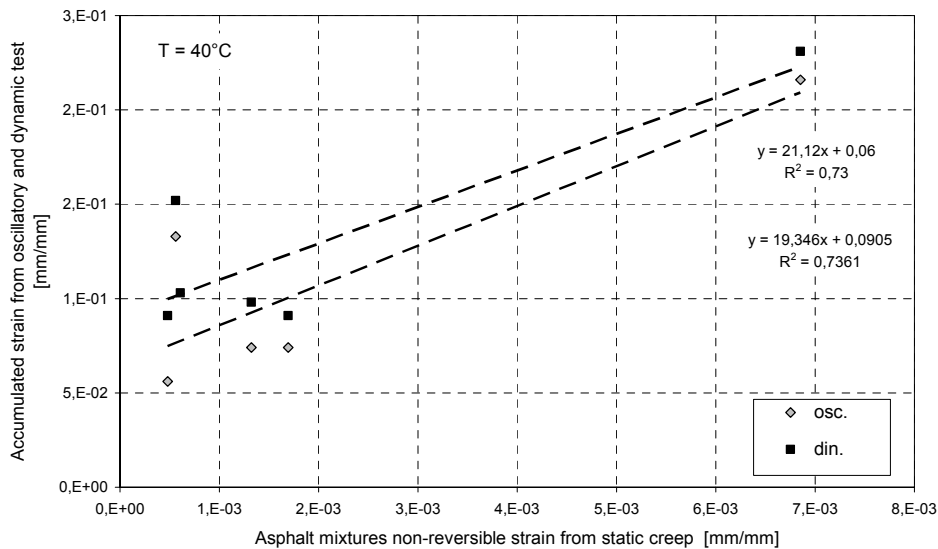


Figura 7.11. Relazione fra deformazione accumulata da test oscillatorio e dinamico e deformazione residua da test di creep.

Le relazioni ottenute fra le proprietà reologiche dei bitumi desunte dall'analisi avanzata alle alte temperature di esercizio ed i risultati delle prove di creep eseguite sui conglomerati bituminosi sono proposte in figura 7.12 e 7.13 dove $G^*/\sin\delta$, G_v ed η_0 determinata da prove di creep a 60°C sono diagrammate in funzione di ϵ_r . Funzioni esponenziali della forma:

$$y = A \cdot e^{k \cdot x} \quad (\text{eq. 7.4})$$

sono state utilizzate per la regressione dei dati sperimentali (figura 7.12). Funzioni di potenza della forma:

$$y = A \cdot x^n \quad (\text{eq. 7.5})$$

sono state utilizzate per la regressione dei dati sperimentali (figura 7.13). Funzioni di altre forme (lineare e polinomiale) sono state utilizzate ma non hanno portato a risultati quantitativamente migliori per alcuno dei tre parametri selezionati.

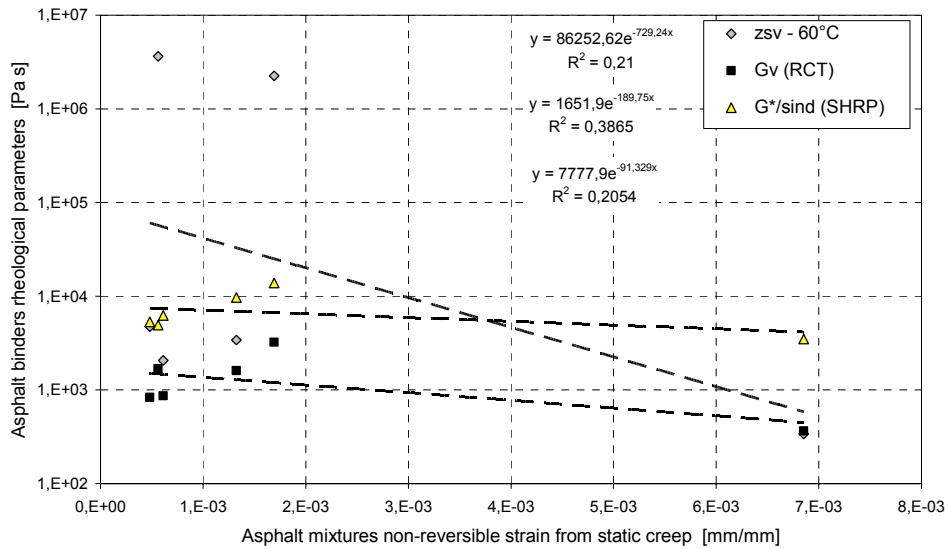


Figure 7.12. Correlazione fra proprietà reologiche alle alte temperature di esercizio e deformazione residua nelle prove di creep sui conglomerati (forma esponenziale).

Tabella 7.5. Coefficienti di regressione e correlazione (forma esponenziale).

Parametro reologico	A	k	R ²
$G^*/\sin\delta$	7778	-91.33	0.20
Gv (repeated creep)	1652	-189.75	0.39
η_0 (static creep)	86253	-729.24	0.21

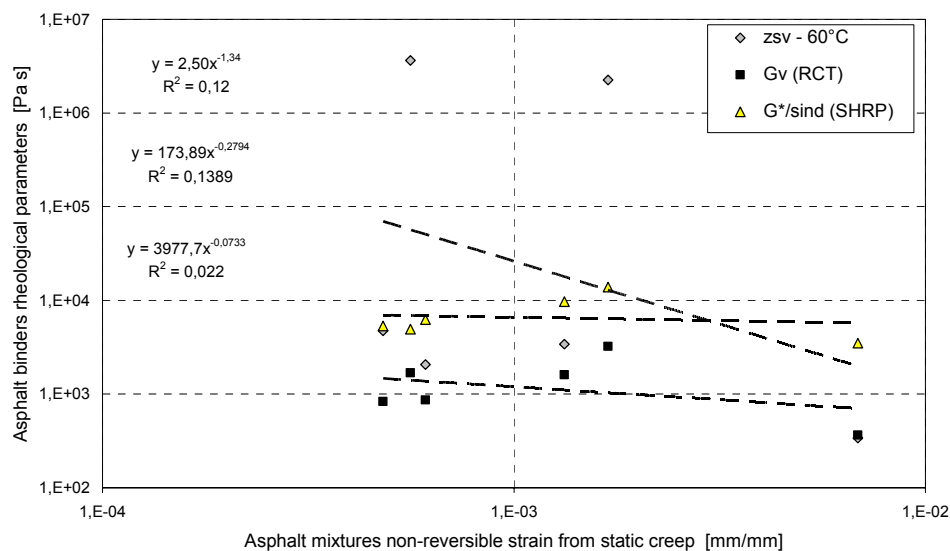


Figure 7.13. Correlazione fra proprietà reologiche alle alte temperature di esercizio e deformazione residua nelle prove di creep sui conglomerati (potenza).

Tabella 7.6. Coefficienti di regressione e correlazione (potenza).

Parametro reologico	A	n	R ²
G*/sinδ	3978	-0.07	0.02
Gv (repeated creep)	174	-0.28	0.14
η₀ (static creep)	2.50	-1.34	0.12

In figura 7.14 e tabella 7.7 sono riportati i risultati delle correlazioni ottenuti partendo da parametri reologici del bitume desunti da analisi in regime oscillatorio.

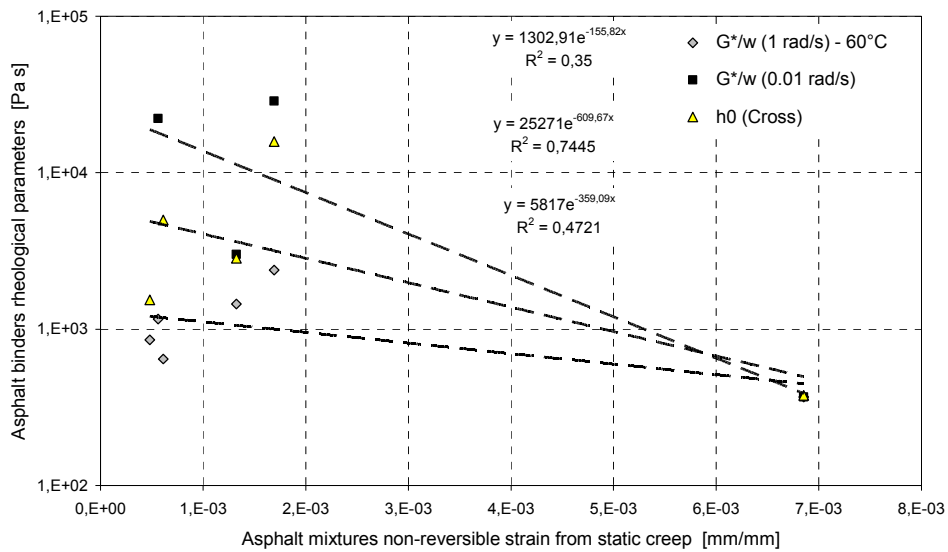


Figure 7.14. Correlazione fra proprietà reologiche alle alte temperature di esercizio e deformazione residua nelle prove di creep sui conglomerati (potenza).

Tabella 7.7. Coefficienti di regressione e correlazione (esponenziale).

Parametro reologico	A	k	R ²
G*/ω (1 rad/s)	1303	-155.82	0.35
G*/ω (0.01 rad/s)	25271	-609.67	0.74
η ₀ (Cross)	5817	-359.09	0.47

Per ognuno dei parametri utilizzati non esiste correlazione con le deformazioni residue sviluppate dai conglomerati nelle prove di creep. Unica eccezione è rappresentata dalla correlazione ottenuta utilizzando come parametro reologico del bitume i valori di low-shear viscosity a 0.01 rad/s desunti da prove in regime oscillatorio. In questo caso occorre però osservare che la correlazione è eseguita su soli 4 punti.

Partendo dall'osservazione che i punti fuori linea sono in ogni caso quelli relativi ai bitumi ad alta modifica (SBS-2 ed SBS-4), per i quali le problematiche connesse alla complessità del comportamento reologico sono state ampiamente discusse nel capitolo 5, si propone in figura 7.15 e in tabella 7.8 il risultato delle correlazioni ottenute escludendo tali leganti.

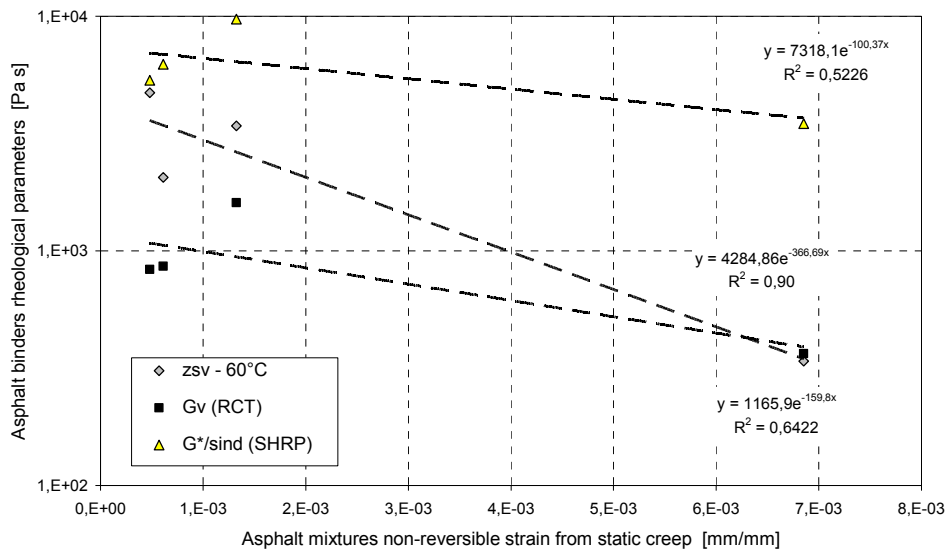


Figure 7.15. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) alle alte temperature di esercizio e deformazione residua nelle prove di creep sui conglomerati.

Tabella 7.8. Coefficienti di regressione e correlazione (forma esponenziale).

Parametro reologico	A	k	R ²
G*/sinδ	7318	-100.37	0.52
Gv (repeated creep)	1166	-159.80	0.64
η ₀ (static creep)	4285	-366.69	0.90

Nonostante tutti i coefficienti di correlazione ottenuti non siano ancora, in alcun caso, indicativi di relazioni forti, la valutazione dei parametri porta ad immediate e chiare conclusioni. Il deciso incremento del parametro R² in ottenuto in corrispondenza della regressione sui valori di low-shear viscosity pone in chiara evidenza in miglioramento nella descrizione delle potenziali resistenze dei conglomerati nel contesto dell'accumulo di deformazioni non recuperabili. Al contrario la relazione ottenuta per G*/sinδ ripropone in chiave emblematica l'inaffidabilità di tale parametro nella qualifica prestazionale alle alte temperature di esercizio. Di particolare interesse il risultato ottenuto per il parametro G_v determinato da analisi in regime di creep e recovery ripetuto. Come già discusso nel capitolo 5 a proposito della deformazione accumulata dai leganti, miglioramento in un certo senso parziale si ritrova del tutto similmente nel caso dei conglomerati. L'ipotesi pertanto che il tempo di creep ridotto previsto nelle prove RCT non consenta la corretta definizione dei contributi di resistenza del legante viene confermata.

Importante considerazione deve essere inoltre conferita all'analisi della pendenza delle diverse curve di regressione ottenute. Sia nel caso della regressione esponenziale che nel caso della regressione con legge di potenza, le forme delle funzioni denunciano maggiori

pendenze per il caso della low-shear viscosity. In questo senso è quindi possibile riaffermare quanto già discusso con riguardo alla deformazione accumulata: nel caso della low-shear viscosity si ha migliore sensibilità nella discriminazione dei leganti. Il caso contrario si ottiene invece per $G^*/\sin\delta$ per il quale si ottengono pendenze delle curve pressoché nulle sia in caso di legge esponenziale che di potenza, ad indicare che conglomerati con diversa deformazione residua possono essere costituiti da leganti con $G^*/\sin\delta$ anche molto simili.

Nel discutere le relazioni ottenute occorre comunque tenere presente le inevitabili differenze fra la geometria e l'entità delle dislocazioni tipici delle misure reometriche e la situazione del legante all'interno del campione di conglomerato. Fra queste, di sicura non trascurabilità, vi è lo spessore del film che risulta come noto di entità assolutamente diversa nelle due configurazioni e che conseguentemente influenza in modo determinante lo stato tensionale cui il legante si trova sottoposto. A tale riguardo ulteriore osservazione può essere fatta relativamente alla correttezza dei livelli di tensione e deformazione selezionati per l'esecuzione dei test reometrici. Soprattutto nel caso dei leganti ad alta modifica si è visto come le proprietà reologiche e per prima la stessa η_0 , siano fortemente influenzate dal livello di tensione cui il materiale è sottoposto. A questo proposito si segnala quindi la possibilità di proporre ulteriori relazioni fra deformazioni accumulate dai conglomerati e proprietà del legante definite in un dominio di sollecitazioni di diversa entità. Nell'ipotesi che tutta la deformazione irreversibile sviluppato nel conglomerato sia direttamente correlabile a scorrimenti viscosi nel bitume, è quindi possibile, in linea di principio, determinare la tensione media di taglio agente nel film di bitume attraverso la relazione:

$$\tau = \frac{\eta_0 \cdot \epsilon_r}{t} \quad (\text{eq. 7.6})$$

dove τ è lo sforzo di taglio medio indotto nel bitume dal carico assiale sul conglomerato, η_0 è la viscosità del legante, ϵ_r la deformazione irreversibile nel conglomerato e t il tempo di creep nella prova sul conglomerato. Applicando l'equazione e le ipotesi precedenti al caso del conglomerato e del bitume N1 (Newtoniano in un ampio range di sollecitazioni e per il quale si può quindi considerare che η_0 sia invariabile con il livello di tensione), si ottiene che lo sforzo di taglio nel bitume è pari a 0.005 Pa. Allo stesso modo applicando l'equazione al caso del bitume SBS-4 si ottiene che lo sforzo di taglio nel bitume è pari a 4 Pa. Una supposizione di questo tipo non propone una soluzione del problema ma concorre nella generale osservazione della complessità del fenomeno, portando a definire due valori di tensione sostanzialmente irreali ma soprattutto differenti per ben tre ordini di grandezza nonostante discendano dalla descrizione di uno stesso fenomeno. Ne risulta che il parametro η_0 , sebbene sia ottimo interprete della resistenza dei leganti all'accumulo di deformazioni non recuperabili, possa sovrastimare il reale contributo dei leganti ad alta modifica nella determinazione della resistenza dei conglomerati bituminosi. Sulla base dagli studi fin qui effettuati si deve pertanto ritenere che non sussista una relazione diretta fra quelle che sono le caratteristiche di resistenza dei leganti modificati alle alte temperature di esercizio e le relative resistenze dei conglomerati nella medesima situazione. Ciò che comunque si ritiene essenziale osservare è che in ognuno dei casi analizzati nell'ambito del presente studio, un miglioramento delle relazioni fra reologia del legante e comportamento del conglomerato è conseguito all'introduzione dei proposti criteri reologici rispetto a quanto ottenuto agli analoghi definiti da SHRP ed attualmente in uso.

Relativamente allo studio di eventuali correlazioni fra il comportamento a fatica dei conglomerati in configurazione di trazione indiretta ed i risultati delle prove di time sweep si perviene ad osservazioni in un certo senso non troppo differenti.

Nonostante i punti in questo caso siano solo quattro, il che generalmente dovrebbe portare ad una sovrastima dei coefficienti di correlazione, si ottengono, dalla relazione coi dati delle time sweep ad ampiezza pari al 4%, valori di R^2 non indicativi di una esistente correlazione fra le variabili. Occorre però osservare che in entrambi i casi (criterio 50 % G^* e criterio DER) il punto fuori linea è chiaramente, ancora una volta, quello relativo al legante ad alta modifica SBS-4. In questo caso la vita a fatica misurata sul bitume porta chiaramente a sovrastimare il reale contributo offerto su scala di conglomerato. Si assiste pertanto ad una situazione del tutto analoga a quella precedentemente discussa con riguardo alla zero-shear viscosity, ed alla generale resistenza alle deformazioni non-reversibili, per lo stesso legante.

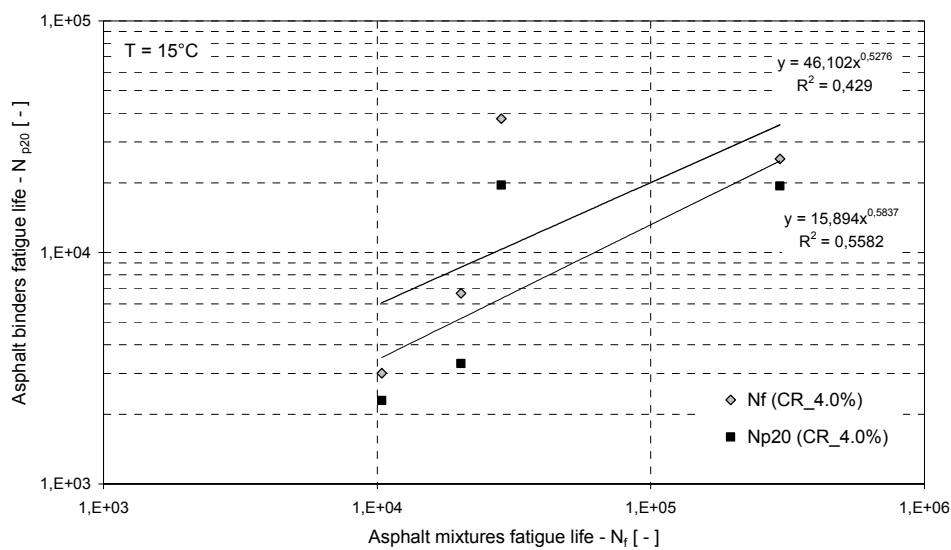


Figure 7.16. Correlazione fra risultati delle prove di time sweep (strain-controlled) sui bitumi e resistenza a fatica dei conglomerati (fatigue life).

Ricordando quanto osservato nel capitolo 6 riguardo alla costruzione delle curve di fatica si può interpretare il caso in esame, delineando il ruolo dell'energia dissipata. Si è infatti dimostrato come a tale grandezza sia direttamente relazionata la vita a fatica del legante misurata tramite time sweep. Si è inoltre mostrato come il caso del legante SBS-4 sia l'unico per il quale non è possibile prescindere dalla definizione delle modalità di carico nella costruzione della curva di fatica. Si può pertanto considerare che la sovrastima della vita a fatica del legante SBS-4 discenda in realtà dal fatto che nel test di time sweep a controllo di deformazione a tale legante era associato un livello di energia dissipata notevolmente inferiore rispetto agli altri leganti. In effetti, proprio a causa della sua più elevata deformabilità e del suo minore angolo di fase, il bitume SBS-4 nel test a deformazione pari al 4% ha fatto registrare $W_i = 68578$ Pa contro i circa 10^5 Pa di tutti gli altri leganti. Si può pertanto ora pensare che i test condotti in controllo di deformazione non possano qualificare i leganti sulla base di resistenze a fatica realmente confrontabili

solo se il risultato è posto in relazione con l'energia dissipata, intrinsecamente legata alle proprietà meccaniche del singolo legante. Sulla base di tale ipotesi si propone quindi ora una ulteriore correlazione definita non sulla base della resistenza a fatica del legante ma sulla base dell'energia dissipata totale, determinata in modo approssimato tramite il prodotto dell'energia dissipata al primo ciclo ed il numero di cicli a rottura.

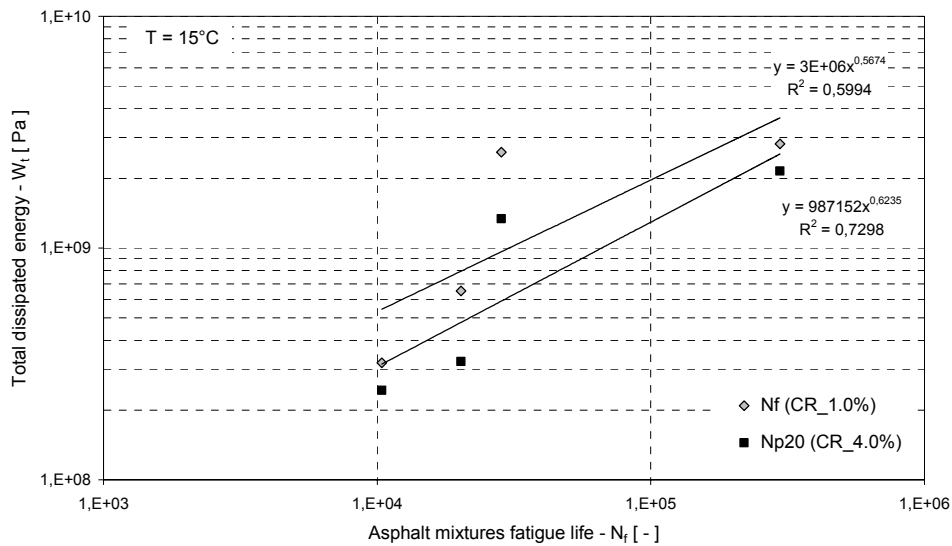


Figure 7.17. Correlazione fra risultati delle prove di time sweep (strain-controlled) sui bitumi e resistenza a fatica dei conglomerati (total dissipated energy).

Come si può osservare i risultati della correlazione migliorano sensibilmente in relazione ai valori di R^2 più vicini all'unità. Si riscontra inoltre la migliore interpretazione offerta dal parametro N_{p20} desunto da analisi DER rispetto al parametro N_f definito in corrispondenza del dimezzamento del modulo complesso. Rimane tuttavia ancora fuori linea il dato del bitume SBS-4 per il quale la vita a fatica rimane sovrastimata anche considerando il computo dell'energia totale. A tal riguardo si segnala l'esigenza di procedere ad ulteriori sperimentazioni con specifico riferimento alla valutazione delle effettive resistenze dei bitumi ad alta modifica nelle diverse condizioni di prova.

Capitolo 8

APPLICAZIONI E CASI DI STUDIO

8.1. Background

Sebbene l'applicazione dell'analisi reologica nello studio dell'influenza di determinati modificanti sul comportamento dei bitumi stradali costituisca tecnica ormai tradizionale e sia pertanto oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche, si assiste tuttora ad una scarsa od inesistente applicazione in tale senso dei metodi reometrici avanzati. Inoltre, nel caso di alcuni modificanti trattati nella presente Tesi, quali gli additivi organici paraffinici e poliammidici, questi ultimi in particolare ancora semi-sconosciuti nell'ambito delle formulazioni per uso stradale, ben poche sono le esperienze anche con riguardo ai metodi d'indagine reologica tradizionali.

I bitumi trattati in questo capitolo e strettamente inerenti alla fase di applicazione delle metodologie studiate nei capitoli 5 e 6 sono tutti risultanti da modifica in Laboratorio. Composizione e proprietà del bitume di base, caratteristiche chimiche e fisiche dell'additivo, quantità di additivo, procedure di miscelazione, proprietà di base (convenzionali e reologiche) della miscela finale sono pertanto da considerarsi condizioni in ogni caso note e per lo più espresse nel capitolo 4.

In relazione ai risultati ottenuti nei precedenti capitoli, si propongono pertanto alcuni casi di studio relativi all'analisi delle proprietà reologiche negli stati critici di esercizio di leganti stradali a modifica polimerica speciale ed a modifica non convenzionale effettuata in laboratorio per mezzo di crumb rubber (CRM) e cere di differente natura utilizzabili come modificanti nella formulazione di warm mix asphalt (WMA).

Si riportano infine, in qualità di caso di studio, i risultati di un'applicazione dei metodi reologici avanzati nella definizione degli effetti degli sversamenti di jet-fuel A-1 sulle pavimentazioni aeroportuali. In questa fase sia analisi di fatica che per la determinazione della resistenza alle deformazioni non-reversibili sono applicate sia a leganti tradizionali che a leganti anti-kerosene precedentemente e successivamente ad immersione controllata in jet fuel A-1.

8.2. Modifiche polimeriche speciali

8.2.1. Relazione fra morfologia e proprietà reologiche alle alte temperature

Si presentano in questo paragrafo i risultati di test di creep a 60° eseguiti sulle miscele bitume-polimero di composizione e morfologia nota. Viene inoltre riportata la determinazione di η_0 per i medesimi bitumi in accordo con i presupposti teorici identificati al capitolo 5.

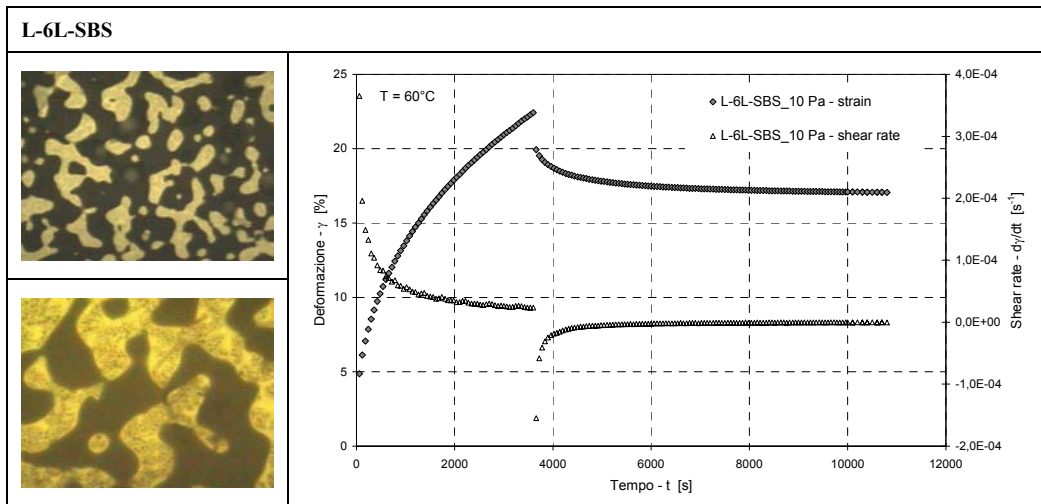


Figura 8.1. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (SBS lineare).

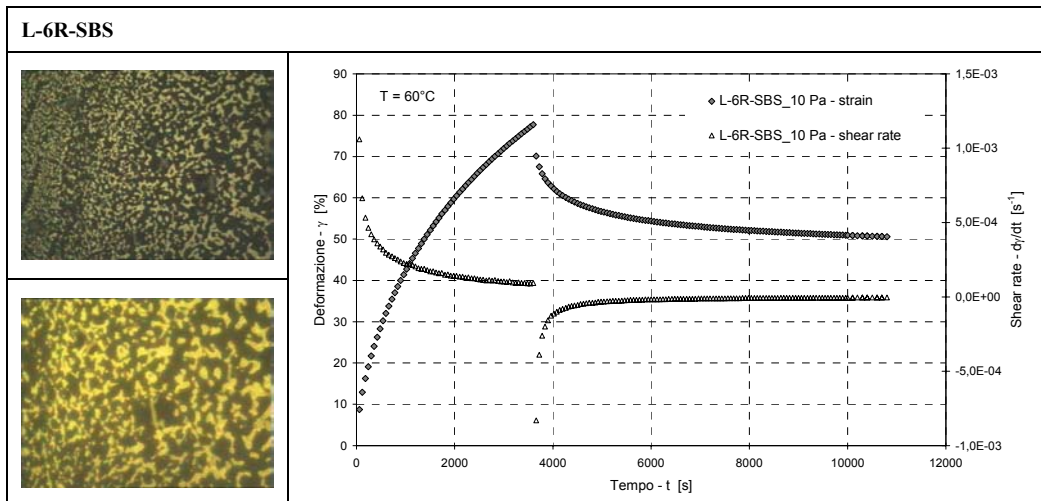


Figura 8.2. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (SBS radiale).

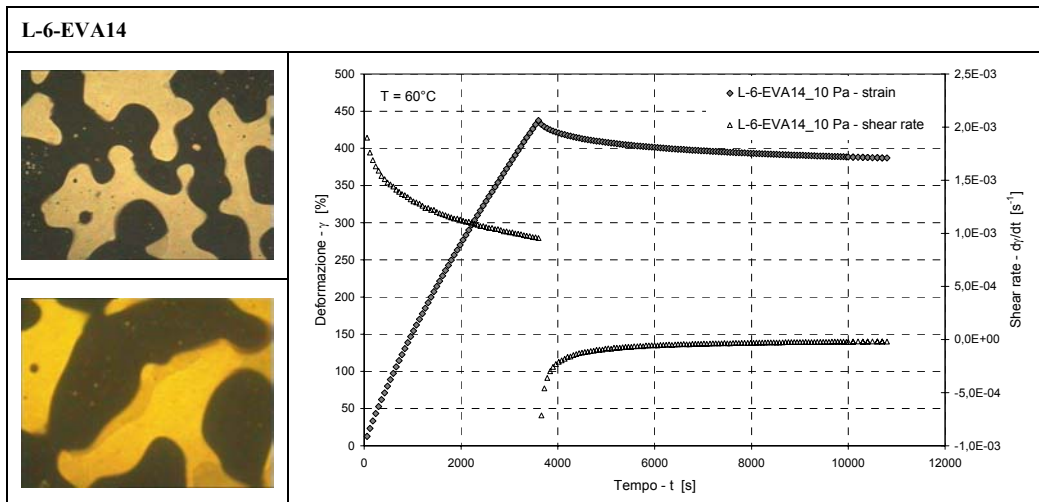


Figura 8.3. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (EVA-14).

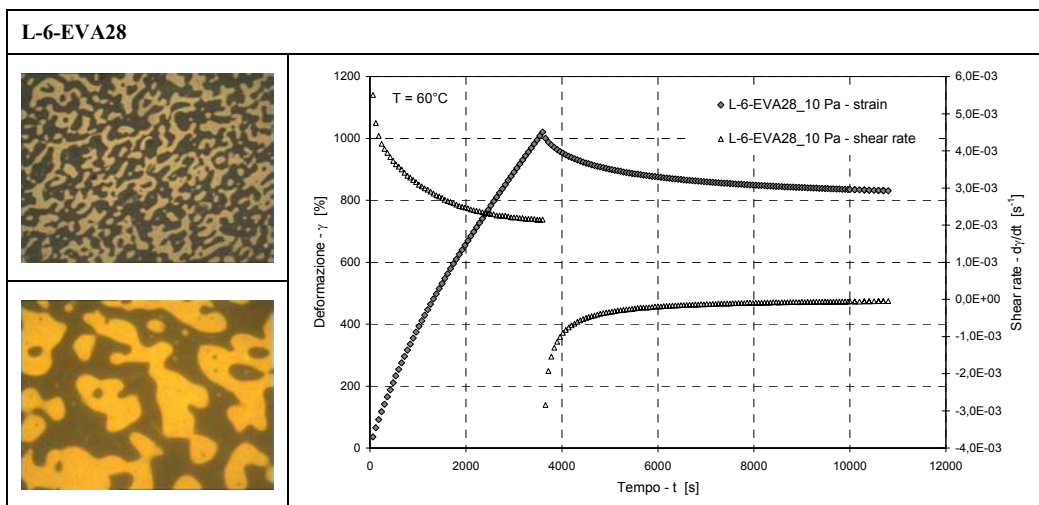


Figura 8.4. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (EVA-28).

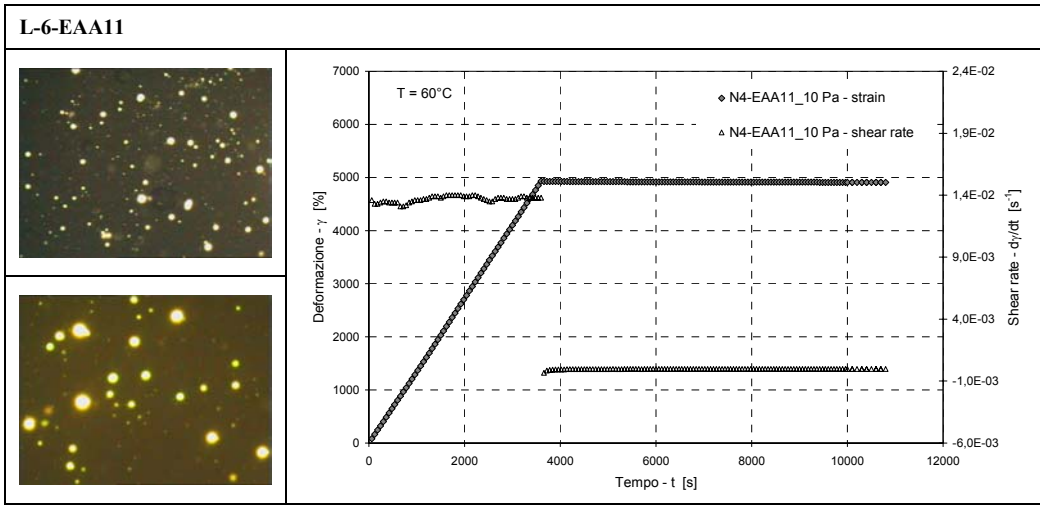


Figura 8.5. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (EAA-11).

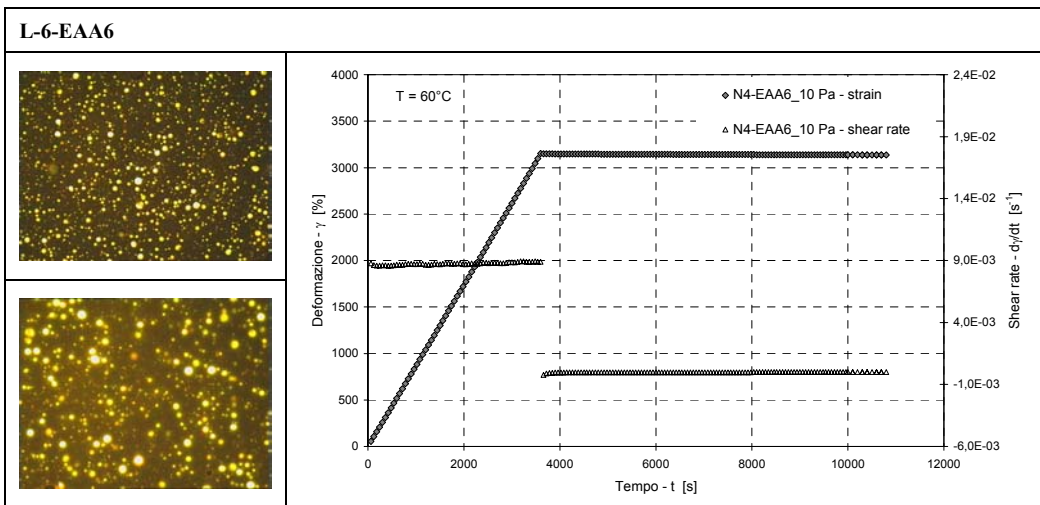


Figura 8.6. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (EAA-6).

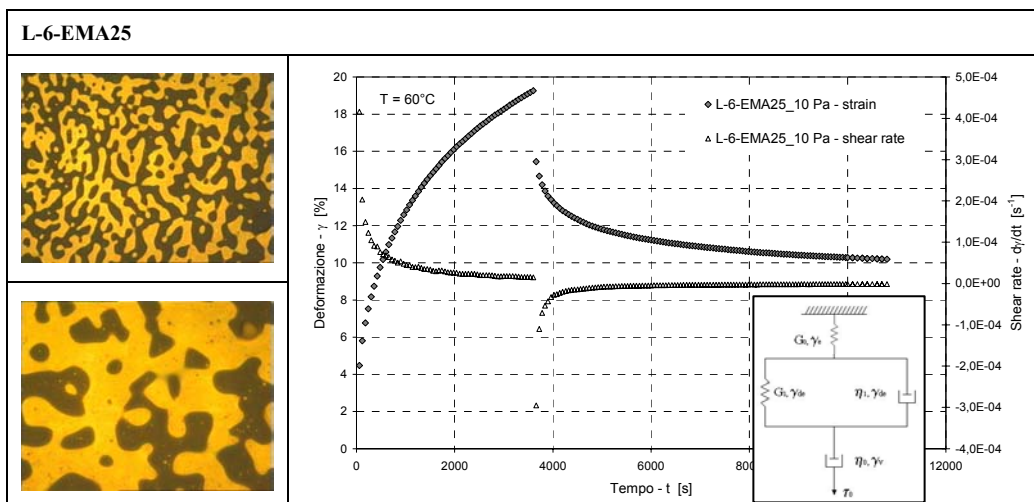


Figura 8.7. Correlazione fra proprietà reologiche (creep) e morfologia (EMA-25).

Tabella 8.1. Risultati test di creep su bitumi a modifica polimerica speciale.

Bitume	Modello reologico	γ_{max}	γ_r	γ_r / γ_{max}	η_0
	[-]	[%]	[%]	[-]	[Pa·s]
N4	Newton	22261	22261	1.00	$1.78 \cdot 10^2$
N4-L-SBS	Burger	22	17	0.77	$3.90 \cdot 10^5$
N4-R-SBS	Burger	77	51	0.66	$1.00 \cdot 10^5$
N4-EVA14	Burger	438	387	0.88	$1.00 \cdot 10^4$
N4-EVA28	Burger	1021	831	0.81	$4.57 \cdot 10^3$
N4-EAA11	Newton	4931	4908	0.99	$7.25 \cdot 10^2$
N4-EAA6	Newton	3151	3136	0.99	$1.13 \cdot 10^3$
N4-EMA25	Burger	19	10	0.53	$5.84 \cdot 10^5$

I risultati esposti permettono di chiarire alcune dinamiche relative alle caratteristiche della miscela bitume-polimero ed alle relativo ruolo nella determinazione dei livelli prestazionali raggiunti, valutati, in accordo con quanto discusso nel cap. 5, sulla base del concetto di low-shear viscosity desunto da prove di creep. Risulta chiaro che l'entità della modifica nella risposta del materiale deve sempre essere intesa come fortemente dipendente dal comportamento reologico del singolo polimero. Condizioni e limiti sulla risposta negli stati critici alle alte temperature di esercizio sono comunque conseguenza diretta delle anche delle caratteristiche morfologiche della miscela. Nel caso dell'SBS lineare (bitume L-6L-SBS), è possibile osservare un'ottima compatibilità fra le fasi. La fase polimerica forma un unico dominio ben delineato, nel quale si riconoscono dispersioni a matrice asfaltenica completamente assorbite. Tale condizione di elevata compatibilità si riflette nell'ottimo livello prestazionale raggiunto, generalmente non

atteso dal co-polimero lineare. In questo caso in effetti l'interazione polimero-bitume produce una situazione complessa in cui non viene raggiunto un reale stato di flusso stazionario a 60°C e dopo 1 ora di carico. Il parametro η_0 raggiunge un valore estremamente elevato, indicativo, come si è visto nei capitoli precedenti, di ottime caratteristiche di resistenza all'accumulo di deformazione non-reversibile.

Alla modifica con SBS radiale va attribuita una elevata deformabilità, risultato in accordo con quanto definito anche riguardo ai bitumi di base di produzione industriale (cap.5). Allo stesso tempo si riscontra però anche una maggiore capacità di recupero della deformazione. A termine della fase di recovery, il bitume L-6R-SBS recupera il 34 % della deformazione totale ($\gamma_r / \gamma_{max} = 0.66$). In questo caso la struttura morfologica della miscela è di complessa lettura, il risultato ottenuto è comunque principalmente da porre in relazione alla componente elastica del co-polimero in quanto tale. Differente è il caso dei due bitumi modificati con EVA. In entrambi i casi la compatibilità è buona, non sussiste presenza di domini sferici nella fase polimerica e la miscela si presenta come bi-fase a fasi interconnesse. Le buone caratteristiche di compatibilità non portano però a risultati prestazionali dello stesso livello dei precedenti in conseguenza dalla natura plastomerica dei polimeri EVA. L'irrigidimento è evidente, tuttavia l'entità della risposta elastica è in entrambi i casi piuttosto limitata. La resistenza alle deformazioni permanenti valutata tramite il parametro η_0 risulta inferiore di più di un ordine di grandezza rispetto ad entrambi i casi a modifica elastomerica.

Le due differenti condizioni strutturali si riflettono marcatamente nei diversi comportamenti ottenuti.

La situazione più interessante è costituita dalle modifiche con EAA. In entrambi i casi le immagini ottenute col microscopio a fluorescenza dimostrano una scarsissima affinità fra la fase polimerica, che non rigonfia e non assorbe alcuna parte degli oli del bitume, e la fase asfaltenica, che in questo caso rimane a costituire la unica matrice continua. La miscela è pertanto fallita da un punto di vista della compatibilità, e si presenta in definitiva come una dispersione di piccoli domini polimerici di forma sferica in una matrice asfaltenica continua.

8.3. Bitumi CRM

8.3.1. Effetti della modifica con CRM negli stati critici alle alte temperature

Il riciclaggio di pneumatici usati può avvenire attraverso opportune lavorazioni di origine meccanica al fine di produrre Crumb Rubber Modifier (CRM), possibile alternativa all'utilizzo di materiali polimerici per la modifica dei bitumi stradali. Dalla miscelazione di bitumi tradizionali con un'alta percentuale di CRM (16% ÷ 20%) si ottengono leganti dalle proprietà particolari (asphalt rubber) che, in paesi quali Stati Uniti e Sudafrica, trovano largo impiego nella riabilitazione delle pavimentazioni stradali. L'esperienza riportata in questo articolo si concentra sull'utilizzo di questi materiali nelle situazioni di esercizio tipiche dei climi caldi e si propone perciò di evidenziare come la particolare attitudine che le pavimentazioni riabilite con asphalt rubber mostrano di avere nei riguardi della resistenza all'ormaiamento sia riconducibile a precise proprietà reologiche del materiale, determinate secondo le metodologie di prova di più recente sviluppo. Ampio spazio è stato dedicato alla determinazione della Zero-Shear Viscosity (ZSV) che, secondo i nuovi indirizzi di ricerca, rappresenta il principale parametro caratterizzante la resistenza allo scorrimento viscoso del legante. Il quadro di caratterizzazione dei materiali è stato integrato e completato, per quel che riguarda le alte temperature di

esercizio, dall'esecuzione di prove di repeated creep, approccio proposto in ambito Statunitense (NCHRP) ed alternativo alla ZSV nella definizione della resistenza del legante all'accumulo di deformazioni irreversibili.

Si considerano inoltre parte integrante del programma sperimentale presentato in questo capitolo, le indagini relative alla fatica ed alla caratterizzazione degli effetti del CRM negli stati critici alle basse temperature di esercizio. In questo contesto, particolare attenzione è stata posta all'analisi degli effetti del livello di tensione e deformazione in quanto è stato dimostrato che i leganti a modifica CRM hanno caratteristiche di dipendenza dalla tensione particolarmente pronunciate (Kim et al., 2001).

8.3.1.1. SHRP

Nell'ambito del sistema Superpave lo studio dell'ormaiamento avviene attraverso la quantificazione del lavoro svolto dai carichi veicolari in ciascun passaggio. Durante ogni applicazione di carico una frazione di lavoro viene spesa per deformare lo strato superficiale della pavimentazione. Una parte di questo lavoro viene recuperata elasticamente, mentre la parte rimanente viene dissipata e appare sotto forma di deformazione permanente e calore. Nel sistema Superpave quindi la caratterizzazione dei leganti avviene tramite la minimizzazione della quota parte di energia dissipata per attrito durante gli scorrimenti viscosi. Se σ rappresenta la sollecitazione, per un materiale viscoelastico l'energia dissipata W_c ad ogni applicazione del carico è esplicitata dalla seguente espressione:

$$W_c = \pi \cdot \sigma_0^2 \cdot J'' = \pi \cdot \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{G^* / \sin \delta} \right) \quad (\text{eq. 8.1})$$

Sulla base di tale assunzione teorica quindi risulta che l'energia dissipata è direttamente proporzionale alla parte immaginaria della deformabilità complessa J'' (Bahia e Anderson, 1995). Pertanto l'indicatore prestazionale nei riguardi dell'ormaiamento è rappresentato, nel modello SHRP, dal parametro $1/J'' = G^* / \sin \delta$. La misura sperimentale si basa sull'applicazione dei metodi propri della *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA) nel campo della viscoelasticità lineare.

La caratterizzazione dei leganti oggetto di indagine secondo la metodologia SHRP ha fornito i risultati esposti in tabella 8.2.

Tabella 8.2. Risultati test di creep su bitumi a modifica polimerica speciale.

Bitume	Frequenza f	Temperatura T	G*	δ	J''	G*/sin δ
	[Hz]	[Hz]	[Pa]	[deg]	[Pa]	[Pa]
N4	1.59	60	2580	84.8	$3.86 \cdot 10^{-4}$	2590
N4-CRM16	1.59	60	20900	59.3	$4.11 \cdot 10^{-5}$	24306
N4-CRM20	1.59	60	31900	52.9	$2.50 \cdot 10^{-5}$	39996

8.3.1.2. Funzione di creep e low-shear viscosity

Nella concreta sperimentazione di laboratorio, il rispetto delle condizioni espone precedentemente comporta difficoltà, anche nel caso dei bitumi CRM, connesse alla specifica natura dei materiali. Nella presente indagine, sulla base di indicazioni riportate nel capitolo 5, le condizioni teoriche sono state approssimate tramite l'interpretazione e la

selezione dei parametri di prova. Il tempo di creep, inizialmente posto pari ad un ora per tutti i bitumi, è stato successivamente prolungato. Nel caso del legante N4-CRM20 è stato necessario raggiungere una durata di otto ore al fine di rientrare in una ragionevole approssimazione dello stato di flusso stazionario, dimostrata dall'osservazione dell'asintoto orizzontale presente nell'andamento del tasso di scorrimento $\dot{\gamma}$.

Per ogni bitume, i test sono stati ripetuti al variare dello sforzo applicato. In questo modo si è potuto controllare per quali valori di sollecitazione il flusso si svolge all'interno della regione Newtoniana, nella quale è lecito considerare che la velocità di deformazione sia prossima al valore nullo.

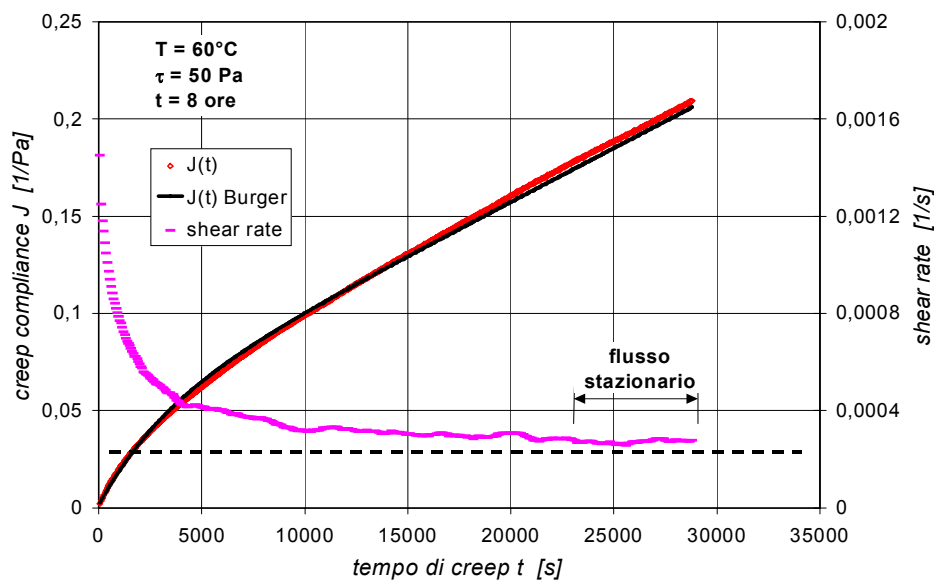


Figura 8.8. Test di creep (N4-CRM20). Shear rate, curva sperimentale J(t) e curva di fitting con modello di Burger.

I valori di η_0 , determinati tramite il fitting dei dati sperimentali con l'equazione di Burger, sono riportati in tabella 8.3.

Tabella 8.3. Risultati test di creep su bitumi a modifica polimerica speciale.

Bitume	η_0 (10 Pa)	η_0 (20 Pa)	η_0 (50 Pa)	η_0 (100 Pa)
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
N4	214	195	202	207
N4-CRM16	32184	31167	15627	14066
N4-CRM20	1809160	379010	126945	84583

Per il bitume tradizionale N4-CRM0 e per il bitume N4-CRM16 è stato possibile determinare un valore univoco di η_0 . Nel caso del legante tradizionale si assiste infatti a variazioni del risultato non riconducibili alla variazione delle tensioni applicate. Ciò indica che per questo materiale ogni tensione utilizzata consente lo svolgimento del flusso all'interno della regione Newtoniana e la quantificazione della ZSV. Nel caso del legante N4-CRM16 i risultati danno riscontro di un avvenuto cambiamento nel

comportamento del materiale e mostrano chiaramente come la regione del flusso Newtoniano sia ridotta rispetto al caso precedente, rimanendo confinata al di sotto di una tensione di 20 Pa. Tuttavia l'esistenza di tale regione rende possibile affermare che la viscosità misurata in corrispondenza dei test svolti a 10 e 20 Pa, tensioni estremamente ridotte e vicine ai limiti dello strumento, sia la *Zero-Shear Viscosity* del materiale.

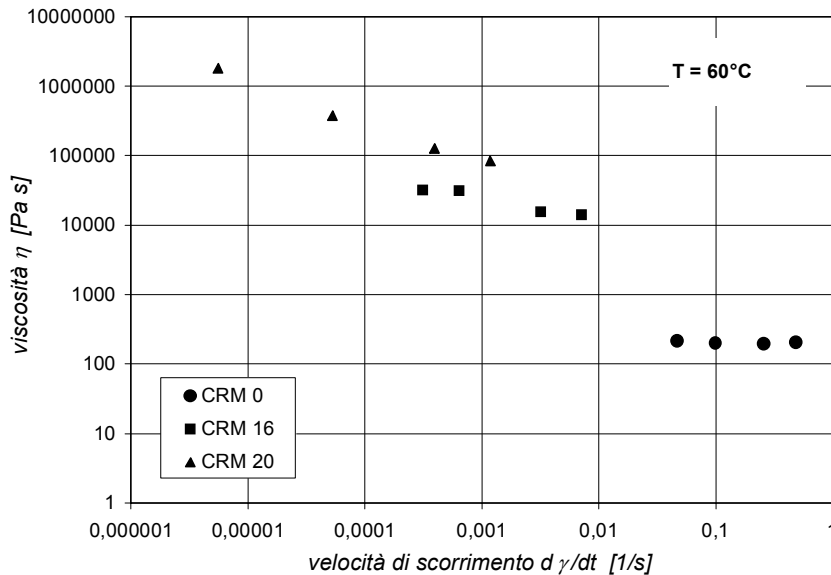


Figura 8.9. Test di creep. Viscosità limite in funzione dello shear rate relativo alle 4 tensioni di prova.

Diverso è invece il caso del bitume CRM20. Tale materiale mostra infatti un comportamento, riguardo alle condizioni di flusso, estremamente variabile con la tensione. Similmente a quanto accade per i leganti modificati con alte percentuali di SBS, questo materiale non sembra ammettere alcun intervallo di tensione, seppur ridotto, per il quale valga la legge di Newton. Conseguentemente, la viscosità determinata non può essere propriamente considerata come *Zero-Shear Viscosity* del materiale. Una stima ragionevole della *Zero-Shear Viscosity* del legante contenente il 20% di CRM è comunque rappresentata dal valore ottenuto per $\tau = 10$ Pa, in quanto misurato in condizioni e velocità di deformazione che possono essere considerate prossime ai valori limite (figura 8.9). A seguito dell'analisi esposta è immediato osservare come la modifica con CRM provochi un significativo incremento della resistenza allo scorrimento del legante (figura 8.10).

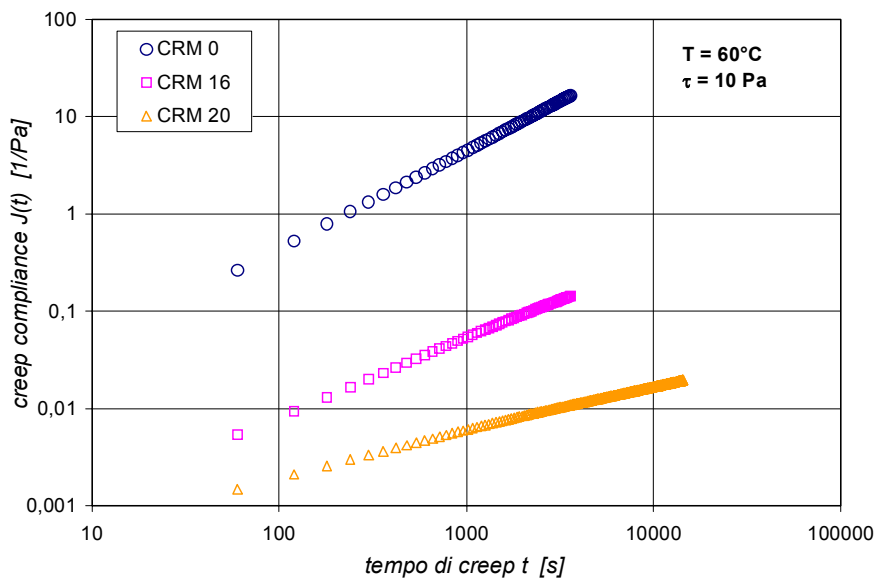


Figura 8.10. Test di creep. Confronto fra le curve di creep ottenute per $\tau = 10 \text{ Pa}$.

8.3.1.3. Analisi RCT

I singoli cicli di carico sono stati caratterizzati da una fase di creep della durata di 1 s, seguita da una fase di recovery della durata di 9 s. I test sono stati ripetuti per due valori del carico applicato (10 e 50 Pa). I risultati delle prove di repeated creep sono stati espressi sia tramite il parametro γ_{acc} , che identifica la deformazione totale accumulata, che attraverso l'analisi col modello di Burger dei singoli cicli di carico, finalizzata alla valutazione della rigidità G_v .

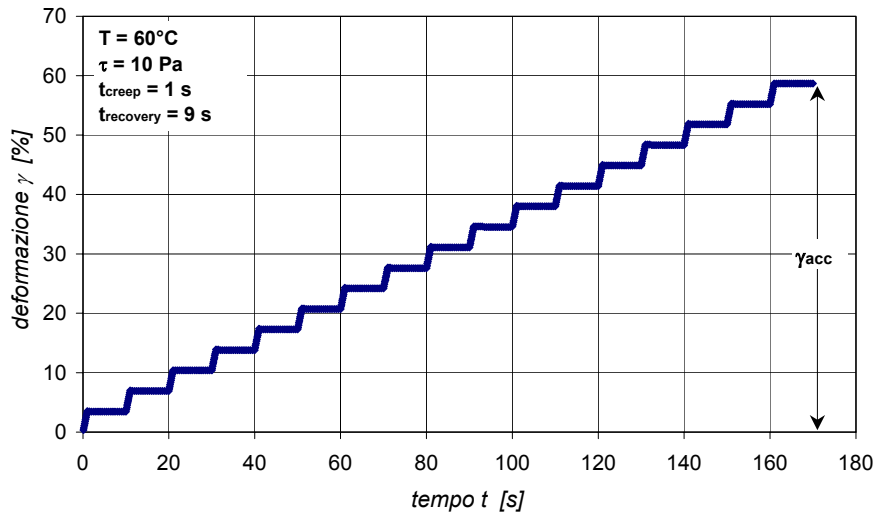


Figura 8.11. Legante N4 – Repeated creep test.

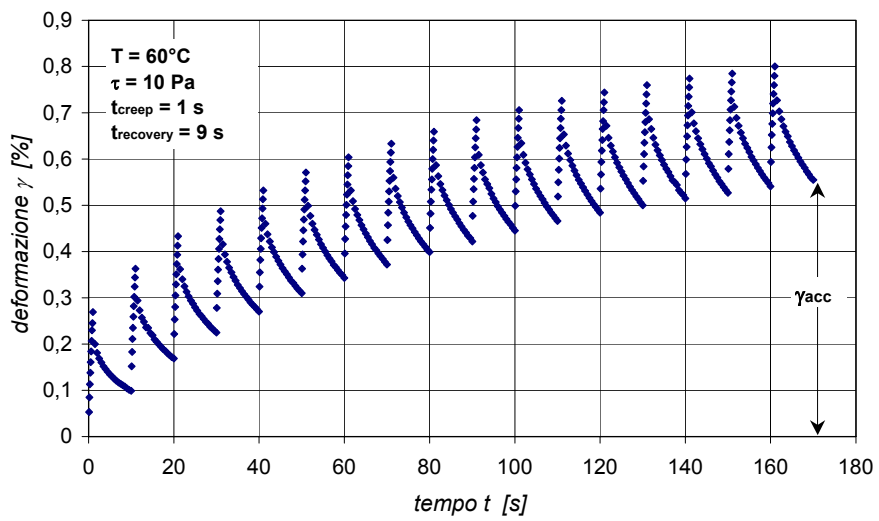


Figura 8.12. Legante N4-CRM16 – Repeated creep test.

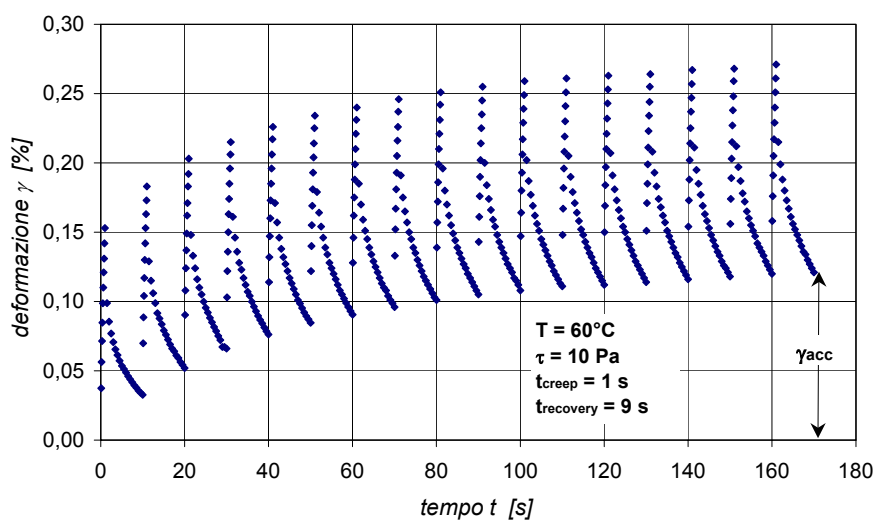


Figura 8.13. Legante N4-CRM20 – Repeated creep test.

I risultati dei repeated creep test sono in linea con quelli precedentemente esposti. Si rileva una variazione del comportamento meccanico per effetto della modifica con CRM riscontrabile in una forte diminuzione della deformazione accumulata e nell'andamento non lineare con cui tale deformazione cresce in seguito all'imposizione dei cicli di carico. I risultati, espressi in termini di deformazione accumulata dopo 170 secondi, sono riportati in tabella 8.4.

Tabella 8.4. Risultati dei test RCT – deformazione accumulata

Bitume	γ_{acc} [%]	
	$\tau = 10 \text{ Pa}$	$\tau = 50 \text{ Pa}$
N4	58.66	292.63
N4-CRM16	0.56	4.30
N4-CRM20	0.12	1.39

La determinazione della rigidità viscosa di creep G_v , nonché degli altri parametri che caratterizzano il materiale in questa condizione di carico, è stata eseguita attraverso un'analisi nei singoli cicli di creep & recovery tramite l'applicazione del modello di Burger a quattro parametri.

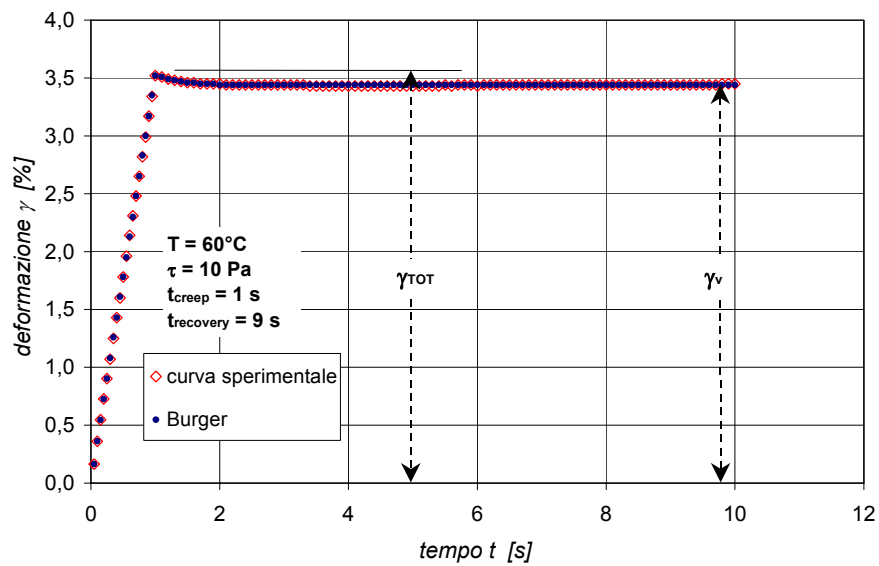


Figura 8.14. Legante N4 – Analisi del comportamento meccanico in un singolo ciclo.

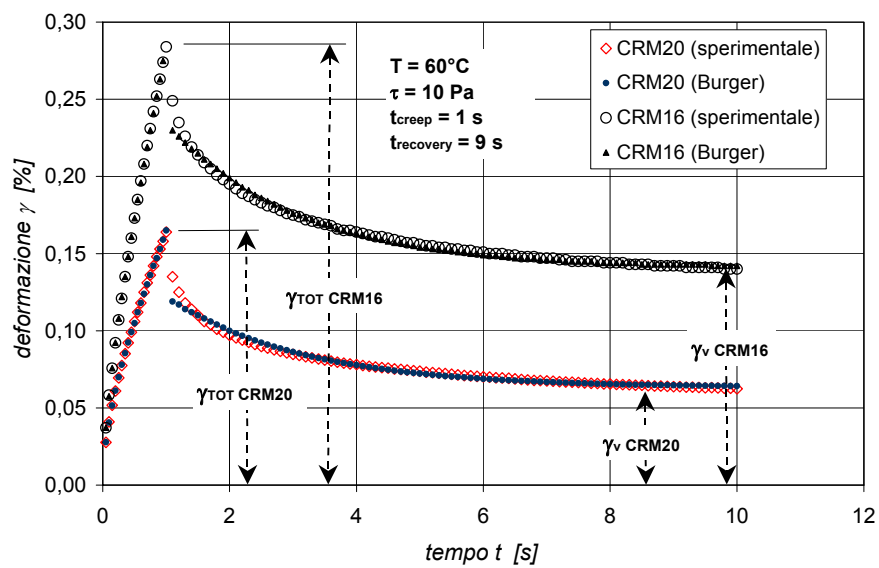


Figura 8.15. Leganti N4-CRM16 ed N4-CRM10 – Analisi del comportamento meccanico in un singolo ciclo.

Tabella 8.5. Determinazione di G_v – analisi col modello di Burger.

Bitume	G_v	γ_{tot}	γ_v	J_e/J_{tot}	J_v/J_{tot}
	[Pa]	[%]	[%]	[%]	[%]
N4	291	3.52	3.44	2.3	97.7
N4-CRM16	7142	0.28	0.14	50.3	49.7
N4-CRM20	16667	0.16	0.06	61.3	38.7

L'analisi dei singoli cicli di deformazione evidenzia in modo chiaro come la presenza di CRM abbia indotto una modifica del comportamento del bitume riscontrabile in un incremento della fase di elasticità ritardata. Due sono gli effetti principali osservabili, entrambi favorevoli alla prevenzione dell'ormaiamento: incremento della rigidezza e riduzione della deformazione totale, e riduzione dell'aliquota di deformazione irreversibile rispetto alla deformazione totale.

8.3.1.4. Viscosità complessa nel dominio delle basse frequenze

Come è mostrato dalle curve maestre della viscosità complessa anche nel caso dei bitumi a modifica CRM deve considerarsi che l'analisi alle basse frequenze consenta una determinazione solo approssimata della zsv del materiale.

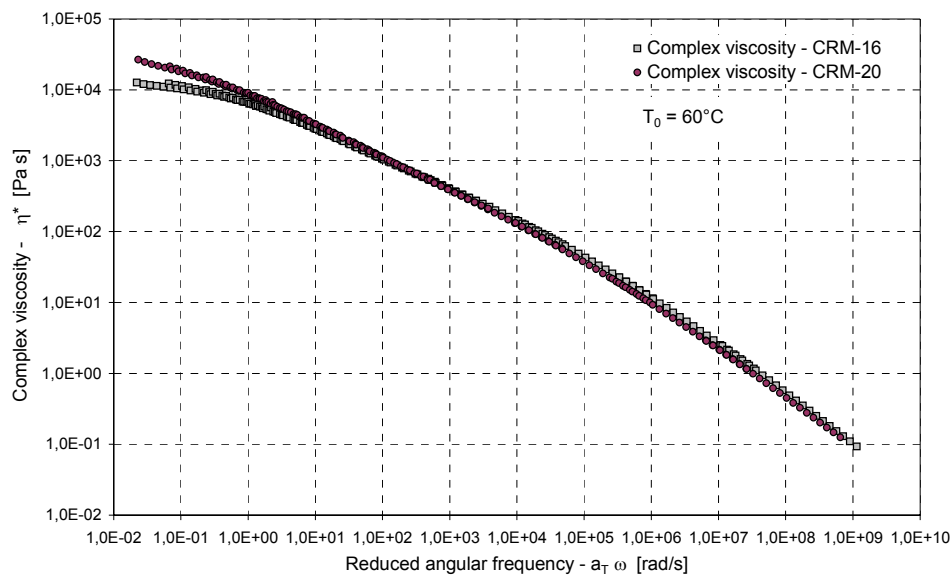


Figura 8.16. Curva maestra di η^* (bitumi N4-CRM-16 ed N4-CRM-20).

In accordo con quanto precedentemente illustrato in merito al caso generale discusso nel capitolo 5, il risultato finale (LSV) nelle analisi in regime oscillatorio è stato allora determinato secondo le metodologie più accreditate fra quelle proposte in letteratura (Binard et al., 2004, Marasteanu et al., 2005).

- misura diretta del rapporto $\frac{|G^*|}{\omega}$

- misura diretta del rapporto $\frac{|G''|}{\omega}$

- analisi delle curve sperimentali basata sul modello di Cross:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (K\omega)^\mu} + \eta_\infty \quad (\text{eq. 8.2})$$

- analisi delle curve sperimentali basata sul modello di Carreau-Yasuda:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + (\lambda\omega)^a\right]^{\frac{n-1}{a}}} + \eta_\infty \quad (\text{eq. 8.3})$$

Tabella 8.6. Parametri di fitting per i modelli di Cross e Carreau-Yasuda.

Bitume	Cross			Carreau-Yasuda			
	K	μ	R^2	λ	a	n	R^2
N4	0.0670	0.4610	0.9973	0.1964	0.7430	0.8610	0.9992
N4-CRM16	3.7126	0.5325	0.9615	159.27	6.6557	0.7350	0.9804
N4-CRM20	-	-	-	-	-	-	-

I riscontri sperimentali confermano quanto già mostrato dai test in sollecitazione continua. Anche l'analisi in regime dinamico mostra infatti come la modifica con CRM provochi importanti variazioni nel comportamento del legante. In particolare la curva che descrive la funzione $\eta^*(\omega)$ devia il suo andamento nella regione delle basse frequenze, dove il gradiente diviene elevato, mentre l'asintoto ruota da una posizione orizzontale che identifica il raggiungimento dello stato stazionario nei leganti tradizionali ad una subverticale.

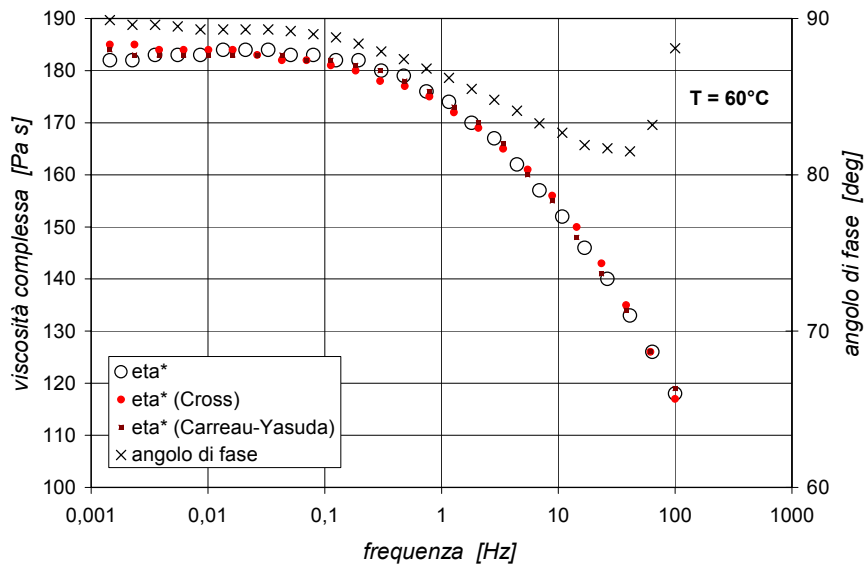


Figura 8.17. N4 – Determinazione della *Zero-Shear Viscosity* (η_0) – low frequency mode

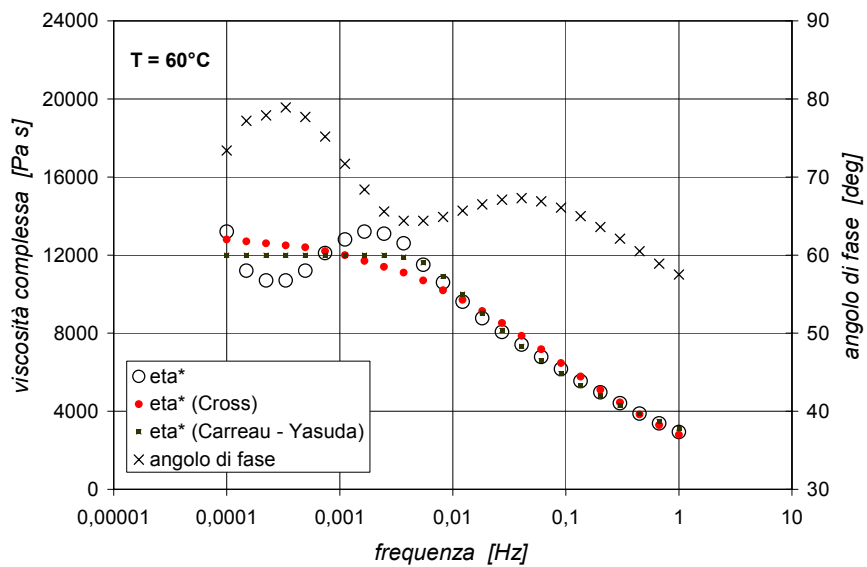


Figura 8.18. N4-CRM16 – Determinazione della *Zero-Shear Viscosity* (η_0) – low frequency mode

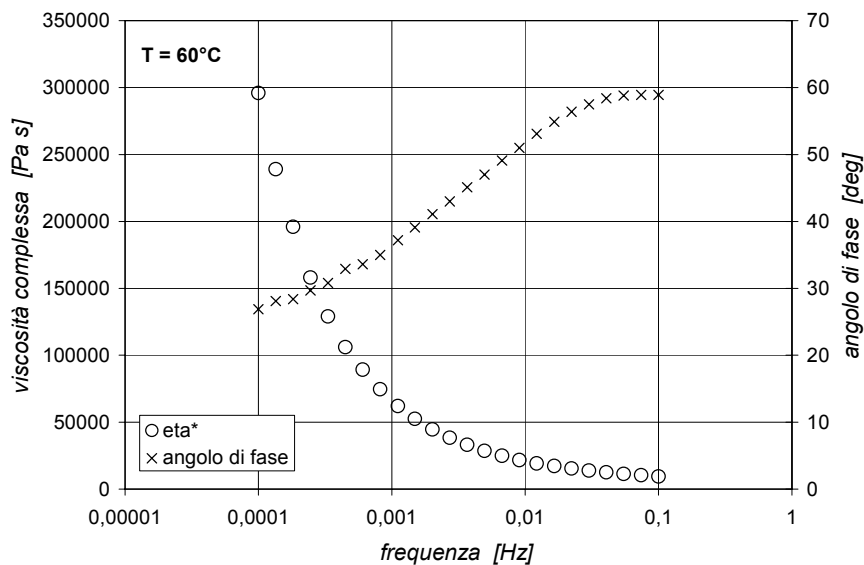


Figura 8.19. N4-CRM20 – Determinazione della Zero-Shear Viscosity (η_0) – low frequency mode

Un simile andamento, come confermano anche i bassi valori dell'angolo di fase, non permette il rispetto delle condizioni teoriche necessarie alla definizione di η_0 , ed i modelli matematici di Cross e Carreau-Yasuda risultano essere inapplicabili.

Nel rispetto delle finalità di questo articolo, e quindi allo scopo di fornire elementi utili ad un confronto dei materiali, è stato comunque considerato che una stima ragionevole del valore di η_0 può essere rappresentata, per il legante CRM20, dal valore determinato per la più bassa frequenza di prova (10^{-4} Hz). In riferimento a quanto esposto, i risultati, determinati con i 4 metodi proposti, sono riportati in tabella 8.5.

Tabella 8.7. Risultati della determinazione delle zsv – low-frequency mode.

Bitume	G^*/ω	G''/ω	η_0 (Cross)	η_0 (Carreau-Yasuda)
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
N4	182	182	185	184
N4-CRM16	13169	12611	13160	12006
N4-CRM20	296178	134235	-	-

Si osserva che le diverse metodologie di calcolo utilizzate forniscono valori simili di ZSV nel caso dei bitumi CRM0 e CRM16, per i quali può dirsi raggiunto lo stato stazionario. Ciò non avviene per il bitume CRM20, per il quale l'andamento si discosta da quello teorico atteso. I risultati rispecchiano quindi quanto già constatato tramite le prove di creep, anche se i valori di Zero-Shear Viscosity misurati nel regime oscillatorio risultano essere minori dei corrispettivi misurati in regime continuo. Anche attraverso questa seconda metodologia di misura appare però chiaro come in seguito alla modifica con CRM sussista un importante incremento dei valori misurati, accompagnato inoltre da una variazione del comportamento.

8.3.2. Effetti della modifica con CRM negli stati critici alle basse temperature

8.3.2.1. Analisi di fatica stress-controlled

I risultati dei test di fatica in modalità stress-controlled fatigue sono presentati in tabella 8.8 in termini di numero di cicli a rottura valutato con riferimento al criterio 50% G* ed al criterio DER.

Tabella 8.8. Risultati delle analisi di fatica stress-controlled (T = 15°C).

Legante	Frequenza	Ampiezza di tensione	Modulo complesso iniziale	Energia dissipata iniziale	N _f (50%G*)	N _{p20} (DER)
	[Hz]	[kPa]	[MPa]	[Pa]	[-]	[-]
N4	10	250	-	5971	107560	105967
	10	325	-	12082	63790	58156
	10	400	24.53	15702	25310	22353
	10	475	24.60	22050	17205	15249
N4-CRM16	10	250	19.32	5526	7.06·10 ⁵	5.05·10 ⁵
	10	325	19.07	9582	3.14·10 ⁴	2.42·10 ⁴
	10	400	16.70	17179	6.32·10 ³	4.27·10 ³
	10	475	15.83	29153	2.10·10 ³	1.43·10 ³
N4-CRM20	10	250	-	8747	140900	92267
	10	325	13.42	14279	3.13·10 ⁴	2.19·10 ⁴
	10	400	13.40	21961	8.76·10 ³	6.22·10 ³
	10	475	-	31794	2980	2078

Con riguardo agli effetti del CRM, la prima principale osservazione è che in seguito alla modifica, il comportamento a fatica misurato tramite time sweep del legante N4 cambia. Innanzitutto, se per il legante di base in situazione di stress-controlled si osservano simili valori di vita a fatica per entrambi i criteri utilizzati, ciò non è più vero nel caso dei leganti CRM. In secondo luogo si nota che il numero di cicli a rottura varia in seguito alla modifica in modo diverso a seconda del livello di tensione utilizzato. Per le ampiezze di tensione più basse si ottiene la massima prestazione nel caso di modifica al 16 %, mentre la vita a fatica si riduce per il legante modificato col 20% di CRM, tornando ad attestarsi su valori simili a quelli registrati per il bitume di base. Per livelli di tensione elevati (400 kPa e 475 kPa) la modifica con CRM porta invece in ogni caso ad una riduzione della vita a fatica del legante. Occorre però osservare che le differenze che, solo nel caso dei leganti CRM e soprattutto per 250 kPa, si registrano fra N_f determinato con il 50% G* ed N_f determinato con DER, portano ad ipotizzare che in tale caso esista un diverso comportamento, probabilmente definito da una maggiore riserva di resistenza post-rottura. A tale proposito si riporta in figura 8.20 un provino di bitume N4-CRM20 a termine prova. È immediato osservare che la fessurazione non si è propagata nell'intero provino. Simile osservazione lascia intendere che in tale caso, nonostante la minore vita a fatica, permanga anche in condizioni di crisi una parziale continuità nel materiale e che di conseguenza sussista una maggiore predisposizione all'autoriparazione (healing).



Figura 8.20. Provino di bitume N4-CRM20 a termine prova stress controlled.

By observing the recorded trend of G^* at $\sigma_0 = 325$ kPa the differences between the fatigue behavior of the three binders become explicit (figure 4).

Remembering that similar trends were obtained by repeating the same test on the same materials for at least three times we can exclude that the results on CRM-20 is an experiment artefact. Contrary, the constant higher slope of G^* trend and the consequent limited fatigue life should be read as a loss in resistance to damage propagation due to a specific interaction between rubber and bitumen when the CRM content grows over a certain threshold.

8.3.2.2. Analisi di fatica strain-controlled

I risultati dei test in controllo delle deformazioni sono presentati in tabella 8.9. Oltre al numero di cicli a fatica sono riportati i valori del modulo complesso iniziale e di energia dissipata iniziale. Tutti i risultati sono media di almeno di determinazioni indipendenti. Come precedentemente osservato relativamente alle analisi condotte in controllo delle tensioni si osserva che la modifica con CRM influenza in modo importante il comportamento a fatica del bitume di base. In questo caso però, differentemente da quanto esposto nel paragrafo precedente, un deciso miglioramento nella resistenza a fatica del legante si riscontra per l'intero intervallo di ampiezze di deformazione analizzato. La variazione maggiormente consistente si ottiene per i più bassi livelli di deformazione. In particolare, quando i test sono condotti per ampiezza di deformazione pari ad 1.0% e 2.0%, i leganti modificati con CRM non raggiungono entro il numero di cicli analizzato ($1 \cdot 10^6$ cicli), i valori di riferimento dei criteri di rottura (50% G^* or 20% DER). In questo caso si deve allora ipotizzare che le condizioni di misura siano interne o per lo meno prossime alla soglia di fatica (endurance limit), così come comunemente definita nella generale analisi della fatica nei materiali (Dowling, 1999).

Tabella 8.9. Risultato delle analisi di fatica strain-controlled (T = 15°C).

Binder	Frequenza	Ampiezza di deformazione	Modulo complesso iniziale	Energia dissipata iniziale	N _f (50%G*)	N _{p20} (DER)
	[Hz]	[%]	[MPa]	[Pa]	[-]	[-]
N4	10	1.0	23.27	5688	194350	127152
	10	2.0	19.91	19980	28940	19756
	10	3.0	21.95	51028	9570	6980
	10	4.0	19.32	82579	5980	4194
N4-CRM16	10	1.0	17.73	3096	-	-
	10	2.0	17.01	12497	-	-
	10	3.0	13.02	23341	22760	39745
	10	4.0	15.46	50486	13300	8630
N4-CRM20	10	1.0	-	-	-	-
	10	2.0	12.13	8935	-	-
	10	3.0	10.45	18405	223300	558685
	10	4.0	10.93	35721	43820	53121

Con riferimento ai risultati ottenuti dalla analisi in controllo di tensione, si evince che la modifica con CRM porta ad una specifica influenza del modo di carico sulla resistenza finale. Se nel caso delle analisi in controllo di deformazione si ottiene che i leganti CRM hanno una migliore prestazione nei riguardi della fatica rispetto a quanto mostrato dal bitume base, occorre ricordare che una opposta conclusione deve essere delineata se si fa riferimento ai dati desunti da prove in controllo di tensione.

La maggiore resistenza a fatica registrata per i leganti modificati può essere in parte spiegata osservando che nelle analisi in controllo di deformazione, il livello di stress decresce in conseguenza della propagazione della fessurazione nel provino (ovvero in funzione del numero di cicli N). Conseguentemente, anche l'energia dissipata per ciclo W_i si reduce. Nel caso dei leganti modificati, aventi minore rigidità a 15°C rispetto al legante base, il livello di stress corrispondente al prefissato livello di deformazione risulta essere particolarmente ridotto ed allo stesso modo risulta essere ridotta l'energia per ciclo, la quale riducendosi ulteriormente in funzione del numero di cicli induce nel provino uno stato tensionale sempre minore e non sufficiente per la propagazione del danno fino alla completa rottura.

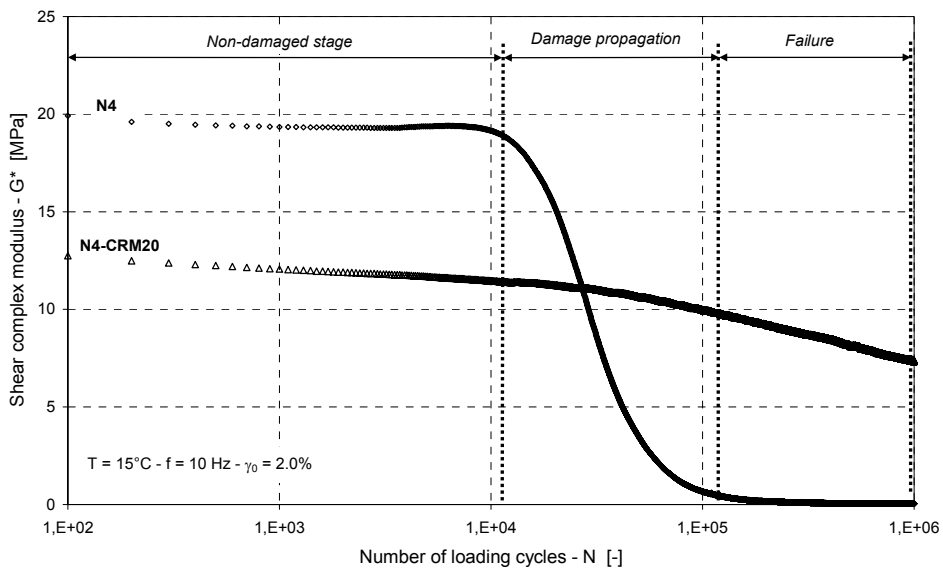


Figura 8.21. Risultati di test a fatica con approccio strain-controlled – Analisi di G^* . Leganti N4 ed N4-CRM20 ($\gamma_0 = 2.0\%$).

Con riferimento a quanto esposto nel capitolo 6 ed a quanto dimostrato da Anderson et al. (2001), per le analisi strain-controlled e stress-controlled rispettivamente, un iniziale plateau orizzontale è identificabile nell'andamento di G^* . L'assenza di tale regione (figura 8.21) indica un'ulteriore peculiarità nel comportamento a fatica dei leganti CRM. Ovvero, in questo caso, si deve considerare che la regione *undamaged* sia talmente ridotta da divenire di entità del tutto trascurabile. Al contrario, sulla base delle osservazioni sperimentali condotte, si può ipotizzare che, per questi leganti innesco e propagazione del danno intervengano fin dai primi cicli di carico. Come discusso precedentemente si deve però osservare che l'estrema lentezza con cui il modulo complesso decade, porta a stimare una vita a fatica estremamente superiore a quella del legante di base. Una valutazione quantitativa di tali effetti può essere condotta tramite l'analisi delle differenze fra il DER reale e quello riferito all'ipotetico stato non danneggiato.

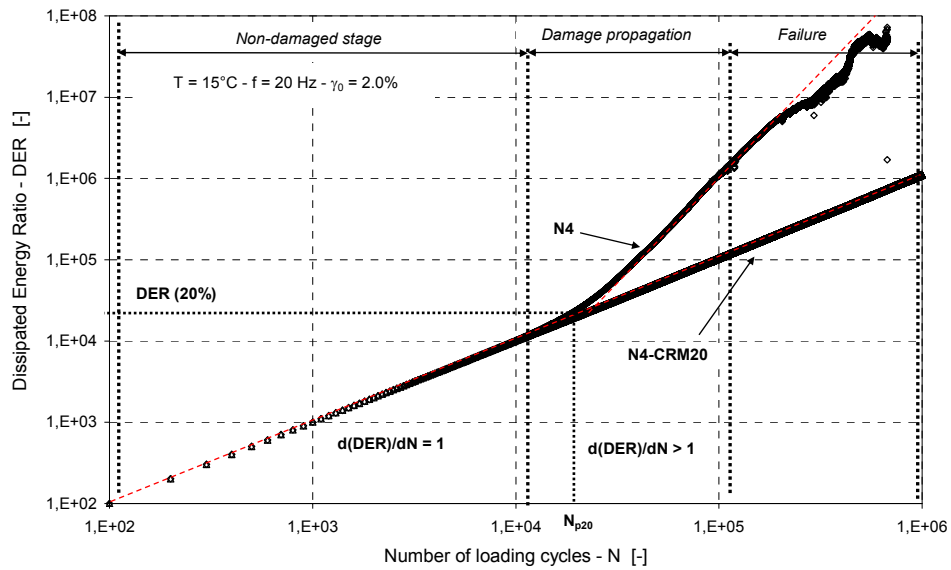


Figura 8.22. Risultati di testa a fatica con approccio strain-controlled – Analisi DER. Leganti N4 ed N4-CRM20 ($\gamma_0 = 2.0\%$).

Diagrammando l'energia dissipata iniziale (W_i) in funzione del numero di cicli a rottura (N_f o N_{p20}), importanti differenze possono essere osservate fra il comportamento del legante di base e quello dei leganti modificati. In particolare, come mostrato nel capitolo 6, per il legante N4 è possibile delineare l'esistenza di una univoca curva di fatica descritta da un'unica funzione di potenza che rappresenta sia i dati in controllo di deformazione sia quelli in controllo di tensione. La medesima assunzione non può essere considerata valida per i leganti CRM a causa di quanto discusso circa la forte dipendenza della vita a fatica dal modo di carico. A tale riguardo le figure seguenti meglio chiariscono il fenomeno ponendo a confronto i risultati di prove stress-controlled e strain-controlled ottenuti in condizioni di W_i simili per il legante base e per quello modificato col 20% di polverino di pneumatico.

Si può osservare come nel primo caso gli scostamenti del DER dalla retta $DER=N$ che individua lo stato non danneggiato avvengono in corrispondenza di simili numeri di cicli. Al contrario, per il legante N4-CRM20 tale equivalenza non sussiste ed è ben visibile la differenza fra i due modi di carico.

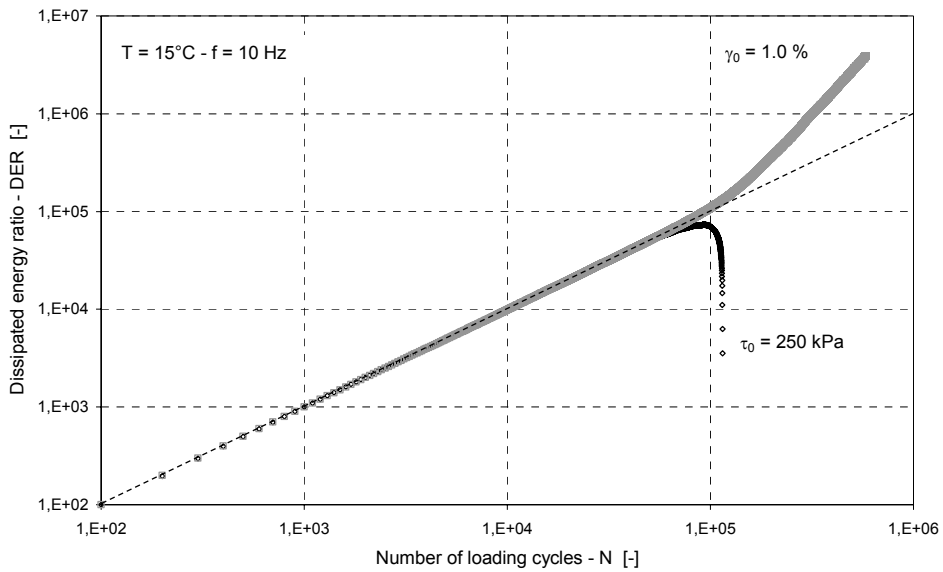


Figura 8.23. Confronto fra risultati di una prova stress-controlled e di una prova strain-controlled su legante N4.

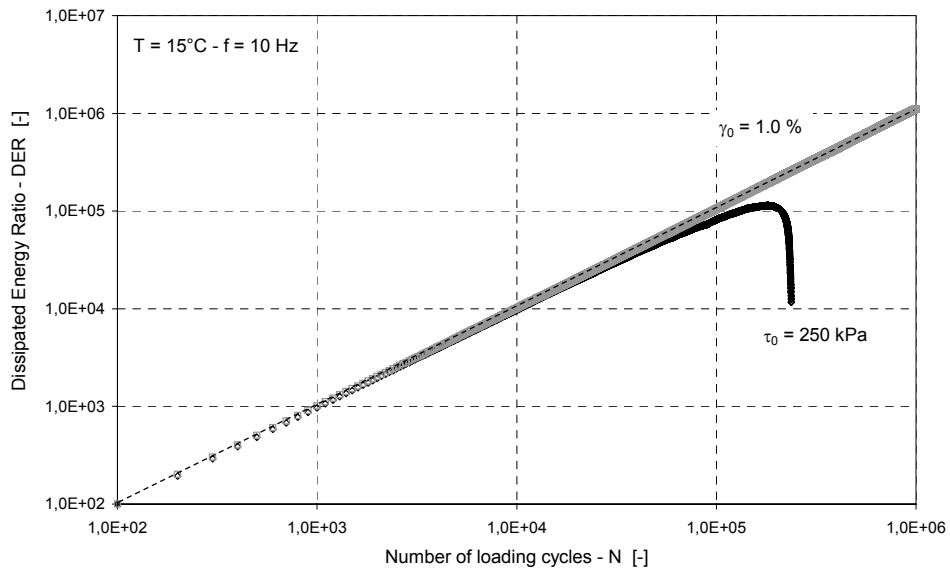


Figura 8.24. Confronto fra risultati di una prova stress-controlled e di una prova strain-controlled su legante N4-CRM20.

8.4. Miscele bitume-cera (*wax-modified binders, WMB*)

8.4.1. Proprietà di flusso e deformazione non-reversibile

In questa fase del programma sperimentale si cerca di porre in evidenza alcune peculiarità nel comportamento alle alte temperature di esercizio, relative alla modifica dei bitumi con cere utilizzate nelle formulazioni *warm*. Le caratteristiche fisico-chimiche delle cere desunte da analisi calorimetriche DSC e spettroscopia ad infrarossi FTIR sono parte integrante del capitolo 4 ed a tali risultati si fa riferimento nella presente trattazione. Dato l'atteso contributo della cera nel determinare specifiche funzioni di viscosità si ritiene opportuno presentare in sintesi alcuni risultati relativi a misure in regime continuo e controllo del tasso di scorrimento condotte per diverse temperature. Si ritiene inoltre importante porre in rilievo le caratteristiche di tempo-dipendenza della viscosità delle miscele bitume-cera, oltre che la variazione delle proprietà di flusso con la temperatura, al fine di stabilire essenziali presupposti allo studio del comportamento negli stati limite. In figura 8.25, sono mostrate le funzioni di viscosità ottenute ad 80°C per i leganti modificati con la cera W (3.0% e 6.0%) e per il legante di base N1.

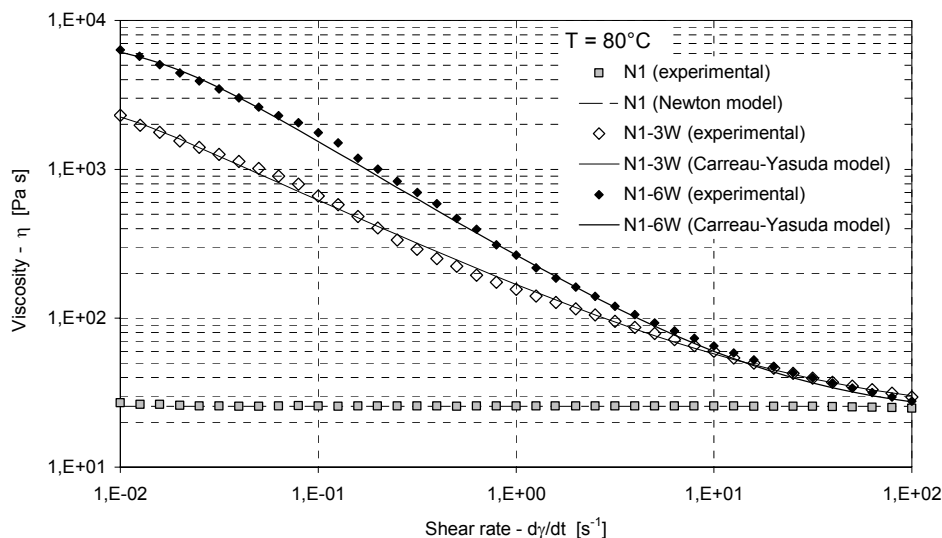


Figura 8.25. Curve di viscosità 80°C per leganti modificati con cera W.

Come atteso e ampiamente discusso nel capitolo 5, ad 80°C il legante N1 si comporta come un liquido Newtoniano, la sua viscosità rimane costante nell'intero dominio di shear rates investigato ($0.01 \div 100 \text{ s}^{-1}$) e l'equazione 8. può essere utilizzata per descrivere l'intera relazione fra viscosità e tasso di scorrimento.

$$\eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) = \eta_0, \quad (\text{eq. 8.4})$$

In presenza della cera W, la situazione diviene del tutto differente, ed appare immediatamente chiaro come, già ad 80°C, la zero-shear viscosity del materiale non sia individuabile in modo diretto. Il comportamento reologico è non-Newtoniano e esiste una

relazione non-lineare fra viscosità e shear rate. Si osserva inoltre come nella regione investigata non appaia l'asintoto orizzontale alle basse frequenze. A causa di questa evidenza non è possibile stabilire l'esistenza di uno stato di flusso stazionario e, similmente a quanto ottenuto per certi leganti modificati trattati precedentemente, è necessario riferirsi ad un modello non lineare, quale quello di Carreau-Yasuda, per descrivere il comportamento del legante modificato con la cera W.

$$\eta\left(\frac{d\gamma}{dt}\right) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + \left(\lambda \cdot \frac{d\gamma}{dt}\right)^a\right]^{\frac{n-1}{a}}} + \eta_\infty \quad (\text{Eq. 8.5})$$

Medesima assunzione può essere ritenuta valida sia per il legante contenente il 3.0% che per quello contenente il 6.0% di cera. Comunque il contenuto di cera influenza in modo importante l'andamento della viscosità: valori di viscosità più elevati e pendenza della curva più accentuata si registrano in corrispondenza del contenuto di cera più elevato. Differenti risultati sono stati ottenuti per gli altri tipi di cera e come può essere osservato, la reologia della miscela cambia in funzione del tipo di cera.

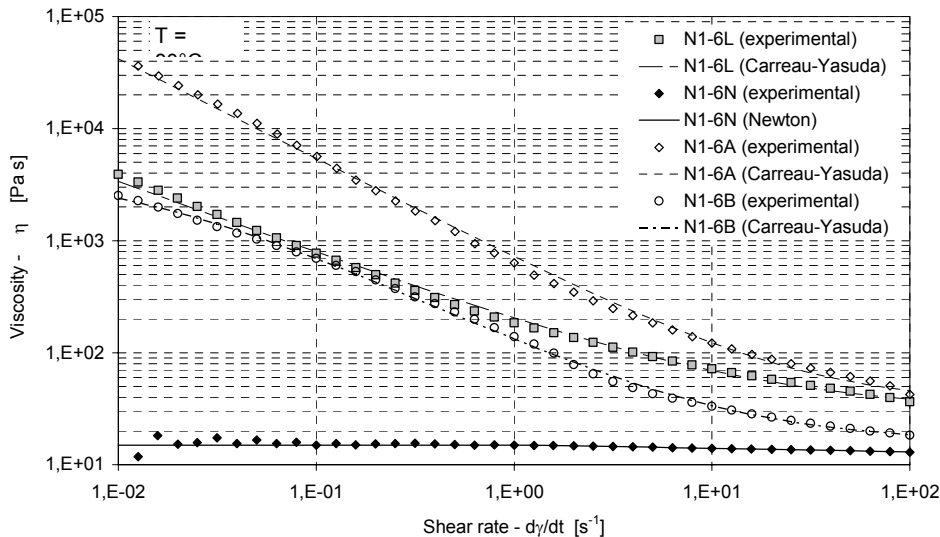


Figura 8.26. Curve di viscosità 80°C per leganti modificati con cere L, N, A, B.

Comportamenti dipendenti dal tasso di scorrimento sono stati ottenuti in ogni caso ad eccezione della miscela contenente la cera paraffinica naturale N. In questo caso, rispetto al legante di base, è stata registrata solo una traslazione verticale verso valori di viscosità più ridotti. Nel caso della cera N è quindi ben determinabile il valore di η_0 . A causa degli intervalli di fusione più elevate, gli altri tipi di cera producono invece variazioni essenziali nel comportamento del bitumen, che diviene caratterizzato da andamento monotono decrescente in scala bi-logaritmica e privo del *low frequency shoulder* osservato a questa stessa temperatura per i bitumi modificati con (Stastna et al., 2003). Conseguentemente, l'andamento descritto dall'equazione di Carreau-Yasuda porta alla definizione di un parametro η_0 non realmente rappresentativo della zero-shear viscosity del materiale.

Tabella 8.10. Parametri di viscosità.

Legante	T = 80°C		T = 120°C	
	Newton	Carreau-Yasuda	Newton	Carreau-Yasuda
	η	η_0	η	η_0
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
N1	$2.56 \cdot 10^1$	-	$1.04 \cdot 10^0$	-
N1-3W	-	$2.83 \cdot 10^3$	$8.25 \cdot 10^{-1}$	-
N1-6W	-	$7.38 \cdot 10^3$	$6.30 \cdot 10^{-1}$	-
N1-3L	-	$3.66 \cdot 10^4$	$7.92 \cdot 10^{-1}$	-
N1-6L	-	$9.11 \cdot 10^3$	-	$4.59 \cdot 10^1$
N1-3N	$1.81 \cdot 10^1$	-	$8.49 \cdot 10^{-1}$	-
N1-6N	$1.57 \cdot 10^1$	-	$6.96 \cdot 10^{-1}$	-
N1-3A	-	$2.12 \cdot 10^4$	$8.22 \cdot 10^{-1}$	-
N1-6A	-	$1.68 \cdot 10^5$	-	$1.44 \cdot 10^1$
N1-3B	-	$2.82 \cdot 10^3$	$8.20 \cdot 10^{-1}$	-
N1-6B	-	$4.53 \cdot 10^3$	$5.81 \cdot 10^{-1}$	-

Come indicato dalla tabella precedente, differenti comportamenti sono stati ottenuti per uno stesso legante a seconda che la temperatura di prova fosse inferiore o superiore a quella di fusione dell'additivo. A 120°C, tutti i leganti, fatta eccezione per quelli contenenti il 6.0% di cera A o L (cere poliammidiche) per le quali $T_{melt} (DSC) = 148^\circ C$, hanno comportamento Newtoniano. A questo proposito è interessante notare che il quantitativo di cera ricopre un ruolo fondamentale: i leganti contenenti il 3.0% di cera L ed A hanno comportamento Newtoniano. L'evidenza del cambio nel comportamento del legante riferibile alle cere è anche ben osservabile nella tempo-dipendenza della viscosità.

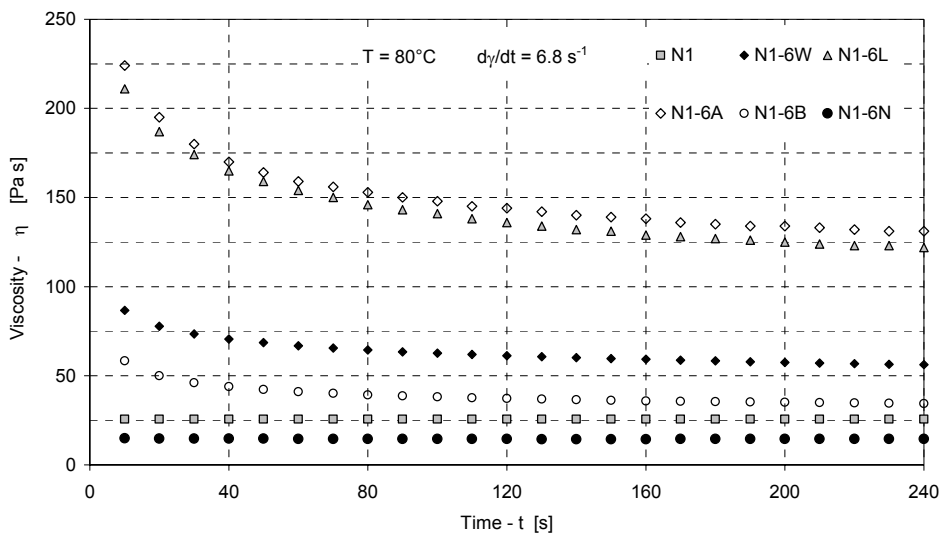


Figura 8.27. Funzioni viscosità-tempo.

A 80°C il più importante effetto tixotropico viene ancora osservato per il caso delle cere poliammidiche, rimarcando in questo caso l'esistenza di una più forte e complessa interazione fra bitume e cera.

Passando all'analisi della dipendenza della viscosità dalla temperatura si ottiene che differenti forme della curva η -T si riscontrano a seconda del tipo e del quantitativo di cera.

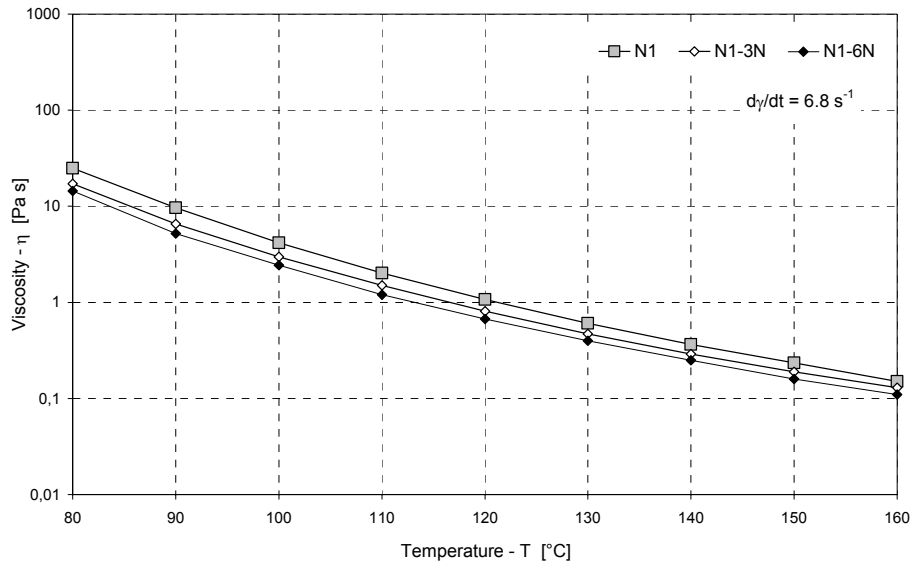


Figura 8.28. Funzioni viscosità-temperatura (cera N).

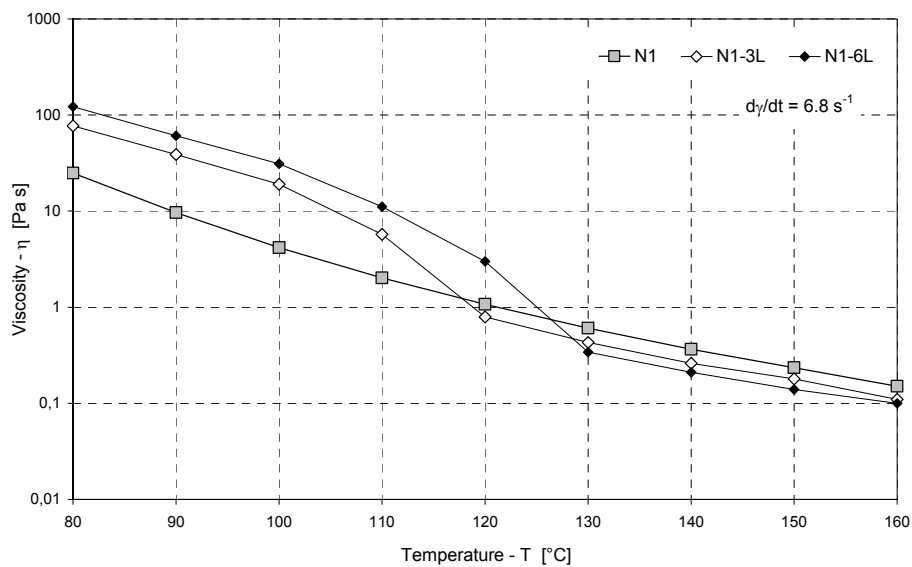


Figura 8.29. Funzioni viscosità-temperatura (cera L).

In presenza di cera N, il trend rimane lineare e si ha solo una traslazione verticale della curva riferibile ad una riduzione della viscosità. In questo caso l'andamento è quello classico e ben descritto dalla legge di Arrhenius:

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{E_f}{R \cdot T}} \quad (\text{eq. 8.6})$$

dove η è la viscosità, T è la temperatura misurata in gradi Kelvin, E_f è l'energia di attivazione del flusso, R è la costante universale dei gas ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ed A è un parametro di fitting.

Nel caso della cera L invece si ha un differente andamento ed un discontinuità nella pendenza della curva è localizzata in prossimità del punto di fusione della cera. A temperature inferiori si ha quindi una viscosità maggiore di quella del bitume base. Tale risultato lascia intendere ancora che η_0 non sia in questo caso direttamente determinabile e che siano presenti complessità simili a quelle affrontate nel capitolo 5 con riguardo ai bitumi modificati.

Ancora, il ruolo del contenuto di cera non è trascurabile, infatti si osserva che la localizzazione della discontinuità varia in funzione del contenuto di cera.

A valle delle osservazioni preliminari finora presentate, risulta chiaro che la modifica con le cere induce importanti variazioni nella reologia del bitume, variazioni attese anche nel dominio delle temperature di esercizio. Si propongono ora i risultati delle analisi in regime oscillatorio, condotte allo scopo di definire l'influenza delle cere sul damage behavior dei leganti ed in particolare sulla resistenza al flusso viscoso ed alla deformazione non-reversibile.

In accordo con le rappresentazioni proposte nel capitolo 5, i dati dell'analisi meccanica in regime oscillatorio sono riportati in termini di viscosità complessa $\eta^*(\omega)$ ed angolo di fase $\delta(\omega)$ alla temperatura di riferimento di 60°C .

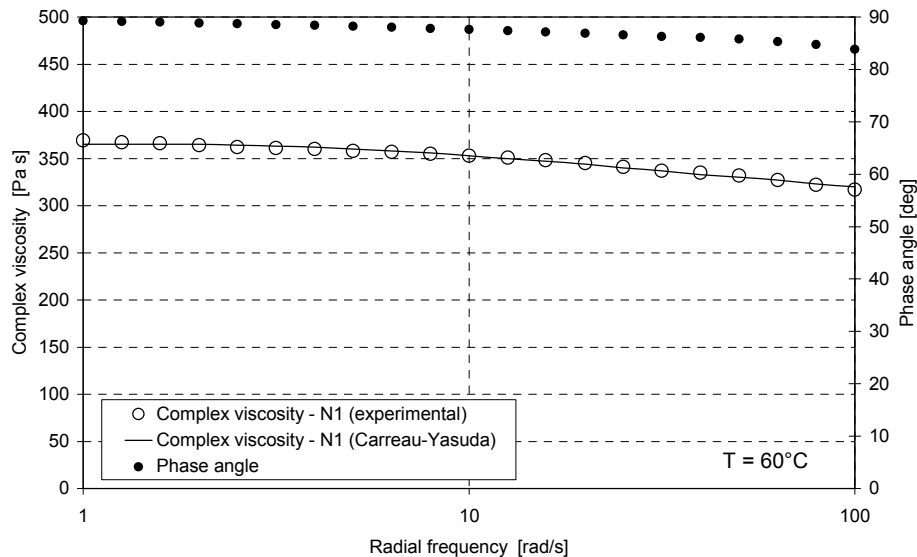


Figura 8.30. Viscosità complessa ed angolo di fase da DMA (legante N1).

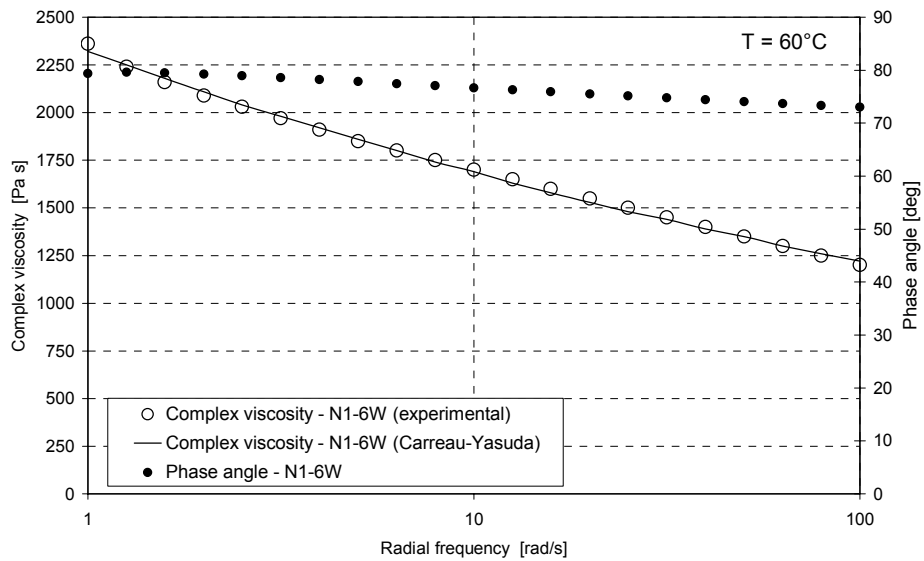


Figura 8.31. Viscosità complessa ed angolo di fase da DMA (legante N1-6W).

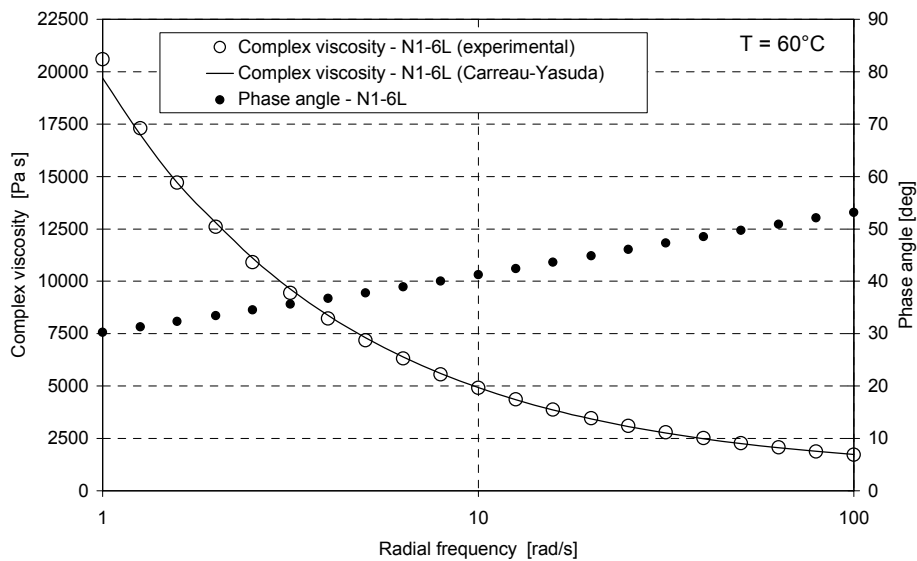


Figura 8.32. Viscosità complessa ed angolo di fase da DMA (legante N1-6L).

Per il legante N1 il comportamento è quello già descritto al capitolo 5. Quando la frequenza tende a zero e l'ampiezza di deformazione è interna alla regione lineare, l'angolo di fase tende a 90° , identificando il raggiungimento di uno stato stazionario. In queste condizioni, anche la risposta elastica ritardata tende ad annullarsi e la rigidità del materiale è unicamente riconducibile alla sua componente viscosa (G_v). Il

comportamento del bitume è allora descritto dall'asintoto viscoso della curva maestra e dall'unico parametro η_{ss} che ben approssima la teorica zero-shear viscosity del materiale.

$$\omega \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{|G^*|}{\omega} \approx \frac{|G''|}{\omega} \rightarrow \frac{|G_v|}{\omega} = \eta_0 \quad (\text{eq.8.7})$$

Tale condizione non può ritenersi verificata nel caso della modifica con la cera paraffinica W. In questo caso gli andamenti sperimentali non consentono l'identificazione della regione di flusso stazionario, probabilmente traslata verso frequenze di oscillazione minori. Tale assunzione è in accordo con i valori registrati per l'angolo di fase, ancora lontano dalla soglia dei 90° ma comunque crescente verso le frequenze minori. Un cambiamento più radicale è invece riconducibile alla presenza della cera L. La curva che descrive la funzione $\eta^*(\omega)$ devia in questo caso il suo andamento nella regione delle basse frequenze, dove il gradiente diviene elevato e l'asintoto ruota, similmente a quanto osservato per la modifica con elevato contenuto di CRM, dalla posizione orizzontale ad una sub-verticale. Simile essenziale cambiamento è allo stesso modo testimoniato dall'inversione che si registra nell'andamento dell'angolo di fase, del tutto simile a quanto si ritrova per modifiche a base di elevate quantità di SBS radiale o lineare. Come già specificato, un simile andamento non consente la definizione di η_0 . Comunque, al fine di qualificare i materiali da un punto di vista delle applicazioni ingegneristiche si propone la determinazione della low-shear viscosity in accordo con i risultati mostrati precedentemente e similmente a quanto proposto per i bitumi modificati con CRM.

Tabella 8.11. Low-shear viscosity.

Binder	G^*/ω	G''/ω	η_0 (Cross)	η_0 (Careau-Yasuda)
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
N1	369	369	377	366
N1-3W	2168	2096	-	6439
N1-6W	2362	2321	9613	5483
N1-3L	918	900	150310	1877
N1-6L	20608	10382	-	1139900
N1-3N	510	509	-	557
N1-6N	1151	1138	-	2323
N1-3A	1050	1028	11275	2280
N1-6A	4691	3935	-	43850
N1-3B	735	730	-	1178
N1-6B	547	546	692	548

Come è possibile osservare dai dati riportati in tabella, il modello di Cross, applicato con successo nel capitolo 5, non consente ora la definizione di un valore finito di η_0 , ponendo in evidenza una ulteriore differenza fra gli effetti delle cere e quelli delle modifiche elastomeriche sulla viscosità del bitume.

Come atteso, i differenti metodi portano a simili risultati solo nel caso del bitume di base N1 ($\eta_0 \approx 370$ Pa·s). Ciononostante, è importante osservare che i rapporti G^*/ω e G''/ω assumono valori molto simili anche per i leganti modificati, ad eccezione di quelli modificati con le cere poliammidiche A ed L. Questo fatto è in accordo con la precedente osservazione che per i leganti a modifica paraffinica δ non è lontano dal valore di 90°.

Differentemente per i leganti a modifica poliammidica, i valori in tabella indicano che la presenza di uno stato di flusso stazionario, anche a frequenze minori di quelle di prova, non può essere garantita. A tale proposito, si presentano ora le curve maestre della viscosità complessa, generate utilizzando dati a diverse temperature (in accordo con quanto esposto nel capitolo 5, allo scopo di estendere il dominio delle frequenze di carico. È immediato osservare che le assunzioni precedenti sono in accordo con i dati mostrati dalle master curves: per i leganti a modifica paraffinica esiste uno stato stazionario localizzato su frequenze minori di quelle di prova, per i leganti a modifica poliammidica la viscosità continua a crescere anche nel dominio esteso.

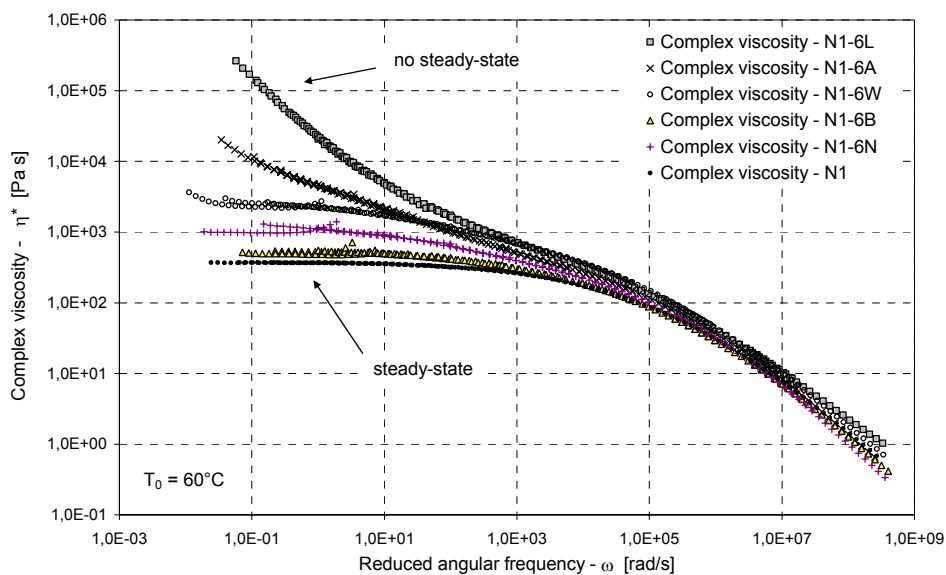


Figura 8.33. Curve maestre della viscosità complessa per le miscele al 6.0 %.

Sulla base dei dati desunti dalle curve maestre è quindi possibile confermare che il maggiore contributo di rigidità ed elasticità ($\delta < 90^\circ$) esibito dai leganti N1-6L ed N1-6A alle basse frequenze ridotte (alte temperature) è certamente indicativo di una più forte interazione, probabilmente derivante da una struttura reticolata (network) similmente a quanto descritto da Polacco et al. (40) per il caso delle modifiche con EVA ed SBS. A causa di tale interazione, un valore finito di zero-shear viscosity probabilmente non esiste a 60°C per questi leganti e la viscosità continua a crescere anche per frequenze prossime al volere nullo, similmente a quanto accade per i leganti caratterizzati da una fase polimerica continua (Polacco et al., 2006).

Alle frequenze più elevate, la viscosità complessa tende ad assumere valori simili per tutti i leganti, compresi quelli a modifica poliammidica. Il contributo delle cere deve quindi essere considerato come fortemente dipendente dal tasso di scorrimento e diviene trascurabile quando la velocità di deformazione eccede una determinata soglia. Questo risultato deve essere posto in relazione ad una transitorietà nella modifica della struttura interna del materiale, modifica che diviene irrilevante in condizioni di carico ad alta frequenza (carichi impulsivi). Il risultato alle basse frequenze deve comunque essere tenuto in speciale considerazione per quanto riguarda l'applicazione della modifica con le cere nelle applicazioni stradali, in quanto tale andamento di η^* , in accordo coi risultati

presentati nei capitoli precedenti, può essere posto in relazione con la resistenza delle pavimentazioni alla deformazione permanente.

Una valutazione quantitativa della complessità nel comportamento termo-reologico causata dalla presenza della cera poliammidica può essere offerta dall'analisi dei fattori di traslazione orizzontali. I fattori di traslazione ottenuti per il legante N1-6L sono simili a quelli del legante di base solo nella regione delle temperature più basse (alte frequenze ridotte). Al contrario, alle alte temperature è possibile osservare una divergenza fra le due curve. Tale constatazione si riflette nella presenza di una minore traslazione delle curve nel dominio delle frequenze ridotte, relativa ad una minore suscettibilità termica. È inoltre possibile constatare che gli a_T del bitumen N1-6L seguono un andamento abbastanza differente da quello definito dall'equazione WLF, applicata invece con successo al bitume di base.

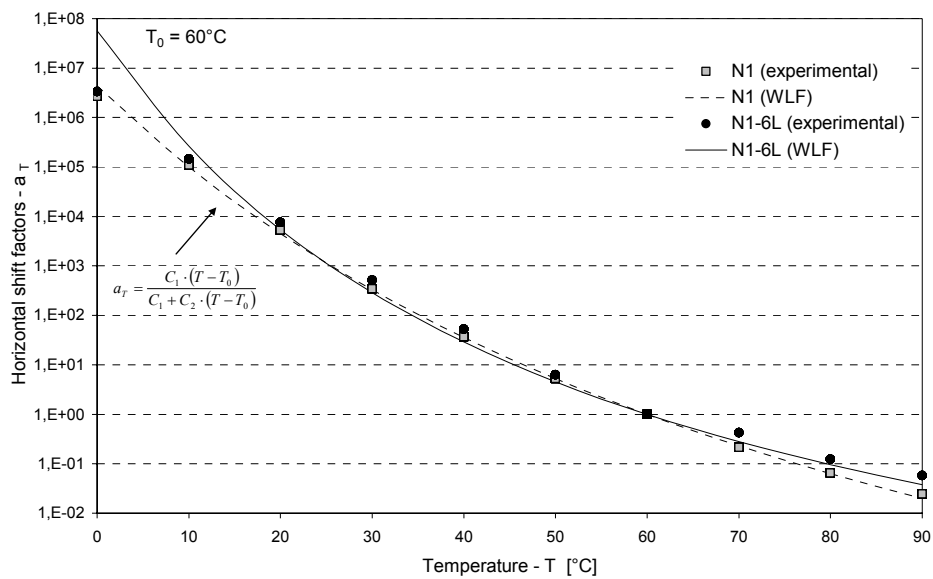


Figura 8.34. Fattori di traslazione orizzontali e fitting con equazione WLF.

Relativamente a quanto finora descritto è possibile delineare alcune considerazioni conclusive in riferimento agli effetti delle cere nel comportamento meccanico dei bitumi stradali negli stati critici di esercizio. Innanzitutto è possibile osservare che, differentemente da quanto mostrato per le temperature più elevate, alle temperature di esercizio, tutte le cere, compresa la cera N, producono un effetto irrigidente e portano a valori di η_0 più elevati rispetto a quello del bitume di base. È inoltre possibile affermare che per quanto riguarda le alte temperature di esercizio, il contenuto di cera sembra essere una variabile di importanza trascurabile, almeno nel caso delle cere paraffiniche. Nel contesto delle cere poliammidiche invece, la presupposta esistenza di una struttura transitoria porta all'impossibilità di determinare un valore di zero-shear viscosity finito e conseguentemente al miglioramento delle prestazioni attese alle alte temperature di esercizio.

8.4.2. Correlazioni bitume-conglomerato nel caso di modifica con cere sintetiche

Relativamente a quanto affermato nel paragrafo precedente, si ipotizza che il contributo delle cere alle alte temperature di esercizio possa portare ad una migliorata resistenza alle deformazioni permanenti nei conglomerati bituminosi. A tale scopo vengono qui sinteticamente presentati i risultati di test meccanici svolti sui conglomerati C-3W e C-6W realizzati con i leganti N1-3W ed N1-6W modificati in laboratorio con cera paraffinica derivata da processo Fischer-Tropsch. Il processo di miscelazione e confezionamento dei conglomerati è descritto nel capitolo 4, così come nel medesimo capitolo sono riportati i dati volumetrici ed i risultati della caratterizzazione reologica di base (modulo complesso, angolo di fase, modulo resiliente e resistenza a trazione indiretta). Nel presente paragrafo ci si limita pertanto a ricordare che volume finale dei vuoti, distribuzione granulometrica e natura degli aggregati lapidei sono in questo caso gli stessi selezionati per tutti gli altri conglomerati i cui risultati sono discussi nel capitolo 7. Al fine di stabilire un confronto diretto si riportano in questo paragrafo anche i risultati relativi al conglomerato C-N1, realizzato col legante di base N1.

I test meccanici cui si fa di seguito riferimento sono i medesimi utilizzati per i conglomerati realizzati con i bitumi di base e descritti nel capitolo 7.

Nella figura seguente si presenta il confronto fra le deformazioni verticali sviluppate da un campione di conglomerato C-N1 e da un campione di conglomerato C-6W. Come è possibile osservare per il C-6W si misura una maggiore rigidezza (indicata dalla minore ampiezza di oscillazione dell'onda $\varepsilon(t)$) e minori deformazioni accumulate a termine dei 25 cicli di carico.

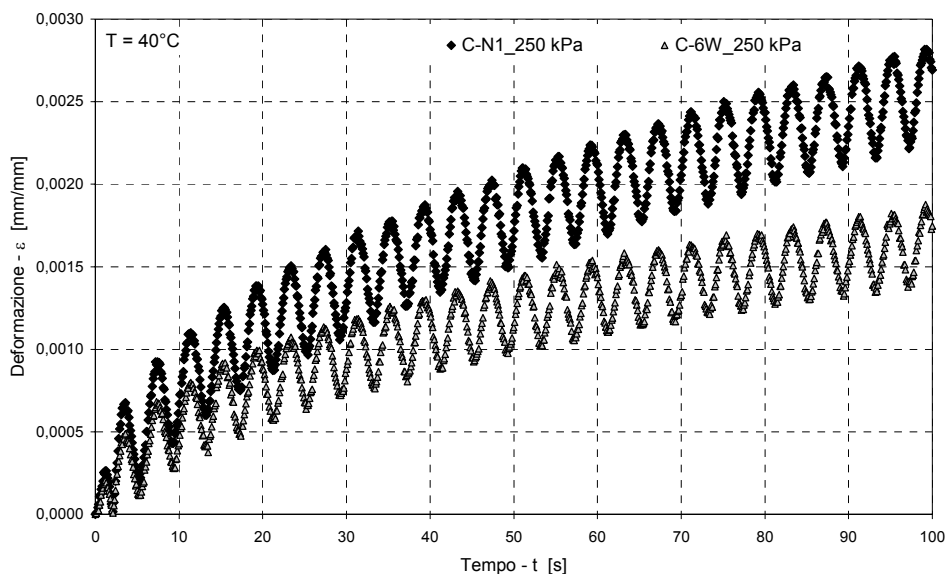


Figura 8.35. Deformazioni verticali nei test in regime oscillatorio (conglomerato C-N1 e conglomerato C-6W).

Risultato analogo si ottiene dal confronto fra le deformazioni verticali sviluppate nei test di creep ed in quelli a regime dinamico.

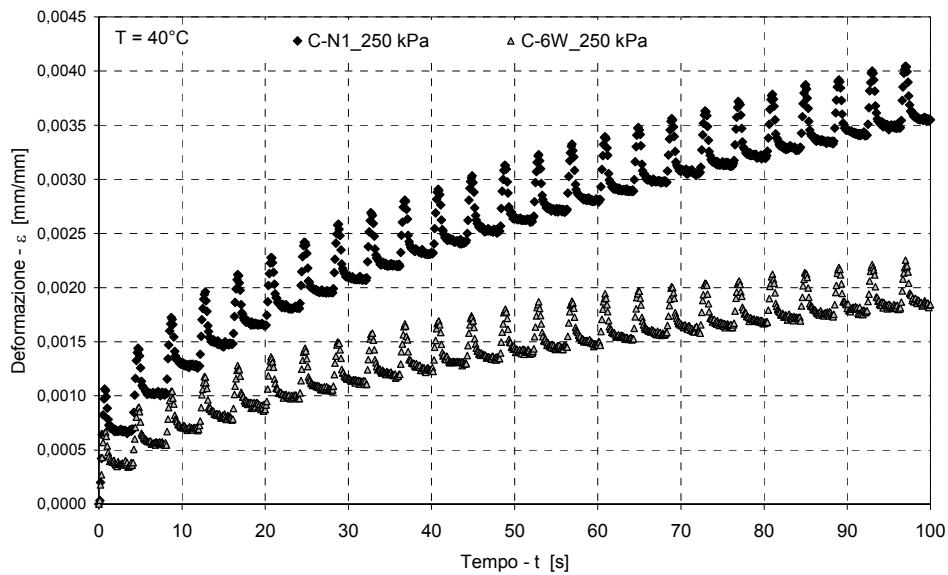


Figura 8.36. Deformazioni verticali nei test in regime dinamico (conglomerato C-N1 e conglomerato C-6W).

Nella tabella seguente si riportano i risultati dei test per la valutazione della deformazione non-reversibile in regime statico (creep), oscillatorio e dinamico (impulsi). Si ricorda che ogni risultato è media di tre determinazioni indipendenti eseguite su campioni differenti.

Tabella 8.12. Risultati dei test sui conglomerati (T = 40°C).

Conglomerato	Creep			Oscillatorio	Dinamico
	ϵ_{max}	ϵ_r	$\epsilon_r / \epsilon_{max}$	ϵ_r	ϵ_r
	[%]	[%]	[-]	[%]	[%]
C-N1	0.914	0.685	0.75	0.216	0.231
C-3W	0.702	0.562	0.75	0.153	0.208
C-6W	0.662	0.482	0.73	0.149	0.187

Con riguardo al caso delle sollecitazioni statiche si osserva che nel caso del 3.0% di cera paraffinica sussiste un incremento di rigidità mentre nel caso del 6.0% di cera si ha anche un sensibile incremento della componente elastica della risposta e la deformazione recuperata sale dal 25% al 27% di quella totale raggiunta a termine della fase di creep.

Indicazioni simili vengono anche dai test condotti in regime oscillatorio e dinamico.

Si propone nel grafico seguente una correlazione fra la low-shear viscosity dei leganti (rappresentata dalla parte reale della viscosità complessa valutata ad 1.0 rad/s) e la deformazione accumulata dai rispettivi conglomerati bituminosi nelle tre diverse configurazioni di prova utilizzate. Nonostante la presenza di soli tre punti, il che rende certamente approssimativa la stima dei coefficienti di correlazione e dei parametri delle regressioni lineari, è possibile delineare l'esistenza di un buon accordo fra le variabili in esame.

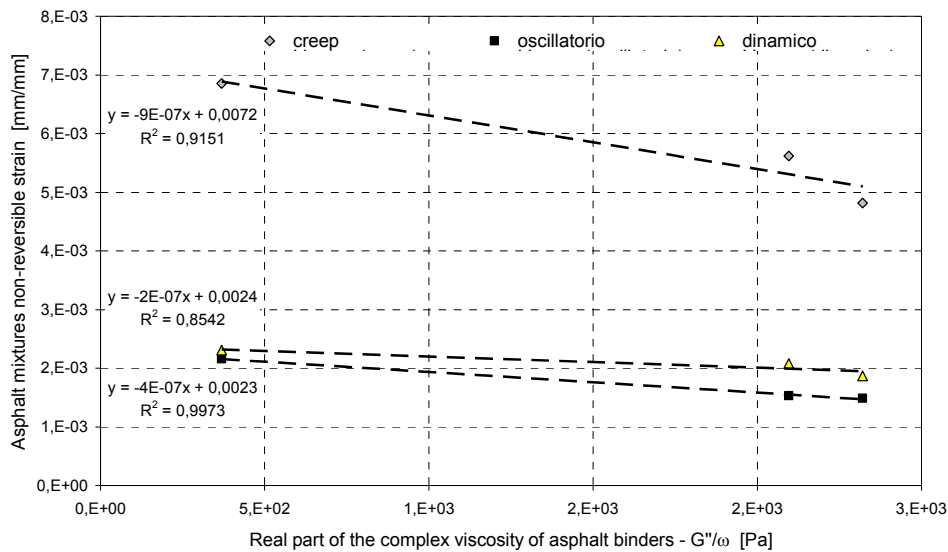


Figura 8.37. Relazioni fra reologia dei leganti e deformazione accumulata dai conglomerati bituminosi in presenza di modifica con cere paraffiniche Fischer-Tropsch.

Sulla base dell'indagine condotta si ritiene che i risultati dei test sui conglomerati bituminosi siano in pieno accordo con i risultati dell'analisi reologica riportati e discussi nel paragrafo 8.4. È possibile pertanto confermare che le analisi reologiche condotte sui leganti modificati con le cere relativamente alla determinazione del parametro η_0 permettano la corretta analisi del contributo delle cere stese nella resistenza alle deformazioni irreversibili dei conglomerati alle alte temperature di esercizio.

8.5. Impiego delle tecniche reometriche avanzate per la valutazione della resistenza al kerosene dei leganti stradali

8.5.1. Effetti del kerosene negli stati critici alle alte temperature

In questo paragrafo si presenta un caso di studio relativo all'impiego dell'analisi reologica avanzata quale strumento di valutazione degli effetti dell'interazione bitume-kerosene sull'integrità delle pavimentazioni aeroportuali soggette a sversamento accidentale.

Preliminarmente allo svolgimento delle indagini reologiche è stato messo a punto un sistema di immersione controllata dei leganti basato sull'utilizzo dell'apparato palla e anello tradizionalmente impiegato per la misura del punto di rammollimento. La metodologia derivata prevede l'immersione in jet fuel A-1 di un campione di bitumen avente la medesima geometria dell'anello ma privo della sollecitazione indotta dalla sfera di acciaio. Al contrario, in questo caso la sollecitazione è di natura chimica ed indotta dalla presenza di kerosene al posto dell'acqua. In ogni test sono stati controllati i tempi di immersione, la temperatura del sistema ($25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) ed il battente di kerosene presente fra il pelo libero e la superficie superiore dell'anello. Inoltre, in tutti i casi, è stato controllato che il peso iniziale del bitume all'interno dell'anello fosse pari $2.00 \pm 0.1\text{g}$. I

tempi di immersione sono stati variabili (10, 30, 60 e 90 minuti) in modo da registrare l'andamento di selezionate proprietà reologiche dei leganti in funzione del tempo di contatto fra bitume e kerosene. Anche tempo e modalità di asciugatura del campione dopo recupero sono stati standardizzati in quanto ritenuti di rilevante influenza sull'esito del risultato.

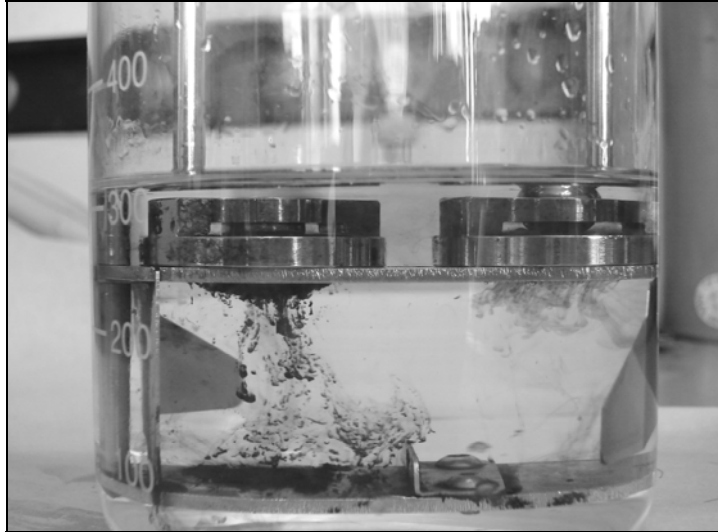


Figura 8.40. Campioni di legante non modificato N1 e di legante modificato dopo 1 minuto di immersione.

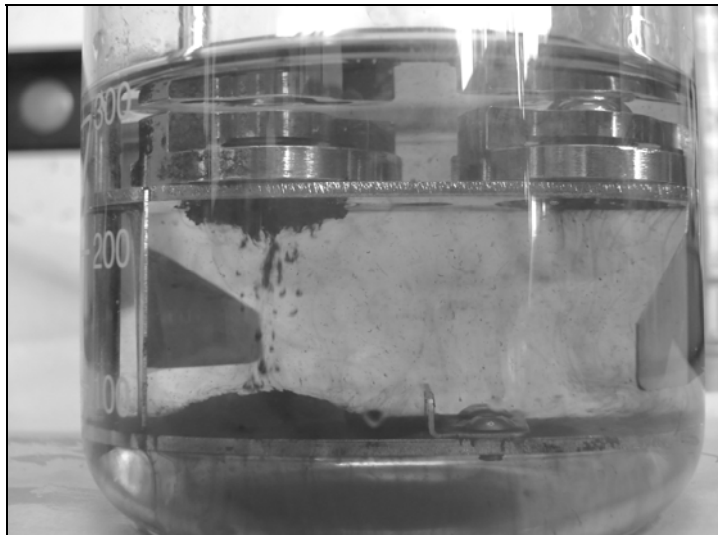


Figura 8.41. Campioni di legante non modificato N1 e di legante modificato dopo 10 minuti di immersione.

Per la valutazione della resistenza residua alla deformazione non-reversibile sono stati condotti test di creep prima e dopo immersione di 30 minuti. I risultati sono riportati in tabella 8.13, dove η_0 è la zero-shear viscosity stimata tramite fitting dei dati sperimentali con l'equazione di Burger, in accordo con quanto esposto nel capitolo 5; J_m è la creep compliance misurata a termine della fase di creep; $\Delta\eta_0$ e ΔJ_m indicano le variazioni nelle proprietà misurate prima e dopo immersione.

I leganti KR1, KR2, KR3 e KR4 sono leganti anti-kerosene commerciali e non inclusi nelle precedenti fasi della sperimentazione. I leganti N1 ed SBS-4 sono invece due dei bitumi di base finora trattati e le cui caratteristiche principali sono parte integrante del capitolo 4.

$$\Delta\eta_0 = \frac{\eta_0(t_{imm} = 0) - \eta_0(t_{imm} = 30)}{\eta_0(t_{imm} = 0)} \quad (\text{eq. 8.8})$$

$$\Delta J_m = \frac{J_m(t_{imm} = 30) - J_m(t_{imm} = 0)}{J_m(t_{imm} = 0)} \quad (\text{eq. 8.9})$$

Tabella 8.13. Risultati dei test di creep (medie di 3 determinazioni indipendenti).

Legante	$J_m(t_{imm} = 0)$	$J_m(t_{imm} = 30)$	ΔJ_m	$\eta_0(t_{imm} = 0)$	$\eta_0(t_{imm} = 30)$	$\Delta\eta_0$
	[Pa ⁻¹]	[Pa ⁻¹]	[-]	[Pa·s]	[Pa·s]	[-]
KR1	$2.87 \cdot 10^{-2}$	$4.67 \cdot 10^{-2}$	0.63	$2.12 \cdot 10^6$	$1.52 \cdot 10^6$	0.28
KR2	$6.98 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	1.35	$1.27 \cdot 10^8$	$6.63 \cdot 10^7$	0.48
KR3	2.57	2.85	0.11	$5.75 \cdot 10^3$	$5.26 \cdot 10^3$	0.09
KR4	$3.54 \cdot 10^{-2}$	$6.14 \cdot 10^{-2}$	0.74	$6.58 \cdot 10^5$	$4.54 \cdot 10^5$	0.31
SBS-4	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^{-2}$	0.43	$4.16 \cdot 10^6$	$3.36 \cdot 10^6$	0.19
N1	$5.61 \cdot 10^1$	$6.28 \cdot 10^1$	0.12	$2.35 \cdot 10^2$	$2.22 \cdot 10^2$	0.06

I test di creep mostrano che tutti i leganti sono sensibili all'azione chimica indotta dalla presenza del kerosene. Una deviazione nell'evoluzione delle deformazioni, definita dalla funzione $\gamma(t)$, può essere osservata in conseguenza dell'immersione. In tutti i casi la massima deformazione dopo immersione $\gamma_m(30)$ è maggiore della massima deformazione registrata per il bitume vergine $\gamma_m(0)$. Questo fatto indica che in ogni caso avviene una riduzione della rigidità del legante ed una variazione delle proprietà ad essa associate (η_0 ed $J(t,T)$). Ciononostante, differenti livelli di resistenza residua possono essere identificati ed ogni legante sembra avere una sua peculiare e specifica risposta all'azione del carburante. Come mostrato nelle figure seguenti, per alcuni leganti (N1 e KR3), avviene una traslazione verticale della curva $\gamma(t)$. Per gli altri bitumi, fra cui l'SBS-4 e tipicamente leganti modificati con elevato contenuto polimerico, anche la pendenza della curva cambia, portando ad una sensibile riduzione del valore di η_0 . Come conseguenza di questo fatto, un incremento nella deformazione residua γ_r accumulata dopo 4 ore di carico viene registrata. Tale differenza fra gli effetti registrati si ripercuote sui valori di $\Delta\eta_0$ e ΔJ_m che per i leganti N1 e KR3 assumo valori prossimi a zero, indicando che tali leganti sono reologicamente poco sensibili all'azione del kerosene.

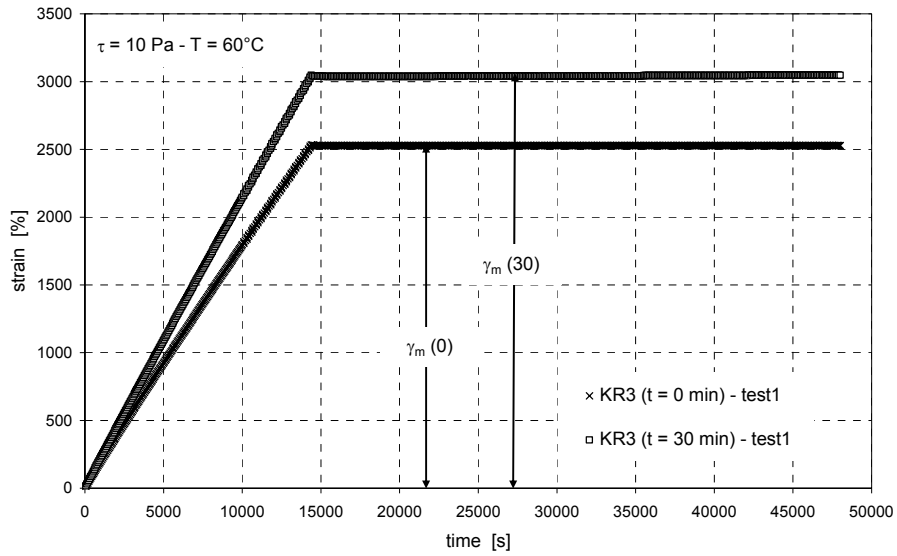


Figura 8.42. Effetti del kerosene sulla funzione di creep (bitume KR3).

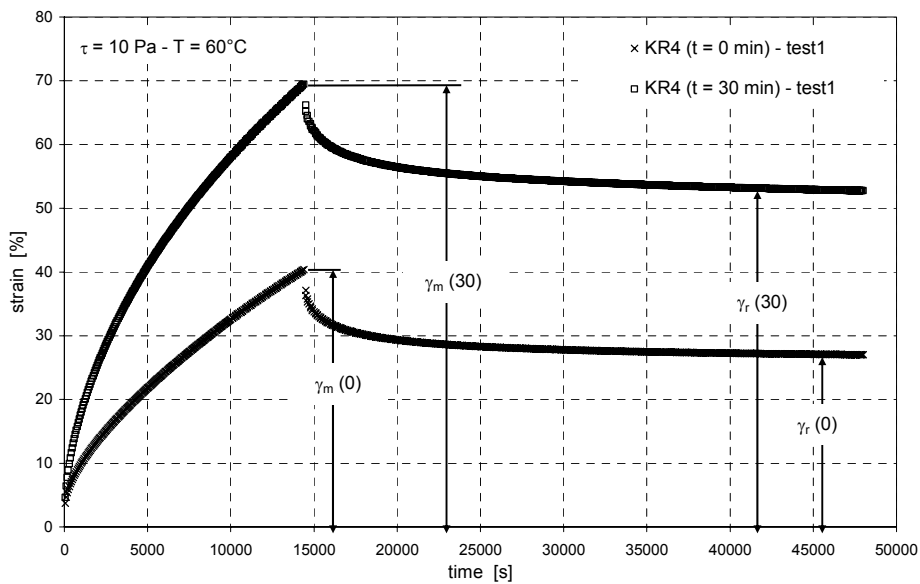


Figura 8.43. Effetti del kerosene sulla funzione di creep (bitume modificato KR4).

Sostanzialmente, si trova che l'influenza del kerosene sulle proprietà di creep è più accentuata per quei bitumi aventi valori elevati di η_0 e valori ridotti di J_m , ovvero per quei leganti presumibilmente caratterizzati da una fase polimerica continua.

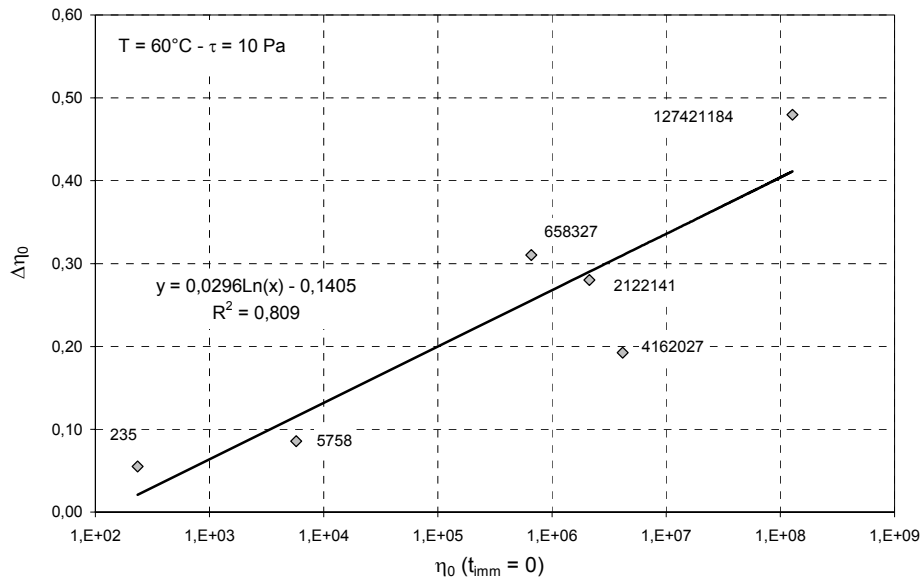


Figura 8.44. $\Delta\eta_0$ in funzione di η_0 ($\tau = 10$ Pa, $T = 60^\circ\text{C}$).

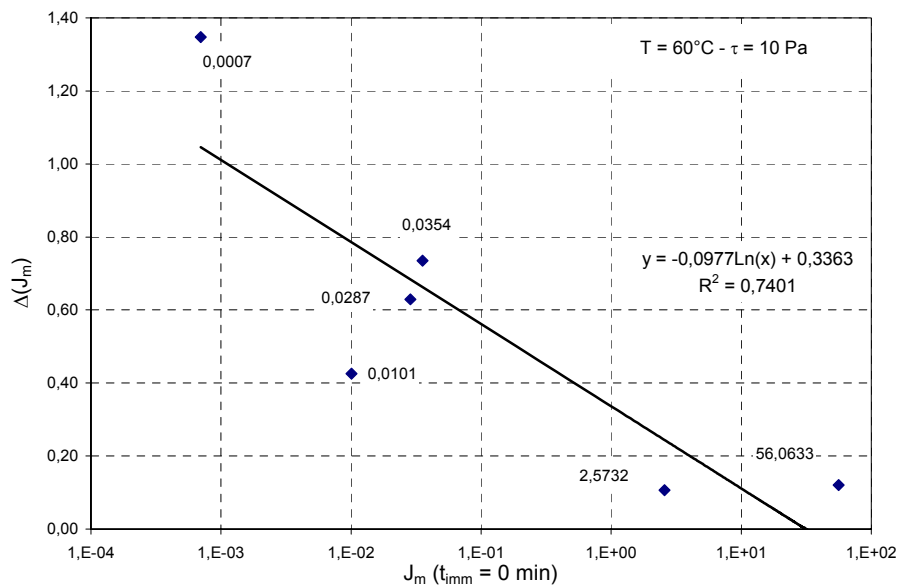


Figura 8.45. ΔJ_m in funzione di J_m ($\tau = 10$ Pa, $T = 60^\circ\text{C}$).

Analoga sperimentazione è stata condotta con riferimento alla misura della componente viscosa della rigidità di creep G_v e della deformazione accumulata γ_{acc} tramite test RCT a 100 cicli di carico.

Le variazioni $\Delta\gamma_{acc}$ e ΔG_v nei risultati sono state determinate come segue:

$$\Delta\gamma_{acc} = \frac{\gamma_{acc}(t_{imm} = 30) - \gamma_{acc}(t_{imm} = 0)}{\gamma_{acc}(t_{imm} = 0)} \quad (\text{eq. 8.10})$$

$$\Delta J_m = \frac{G_v(t_{imm} = 30) - G_v(t_{imm} = 0)}{G_v(t_{imm} = 0)} \quad (\text{eq. 8.11})$$

Tabella 8.14. Risultati dei repeated creep test – γ_{acc} , G_v (medie di 3 determinazioni indipendenti).

Legante	$\gamma_{acc}(t_{imm}=0)$	$\gamma_{acc}(t_{imm}=30)$	$\Delta\gamma_{acc}$	$G_v(t_{imm}=0)$	$G_v(t_{imm}=30)$	ΔG_v
	[%]	[%]	[-]	[Pa]	[Pa]	[-]
KR1	$1.41 \cdot 10^1$	$3.01 \cdot 10^1$	1.14	$2.28 \cdot 10^3$	$1.62 \cdot 10^3$	0.29
KR2	1.1	5.4	3.91	$2.73 \cdot 10^4$	$1.22 \cdot 10^4$	0.55
KR3	$1.80 \cdot 10^2$	$2.41 \cdot 10^2$	0.33	$3.02 \cdot 10^3$	$2.39 \cdot 10^3$	0.21
KR4	5.6	$1.60 \cdot 10^1$	1.86	$5.69 \cdot 10^3$	$4.09 \cdot 10^3$	0.28
SBS-4	4.8	7.8	0.63	$2.01 \cdot 10^3$	$1.72 \cdot 10^3$	0.15
N1	$3.90 \cdot 10^3$	$4.41 \cdot 10^3$	0.13	$2.27 \cdot 10^2$	$2.20 \cdot 10^2$	0.03

In accordo con quanto riscontrato tramite i test di creep, in seguito all'immersione tutti i leganti mostrano una riduzione del modulo viscoso ed un conseguente incrementi della deformazione accumulata. I risultati dei test RCT mostrano ancora come siano maggiormente sensibili all'immersione i leganti ad alta modifica, mentre il legante N1 non subisce rilevanti variazioni.

È interessante osservare come il decadimento delle proprietà meccaniche sia funzione del tempo di immersione. A titolo esemplificativo si riportano nella seguente tabella i risultati ottenuti dall'analisi del modulo viscoso G_v .

Tabella 8.15. Modulo viscoso G_v determinato per differenti tempi di immersione ($\tau = 100$ Pa, $T = 60^\circ\text{C}$).

Legante	G_v (Pa)				
	0 min.	10 min.	30 min.	60 min.	90 min.
KR1	2285	1944	1620	1448	1231
KR2	27654	16681	12241	10827	9963
KR3	3021	2875	2386	2048	1467
KR4	5692	4589	4093	2970	1820
SBS-4	2008	1819	1716	1722	1426
N1	227	220	220	214	-

8.5.2. Effetti del kerosene negli stati critici alle basse temperature

Prove di time sweep sono state eseguite sui leganti originali e su quelli recuperati dopo 30 minuti di immersione. Le prove sono state condotte in modalità stress-controlled ad una frequenza di 10 Hz ed alla temperature di $T = 10^\circ\text{C}$. Il parametro Np_{20} è stato determinato in riferimento a quanto esposto nel capitolo 6. Il parametro ΔNp_{20} che rappresenta la variazione nel parametro Np_{20} prima e dopo immersione corrisponde alla resistenza a fatica residua dei leganti trattati in kerosene.

Tabella 8.16. Risultati delle prove di time sweep (medie di tre determinazioni indipendenti).

Legante	G^* ($t_{imm}=0$)	G^* ($t_{imm}=30$)	N_{p20} ($t_{imm}=0$)	N_{p20} ($t_{imm}=30$)	ΔN_{p20}
	[MPa]	[MPa]	[-]	[-]	[-]
KR1	35.6	18.5	33624	13156	0.61
KR2	57.8	33.9	32514	9064	0.72
KR3	69.2	61.5	31874	26357	0.17
KR4	24.5	16.2	45988	21348	0.54
SBS-4	44.7	27.7	57524	4209	0.93
N1	58.0	50.9	4311	3758	0.13

Gli effetti del kerosene si riscontrano nella riduzione del parametro N_{p20} , riduzione presente con diversa entità su tutti i leganti testati. Inoltre, una riduzione del modulo complesso, si registra dopo immersione e traduce l'effetto di softening già osservato alle alte temperature.

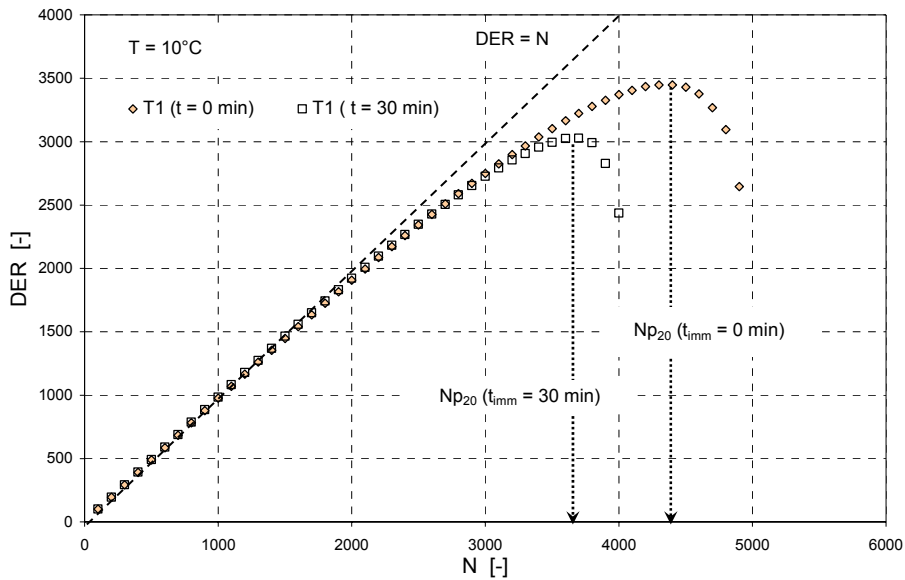


Figura 8.46. Effetto dell'immersione in jet fuel A-1 sull'andamento del DER (legante N1).

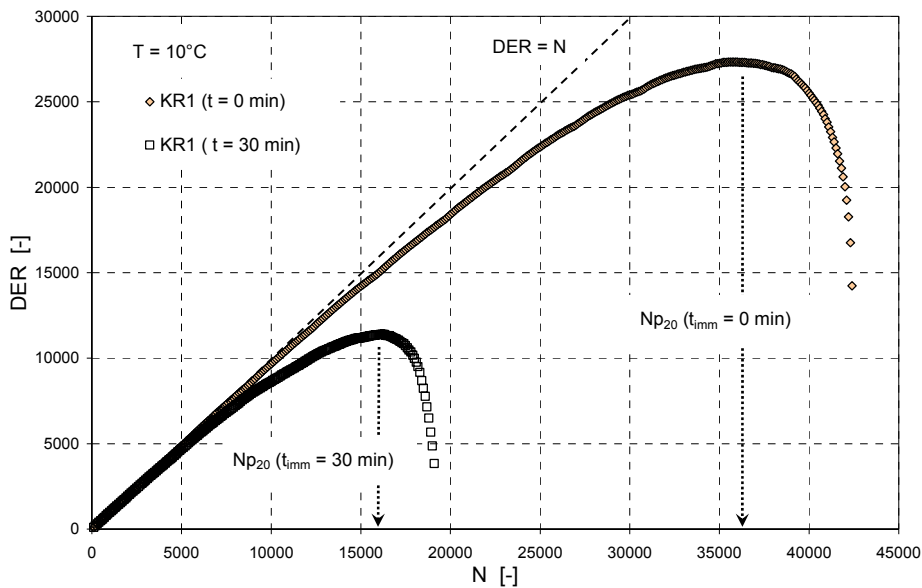


Figura 8.47. Effetto dell'immersione in jet fuel A-1 sull'andamento del DER (legante modificato KR1).

Come è possibile osservare nelle figure precedenti, una maggiore riduzione della resistenza a fatica è riscontrabile nel legante modificati KR1. Anche relativamente al comportamento negli stati critici alle basse temperature, il legante non modificato N1 rimane maggiormente insensibile all'azione del kerosene. Tale constatazione può essere spiegata supponendo che la fase polimerica non sia solubile in kerosene ma che al contrario assorba kerosene durante l'immersione. Parte di questo kerosene assorbito non viene rilasciata e permane all'interno del legante anche al termine della fase di asciugatura creando un degrado del polimero e delle interazioni fra fase polimerica ed asfaltenica che si ripercuotono microscopicamente nella importante variazione delle resistenze meccaniche.

Con riferimento a quanto esposto nel presente paragrafo è stato mostrato come i metodi reologici avanzati possano essere utilizzati nell'analisi quantitativa degli effetti riconducibili all'interazione fra bitume e kerosene. Oltre alla quantificazione delle resistenze residue nei riguardi della deformazione non reversibile (alte temperature di esercizio) e della fatica (basse temperature di esercizio), è stata delineata la dipendenza degli effetti di degrado dal tempo di immersione, dalle originarie caratteristiche fisiche dei bitumi e dalla stessa formulazione e composizione in termini di modifica polimerica. Si ritiene pertanto che i risultati di tale esperienza possano essere considerati in senso più trasversale, come validazione delle tecniche reometriche stesse e dei criteri di qualifica prestazionale che ne conseguono.

CONCLUSIONI

Lo studio del comportamento dei bitumi stradali in condizioni di sopraggiunti stati critici di esercizio è stato condotto con particolare riguardo al caso delle alte temperature di esercizio, in cui la resistenza ai fenomeni di flusso e di deformazione non-reversibile identifica la condizione secondo la quale stabilire i criteri di qualifica. Lo studio e la comparazione dei metodi RCT e della determinazione per via reologica delle viscosità dello stato stazionario hanno consentito di formulare alcune ipotesi riguardo la correttezza delle misure reometriche anche relativamente al rispetto delle assunzioni teoriche alla base. L'esame dei dati attraverso l'applicazione del modello di Burger ha consentito di individuare le condizioni reometriche per le quali, tramite il test di creep, è possibile identificare ed esplicitare i parametri e le grandezze che realmente governano l'accumulo di deformazioni in seguito a carico ciclico. In questo contesto si è inoltre posto in evidenza come i tempi di carico attualmente proposti per il test RCT non consentano in realtà lo sviluppo dei contributi viscosi in quei leganti che mostrano, grazie alla modifica elastomerica, un'elevata componente elastica ritardata. È stato conseguentemente proposto di esaminare i dati conseguenti ad una ulteriore fase di recovery, tramite la quale è stato possibile confermare le ipotesi derivanti dall'analisi col modello di Burger. Ulteriori risultati derivanti da prove di creep hanno considerato la possibilità di desumere la zero-shear viscosity del materiale dalla derivata prima della funzione J calcolata in condizioni limite di tempo e tensione. In particolare è stato mostrato come η_0 misurata da prove di creep o da test nel dominio delle basse frequenze si attesti su valori differenti, venendo così meno l'ipotesi di grandezza fondamentale indipendente dalle condizioni di test. Inoltre si è assistito all'evidenza di problematiche di diversa natura ogni qual volta ad essere testati siano bitumi ad alta modifica, sia polimerica, che CRM, che nel caso di alcuni dei tipi di cera utilizzati. In questi casi, a causa della dipendenza dal tasso di scorrimento, la regione di flusso Newtoniana non è stata sempre definibile all'interno del range di misura e per temperature che possano essere indicative di quelle di esercizio. Inoltre, l'esistente dipendenza dal tempo di carico, causata dall'estensione nel tempo dei fenomeni di elasticità ritardata, ha imposto l'impossibilità di raggiungere uno stato di flusso stazionario. La presenza di questi problemi, è risultata nell'osservazione che, in caso di leganti ad alto livello di modifica, né η_0 da creep statico né G^*/ω misurato alle basse frequenze possano rappresentare la teorica zero-shear viscosity del materiale. Conseguentemente, metodi alternativi hanno portato a ricondursi al concetto di *low-shear viscosity* (lsv), considerato come valore di viscosità misurato per condizioni limite di frequenza o shear rate, identificativo di una ideale approssimazione della teorica η_0 , che possa sempre essere misurata, indipendentemente dal differente comportamento dei leganti. È stato mostrato quindi in definitiva come per i leganti ad elevato grado di modifica non sia possibile misurare in modo diretto la reale zero-shear viscosity del materiale ma sia invece teoricamente più corretto riferirsi alla approssimazione identificata dalla low-shear viscosity. Ad analoga considerazione si è giunti anche nel caso di prove in regime oscillatorio sinusoidale alle basse frequenze, ove l'analisi dei dati è stata condotta anche tramite l'applicazione di opportuni modelli di fitting. L'analisi delle correlazioni ottenute fra le grandezze reologiche identificate e la deformazione accumulata dai bitumi determinata sperimentalmente costituisce quadro di sintesi finale e validazione delle ipotesi delineate. Di particolare interesse in questo senso è il rilevante accordo ottenuto utilizzando dati di

zero e low-shear viscosity desunti dalle prove di creep in condizioni limite. In un secondo momento, sulla base dei metodi di analisi e delle tecniche reometriche applicate e sviluppate è stato introdotto un sistema di qualifica prestazionale fondato, in analogia con SHRP, sulla definizione di una temperatura limite superiore, alla quale corrisponde una condizione di equi-prestazione. Anche in tale contesto i dati provenienti da prove di creep in condizione limite hanno dimostrato una maggiore capacità di discriminazione fra leganti dalle prestazioni diverse. I dati delle correlazioni ottenute fra temperatura limite superiore e deformazione accumulata nelle prove RCT mostrano un sostanziale accordo nel caso delle temperature dedotte da criteri posti sulla viscosità, accordo che invece risulta sostanzialmente ridotto nel caso delle temperature di qualifica dedotte su base SHRP.

Criteri di analisi reologica avanzata sono stati anche applicati e studiati nel contesto delle basse temperature di esercizio, dove il comportamento e le resistenze del legante devono essere definite con riferimento ai fenomeni ed alle proprietà di fatica. In questo senso l'applicazione delle metodologie proprie della caratterizzazione del damage behavior è stata esaminata stabilendo correlazioni fra punti notevoli delle curve del modulo complesso e dell'energia dissipata ed innesco e avanzamento di una fessurazione nel materiale. Sono state definite curve di fatica, definendo la concreta possibilità di giungere a relazioni S-N univoche e sostanzialmente indipendenti dalla frequenza di carico, anche nel caso dei bitumi stradali. Ulteriore esperienza nella caratterizzazione del comportamento del bitume in condizioni critiche alle basse temperature di esercizio ha previsto lo sviluppo di un test a derivazione reometrica per lo studio del potenziale di adesione e coesione. Forse massime di coesione desunte da test di trazione assiale diretta sono state determinate per diversi bitumi ed i risultati sono stati posti in relazione con i dati di spogliamento, quantitativamente valutati tramite analisi delle immagini. Anche se ulteriori sviluppi sono certamente richiesti per giungere ad una completa chiarificazione del fenomeno misurato, il metodo sviluppato si è dimostrato efficace nella quantificazione di proprietà direttamente correlate alle forze di coesione.

Tramite la preparazione di conglomerati bituminosi confezionati con leganti precedentemente sottoposti a test è stata condotta un'analisi delle relazioni ottenibili fra proprietà reologiche avanzate dei bitumi e resistenze meccaniche dei conglomerati. Nell'ambito delle alte temperature di esercizio le correlazioni ottenute con riferimento a test di creep, test oscillatori e test dinamici sui conglomerati, hanno dimostrato la tendenza ad una migliore interpretazione del ruolo del legante conseguente all'impiego delle proprietà reologiche direttamente connesse alla determinazione dei contributi viscosi. In nessun caso tuttavia sono state ottenute relazioni quantitativamente soddisfacenti, indice che il contributo della modifica elastomerica nella composizione della risposta finale del conglomerato deve essere ritenuto ancora in parte ignoto.

Con l'obiettivo di stabilire la specifica influenza di differenti modificanti utilizzati nella formulazione dei bitumi stradali, i test reometrici studiati sono stati applicati a bitumi modificati in laboratorio utilizzando alternativamente elastomeri e plastomeri di varia natura, cere di differente origine e crumb rubber modifiers.

Relativamente alle modifiche a matrice polimerica è stato riscontrato che diversi effetti sulla resistenza alle deformazioni non-reversibili si ritrovano in relazione alle caratteristiche morfologiche della miscela oltre che alla natura del polimero. I miglioramenti più significativi, rispetto al bitume di base, si sono ottenuti nel caso di modifica con EMA, caso in cui la morfologia della miscela analizzata tramite microscopio a fluorescenza ha mostrato la situazione più prossima all'inversione di fase. Contrariamente, nel caso delle modifiche con EAA, il comportamento della miscela si è

dimostrato pressoché invariato rispetto a quello del bitume di base, in completo accordo col dato morfologico.

Relativamente alla modifica con cere i risultati hanno indicato la presenza di forti variazioni nel legame costitutivo rispetto a quanto ottenuto per il bitume di base. Relazioni univoche sono poi state stabilite fra le proprietà del bitume modificato e le caratteristiche della cera utilizzata. In particolare, tramite analisi FTIR e DSC, è stata riscontrata la presenza di due diverse formulazioni chimiche dei base nelle cere proposte per la realizzazione dei leganti warm, una delle quali a base paraffinica ordinaria mentre l'altra a base poliammidica. In questo secondo caso, oltre ad un effetto di irrigidimento, sono state poste in luce sensibili incrementi dei contributi elastici oltre che l'impossibilità, già riscontrata nel caso di alcuni bitumi a forte modifica elastomerica, di giungere alla determinazione dell'intrinseco valore di η_0 .

Relativamente alle determinazioni sui bitumi CRM i principali risultati, con riferimento alla determinazione delle proprietà di flusso ed al comportamento in regime oscillatorio alle basse frequenze, hanno consentito di osservare che il passaggio dal 16% al 20% di contenuto di CRM comporta cambiamenti simili a quelli che si riscontrano a seguito di un inversione di fase in un bitume con modifica a matrice polimerica. In analogia a quanto discusso con riguardo a bitumi polimerici e modificati con cere poliammidiche, non è stato riscontrato il raggiungimento di uno stato di flusso stazionario per il bitume contenente il 20% di CRM con conseguente importante incremento della resistenza alla deformazione non-reversibile. Simile situazione è stata ottenuta e discussa relativamente agli effetti dell'additivo CRM sulla resistenza a fatica misurata tramite test di time sweep in entrambe le condizioni reometriche di strain-controlled e stress-controlled.

Si ritiene in ultimo che il contributo finale della sperimentazione presentata sia da ricercarsi nello sviluppo generale delle tecniche reologiche finora applicate nell'ingegneria delle pavimentazioni nonché nella comprensione delle prestazioni ottenibili dalla modifica polimerica e non-convenzionale dei bitumi stradali.

Ringraziamenti

Come tre anni fa, in occasione della conclusione della Tesi di Laurea, non posso che cominciare ringraziando la mia famiglia ed in particolar modo i miei genitori per il valore che sempre hanno riconosciuto allo studio e all'esperienza del dottorato. Per lo stesso motivo, oltre che per gli utili suggerimenti derivanti da un concreto spirito per la ricerca, ringrazio Beatrice Bonati.

Per le idee sempre originali e per l'inequivocabile valore che attribuisce alle attività didattiche e di ricerca, ringrazio il Prof. Felice Giuliani.

Per essere stata ispiratrice dell'intero lavoro, ringrazio vivamente Maria Rita Valentinetti. Voglio poi ringraziare Giorgio Mojoli per l'essenziale contributo fornito in più occasioni. Per avermi fornito una vasta documentazione inerente reologia e viscoelasticità e per la compagnia durante il congresso della Società Italiana di Reologia, ringrazio il Prof. Mario Grassi dell'Università di Trieste.

Per la chiarezza delle lezioni e per aver tenuto veri corsi universitari, i cui concetti di base costituiscono parte integrante di questo lavoro, ringrazio il Prof. Luigi Gabba e il Prof. Sergio Tagliavini.

Nell'esecuzione delle indagini sperimentali nonché nella discussione e nella comprensione dei risultati ottenuti sono stati essenziali i contributi di Docenti e Ricercatori con cui ho potuto collaborare. In particolare, per tutto ciò che ho potuto apprendere sull'analisi morfologica tramite microscopio a fluorescenza e sulla modifica dei bitumi, nonché per le sempre esaurienti e splendide pubblicazioni scientifiche, vorrei ringraziare Giovanni Polacco, Dario Biondi e Sara Filippi del Dipartimento di Ingegneria Chimica e Scienza dei Materiali dell'Università degli Studi di Pisa. Per l'ospitalità e per l'indispensabile competenza nell'approccio alla caratterizzazione chimica delle cere vorrei invece ringraziare il Prof. Pietro Moggi del Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale dell'Università degli Studi di Parma. Sempre per l'ospitalità, anche se in altra sede, oltre che per il supporto fornito in diverse attività sperimentali, ringrazio l'Ing. Paolo Italia.

Inoltre per aver contribuito con ruolo di primo piano all'attuazione di diverse fasi del programma sperimentale presentato voglio ringraziare tutti coloro che hanno svolto la propria Tesi di Laurea presso il Laboratorio Bitumi dell'Università degli Studi di Parma. Fra tutti voglio espressamente ringraziare Diana Bersani, Donato Santomauro, Serena Gualtieri, Andrea Orsi, Marco Chiari, Antonella Nicoletti, Silvia Lena, Lorenzo Gagliotto ed in particolar modo Alessandro Caruso che ha contribuito in modo essenziale alla messa a punto dei metodi di test per i conglomerati bituminosi.

Ringrazio poi tutti gli amici e colleghi dell'Università di Parma ed in particolar modo il sottosegretario Gobbi.

Ringrazio infine quelli del Circoletto e quelli del Circolo, gli EF, Ivonne del Makuto, Nico, Paolo, Giorgio e Bob.

HGS

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Airey, G.D., Rahimzadeh, B., Collop, A.C., “Viscoelastic Linearity Limits For Bituminous Materials”, *Materials And Structures*, Vol. 36, Issue 10, Pp. 643-647, December 2003.
2. Airey G.D., Rahimzadeh, B., Collop, A., “Linear viscoelastic performance of asphaltic materials”, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 6, No.2, 2005.
3. Airey G.D., Liao M-C., Thom N.H., “Fatigue behaviour of bitumen-filler mastics”, *Proceedings of the 10th International Conference on Asphalt Pavements*, International Society for Asphalt Pavements (ISAP), Quebec City, Canada, 2006.
4. Ajideh H., Burris B., Bahia H., “Optimizing the use of crumb rubber by binary modification”, *Proceedings of the Asphalt Rubber Conference 2006*, pp.813-839, Palm Springs, USA, 25-27 October, 2006.
5. Anderson, D.A., Christensen, D.W., Bahia, H.U., Dongre, R., Sharma, M.G., Antle, C.E., Button, J., “Binder characterization and evaluation – Volume 3: Physical characterization”, SHRP-A-369, *Strategic Highway Research Program*, National Research Council, National academy of Sciences, Washington D.C., 1994.
6. Anderson, D.A., Marasteanu. M.O., “Physical hardening of asphalt binders relative to their glass transition temperatures” *Transportation Research Record 1661*, Paper No. 99-1547, pp. 27-34, 1999.
7. Anderson, D.A., Marasteanu M.O., Mahoney J.M., Stephens J.E., “Factors affecting the variability in the SHRP binder tests”, *Proceedings of the 79th Annual Meeting of the Transportation Research Board (TRB)*, Paper No. 00-1360, Washington D.C., USA, January, 2000.
8. Anderson D.A, Le Hir Y.M., Marasteanu M.O., Planche J.P., Martin D., Gauthier G., “Evaluation of fatigue criteria for asphalt binders”, *Transportation Research Record 1766 – Paper No. 01-3298*, pp. 48-56, 2001.
9. Anderson, D.A., Le Hir, Y.M., Planche, J.P., Martin, D., “Zero-shear viscosity of asphalt binders”, *Transportation Research Record 1810*, pp. 54-62, TRB, 2002.
10. Anton Paar, “Rheoplus software – Introduction Manual”, *Anton Paar GmbH*, Germany, 2005.
11. ASTM Committee D-4 (Subcommittee D04.44), “Proposed test method for determining the rheological properties of asphalt binder for specification purposes using a dynamic shear rheometer (DSR)”, *American Society for Testing and Materials*, USA, 1994.
12. Bahia, H.U., Davies, R., “Effect of crumb rubber modifiers (CRM) on performance related properties of asphalt binders”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 63, 1994.

13. Bahia H. U., Anderson D. A., “The new proposed rheological properties of asphalt binders: why are they required and how do they compare to conventional properties”, *Physical Properties of Asphalt Cements Binders, ASTM STP 1241 (American Society for Testing and Materials)*, Philadelphia, 1995.
14. Bahia, H.U., Perdomo, D., Turner, P., “Applicability of Superpave binder testing to modified binders”, *Transportation Research Record 1586*, TRB, Paper No. 971313, pp. 16-23, 1997.
15. Bahia, H.U., Zhai, H., Angel, A., “Evaluation of stability, nature of modifier and short-term aging of modified binders using new tests LAST, PAT and modified RTFO”, *Transportation Research Record 1638*, TRB, Paper No. 98-1121, pp. 64-71, 1998.
16. Bahia, H.U., Hanson, D.I., Zeng, M., Zhai, H., Khatri, M.A., Anderson, R.M., “Characterization of modified asphalt binders in Superpave mix design”, National Cooperative Highway Research Program (NCHRP) project 9-10 – report 459, *Transportation Research Board – National Research Council*, National Academy Press, Washington D.C., USA, 2001-a.
17. Bahia, H.U., Zhai, H., Zeng, M., Yu, H., Turner, P., “Development of binder specification parameter based on characterization of damage behavior”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 70, 2001-b.
18. Bahia, H.U., “Role of binders in pavement performance”, *Proceedings of the Pavement Performance Prediction Symposium*, Western Research Institute, Laramie, June 21-23, 2006.
19. Barnes H.A., Hutton J.F., Walters F.R.S., “An introduction to rheology”, *Elsevier*, Amsterdam, 1989.
20. Berkers, R.F.A., “Influence of the chemical composition on the performance of bitumen”, Master Degree Thesis, *Tswane University of Technology*, South Africa, 2005.
21. Binard, C., Anderson, D.A., Lapalu, L., Planche, J.P., “Zero shear viscosity of modified and unmodified binders”, 3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress, Vienna, Austria, 2004.
22. Bocci, M., Cardone, F., Cerni, G., Santagata, E., “Rheological characterization of fatigue resistance of asphalt binders”, 10th *International Conference on Asphalt Pavement*, International Society for Asphalt Pavement (ISAP), Quebec City, Canada, 2006.
23. Bocci, M., Virgili, A., Grilli A., Pannunzio, V., “Experimental analysis of the potentialities and limits of asphalt mixtures by adding zeolite”, 4th *International SIIV Congress*, Palermo, Italy, 2007.
24. Bommavaram, R.R., Bhasin, A., Little, D.N., “Use of dynamic shear rheometer to determine intrinsic healing properties of asphalt binders”, 88th *TRB Annual Meeting*, Washington, D.C., USA, January 11-15, 2009.
25. Bonemazzi, F., Braga, V., Corrieri, R., Giavarini, C., Sartori, F., “Characteristics of polymers and polymer-modified binders”, *Transportation Research Record 1535*, TRB, pp. 36-47, 1995.

26. Bonola, M. De Ferraris, L., “Conglomerati bituminosi a bassa energia. Lo stato dell’arte”, *Rassegna del Bitume*, No. 54/06, 2006.
27. Bonnetti, K.S., Nam, K., Bahia H.U., “Measuring and defining fatigue behavior of asphalt binders”, *Transportation Research Record 1810*, Transportation Research Board (TRB), Washington D.C., USA, 2002.
28. Butz, T., “Warm Asphalt Mix – Technologies, Researches And Experience”, *Polish Road Congress*, 2004.
29. Capurso, M., “Lezioni di scienza delle costruzioni”, Pitagora Editrice Bologna, 1998.
30. Castiglioni, G.B., “Geomorfologia”, *UTET*, 1980.
31. CEN – Dispensa bitumi modificati
32. CEDEX (Centro de Estudio y Experimentacion de Obras Publicas) “Influencia de la utilizacion de betunes asfálticos modificados con sasobit en la mezclas bituminosas”, Madrid, Spain, 2004.
33. CEDEX (Centro de Estudios y Experimentacion de Obras Publicas), “Manual de empleo de caucho de NFU en mezclas bituminosas”, *Ministerio de Fomento, Ministerio de Medio Ambiente*, Spagna, maggio, 2007.
34. Chen, J.S., Tsai, C.J., “How good are linear viscoelastic properties of asphalt binders to predict rutting and fatigue cracking?”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 8, No. 4, pp. 443-449, 1999.
35. Christensen, R.M. “Theory of Viscoelasticity – An introduction”, 2nd Ed., *Academy Press, Inc.*, New York, USA, 1982.
36. Christensen, D.C., Anderson, D.A., “Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 61, 1992.
37. Clyne, T.R., Marasteanu, M.O., “Inventory of properties of Minnesota certified asphalt binders”, *Minnesota Department of Transportation*, St. Paul, Minnesota, USA, April 2005.
38. D’Angelo, J. et al., “Warm-Mix Asphalt: European practice”, *Federal Highway Administration*, Report No. Fhwa-PI-08-007, February 2008.
39. Delay, J.M., “Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations”, *Journal of Rheology*, Vol. 39, No. 1, 1995.
40. Delay, J.M., Wissbrun, K.F., “Melt rheology and its role in plastics processing: theory and application”, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht – London, 1999.
41. Delgadillo, R., Cho, D.W., Bahia, H.U., “Nonlinearity of repeated creep and recovery binder test and relationship with mixture permanent deformation”, *Transportation Research Record 1962*, TRB, pp. 3-11, 2006.
42. Delgadillo, R., Nam, K., Bahia, H.U., “Why do we need to change $G^*/\sin\delta$ and how?”, *Road Materials and Pavement Design*, vol. 7, No. 1/2006, 2006.

43. Desmazes, C., Lecompte, M., Lesueur, D., Phillips, M., “A protocol for reliable measurement of zero-shear viscosity in order to evaluate the anti-rutting performance of binders”, *2nd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Barcelona, Spain, 2000.
44. De Visscher, J., Soenen, H., Vanelstraete, A., Redelius, P., “A comparison of the zero-shear viscosity from oscillation tests and the repeated creep test”, *3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.
45. Di Benedetto, H., Corté, J.F., “Matériaux routiers bitumineux 1 – description e propriétés des constituants”, *Lavoisier*, 2005.
46. Di Benedetto, H., “Advanced constitutive modelling of bituminous materials, focus on the behavior in the small strain domain”, *Lecture at the University of Parma*, December 2006.
47. Diefenderfer, S.D., Mcghee, K.K., Donaldson, B.M., “Installation Of Warm Mix Asphalt Projects In Virginia”, *Virginia Transportation Research Council*, 2007.
48. Dowling, N.E., “Mechanical behavior of materials”, Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
49. Druschner, L., “Low Temperature Asphalt – Experience In Rolled Asphalt”, *Proceedings Of The 3rd Euroasphalt And Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.
50. Edwards, Y., Redelius, P., “Rheological effects of waxes in bitumen”, *Energy & Fuels*, Vol. 17, No. 3, pp. 511 – 520, 2003.
51. Edwards, Y., “Influence of waxes on bitumen and asphalt concrete mixtures performance”, Ph.D. Thesis, *KTH Architecture and the Built Environment*, 2005.
52. Edwards, Y., Isacsson, U., “Wax in bitumen. Part 1 – Classification and general aspects”, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 6, No. 3/2005, pp. 281-309, 2005-a.
53. Edwards, Y., Isacsson, U., “Wax in bitumen. Part 2 – Characterization and effects”, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 6, No. 4/2005, pp. 439-468, 2005-b.
54. Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacsson, U., “Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220 – Low temperature performance”, *Fuel*, Vol. 85, pp. 989-997, 2006.
55. Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacsson, U., “Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220 – High and medium temperature performance”, *Construction and Building Materials*, Vol. 21, Issue 10, pp. 1899-1908, 2007.
56. Elseifi, M.A., Flintsch, G.W., Al-Qadi I.L., “Quantitative effect of elastomeric modification on binder performance at intermediate and high temperatures”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 15, No. 1, pp. 32-40, 2003.
57. Fu, H., Xie, L., Dou, D., Li, L., Yu, M., Yao, S., “Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer”, *Construction and Building Materials*, 21, pp. 1528-1533, 2007.

58. Gallagher, K.P., Bahia, H.U., Guerra, J.D., Keating, J., "Influence of air blowing on the performance-related properties of paving asphalt", *Transportation Research Record 1535*, TRB, pp. 29-35, 1996.
59. Ghuzlan, K.A., Carpenter, S.H., "An energy-derived/damage-based failure criteria for fatigue testing", *Transportation Research Record 1723*, pp.141-149, 2000.
60. Gol'dman, A.Ya., "Prediction of the deformation properties of polymeric and composite materials", originalmente pubblicato da: *Khimiya*, Leningrad, Russia, 1988; versione in lingua inglese: Edited by Shelef, M., Dickie, R.A., *American Chemical Society*, ACS Professional Reference Book, 1994.
61. Ho, R.M., Adedeji, A., Giles, D.W., Macosko, C.W., Bates, F.S., "Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers", *Journal of Polymers Science – Part B: Polymers Physics*, 35, pp. 2857-2877, 1997.
62. Ho, S.M., Klesken, B., Zanzotto, L., "Direct Tension Test – A Useful Tool To Study The Low Temperature Properties Of Wax-Containing Asphalt", *Proceedings Of The 82nd Trb Annual Meeting*, Transportation Research Board, Paper No. 03-3157, January 12-16, 2003.
63. Hong-Nin, L., Wing-Gun, W., "Effect Of Wax On Basic And Rheological Properties Of Bitumen With Similar Penetration-Grades", *Construction And Building Materials*, Vol. 23, Pp. 507-514, 2009.
64. Hurley G.C., Prowell B.D., "Evaluation of Sasobit® for use in warm mix asphalt", NCAT Report 05-06, *National Center For Asphalt Technology*, Auburn University, June 2005.
65. Hurley, G.C., Prowell, B.D., "Evaluation of potential process for use in warm mix asphalt", *Journal of The Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 75, pp. 42-90, 2006.
66. Hurley G.C., Prowell B.D., "Evaluation of Asphamin® for use in warm mix asphalt", NCAT Report 05-06, *National Center For Asphalt Technology*, Auburn University, June 2005.
67. Hurley G.C., Prowell B.D., "Evaluation of Evotherm® for use in warm mix asphalt", NCAT Report 05-06, *National Center For Asphalt Technology*, Auburn University, June 2005.
68. Isacson, U., Lu, X., "Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers", *Journal of Materials Science*, 34, pp. 3737-3745, 1999.
69. Kanitpong, K., Bahia, H.U., "Roles of adhesion and thin film tackiness of asphalt binders in moisture damage of HMA", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 72, 2003.
70. Kanitpong, K., Bahia, H.U., "Relating adhesion and cohesion of asphalts to the effect of moisture on laboratory performance of asphalt mixtures", *Transportation Research Record 1901*, TRB, 2004.

71. Khakimullin, Y.N., Kimel'blat, V.I., Chebotareva, I.G., Muruzina, E.V., Murafa, A.V., Khozin, V.G., Vol'fson, S.I., "Properties of bitumen modified by thermoplastic elastomers", *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 36, No. 5, pp. 417-422, 2000.
72. Khatri, A., Bahia, H.U., Hanson, D., "Mixing And Compaction Temperatures For Modified Binders Using The Superpave Gyrotory Compactor", *Journal Of The Association Of Asphalt Paving Technologists*, Vol.70, Pp 368-402, 2001.
73. Kim, J., Roque, R., Birgisson, B., "Interpreting dissipated energy from complex modulus data", *International Journal of Road Materials and Pavement Design*, vol. 7, No. 2/2006, 2006.
74. Kim S., Loh S.W., Zhai H., Bahia H.U., "Advanced characterization of crumb rubber-modified asphalts, using protocols developed for complex binders", *Transportation Research Record 1767 – Paper No. 01-2986*, pp. 15-24, 2001.
75. Kim Y.R., Little D.N., Lytton R.L., "Use of dynamic mechanical analysis (DMA) to evaluate the fatigue and healing potential of asphalt binders in sand asphalt mixtures", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 71, 2002, pp. 176-206.
76. Lapasin, R., Pricl, S., "Rheology of industrial polysaccharides: theory and application", *Springer Verlag*, Glasgow, 1995.
77. Loh S. W., Kim S., Bahia H.U., "Characterization of simple and complex crumb rubber modified binders", Report No. WI/SPR-07-01, *Wisconsin Department of Transportation*, July, 2000.
78. Lu, X., Langton, M., Olofsson, P., Redelius, P., "Microstructure of wax crystals in bitumen", *Proceedings of the 3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.
79. Lu, X., Langton, M., Olofsson, P., Redelius, P., "Wax morphology in bitumen", *Journal of Materials Science*, Vol.40, 2005.
80. Lu, X., Kalman, B., Redelius, P., "A new test method for determination of wax content in crude oils, residues and bitumen", *Fuel*, in press, 2007.
81. Malkoc, G., "The relationship between chemical & physical parameters of bitumen and pavement performance", *Proceedings of the 3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.
82. Marasteanu, M.O., Anderson D.A., "Establishing Linear Viscoelastic Conditions For Asphalt Binders", *Transportation Research Record 1766*, TRB, , Paper No. 00-1374, January, 2000.
83. Marasteanu, M.O., Anderson, D.A., "Determination of asphalt binders viscosity from other rheological parameters", *Proceedings of the 9th International Conference on Asphalt Pavement*, International Society for Asphalt Pavement (ISAP), Copenhagen, Denmark, 2002.
84. Marasteanu, M.O., Clyne, T., McGraw, J., Li, X., Velasquez, R., "High temperature rheological properties of asphalt binders", *Transportation Research Record 1901*, pp. 52-59, TRB, 2005.

85. Marasteanu, M.O., "Emerging methods in asphalt binder rheological characterization", *Road Materials and Pavement Design*, Vol.8, No.2/2007, pp. 257-284, 2007.
86. Merusi, F., "Il percorso europeo alla definizione di una nuova normativa sui bitumi stradali. Analisi reologica nel campo della viscoelasticità lineare", *Tesi di Laurea*, Università degli Studi di Parma, Parma, Italia, settembre 2005.
87. Metha, Y., "Investigation of new devices", *Wisconsin Department of Transportation – Rowan University*, Research project 0092-03-15, June, 2005.
88. Michalica, P., Kazatchkov, I.B., Stastna, J., Zanzotto, L., "Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins", *Fuel*, in press, 2008.
89. Moggi, P., "Lezioni di scienza e tecnologia dei materiali polimerici", *Università degli Studi di Parma*, 2007.
90. Montepara, A., Giuliani, F., "L'invecchiamento primario dei bitumi stradali: analisi sperimentale sulle proporzioni e sull'evoluzione chimica dei gruppi costituenti", *X Convegno Nazionale della Società Italiana Infrastrutture Viarie (SSIV)*, Milano, 1998.
91. Montepara, A., Giuliani, F., "Comparison between ageing simulation tests of road bitumen", *Proceedings of the 2nd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Barcellona, Spain, 2000.
92. Mostafa, E., Flintsch, G., Al-qadi, I., "Quantitative effect of elastomeric modification on binder performance at intermediate and high temperatures", *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003.
93. Mouillet, V., Farcas, F., Besson, S., "Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen", *Fuel*, 87, pp. 2408-2419, 2008.
94. Navarro, F.J., Partal, P., Mastinez-Boza, F., Gallegos, C., "Influence of crumb rubber concentration on the rheological behavior of a crumb rubber modified bitumen", *Energy and Fuels*, Vol. 19, No. 5, pp. 1984-1990, 2005.
95. Olard, F., Di Benedetto, H., "The DBM model: a thermo-visco-elasto-plastic approach for pavement behavior modeling", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 74, 2005.
96. Ouyang, C., Wang, S., Zhang, Yo., Zhang Yi., "Thermo-rheological properties and storage stability of SEBS/kaolinite clay compound modified asphalts", *European Polymer Journal*, 42, pp. 446-457, 2006.
97. Pellinen, T.K., Witzak, M.W., "Stress dependent master curve construction for dynamic (complex) modulus", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 71, 2002.
98. Pérez-Jiménez, F., Reyes-Ortiz, O., Mirò, R., Martínez, A.H., "Fatigue behavior of bituminous binders, as measured in the laboratory" *88th TRB Annual Meeting*, Washington, D.C., USA, January 11-15, 2009.

99. Phillips, M., Robertus, C., “Binder rheology and asphaltic pavement permanent deformation. The zero-shear viscosity concept”, *Proceedings of the Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Strasbourg, France, 1996.
100. Pipkin, A.C., “Lectures on viscoelasticity theory”, 2nd Ed., *Springer-Verlag*, New York, USA, 1986.
101. Planche, J.P., Anderson, D.A., Gauthier, G., Le Hir, Y.M. Martin D., “Evaluation of fatigue properties of bituminous binders”, *Materials and Structures*, 37 pp. 356-359, 2004.
102. Polacco, G., Vacin O.J., Stastna, J., Biondi, D., Zanzotto, L., “Dynamic master curves of polymer modified asphalts from three different geometries” *Applied Rheology*, Vol. 13, No. 3, pp. 118-124, 2003.
103. Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D., Zanzotto, L., “Temporary networks in polymer-modified asphalts”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, No. 12, pp. 2185-2193, 2004-a.
104. Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. “Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, pp. 366-373, 2004-b.
105. Polacco G., Stastna J., Biondi D., Zanzotto L., “Relation between polymer architecture and non-linear viscoelastic behavior of asphalts”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 11, pp. 230-245, 2006.
106. Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L., “Asphalt modification with different polyethylene-based polymers”, *European Polymer Journal*, 41, pp. 2831-2844, 2005.
107. Polacco G., Stastna, J., Zanzotto L., “Accumulated strain in polymer-modified asphalts”, *Rheologica Acta*, 2007.
108. Puccinotti, R., “Patologia e diagnostica del cemento armato”, *Dario Flaccovio Editore*, 2005.
109. Read, J.M., Collop, A.C., “Practical fatigue characterization of bituminous paving mixtures”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 66, 1997.
110. Read, Whiteoak, “The Shell bitumen handbook”, Shell, 2003.
111. Redelius, P., Lu, X., Isacsson, U., “Non-classical wax in bitumen”, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 3, No.1/2002, pp. 7-21.
112. Renke, G.H., Engber, S.L., “Impact of factors affecting determination of glass transition temperature using a dynamic shear rheometer”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 70, pp. 471-493, 2001.
113. Reyes, M., Kazatchkov, I.B., Stastna, J., Zanzotto, L., “Modeling of repeated creep and recovery experiments in asphalt binders”, *TRB 88th Annual Meeting*, Washington, D.C., USA, 11-15 January, 2009.

114. Roque, R., Buttlar, W.G., “The development of a measurement and analysis system to accurately determine asphalt concrete properties using the indirect tensile mode”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 61, pp. 304-329, 1992.
115. Rowe, G.M., D’Angelo, J.A., Sharrock, M.J., “Use of the zero shear viscosity as a parameter for the high temperature binder specification”, 3rd International Symposium on Binder Rheology and Pavement Performance, San Antonio, Texas, USA, 2002.
116. Rowe, G.M., “Performance of asphalt mixtures in the trapezoidal fatigue test”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 62, pp. 344-384, 1993.
117. Ruan, Y., Davison, R., Glover, C.J. “The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts”, *Fuel*, 82, pp. 1763-1773, 2003.
118. Salomon, D., Zhai, H., “Asphalt binder flow activation energy and its significance for compaction effort”, 3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress, Vienna, Austria, 2004.
119. Santagata, E., “Misure reometriche su bitumi stradali – indagine sperimentale sull’uso di un reometro rotazionale”, VI *Congresso Nazionale SIIV*, Ancona, Italia, 1996.
120. Santagata E., Baglieri O., Dalmazzo D., “Experimental investigation on the fatigue damage behaviour of modified bituminous binders and mastics”, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.77, 2008.
121. Schramm, G., “A practical approach to rheology and rheometry”, *HAAKE GmbH*, Karlsruhe, Germany, 1994.
122. Sengoz B., Isikyakar G., “Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen”, *Construction and Building Materials*, 22, pp. 1897-1905, 2008.
123. Sengoz B., Topal A., Isikyakar G., “Morphology and image analysis of polymer modified bitumens”, *Construction and Building Materials*, in press, 2008.
124. Shen, J., Amirkhanian, S., “The influence of crumb rubber modifier (CRM) microstructure on the high temperature properties of CRM binders”, *International Journal of Pavement Engineering*, Vol. 6, 2005.
125. Shen, S., Ho-Ming, C., Huang, H., “Fatigue and healing in asphalt binders”, 88th *TRB Annual Meeting*, Washington, D.C., USA, January 11-15, 2009.
126. Shenoy, A., “Model fitting the master curves of the dynamic shear rheometer data to extract a rut-controlling term for asphalt pavements”, *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 30, No. 2, 2002.
127. Sirota, E.B., “Understanding the physical structure of asphaltenes to optimise bitumen manufacture”, *Proceedings of the 3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.

128. Soenen H., Eckmann B., "Fatigue testing of bituminous binders with a dynamic shear rheometer", *Proceedings of the 2nd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vol. I, pp. 827-834, Barcelona, Spain, 2000.
129. Soenen H., De Visscher J., Vanelstraete A., Redelius P., "The influence of thermal history on binder rutting indicators", *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 6, Issue 2/2005, pp. 217-238, 2005.
130. Soenen, H., De Visscher, J., Tanghe, T., Vanelstraete, A., Redelius, P., "Selection of binder performance indicators for asphalt rutting based on triaxial and wheel tracking test", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 75, USA. 2006-a.
131. Soenen, H., De Visscher, J., Vanelstraete, A., Redelius, P., "Influence of thermal history on rheological properties of various bitumen", *Rheologica Acta*, 45, pp. 729-739, 2006.-b
132. Soenen, H., Tanghe, T., Redelius, P., De Visscher, J., Vervaecke, F., Vanelstraete, A., "A Laboratory Study On The Use Of Waxes To Reduce Paving Temperatures", *Proceedings Of The 4th Euroasphalt And Eurobitume Congress*, Copenhagen, Denmark, May 2008.
133. Sousa, J.B., Craus, J., Monismith, C., "Summary report on permanent deformation in asphalt concrete", *Strategic Highway Research Program, SHRP-A/IR-91-104*, National Research Council, Washington, D.C., USA, 1991.
134. Stawiarski, A., Beuving, E., Soraas, K., Teugels, W., "European BiTSpec Seminars 2002-2003: a communication project to support the development of the bitumen standardization", *3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.
135. Stastna, J., Liu, C., Zanzotto, L., "Rheological characteristics of selected polymer-modified asphalts though their dynamic compliances", *Transportation Research Record 1661*, TRB, Paper No. 99-0262, 1999.
136. Stastna, J., Zanzotto, L., Vacin, O.J., "Viscosity Function In Polymer-Modified Asphalts", *Journal Of Colloid And Interface Science*, Vol. 259, pp. 200-207, 2003.
137. Stuart K.D., Mogawer W.S., "Validation of the Superpave asphalt binder fatigue cracking parameter using the FHWA's accelerated loading facility", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 71, pp. 116-146, 2002.
138. Stuart, K.D., Mogawer W.S., Youtcheff, J.S., "Performance of modified asphalt binders with identical high temperature performance grades but varied polymer chemistries", *Transportation Research Record 1875*, TRB, pp. 33-44, 2004.
139. Sybilski, D., "Non-Newtonian viscosity of polymer-modified bitumens", *Materials and Structures*, Vol. 26, pp. 15-23, 1993.
140. Sybilski, D., "Zero-shear viscosity of bituminous binders and its relation to bituminous mixtures rutting resistance", *Transportation Research Record 1535*, pp.15-21, TRB, 1996-a.
141. Sybilski, D., "Zero-shear viscosity: phenomena at measurement, interpretation and and relation to permanent deformation", *Proceedings of the Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Strasbourg, France, 1996-b.

142. Tangella, R.S., Craus, J., Deacon, J.A., Monismith, C.L., "Summary report on fatigue response of asphalt mixtures", *Strategic Highway Research Program, SHRP project A-003-A*, National Research Council, Washington, D.C., USA, 1990.
143. Tschoegl N.W., "The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior. An introduction", *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 1989.
144. Uddin, W., "Viscoelastic characterization of polymer-modified asphalt binders of pavement applications", *Applied Rheology*, Vol. 13, No. 4, pp. 191-199, 2003.
145. Van Rooijen, R.C., De Bondt, A.H., "Experience with the zero-shear viscosity to characterise rutting", *3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria, 2004.
146. Vlachovicova, A., "Rheological investigation of different asphalt binders", *Ph.D. Thesis*, University of Calgary, Canada, 2006.
147. Vlachovicova, Z., Wekumbura, C., Stastna, J., Zanzotto, L., "Creep characteristics of asphalt modified by radial styrene-butadiene-styrene copolymer", *Construction and Building Materials*, Vol. 21, pp. 567-577, 2007.
148. Ward, I.M., "Mechanical properties of solid polymers", *2nd ed.*, Wiley, New York, 1983.
149. Warth, A.B., "The chemistry and technology of waxes", *Reinhold*, New York, 1956.
150. Wen, H., Bahia, H.U., "Characterizing fatigue of asphalt binders using viscoelastic continuum damage mechanics", *TRB 88th Annual Meeting*, Washington D.C., USA, 11-15 January, 2009.
151. Yildirim, Y., Solaimanian, M., Kennedy, T.W., "Mixing And Compaction Temperatures For Hot Mix Asphalt Concrete", Research Project 0-1250-5, *South Central Superpave Center*, Center For Transportation Research, The University Of Texas At Austin, 2000.
152. Youtcheff, J.S., Jones, D.R., "Guidelines for asphalt refiners and suppliers", SHRP-A-686, *Strategic Highway Research Program*, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington D.C., 1994.
153. Zhamping You, Shu Wei Goh, "Laboratory Evaluation Of Warm Mix Asphalt: A Preliminary Study", *International Journal Of Pavement Research And Technology*, Vol. 1, No. 1, Pp. 34-40, January 2008.