POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile

Tesi di Laurea Magistrale

Comparazione di protocolli sperimentali per la valutazione del potenziale di autoriparazione dei bitumi modificati con SBS e valutazione del tempo e della temperatura di riposo

Relatore:

Prof. Ing. Orazio BAGLIERI

Correlatori:

Prof. Ing. Ezio SANTAGATA

Ing. Lucia TSANTILIS

Ing. Fabrizio MIGLIETTA

Candidato:
Davide PREVITI

25 Marzo 2020

Abstract

Con il termine *self-healing* si intende la capacità di recupero della funzionalità del bitume dopo essere stato danneggiato in seguito all'applicazione di un carico.
Tale fenomeno è legato alle caratteristiche del legante e a fattori esterni quali temperatura, ampiezza di carico e periodo di riposo.
Varie metodologie sono state sviluppate al fine di caratterizzare e quantificare la capacità di autoriparazione dei materiali bituminosi in laboratorio, tra i quali ricadono i test basati su prove di fatica. In tale contesto, il seguente elaborato di tesi nasce dall'interesse di caratterizzare e valutare la capacità di autoriparazione di un bitume modificato con polimero SBS (stirene – butadiene – stirene) tenendo in conto fenomeni esterni ad esso che inducono, analogamente al processo di *self-healing*, un incremento delle caratteristiche meccaniche del materiale, con una conseguente sovrastima del vero recupero del legante stesso. Sono state effettuate prove di laboratorio con il DSR (*Dynamic Shear Reometer*) al fine di determinare la risposta del materiale sottoposto a determinate condizioni di carico, temperatura e periodo di riposo. Attraverso l'applicazione di tre differenti protocolli di prova, sono stati analizzati i risultati e determinati i parametri fondamentali al fine di quantificare la vera capacità di autoriparazione del campione trattato.
È stato infine valutato come due fattori quali temperatura e durata del periodo di riposo possano influenzare la capacità di autoriparazione del campione.
I risultati ottenuti hanno sottolineato l'importanza del protocollo di prova scelto per caratterizzare tale capacità e hanno messo in evidenza quanto sensibile sia il fenomeno di autoriparazione al variare di tempo e temperatura indagati per il materiale oggetto di studio.

Abstract

The self-healing phenomenon refers the ability of materials, such as bitumen, capable of recovering their functionality after being damaged. This phenomenon is dependent on inner characteristics of bituminous binders and external factors such as temperature, loading amplitude and rest period.

Several laboratory protocols have been proposed to characterize the self-healing capacity of bituminous materials and, among them, fatigue-based tests are the most common. In this context, this search study aims to characterize and evaluate the self-healing capacity of bitumen modified by means of SBS polymer (styrene - butadiene - styrene).

Moreover, time-dependent phenomena occurring during the recovery process were taken into account. This is necessary because, similar to the self-healing process, they also induce an increase in the mechanical characteristics of the material, thus confounding the restoration due to self-healing only.

Laboratory tests were carried out by means of DSR equipment (Dynamic Shear Rheometer) with the scope of determining the self-healing response of the material subjected to specific loading conditions, testing temperatures and rest period length.

Three different testing protocols were applied and the results were analyzed to quantify the true self-healing capacity.

Furthermore, the influence of two external factors, such as temperature and rest period duration, was investigated by adopting one of the three protocols.

Results underlined the importance of the protocols adopted to evaluate the material self-healing property and pointed out how susceptible this phenomenon is as a function on time and temperature.

Indice

Introduzione **1**

1 Stato dell'arte **5**

2 Approcci sperimentali **19**

2.1 *Time sweep – single rest period* 19

2.1.1 Analisi ed elaborazione dati 21

2.2 *Time sweep – multiple rest periods* 26

2.2.1 Analisi ed elaborazione dati 27

2.3 LAS - LASH 33

2.3.1 Modello S-VECD 36

2.3.2 LAS - TEST 41

2.3.3 LASH - TEST 43

2.4 Influenza del tempo e della temperature di riposo 44

3 Programma sperimentale **49**

3.1 Strumentazione 49

3.2 Materiali 52

3.2.1 Bitumi modificati 53

3.3 Preparazione del campione 58

3.4 Descrizione test 61

3.4.1 Time sweep – single rest period 61

3.4.2 Time sweep – multiple rest periods 64

3.4.3 LAS – LASH 65

3.4.4 Influenza del tempo e della temperatura di riposo 67

4 Analisi dati **69**

4.1 Valutazione della capacità di autoriparazione di un bitume modificato on polimero SBS 69

4.1.1 Time sweep – single rest period 69

4.1.2 Time sweep – multiple rest periods 77

4.1.3 LAS – LASH 82

4.1.4 Confronto risultati tra bitume modificato con polimero SBS e due bitumi vergini 89

4.2 Influenza del tempo e della temperatura di riposo 96

Conclusioni **105**

Bibliografia **109**

Ringraziamenti **113**

Indice delle Figure

Figura 1.1: Stato tensionale indotto dai veicoli sulla pavimentazione .. 7
Figura 1.2: Rottura a pelle di coccodrillo della pavimentazione 7
Figura 1.3: Multi-step fatigue and healing model (Sun et al., 2018) 8
Figura 2.1: Recupero di energia per diversi livelli di danneggiamento [25] 24
Figura 2.2: Determinazione del numero di cicli inziale N_0 [26] 27
Figura 2.3: Modulo viscoso in funzione del tempo [26] 28
Figura 2.4: Modulo viscoso in funzione del numero di cicli di carico [26] 29
Figura 2.5: Autoriparazione e tissotropia in funzione dei periodi di riposo [26] 31
Figura 2.6: Curva maestra in regime oscillatorio 34
Figura 2.7: Curve maestre (Baglieri, 2016-17)..... 35
Figura 2.8: DCC [16] 37
Figura 2.9: Rappresentazione grafica parametro m bitume SBS 40
Figura 2.10: Prova LAS [16] 42
Figura 2.11: Criterio di rottura basato sul PSE [16] 42
Figura 2.12: LAS vs LASH [16] 43
Figura 2.13: Rappresentazione grafica di N_0 e N_{rec} in funzione del modulo dinamico..... 45
Figura 2.14: Rappresentazione grafica di N_0, N_{rec}, N_{sh} in funzione del modulo dinamico..... 46
Figura 2.15: Prova di healing in termini di modulo dinamico..... 47
Figura 3.1: Reometro Physica MCR 301 50
Figura 3.2: Sistema di misurazione Piatto-Piatto 51
Figura 3.3: Piatto superiore ed inferiore PP08 51
Figura 3.4: Struttura elastomero SBS [29] 55

Figura 3.5: Reticolo elastomerico [29] 56
Figura 3.6: Scheda descrittiva bitume modificato con SBS 57
Figura 3.7: Curva maestra bitume SBS 58
Figura 3.8: Prelievo materiale da contenitore cilindrico 58
Figura 3.9: Preparazione preliminare del materiale per l'esecuzione delle prove 59
Figura 3.10: Campione posizionato tra i due piatti (a) e successiva operazione di rasatura (b) 60
Figura 4.1: Rappresentazione curve da prove di Strain Amplitude Sweep bitume SBS 71
Figura 4.2: Fase di fatica ΔW_0 15% bitume SBS 71
Figura 4.3: Fase di fatica ΔW0 35% bitume SBS 72
Figura 4.4: Fase di fatica ΔW0 50% bitume SBS 72
Figura 4.5: Recupero di energia durante la fase di riposo per diversi livelli di danneggiamento 75
Figura 4.6: Energia recuperabile con un periodo di riposo di due ore .. 76
Figura 4.7: Energia recuperabile con un periodo di riposo infinito 77
Figura 4.8: Test di healing bitume SBS 78
Figura 4.9: Fasi di fatica bitume SBS 79
Figura 4.10: Cicli di carico recuperati bitume SBS 80
Figura 4.11: Potenziale di autoriparazione bitume SBS 81
Figura 4.12: Curva maestra bitume SBS 83
Figura 4.13: Rappresentazione grafica parametro m bitume SBS 84
Figura 4.14: Curva tensione – deformazione da prova LAS bitume SBS 84
Figura 4.15: Rottura a fatica – prova LAS bitume SBS 85
Figura 4.16: Curva caratteristica DCC bitume SBS 85
Figura 4.17: Curva caratteristica DCC fino al 50% di S_f bitume SBS . 86
Figura 4.18: Prova LASH_60 bitume SBS 87
Figura 4.19: Prova LASH_300 bitume SBS 87
Figura 4.20: Prova LASH_900 bitume SBS 88

Figura 4.21: Prova LASH_1800 bitume SBS 88
Figura 4.22: Indice di healing depurated 90
Figura 4.23: Indice di healing N_{rec}/N_0 91
Figura 4.24: Recupero energia dissipata dopo due ore di riposo 92
Figura 4.25: Resistenza limite a fatica N_{fat} 93
Figura 4.26: Indice di healing in funzione del livello di danno S 94
Figura 4.27: Rappresentazione curve prove di Strain Amplitude Sweep bitume SBS T=14°C 97
Figura 4.28: Incremento norma modulo complesso dovuto a steric hardening T = 14°C 98
Figura 4.29: Incremento norma modulo complesso dovuto a steric hardening T = 20°C 99
Figura 4.30: Incremento norma modulo complesso dovuto a healing e steric hardening T = 14°C 100
Figura 4.31: *Incremento norma modulo complesso dovuto a healing e steric hardening T = 20°C* 100
Figura 4.32: *Incremento norma modulo complesso T = 14°C* 101
Figura 4.33 Incremento norma modulo complesso T = 20°C 101
Figura 4.34: Bitume SBS, ΔG = 35%, T = 14, 20°C, Tempi di riposo = 2, 4, 6h..... 102

Indice delle Tabelle

Tabella 4.1: Risultati test di *strain amplitude sweep* bitume SBS.....70
Tabella 4.2: Indici di *healing* N_{rec}/N_f bitume SBS.....73
Tabella 4.3: Indici di *steric hardening* bitume SBS.....73
Tabella 4.4: Indici di *healing* depurati bitume SBS.....73
Tabella 4.5: Indici di *healing* N_{rec}/N_0 bitume SBS.....74
Tabella 4.6: Parametri relativi alla cinetica del recupero bitume SBS...76
Tabella 4.7: Tempo necessario al raggiungimento del 99% di $\Delta W\infty$ bitume SBS.....77
Tabella 4.8: Parametri per analisi dati protocollo Marche.....81
Tabella 4.9: Potenziale di autoriparazione e numero di cicli prima fase di carico.....82
Tabella 4.10: Deformazione al 50% di S_f e deformazione a rottura.....86
Tabella 4.11: Indici di *healing* bitume SBS.....89
Tabella 4.12: Risultati test di *Strain Amplitude Sweep* bitume SBS a T = 14°C.....97
Tabella 4.13: Incremento norma modulo complesso da SH a tempo di riposo infinito T = 14°C.....98
Tabella 4.14: Incremento norma modulo complesso da SH a tempo di riposo infinito T = 20°C.....99
Tabella 4.15: Incremento norma modulo complesso da H a tempo di riposo infinito T = 14°C.....101
Tabella 4.16: Incremento norma modulo complesso da H a tempo di riposo infinito T = 20°C.....101
Tabella 4.17: Bitume SBS, ΔG = 35%, T = 14, 20°C, riposo = 2,4,6h.....103

Introduzione

Una pavimentazione stradale è tradizionalmente costituita da più strati sovrapposti di materiali differenti, composti da miscele di aggregati lapidei e leganti, a formare una vera e propria struttura che prende il nome di sovrastruttura stradale.

La sovrastruttura deve rispettare determinati requisiti strutturali, intesi come capacità di trasmissione dei carichi veicolari al sottofondo e resistenza ai fenomeni di degrado strutturale e funzionali, in termini di regolarità ed aderenza della superficiale viabile.

La pavimentazione stradale è soggetta a molteplici fenomeni di degrado quali formazione di fessure, sgranamenti superficiali, avvallamenti, ormaie, buche. Il degrado di una pavimentazione flessibile può essere distinto in funzionale e strutturale. Per quanto riguarda la prima tipologia, la struttura risulta essere ancora efficiente ma l'aderenza o la regolarità sono compromesse in modo da rendere la marcia dei veicoli insicura e scomoda. Il degrado strutturale comprende invece l'ormaiamento o accumulo di deformazioni permanenti, rottura di origine termica e rottura per fatica.

In particolare, il fenomeno della fatica è una delle principali cause di deterioramento della sovrastruttura stradale ed interessa in particolare gli strati legati. I materiali impiegati nella costruzione delle pavimentazioni stradali sono infatti soggetti a carichi ripetuti nel tempo derivanti dal continuo passaggio dei veicoli; ciò ne determina una perdita di funzionalità attraverso un accumulo di sollecitazioni nel lungo periodo che portano alla fessurazione e quindi alla rottura.

È dunque necessario prestare attenzione nella valutazione del danneggiamento per fatica e comprenderne il fenomeno al fine di assicurare un'adeguata progettazione strutturale.
In tale contesto, indagini di laboratorio e osservazioni sul campo hanno messo in evidenza come i leganti bituminosi presentino la capacità di recuperare, almeno parzialmente, la propria funzionalità in seguito al danneggiamento subito al passaggio di carichi veicolari. Tale proprietà è comunemente indicata con il termine autoriparazione (in inglese *self-healing*) e può aumentare in modo significativo la vita a fatica delle pavimentazioni.
Diversi ricercatori hanno proposto vari metodi per caratterizzare la capacità di autoriparazione dei materiali bituminosi ma, ad oggi, non esiste un protocollo unico per lo studio della capacità di autoriparazione di leganti bituminosi.
Il seguente elaborato di tesi propone quindi uno studio relativo alla valutazione della capacità di autoriparazione di un bitume modificato con polimero SBS (stirene – butadiene – stirene). Gli obiettivi perseguiti sono stati due: il primo rientra all'interno di un lavoro di ricerca svolto dall'associazione RILEM (*Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matérieux*) ed attraverso l'applicazione di tre diversi protocolli di prova, sviluppati rispettivamente presso il Politecnico di Torino, l'Università Politecnica delle Marche e la Beijing University of Technology, sono stati determinati i parametri fondamentali al fine di quantificare la vera capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio; il secondo aspetto ha riguardato la valutazione di due fattori quali temperatura e tempo di riposo e come essi potessero influenzare la capacità di autoriparazione del bitume. L'indagine sperimentale è stata effettuata mediante l'utilizzo del DSR (*Dynamic Shear Rheometer*) presso il laboratorio di materiali stradali del Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture (DIATI) del Politecnico di Torino.

Nel seguito, si riporta una breve descrizione del presente lavoro di tesi.
Il primo capitolo si apre con lo stato dell'arte, in cui è stata eseguita un'analisi di letteratura sugli studi condotti fino ad oggi e riguardanti il fenomeno dell'autoriparazione dei leganti bituminosi.
Il secondo capitolo pone le basi del suddetto lavoro, in cui sono descritti gli approcci sperimentali sviluppati da tre diverse università e vengono approfonditi i principi teorici su cui essi si basano.
Nel terzo capitolo viene riportato il programma sperimentale, in cui si descrivono gli strumenti utilizzati, i materiali analizzati e le diverse procedure adottate per la loro preparazione. Vengono inoltre esposte le modalità di svolgimento delle prove previste dai tre diversi protocolli di prova.
Il quarto capitolo è dedicato all'analisi dei risultati derivanti dalle diverse prove eseguite. Vengono riportati i parametri fondamentali, ricavati con le diverse metodologie applicate, utili a quantificare la capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio.
Infine, sono riportate le conclusioni finali in merito al lavoro sperimentale effettuato ed eventuali possibili sviluppi futuri.

Capitolo 1

Stato dell'arte

Fin dagli anni '60 il fenomeno di *self-healing* di materiali bituminosi è oggetto di studio nell'ambito dell'ingegneria dei materiali stradali.
Negli ultimi decenni diversi studi hanno riconosciuto la capacità di autoriparazione dei materiali bituminosi come una risorsa importante per lo sviluppo di pavimentazioni stradali sostenibili in quanto si crede possa diminuire considerevolmente i costi di manutenzione, prolungare la durata e infine ridurre le emissioni di gas serra.
Il fenomeno di *self-healing* è generalmente definito come la capacità di un materiale di recuperare (almeno parzialmente) la propria funzionalità in seguito a danneggiamento; tale proprietà risulta essere fondamentale per limitare lo sviluppo e la propagazione di micro-fessure.
Esistono diversi materiali che possiedono questa capacità tra cui polimeri, metalli, ceramiche, vetro, cemento. Il bitume, legante di natura polimerica, è in grado di esibire difatti tali proprietà autoriparanti; la previsione della sua resistenza a fatica in opera, è pertanto condizionata in maniera rilevante dal fenomeno di *self-healing* ed ancora oggi non è del tutto chiara.
Diversi studiosi hanno sviluppato varie metodologie al fine di caratterizzare e quantificare la capacità di autoriparazione dei materiali bituminosi in laboratorio, tra i quali ricadono i test basati su prove di fatica. Ad oggi purtroppo non esiste un unico parametro per la valutazione di tale caratteristica, in quanto sono state riscontrate

differenze di risultati tra i test di fatica eseguiti in laboratorio e in campo; tali diversità difatti hanno rappresentato il vero punto di domanda per molti ricercatori al punto tale da imputarle, in parte, al fenomeno di *self-healing*.

Nel corso degli anni sono stati proposti diversi approcci e metodi di analisi con lo scopo di confrontare le risposte dei materiali sottoposti a determinate condizioni di carico ed in presenza/assenza di periodi di riposo. A tal proposito esiste un'associazione denominata RILEM (dal francese *Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux*) dedita alla continua ricerca e sviluppo dei materiali da costruzione e delle strutture; tra le tante commissioni tecniche che ne fanno parte vi è il CHA (*Crack Healing of Asphalt Pavement Materials*), il cui lavoro è mirato alla definizione di un unico protocollo inerente allo studio della capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi.

Parlare di autoriparazione significa descrivere il fenomeno di diminuzione delle micro-fessure in seguito al danneggiamento per fatica, proponendosi come parziale rimedio ad essa. La pavimentazione stradale, durante la sua vita utile, è infatti soggetta sia fenomeni di fatica, a causa delle sollecitazioni indotte dal flusso veicolare, che a fenomeni di autoriparazione. Tali fenomeni risultano essere in continua contrapposizione tra loro in quanto:

-la fatica è un fenomeno meccanico di progressiva degradazione di un materiale sottoposto a carichi variabili nel tempo. Essa si esplica in un'iniziale apertura e successiva propagazione della fessura che, in alcune particolari situazioni, può condurre al collasso. Gli strati bituminosi, costituenti una pavimentazione stradale, sono soggetti all'applicazione di un carico di breve durata ogni qualvolta sul piano viabile transita un veicolo; come conseguenza del continuo passaggio dei veicoli, si susseguono nella struttura stati di tensioni di trazione e compressione (Figura 1.1).

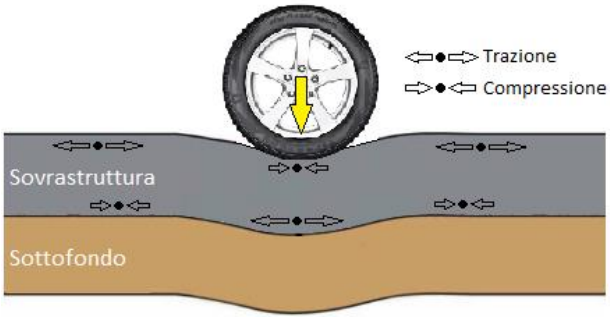

Figura 1.1: Stato tensionale indotto dai veicoli sulla pavimentazione

In questo modo si creano all'interno del materiale degli spostamenti relativi e si formano, di conseguenza, delle micro-fessure che tendono a propagarsi per ogni successivo passaggio; questo tipo di danneggiamento si manifesta usualmente sotto forma di fessurazioni degli strati bituminosi e prende il nome di fessurazione per fatica.
La rottura per fatica appare inizialmente come una breve frattura longitudinale lungo la traiettoria degli pneumatici che poi velocemente si diffonde fino a formare una rete a maglie strette visibile ad occhio nudo, denominato rottura a pelle di coccodrillo (Figura 1.2).

Figura 1.2: Rottura a pelle di coccodrillo della pavimentazione

L'applicazione ripetuta di questi cicli di carico, determina pertanto un progressivo danneggiamento dei materiali, in cui si identifica una prima fase di formazione delle fessure, seguita da una fase di propagazione delle stesse fino alla condizione ultima, ovvero quella di rottura per fatica. Questa tipologia di degrado non può essere evitata ma progettando ed impiegando materiali idonei dotati di una buona

resistenza a fatica, si può fare in modo che tale rottura avvenga non prima di un certo numero di cicli di carico prefissati.

-Il fenomeno di autoriparazione consiste invece in un progressivo recupero delle proprietà meccaniche del materiale. Tale processo può essere schematizzato mediante un modello a tre step [1]: inizialmente avviene il flusso del bitume, il quale comporta un avvicinamento delle superfici fessurate, seguito da una fase di adesione delle stesse (fenomeno del *wetting*); infine avviene la diffusione delle superfici fessurate, legata alla mobilità delle catene asfalteniche, che comporta un recupero delle proprietà meccaniche (Figura 1.3). Si ritiene che il primo step sia il più veloce, con un conseguente recupero di rigidezza, mentre si ritiene che i due step successivi siano molto più lenti ma utili in termini di guadagno di resistenza. Il fenomeno del *wetting* dipende dal tipo di bitume, in particolare si ritiene che un bitume con una maggiore energia superficiale presenti una maggiore capacità di *wetting* [2]; la capacità di diffusione è invece direttamente correlata alla mobilità delle molecole.

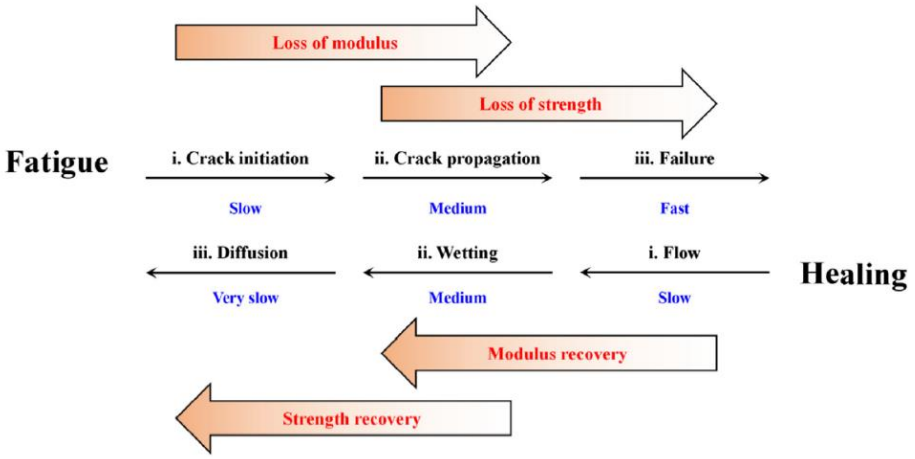

Figura 1.3: Multi-step fatigue and healing model (Sun et al., 2018)

La capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi è influenzata da fattori interni e fattori esterni [3].

Per quanto riguarda i *fattori interni*, attraverso studi condotti da diversi ricercatori, si è riuscito a dimostrare come effettivamente essi influenzino in maniera rilevante la capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi; quest'ultima è una proprietà intrinseca dei leganti bituminosi dovuta alle loro diverse caratteristiche, ma si lega anche alla presenza di inclusioni quali aggregati e polimeri [4].

Riferendoci alla macroscala, la caratterizzazione del bitume può avvenire in diversi modi, ad esempio attraverso prove di penetrazione, determinazione del punto di rammollimento (prova palla-anello), viscosità e modulo di rigidezza; a livello di microscala, alcuni ricercatori hanno scoperto come la mobilità molecolare, la composizione chimica e le microstrutture risultino avere una grande influenza sulla capacità di autoriparazione.

Little et al. [5] dimostrarono come la composizione chimica del bitume abbia effetti sulla capacità di guarigione del bitume, mostrando come un bitume ad alto contenuto aromatico presenti una maggiore capacità di autoriparazione; a tal proposito, altri studi eseguiti successivamente hanno in effetti mostrato come, al crescere del rapporto saturi/aromatici, questa capacità effettivamente aumenti [6]. Anche il contenuto di eteroatomo, quindi la presenza di elementi quali zolfo, ossigeno e azoto, hanno un effetto benefico sul fenomeno in quanto promuovono la polarità del legante favorendo dunque il processo di autoriparazione.

Per quanto riguarda le proprietà fisiche, alcuni ricercatori hanno mostrato come un bitume più morbido, ovvero dotato di un grado di penetrazione elevato, presenti effettivamente una maggiore capacità di autoriparazione rispetto ad un bitume più rigido [1].

La viscosità può essere un altro fattore determinante ai fini della capacità di autoriparazione del bitume, in particolare si ipotizza che un bitume con una viscosità inferiore presenti una migliore capacità di autoriparazione.

Il fenomeno dell'invecchiamento è un altro fattore che influenza la capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi, in quanto il bitume cambia effettivamente le sue caratteristiche nel tempo a causa di tale fenomeno. In particolare Van den Bergh [7] notò una netta differenza tra la capacità di autoriparazione di un campione invecchiato in laboratorio ed uno invecchiato sul campo: il primo mostrava una capacità superiore di autoriparazione rispetto a quello invecchiato sul campo.

Gli effetti di modificatori o additivi, sulla capacità di autoriparazione di materiali bituminosi, invece non sono ad oggi del tutto chiari in quanto gli studi condotti fino ad oggi hanno di fatto prodotto risultati tra loro discordanti. Attraverso prove di fatica eseguite con il DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), condotte su un bitume vergine e su un bitume modificato con polimero, Shen et al. dimostrarono come la capacità di autoriparazione mostrata dal bitume modificato con polimero fosse maggiore rispetto a quella riscontrata con il bitume vergine [8].

Dello stesso avviso sono Canestrari et.al, i quali hanno mostrato gli effetti positivi della modifica del bitume con polimero SBS, suggerendo come una maggiore capacità di autoriparazione sia legata all'aumento della componente elastica ed una migliore capacità di riarrangiamento delle catene polimeriche una volta rimosso il carico [9].

Secondo altri ricercatori un aumento del contenuto di polimero potrebbe avere un effetto significativo sulla capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi, a seconda della mobilità della catena polimerica e dell'interazione tra bitume e polimero.

Di recente alcuni autori hanno eseguito un'indagine sperimentale testando due bitumi vergini ed uno modificato con polimero SBS. L'analisi dei risultati ha mostrato che il bitume modificato con polimero SBS presenta più alte prestazioni anti-fessurazione contrariamente agli altri leganti, sia in termini di duttilità che di resistenza alla fatica, esaltandone le capacità auto-riparanti [10].

Altri ricercatori hanno riscontrato come la capacità di autoriparazione sia maggiormente influenzata dalle caratteristiche della struttura di aggregati, rispetto invece alla modifica con polimero [11].
Gli effetti dell'invecchiamento possono influire sulla capacità di autoriparazione dei bitumi modificati con polimeri: di recente, Canestrari et al. [9] ha suggerito come l'invecchiamento in laboratorio a lungo termine potrebbe migliorare la capacità di guarigione del bitume modificato con polimero SBS (stirene - butadiene -stirene) in quanto le catene polimeriche più corte, causate dal processo di invecchiamento, interagiscono positivamente con le catene non invecchiate del bitume vergine. Gli stessi autori hanno anche mostrato gli effetti positivi riscontrati nel bitume modificato con polimero SBS durante un ciclo di carico monotono con più periodi di riposo, suggerendo come ciò fosse legato all'aumento della componente elastica e ad una migliore capacità di riarrangiamento delle catene polimeriche.
Al contrario, Little et al. [5] hanno dimostrato come l'uso del polimero SBS comporti una leggera riduzione della capacità di autoriparazione in quanto il polimero stesso agisce come un sistema di riempimento che limita il potenziale contatto e dunque l'autoriparazione del bitume. Le reti polimeriche infatti tendono a gonfiarsi quando riescono ad assorbire le componenti del bitume più affini a loro, mentre le componenti di asfaltene vengono lasciate intatte; questo perché un bitume, con un'alta concentrazione di asfalteni, presenta una minore capacità di fluire e quindi di conseguenza minore capacità di autoriparasi.
Qiu (2012) ha mostrato come la modifica con polimero SBS abbia un effetto negativo sulla capacità di autoriparazione dei materiali bituminosi quando si è in presenza di una macro-fessura; tale modifica invece risulta avere un effetto positivo quando si sviluppano micro-fessure per un basso livello di danneggiamento, ciò grazie all'effetto di confinamento esplicato dalla rete non danneggiata di polimeri SBS.

Anche i *fattori esterni* possono influire positivamente o negativamente sulla capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi, tra tutti temperatura e periodo di riposo.

La temperatura risulta essere uno dei principali fattori esterni che più influenzano la capacità di autoriparazione. Alcuni ricercatori hanno mostrato come in effetti la capacità di autoriparazione sia legata alla temperatura di servizio, notando come un aumento della temperatura aumenti tale capacità [12].

Secondo Garcia, una volta avvenuta la fessurazione, inizia il fenomeno di autoriparazione e se sono raggiunte delle condizioni adeguate che permangono per un certo tempo, essa può essere in grado persino di chiudersi completamente [13].

Secondo altri studi è emerso come l'autoriparazione risulti anche essere negativamente influenzata dall'umidità, la quale risulta avere una maggiore affinità con gli aggregati rispetto al bitume [14].

L'ampiezza del carico è un altro tra i fattori esterni che più influenzano la capacità di autoriparazione delle pavimentazioni; vari studi hanno dimostrato come alti livelli di sollecitazione/deformazione abbiano un effetto negativo sulla capacità di autoriparazione [15]. Alcuni ricercatori hanno mostrato che, nel caso di macro-crepe, risulta difficile per il materiale recuperare le proprietà meccaniche mediante il fenomeno dell'autoriparazione.

Vari risultati sperimentali hanno inoltre indicato come la vita a fatica possa risultare più estesa andando ad interporre, tra successive fasi di carico, dei periodi di riposo [8].

Molti ricercatori infatti hanno dimostrato come tali periodi di riposo abbiano effetti benevoli sulla capacità di autoriparazione dei materiali bituminosi sotto diverse condizioni di carico. La lunghezza del periodo di riposo, affinché in laboratorio si esplichi effettivamente il processo di autoriparazione, dipende sia dalle condizioni di carico [1] che dal tipo di

legante [15]; secondo quest'ultimi, il periodo di riposo ottimale dovrebbe essere approssimativamente pari a dieci volte il tempo di carico.

Di recente Wang et al. hanno condotto uno studio per quantificare il potenziale di leganti bituminosi usando test LAS (*Linear Amplitude Sweep*), sottoponendo a diversi livelli di danno e periodi di riposo tre bitumi vergini ed uno modificato con polimero SBS. Dai dati analizzati, è risultato che nelle condizioni di pre-danneggiamento il bitume vergine con più alto grado di penetrazione mostra risultati migliori, in termini di autoriparazione, rispetto al bitume modificato con SBS; al contrario, nelle condizioni di post-rottura, il bitume modificato con SBS presenta invece una capacità di autoriparazione più elevata rispetto agli altri leganti [16].

Nei test basati sulla fatica, la condizione di carico intermittente, ovvero intervallata da uno o più periodi di riposo, sembra pertanto rappresentare il test più realistico; questo perché nelle situazioni di vita reale c'è effettivamente un periodo di riposo tra due successive applicazioni del carico, rappresentato dal passaggio dei veicoli.

È importante tenere presente che il recupero delle caratteristiche meccaniche non è dovuto solo alla proprietà di autoriparazione del materiale; esistono infatti proprietà ad essa estranee, le quali contribuiscono analogamente al recupero delle caratteristiche iniziali del materiale, in presenza di periodi di riposo. Una di queste è la tissotropia, proprietà associata al comportamento di un fluido non newtoniano in cui la viscosità diminuisce nel tempo quando soggetto ad un flusso. Una volta che l'azione di disturbo meccanico è rimosso, il materiale torna alla sua consistenza originale e recupera le sue proprietà originali [9]. La tissotropia dipende dal tempo ed agisce sia quando il materiale viene sollecitato (fase di carico), nonché quando lo stress viene rimosso (periodo di riposo); dal momento che anche il processo di fatica varia nel tempo, si ritiene che la tissotropia possa

essere coinvolta nelle modifiche delle proprietà del materiale osservate durante una prova di fatica.

In particolare la tissotropia è collegata alla mobilità delle molecole che consente una ricostruzione microstrutturale e si lega alla natura colloidale del bitume (Nellensteyn, 1923). Riferendoci al modello colloidale, è noto come il comportamento del bitume vari tra quello di un sistema sol, legato alla natura newtoniana, e quello di un sistema gel, legato alla natura non newtoniana a carattere tissotropico. A tal proposito Verstraeten, effettuando prove di fatica, ha mostrato come il bitume passi progressivamente da una natura gel ad una sol durante le fasi di carico, per poi tornare ad una struttura gel (non newtoniano) durante i periodi di riposo [17]. È importante sottolineare che mentre la tissotropia è coinvolta nel recupero delle proprietà meccaniche e questo effetto non è necessariamente collegato alla frattura, il processo di autoriparazione necessita di un danneggiamento per fatica e quindi formazione di micro-fessure.

Un altro interessante fenomeno è l'indurimento sterico (*Steric Hardening*), fenomeno dipendente dal tempo, termicamente reversibile e che induce un riarrangiamento molecolare del legante bituminoso; tale fenomeno, che si traduce in un incremento delle caratteristiche meccaniche del bitume, si esplica durante i periodi di stoccaggio del materiale o per lunghi periodi di riposo, come appunto la tissotropia. Pertanto l'incremento di rigidezza, dovuto all'indurimento sterico e mostrato alla fine del tempo di riposo, può dunque sovrapporsi all'aumento di rigidezza causata dalla proprietà di autoriparazione del bitume, con una conseguente sovrastima del vero potenziale di riparazione del legante stesso.

In letteratura si ritrovano alcuni studi in merito, come ad esempio quelli condotti da Traxler R.N. & Coombs C.E, i quali furono i primi a segnalare come tale fenomeno dipenda effettivamente dal tempo, dalla temperatura e dal tipo di bitume analizzato [18,19]. Masson, insieme a

Collins e Polomark, tramite scansione calorimetrica differenziale, riuscirono invece a trovare una correlazione tra l'indurimento sterico e l'ordine degli asfalteni [20]. Durante la fase di scioglimento del bitume, notarono gli asfalteni fondersi con i malteni presenti in esso; dopo il raffreddamento, a temperatura ambiente, gli asfalteni via via tendevano a separarsi andando a formare una mesofase indipendente. Poiché la segregazione dipende dal tempo, è stato quindi suggerito come la formazione di questa mesofase sia effettivamente la responsabile dell'indurimento sterico del bitume.

Gli stessi autori, riuscirono a dimostrare come gli effetti dell'indurimento sterico possano essere effettivamente ridotti nei leganti bituminosi modificati con polimeri, a causa della ridotta capacità di ordinare mostrata da alcani ed aromatici alchilici in presenza del polimero SBS (stirene – butadiene – stirene) [21]. Il bitume modificato mostrava alle basse temperature una buona resistenza a rottura ma tale prestazione però rimase in parte poco chiara in quanto, in presenza di SBS, la microstruttura del bitume risultava essere incompleta. Pertanto, sempre tramite scansione calorimetrica differenziale, studiarono l'ordine degli alcani cristallizzabili e quello degli aromatici alchilici presenti nel bitume modificato con SBS; questi composti risultarono essere i responsabili rispettivamente della cristallizzazione a freddo e dell'indurimento sterico, che erano visibili sulle curve di flusso del calore ottenute tramite scansione calorimetrica differenziale. Con questo procedimento notarono come l'aggiunta del polimero SBS riusciva effettivamente a ridurre sia la cristallizzazione a freddo che l'indurimento sterico nel bitume e, tale riduzione, risultò essere decisamente superiore a quella riscontrata con un bitume vergine. Con il loro lavoro pertanto dimostrarono come la capacità di alcani e aromatici alchilici di ordinare in presenza di SBS si fosse effettivamente ridotta.

Di recente, alcuni autori hanno sviluppato un modello analitico per sottrarre il contributo dell'indurimento sterico al guadagno totale di rigidezza raggiunto durante il periodo di riposo e valutare dunque il recupero delle proprietà meccaniche dovute solo all'autoriparazione [22]. Sono stati considerati tre diverse tipologie di bitume, due bitumi vergini ed un bitume modificato con SBS; sono state eseguite inizialmente delle prove di *Time Sweep*, caratterizzate da una fase di riposo interposto a due fasi di carico, pertanto inizialmente i materiali sono stati sottoposti ad un pre-danneggiamento; successivamente sono state condotte prove in assenza di un danneggiamento iniziale, caratterizzate inizialmente da un periodo di riposo di durata prefissata seguito da un'unica fase di carico. Entrambe le tipologie di prova sono state eseguite in controllo di deformazione; essa è stata preliminarmente determinata attraverso un test di *Strain Amplitude Sweep*, il quale consente di individuare il limite di viscoelasticità lineare del materiale e scegliere dunque la deformazione più opportuna.

In seguito sono stati analizzati i dati ed infine è stato determinato l'indice di autoriparazione al quale è stato sottratto il contributo dell'irrigidimento sterico; dai risultati è emerso come il bitume modificato con SBS risulti essere effettivamente quello con le migliori capacità anti-fessurative, sia in termini di duttilità che di resistenza a fatica. Pertanto la vera capacità di autoriparazione risulta essere funzione del livello di danno imposto, del tipo di bitume e dalla modifica con polimero.

Nel 2014 invece l'Università Politecnica delle Marche, tramite vari studi, ha proposto un criterio per la determinazione della resistenza a fatica di leganti modificati con diverse quantità di SBS e sottoposti a cicli di carico monotono con più periodi di riposo. Attraverso l'utilizzo del DSR (*Dynamic Shear Reometer*) sono state eseguite prove di *Time sweep*, che consistono nel sottoporre i leganti bituminosi a ripetuti cicli di sollecitazioni/deformazioni ad una data temperatura e frequenza di

carico. In questo studio, è stato modificato il protocollo standard del test di *Time sweep* inserendo dunque periodi di riposo intermittenti ad uno specifico livello di danno; è stato dunque valutato il meccanismo di fatica, caratterizzato a sua volta da una componente non reversibile dovuta al danno accumulato nel tempo e da una componente reversibile composta a sua volta da più componenti legati soprattutto ai fenomeni di tissotropia e autoriparazione. Infine è stato fatto un confronto con un'analisi di autoriparazione precedentemente condotta da altri ricercatori come Tan et al., i quali hanno eseguito la stessa prova di *time sweep* applicando però un singolo periodo di riposo; i risultati hanno mostrato come effettivamente più periodi di riposo permettano di identificare meglio il vero potenziale di autoriparazione di leganti bituminosi, comprendere il suo impatto sulla resistenza alla fatica complessiva, consentendo inoltre di tenere in conto del fenomeno tixotropico che si verifica contemporaneamente [9].
Anche la *Beijing University of Technology* ha condotto, insieme alla *Raleigh North Carolina State University*, uno studio per quantificare il potenziale di autoriparazione dei leganti bituminosi. È stato sviluppato un protocollo, sulla base del test LAS (*Linear Amplitude Sweep*) [23], per misurare la capacità di autoriparazione del legante applicando periodi di riposo e vari livelli di danno, il cui metodo di analisi si basa sul modello S-VECD (S*implified Viscoelastic Continuum Damage*) [24]. Dall'analisi dei dati è emerso che il bitume vergine mostra risultati migliori, in termini di autoriparazione, rispetto al bitume modificato con SBS nelle condizioni di pre-danneggiamento; contrariamente il bitume modificato con SBS presenta invece una capacità di autoriparazione più elevata rispetto al bitume vergine nelle condizioni di post-rottura.

Ad oggi dunque non sono ancora del tutto chiari quali siano gli effetti generati da modificatori o additivi sulla capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi, in quanto i vari studi condotti hanno di fatto prodotto risultati tra loro discordanti.

A tal proposito si inserisce il seguente elaborato di tesi, svolto presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture (DIATI) del Politecnico di Torino.
Sulla base di prove di fatica, effettuate mediante l'utilizzo del DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), gli obiettivi prefissati sono stati due: il primo è stato quello di determinare la vera capacità di autoriparazione di un bitume modificato con polimero SBS (stirene – butadiene - stirene), mediante l'applicazione di tre diversi protocolli di prova sviluppati da tre laboratori, rispettivamente il Politecnico di Torino, l'Università Politecnica delle Marche e la Beijing University of Technology; in particolare, questa prima fase sperimentale ricade all'interno di un lavoro di ricerca svolto dall'associazione RILEM (*Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matérieux*). Il secondo ha invece riguardato la valutazione dell'influenza del tempo e della temperatura di riposo sulla capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio; a tal riguardo si evidenzia che, durante la sperimentazione, si è cercato di estendere quanto il più possibile la durata del periodo di riposo compatibilmente con i vincoli di laboratorio.

Capitolo 2

Approcci sperimentali

Una volta introdotto il concetto di autoriparazione e riportato i risultati principali dei vari studi presenti in letteratura fino ad oggi, in questo capitolo si affronta la descrizione dei tre diversi approcci sperimentali adottati per quantificare il vero potenziale di autoriparazione del legante bituminoso oggetto di studio.

2.1 *Time sweep – single rest period*

Il seguente protocollo sperimentale [25] consente di valutare la capacità di autoriparazione monitorando i cambiamenti delle proprietà meccaniche del materiale esibiti durante un periodo di riposo successivo ad una fase di carico.

Il recupero delle caratteristiche meccaniche dei leganti bituminosi non è dovuto alla sola proprietà intrinseca di autoriparazione, bensì anche a fenomeni ad esso estranei come il fenomeno dello *steric hardening*. Esso è un fenomeno dipendente dal tempo, termicamente reversibile e che può sovrapporsi all'aumento di rigidezza causata dalla proprietà di autoriparazione del bitume, con una conseguente sovrastima del vero potenziale di autoriparazione.

L'obiettivo è quello di determinare pertanto il recupero delle suddette proprietà dovuto solo all'autoriparazione dello stato di fessurazione.

Il protocollo proposto prevede di valutare la capacità di autoriparazione sottoponendo il legante bituminoso a danneggiamento mediante prove caratterizzate da due fasi di *time sweep* intervallate da un singolo periodo di riposo (prova di *healing*).

Per tenere conto dell'indurimento sterico, il protocollo prevede inoltre di eseguire prove di *time sweep* in assenza di un danneggiamento iniziale (prova di *steric hardening*).

Il cambiamento delle proprietà meccaniche del materiale, causate dall'interruzione del carico, è modellato facendo riferimento ad un singolo parametro, ossia l'energia dissipata la cui espressione è:

$$W_{d,i} = \pi * \tau_i * \gamma_i * sen\ \delta_i = \pi * G_i^* * \gamma_i^2 * sen\delta_i \qquad (2.1)$$

dove τ_i, γ_i, δ_i e G_i^* sono rispettivamente la sollecitazione di taglio [kPa], la deformazione di taglio [%], l'angolo di fase [rad] ed il modulo complesso [kPa].

La prova di *healing* e la prova di *steric hardening* vengono eseguite in modalità di controllo della deformazione e ad una temperatura e frequenza di carico precedentemente fissate.

La scelta di condurre i test in modalità di controllo della deformazione riduce al minimo la probabilità che si verifichino effetti indesiderati all'interno del campione, a causa delle dissipazioni di energia.

La temperatura di prova deve essere scelta per simulare le condizioni ambientali che effettivamente possono verificarsi durante la vita utile della pavimentazione; ragionamento analogo va fatto per la scelta del valore della frequenza di carico, bisogna infatti che anche essa sia quanto più rappresentativa delle reali condizioni di esercizio che si verificano a causa del passaggio dei veicoli.

Il valore di deformazione con il quale eseguire la prova, viene determinato attraverso prove di s*train amplitude sweep* in cui viene

fatta variare l'ampiezza di deformazione tra un valore minimo e massimo a parità di frequenza e temperatura.
La prova di *healing* è caratterizzata da due *time sweep*, la prima delle quali interrotta a livelli specifici di danneggiamento, intervallate da una fase di riposo di durata definita a priori.
La prova di *steric hardening* viene eseguita in assenza di un danneggiamento inziale; in particolare, questa tipologia di prova è caratterizzata da un singolo *time sweep* preceduto da un singolo periodo di riposo.
Le modalità di esecuzione delle prove di *time sweep* con i relativi valori di temperatura, frequenza e deformazione sono riportati e descritti nel capitolo successivo.

2.1.1 Analisi ed elaborazione dati

I dati ottenuti dalle prove di *time sweep* sono analizzati ed elaborati con lo scopo di raggiungere i seguenti obiettivi:

- Valutazione dell'indice di *healing*;
- Modellazione della cinetica del recupero mostrato dal materiale durante il periodo di riposo.

Al fine di quantificare la capacità di autoriparazione del legante, è stato definito un primo indice di *healing* in termini di numero di cicli attraverso la seguente formulazione:

$$HI_1(N) = \frac{N_{rec}}{N_f} \tag{2.2}$$

dove:

-N_{rec} rappresenta il numero di cicli di carico applicati tra l'inizio della seconda fase di carico e il punto in cui l'energia assume il valore che si registra alla fine della prima fase di carico;
-N_f è il numero totale di cicli di carico necessari affinché si raggiunga il 20% del valore iniziale di energia depurato da N_{rec}.

Il procedimento eseguito per la definizione del suddetto indice, è riportato di seguito.
Nella prima fase di carico si individua il numero di cicli N_0 necessari a portare il materiale ad un determinato valore di energia precedentemente fissato, questo per simulare un livello di danneggiamento imposto con riferimento ad un particolare valore percentuale di abbattimento dell'energia iniziale. In seguito si ricerca nella seconda fase di carico, successiva alla fase di riposo, lo stesso valore di energia e si misura il numero di cicli N_{rec} corrispondente, sottraendogli il valore N_0 precedentemente ottenuto.
Il valore N_{rec} rappresenta il numero di cicli di carico che viene recuperato grazie al solo periodo di riposo.
Il passo successivo è quello di definire N_{tot}, ossia il numero totale di cicli di carico in corrispondenza di un abbattimento dell'80% del valore di energia registrata dopo la fase di condizionamento. Questo permette di definire N_f, ossia il numero totale di cicli di carico necessari affinché si ottenga il 20% del valore iniziale dell'energia, depurato da N_{rec}:

$$N_f = N_{tot} - N_{rec} \tag{2.3}$$

Per definire la vera capacità di autoriparazione del materiale è necessario tenere conto del fenomeno dell'indurimento sterico, il quale deve essere opportunatamente sottratto all'indice precedentemente definito.
La prova di *steric hardening* è caratterizzata da un'unica fase di carico successiva al periodo di riposo e consente di calcolare un nuovo indice, il

quale non sarà più rappresentativo del fenomeno di autoriparazione bensì del fenomeno di indurimento sterico.

Si considera il valore di energia corrispondente al punto registrato dopo la fase di condizionamento; in seguito si ricerca tale valore nell'unica fase di carico, successiva al periodo riposo, e si valuta il corrispondente numero di cicli. Si definisce successivamente il numero totale di cicli di carico N_{tot} in corrispondenza di un abbattimento dell'80% del valore di energia registrata dopo la fase di condizionamento eseguendo un'interpolazione lineare. Questo procedimento consente di definire il numero totale di cicli di carico N_f necessari affinché si ottenga il 20% del valore iniziale dell'energia, depurato da N_{rec} e definito attraverso la formulazione 2.3.

Si calcola l'indice di *steric hardening* e viene sottratto all'indice di *healing* HI_1 definito precedentemente, ottenendo così un indice di *healing* depurato:

$$HI_{dep} = HI_1 - HI_{sh} \tag{2.4}$$

È stato in seguito definito un altro indice di *healing*, dato dal seguente rapporto:

$$HI_2(N) = \frac{N_{rec}}{N_0} \tag{2.5}$$

in cui N_0 rappresenta il numero di cicli che, nella prima fase di carico, porta il materiale al valore di energia fissato per simulare un determinato livello di danneggiamento.

L'indice di *healing* (Equazione 2.5), da un punto di vista teorico, varia tra 0 e 1. In particolare è pari a zero se N_{rec} è nullo, il che indica una completa assenza di recupero; assume invece valore pari ad uno nel caso in cui N_{rec} e N_0 siano uguali, il che indica un completo recupero del danno subito dal materiale ed esplicato alla fine della fase di riposo.

Il secondo obiettivo dell'analisi consiste nella modellazione della cinetica del recupero mostrato dal materiale durante il periodo di riposo; in particolare si valuta la velocità con il quale avviene il recupero di energia da parte del legante oggetto di studio.

Nell'analisi, la cinetica del recupero viene valutata considerando la differenza ΔW(t) tra l'energia dissipata al generico tempo di riposo t e quella effettivamente misurata all'inizio della fase di riposo.

Dalla Figura 2.1 si può notare una prima fase caratterizzata da un rapido recupero di energia, seguita da una fase in cui il trend del recupero diventa più graduale e che tende ad un valore asintotico dopo un certo tempo [25].

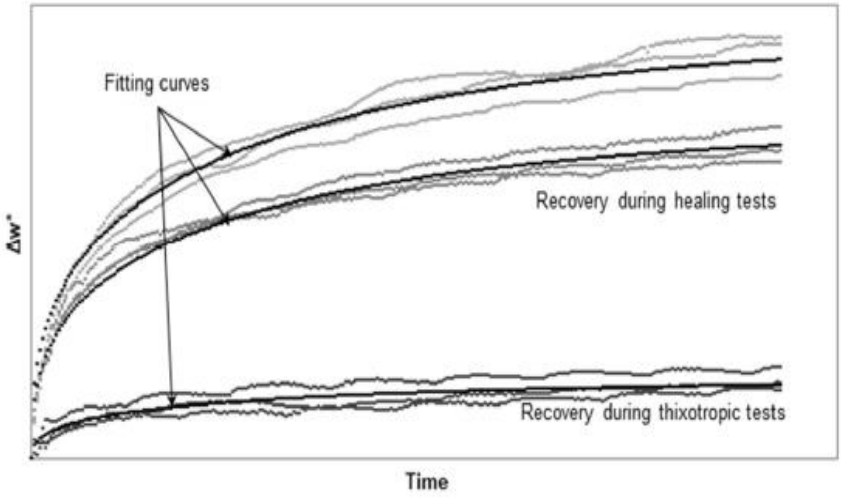

Figura 2.1: Recupero di energia per diversi livelli di danneggiamento [25]

I dati sperimentali ottenuti sono modellati secondo la seguente espressione:

$$\Delta W(t) = \Delta W_{\infty} * \left(1 - \frac{1}{exp(\alpha * t)}\right)^{\beta} \tag{2.6}$$

in cui α e β sono parametri di regressione non lineare che descrivono la forma delle varie curve, $\Delta W(t)$ è la variazione dell'energia nel tempo,

ΔW_∞ rappresenta il valore asintotico a cui teoricamente tende l'energia dissipata dopo un tempo di riposo infinito.

I dati ottenuti dalle prove di *time sweep* in assenza di pre-danneggiamento sono modellati attraverso la seguente espressione:

$$\Delta W(t) = \Delta W_{\infty,SH} * \left(1 - \frac{1}{exp(\alpha * t)}\right)^{\beta} \tag{2.7}$$

dove α e β rappresentano i parametri di regressione non lineare che descrivono la forma della curva, $\Delta W_{\infty,SH}$ rappresenta il valore asintotico a cui l'energia dissipata tende dopo un tempo di riposo infinito, a causa di fenomeni di indurimento sterico.

Ulteriori informazioni possono essere raccolte confrontando i risultati ottenuti in assenza di pre-danneggiamento, quando il recupero delle proprietà dovuto all'indurimento sterico è il principale fenomeno che influenza la risposta del materiale, con i dati ottenuti considerando un danneggiamento iniziale, durante il quale il recupero è regolato dall'effetto combinato sia dell'indurimento sterico che dall'autoriparazione.

Il guadagno asintotico delle proprietà meccaniche stimate durante i periodi di riposo, in condizioni di assenza di un danneggiamento iniziale, viene sottratto dai valori ottenuti dopo ogni livello di danno imposto.

Questo modo di procedere permette dunque di quantificare l'aumento massimo teorico delle proprietà meccaniche derivante solo dal fenomeno di autoriparazione attraverso la seguente espressione:

$$\Delta W(t) = \Delta W_{\infty,x\%} * \left(1 - \frac{1}{exp(\alpha * t)}\right)^{\beta} \tag{2.8}$$

Il termine ΔW_∞ rappresenta il valore di energia che teoricamente è possibile recuperare a tempo di riposo infinito.

Al fine di comprendere meglio la cinetica e l'entità del recupero, si può calcolare il tempo t_{99} necessario affinché si raggiunga il 99% del valore asintotico di energia ΔW_{∞} a tempo di riposo teoricamente infinito.

2.2 *Time sweep – multiple rest periods*

Il seguente protocollo sperimentale [26] consente di valutare il potenziale di autoriparazione di leganti bituminosi in funzione del cambiamento delle proprietà meccaniche esibito in seguito all'applicazione di molteplici periodi di riposo interposti tra le fasi di carico. Il fine ultimo è quello di determinare il recupero delle suddette proprietà dovuto solo all'autoriparazione dello stato di fessurazione, separandolo da altri fenomeni come quelli tissotropici.

Il protocollo si basa sul concetto di resistenza limite a fatica N_{fat} e prevede di condurre prove di *time sweep*, inserendo periodi di riposo multipli ed interposti tra le diverse fasi di carico, relative ad uno specifico livello di danno.

Dall'analisi dei dati ottenuti attraverso una prova di *time sweep* caratterizzata da un singolo periodo di riposo, gli autori hanno mostrato come effettivamente più periodi di riposo permettano di identificare meglio il vero potenziale di autoriparazione di leganti bituminosi, comprendere il suo impatto sulla resistenza alla fatica complessiva e tenere conto del fenomeno tissotropico che si verifica contemporaneamente.

Per ottenere una stima più realistica della capacità di autoriparazione, il protocollo prevede di applicare almeno dodici cicli di fasi di riposo/carico. Durante la prova, si monitorano i cambiamenti nel tempo del modulo del modulo viscoso $G^*\text{sen}\delta$ che risulta essere rappresentativo della variazione dell'energia dissipata.

Questa metodologia prevede inoltre il calcolo di una temperatura $T_{isostiffness}$ alla quale eseguire la prova di *healing*; il motivo di condurre prove con lo stesso livello di rigidezza iniziale evita, durante il processo di danneggiamento, lo sviluppo di potenziali effetti legati alla dipendenza del materiale dalla rigidezza.
La temperatura di equi-rigidezza da adottare, viene determinata sottoponendo il campione ad un test in controllo di deformazione, composto da tre fasi caratterizzate da tre diverse temperature decrescenti e mantenendo costante sia la frequenza che la deformazione applicata.

2.2.1 Analisi ed elaborazione dati

Le prove di *time sweep* con periodi di riposo multipli, consentono di valutare il cambiamento del modulo viscoso G*senδ nel tempo. Le diverse fasi di carico vengono interrotte quando tale parametro raggiunge il 65% del suo valore iniziale, il che corrisponde ad un abbattimento del 35% del modulo viscoso. Un passo fondamentale riguarda la determinazione del numero di cicli di carico iniziali N_0, necessari affinché si raggiunga un livello di danno corrispondente al 65% del modulo viscoso (Figura 2.2).

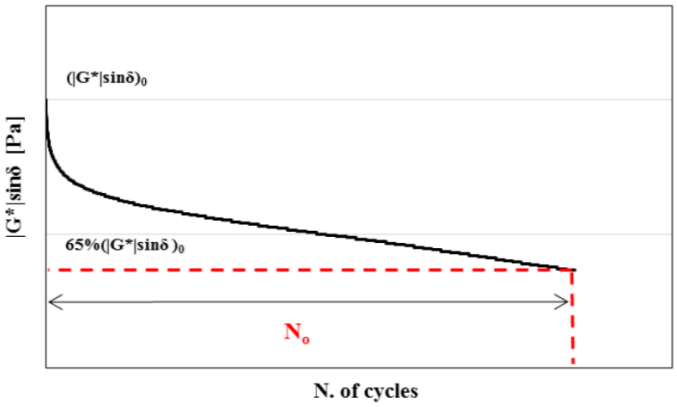

Figura 2.2: Determinazione del numero di cicli inziale N_0 [26]

È importante che il valore di N_0 risulti compreso tra 18000 e 54000 cicli, il che corrisponde ad un intervallo di tempo tra 30 e 90 minuti.
Questo aspetto è fondamentale per due motivi: una prima fase di carico troppo lunga sarebbe incompatibile con i vincoli di laboratorio, considerando l'applicazione di almeno dodici fasi successive di carico e scarico; una prima fase di carico troppo breve invece risulta essere sconsigliata, in quanto le improvvise diminuzioni temporali all'interno delle successive fasi di carico, non fornirebbero alcun risultato utile.
La prova di *healing* viene eseguita in controllo di deformazione e con una frequenza di carico costante.
Le Figure 2.3 e 2.4 mostrano i risultati tipici di tale prova, in cui si analizza l'evoluzione del modulo viscoso G* senδ in funzione rispettivamente del tempo e del numero di cicli di carico.

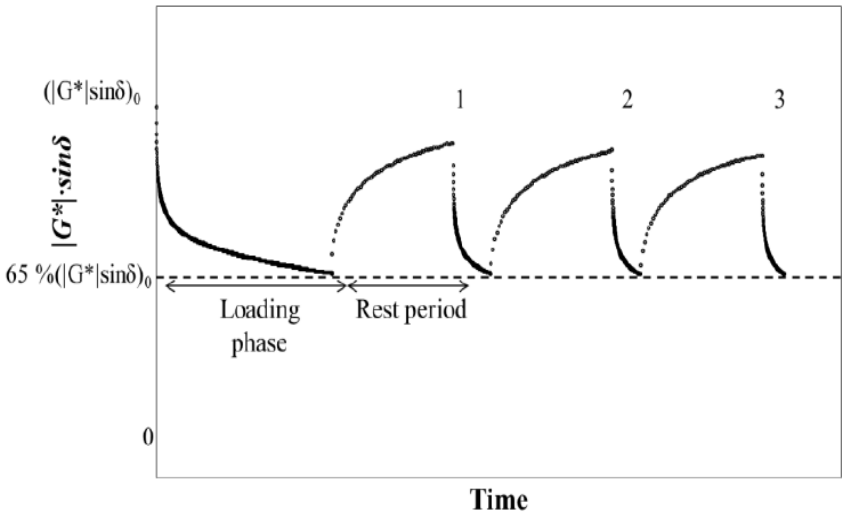

Figura 2.3: Modulo viscoso in funzione del tempo [26]

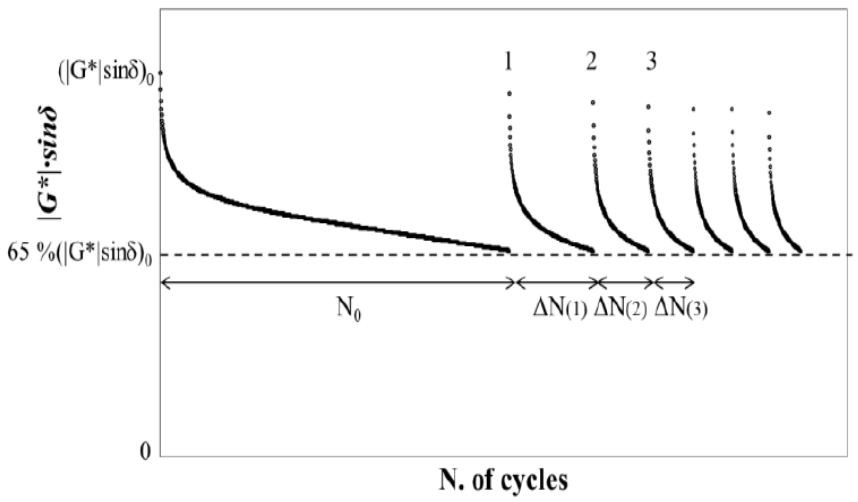

Figura 2.4: Modulo viscoso in funzione del numero di cicli di carico [26]

Dalle Figure 2.3 e 2.4 si può notare come la prima fase di carico sia caratterizzata da una diminuzione di rigidezza, legata principalmente a fenomeni quali tissotropia e riscaldamento; la seconda fase, invece, risulta essere caratterizzata da una rapida diminuzione di rigidezza e con una tendenza quasi lineare per le successive, ove il ruolo della fatica risulta essere predominante [26].

Durante il periodo di riposo si assiste ad un recupero di modulo viscoso G*sinδ, come mostrato in Figura 2.3; una volta applicato un numero sufficiente di periodi di riposo, il recupero del modulo esibito dal materiale non risulta essere più significativo.

La metodologia sperimentale si basa sul concetto di resistenza a fatica limite N_{fat}. Il modello proposto consiste nel misurare il numero di cicli di carico iniziale N_0 ed il numero di cicli di carico dopo ogni i-esimo periodo di riposo ΔN_i necessari affinché si raggiunga il livello di danno stabilito (65% G*sinδ).

È stato sperimentalmente dimostrato che il numero di cicli di carico ΔN_i diminuisce all'aumentare del numero di periodi di riposo, per poi tendere ad un valore asintotico. Il valore ΔN_i si ritiene essere il risultato di due contributi: uno relativo a fenomeni tempo-dipendenti come la

tissotropia, l'altro dovuto alla vera capacità di autoriparazione del materiale.

Si ritiene che la tissotropia, proprietà intrinseca del materiale, fornisca un contributo costante; viceversa, la capacità di autoriparazione tende a diminuire all'aumentare del danno sul materiale. Questo implica che, dopo infiniti periodi di riposo, il valore costante del numero di cicli ΔN_i vada attribuito solo alla tissotropia.

Il numero totale di cicli di carico N_{tot}, a cui il materiale resiste dopo n periodi di riposo, è dato dalla somma di più contributi:

$$N_{TOT} = N_0 + \sum_{i=1}^{n} \Delta N(i) \tag{2.9}$$

in cui N_0 è il numero di cicli di carico iniziale, mentre ΔN_i è il numero di cicli di carico dopo ogni i-esimo periodo di riposo necessari affinché si raggiunga il livello di danno stabilito (65% G*sinδ).

Il valore asintotico del numero di cicli di carico ΔN_i è dato da due contributi:

$$\Delta N_i = \Delta N_H(i) + \Delta N_\infty \tag{2.10}$$

dove $\Delta N_H(i)$ rappresenta il contributo variabile dovuto all'autoriparazione e dipendente dall'i-esimo periodo di riposo considerato, ΔN_∞ rappresenta il contributo costante dovuto alla tissotropia. Sostituendo quest'ultima equazione nella 2.9 si ottiene:

$$N_{TOT} = N_0 + \sum_{i=1}^{n} \Delta N_H(i) + \sum_{i=1}^{n} \Delta\Delta N_\infty = N_0 + N_H(n) + N_T(n) \tag{2.11}$$

nella quale $N_H(n)$ rappresenta il contributo fornito dall'autoriparazione del materiale, mentre $N_T(n)$ rappresenta il contributo fornito dalla tissotropia.

Il contributo fornito dall'autoriparazione $\Delta N_H(i)$ (Figura 2.5) può essere espresso attraverso la seguente formulazione:

$$\Delta N_H(i) = k_1 * e^{-\alpha i} \tag{2.12}$$

in cui k_1 e α sono parametri specifici del materiale.

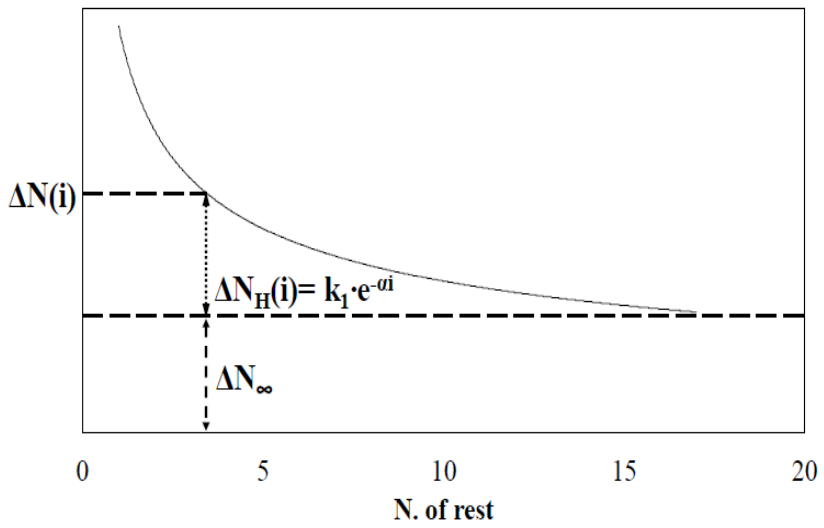

Figura 2.5: Autoriparazione e tissotropia in funzione dei periodi di riposo [26]

Dopo n periodi di riposo il contributo fornito dalla sola autoriparazione alla vita a fatica, in termini di numero di cicli recuperati, vale:

$$N_H(n) = \sum_{i=1}^{n} k_1 * e^{-\alpha i} \tag{2.13}$$

L'equazione 2.13 è stata dimostrata essere una serie convergente e pertanto può essere riscritta nel seguente modo:

$$N_H(n) = k_1 * \frac{1 - e^{-\alpha n}}{e^{\alpha} - 1} \tag{2.14}$$

Il contributo cumulato di autoriparazione dopo un numero di periodi di riposo idealmente infinito, chiamato anche potenziale di

autoriparazione, converge ad un valore finito e può essere espresso in funzione dei parametri k_1 e α attraverso la seguente formulazione:

$$N_{fH} = \lim_{n\to\infty} N_H(n) = \frac{k_1}{e^{\alpha} - 1} \tag{2.15}$$

Il numero di cicli recuperati grazie all'autoriparazione dopo i periodi di riposo, può essere modellato inserendo l'Equazione 2.15 nella 2.14:

$$N_H(n) = \quad N_{fH} * (1 - e^{-\alpha n}) \tag{2.16}$$

Il parametro α può essere espresso dalla relazione matematica $3/n_{95}$ e, sostituendolo nell'Equazione 2.16, si ottiene:

$$N_H(n) = \quad N_{fH} * \left(1 - e^{-\frac{3n}{n_{95}}}\right) \tag{2.17}$$

in cui il parametro n_{95} rappresenta il numero di periodi di riposo necessari affinché si raggiunga il 95% di N_{fH}.
Dopo n_{95} periodi di riposo, il materiale ha quasi raggiunto il suo massimo potenziale di autoriparazione e, l'applicazione di ulteriori periodi di riposo, non consentirà un ulteriore recupero delle proprietà meccaniche del materiale. Per un elevato numero di periodi di riposo infatti il valore di $N_H(n)$ converge ad un asintoto orizzontale, il quale rappresenta il contributo cumulato dell'autoriparazione N_{fH}.
Il contributo tissotropico ΔN_∞ alla risposta del materiale è considerato costante e pertanto indipendente dal numero delle fasi di carico applicate. Dopo n periodi di riposo tale contributo vale:

$$N_T(n) = \sum_{i=1}^{n} \Delta N_\infty = n * \Delta N_\infty \tag{2.18}$$

In forte contrasto con i risultati delle prove sperimentali, il contributo dovuto alla tissotropia sembra condurre ad un valore di resistenza a fatica teoricamente infinito, ossia come se il materiale non giungesse mai a rottura. Pertanto in virtù delle considerazioni fatte in precedenza relative al comportamento del materiale, risulta logico decurtare al numero totale di cicli N_{tot} il contributo tissotropico $N_T(n)$; quest'ultimo difatti rappresenta un contributo fittizio legato a fenomeni reversibili e non fornisce un reale beneficio in termini di resistenza a fatica.
Il reale valore limite di resistenza a fatica del materiale pertanto può essere espresso come segue:

$$N_{fat} = N_{TOT} - N_T = N_0 + N_{fH} \tag{2.19}$$

2.3 LAS - LASH

Il seguente protocollo sperimentale [16] consente di quantificare il vero potenziale di autoriparazione dei leganti bituminosi applicando periodi di riposo e vari livelli di danno.
Il metodo di analisi si basa sul modello S-VECD (S*implified Viscoelastic Continuum Damage*) e prevede prove di *frequency sweep*, seguite da prove LAS (*Linear Amplitude Sweep*) e LASH (*LAS-based* Healing).

Il primo test da eseguire è la prova di *frequency sweep* che consente di analizzare il comportamento del bitume in campo viscoelastico lineare indagando una finestra di frequenze, a differenti temperature e mantenendo costante l'ampiezza della deformazione.
Durante la prova si valuta l'andamento della norma del modulo complesso in funzione della frequenza, attraverso il quale è possibile costruire la curva maestra del legante in un piano bi-logaritmico (Figura2.6).

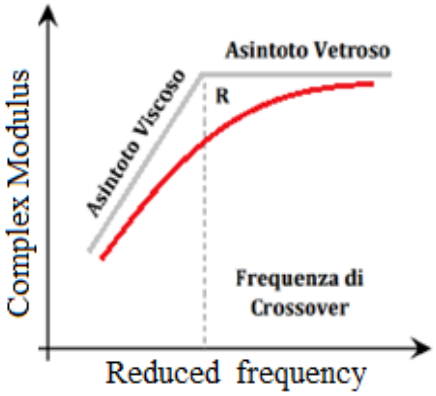

Figura 2.6: Curva maestra in regime oscillatorio

I parametri caratteristici di una curva maestra sono:

- Il modulo vetroso Gg: valore del modulo complesso che tende ad un asintoto orizzontale per alte frequenze e basse temperature; quando il modulo tende all'asintoto vetroso, l'angolo di fase δ tende a zero.
- Asintoto viscoso: definisce il comportamento del materiale alle basse frequenze e ad alte temperature; quando il modulo tende all'asintoto viscoso, l'angolo di fase δ tende a 90°.
- Frequenza di crossover ω_c: è la frequenza data dall'intersezione tra asintoto viscoso ed asintoto vetroso in regime oscillatorio, alla quale corrisponde un tempo di cross over in regime continuo.
- Indice reologico R: differenza tra il modulo vetroso e il modulo complesso ottenuto alla frequenza di crossover.

Per costruire la curva maestra si fa riferimento al principio di sovrapposizione tempo-temperatura.
La temperatura di riferimento utilizzata è quella alla quale si vogliono conoscere determinate caratteristiche del materiale in funzione del tempo di carico. In particolare, alla temperatura di riferimento T_{ref} si otterrà solo una porzione di curva maestra; effettuando prove a temperature minori/maggiori di T_{ref}, si otterranno rispettivamente curve più basse e più alte. Per ottenere la curva maestra finale, si effettua una

traslazione in orizzontale (*shifting*) delle curve relative a temperature diverse da T_{ref} attraverso opportuni *shift factors*, funzioni solo della temperatura. Questo principio di equivalenza è trasposto nel metodo delle variabili ridotte, in cui ogni singolo dato è caratterizzato da un valore di rigidezza e di frequenza.

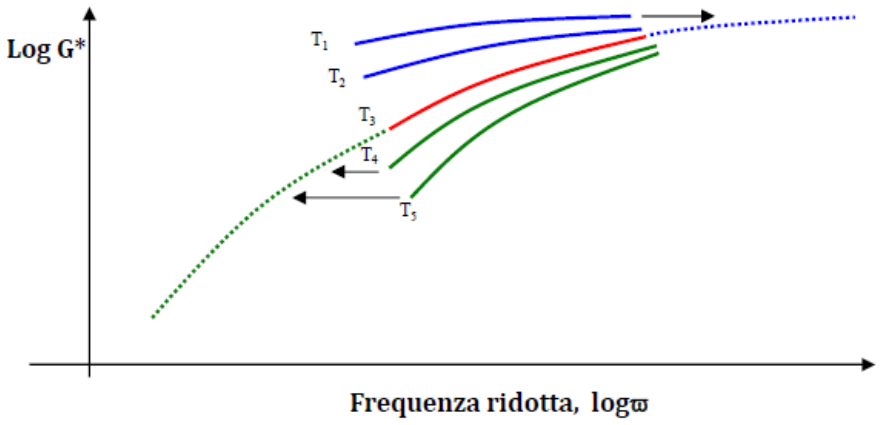

Figura 2.7: Curve maestre (Baglieri, 2016-17)

In particolare si usa una frequenza ridotta, ottenuta moltiplicando la frequenza di misura per un coefficiente di traslazione α(T) (*shift factor*):

$$\omega_r = \omega_s * \alpha(T) \tag{2.20}$$

L'Equzione 2.20 può essere riscritta in termini logaritmici:

$$log\omega_r = log\omega_s + log\alpha(T) \tag{2.21}$$

Lo *shift factor* α(T) fornisce una misura della suscettività termica e, tra le tante funzioni utili alla sua rappresentazione analitica, la più usata è l'equazione di Williams-Landel-Ferry:

$$\log \alpha_T = \frac{-C_1 * (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \tag{2.22}$$

dove C1 e C2 sono due costanti di modello che dipendono dalla natura del materiale.

Il modello CAM consente di riprodurre il comportamento del bitume sottoposto a prove in regime oscillatorio, per un dato range di temperature e frequenze. Tale modello può essere adottato per descrivere la curva maestra, ossia l'andamento del modulo complesso e l'angolo di fase di un bitume, attraverso la seguente equazione:

$$G^*(\omega_R) = G_g * \left[1 + \left(\frac{\omega_0}{\omega_R}\right)^{\frac{log2}{R}}\right]^{-\frac{m*R}{log2}} \tag{2.23}$$

in cui G_g è il modulo vetroso, ω_0 è la frequenza di cross-over, R è l'indice reologico ed m è un parametro di modello che deve essere opportunatamente calibrato.

2.3.1 Modello S-VECD

Nel corso degli anni, il modello VECD è stato utilizzato per caratterizzare i leganti bituminosi soggetti ad un danneggiamento per fatica in seguito all'applicazione di un carico.

Il modello è fondato su 3 principi fondamentali: il principio di corrispondenza elastico-viscoelastico, la teoria del lavoro potenziale di Schapery e il principio di sovrapposizione tempo-temperatura [27].

In particolare, l'applicazione del principio di corrispondenza elastico-viscoelastico consente l'utilizzo di pseudo grandezze tali da poter condurre un'analisi elastica ed eliminare dunque il problema della viscoelasticità dallo studio.

Una versione semplificata del modello VECD è il modello S-VECD (S*implified Viscoelastic Continuum Damage*), sviluppato da Underwood e viene utilizzato per interpretare i dati del test LAS. Entrambi i modelli

consentono di derivare una curva caratteristica di danno DCC (*Damage Characteristic Curve*) che costituisce la relazione tra l'integrità materiale C(S) e l'intensità del danno S; tale curva è unica per il materiale ed è indipendente sia dalla temperatura che dalle condizioni di carico.

I dati ottenuti dalla prova, possono essere sfruttati per calibrare la curva DCC (Figura 2.8) e predire dunque come avviene la propagazione del danno all'interno del materiale.

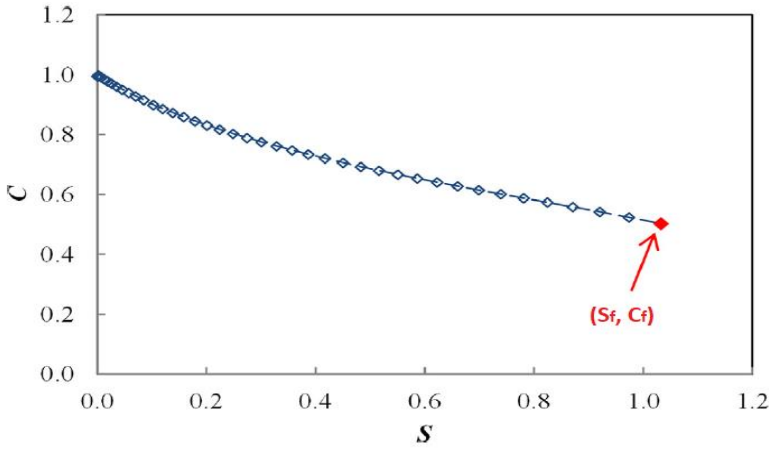

Figura 2.8: DCC [16]

Il punto finale della curva DCC è definito da una coppia di valori S_f e C_f, che rappresentano rispettivamente il danno S e l'integrità del materiale a rottura C.

La curva DCC è monotona decrescente in cui il valore dell'integrità del materiale C(S) decresce all'aumentare del danno S; in particolare si nota che, in assenza di danno S, il valore dell'integrità C risulta essere pari ad 1.

2.3.1.1 Principio di sovrapposizione tempo - temperatura

Il modello VECD utilizza il principio di sovrapposizione tempo-temperatura per tenere conto degli effetti della temperatura. Questo principio afferma che la risposta del materiale, corrispondente ad una variazione della frequenza di carico, si può ottenere in seguito ad una variazione della temperatura di prova.
L'effetto della temperatura viene inglobato nel modello attraverso l'utilizzo di opportuni *shift factors*, ottenuti attraverso la caratterizzazione viscoelastica del materiale.
Nel calcolo del danno, viene sostituito il fattore tempo t con un tempo ridotto t_R, il quale consente di shiftare le curve caratteristiche di danno in relazione alla temperatura.

2.3.1.2 Principio di corrispondenza elastico - viscoelastico

Il principio di corrispondenza elastico-viscoelastico (Schapery,1984) consente di trascurare gli effetti della viscoelasticità dallo studio implementando soluzioni adottate per problemi elastici. Al posto delle reali deformazioni fisiche, vengono introdotte delle pseudo-deformazioni definite attraverso la seguente formulazione semplificata:

$$\gamma_p^R = \gamma_p * |G^*|_{LVE} \tag{2.24}$$

in cui γ_p è la deformazione di taglio misurata nel ciclo di carico, mentre $|G^*|_{LVE}$ è il modulo complesso del materiale in campo viscoelastico lineare.
La pseudo-rigidezza, associata alla pseudo-deformazione ed alla tensione di picco, è funzione del danno S e viene espressa dalla seguente formulazione:

$$C(S) = \frac{\tau_p}{\gamma_p^R * DMR} \tag{2.25}$$

dove τ_p è la tensione di picco per un dato ciclo di carico, mentre γ_p^R è la pseudo deformazione di picco per il medesimo ciclo di carico definita nell'Equazione 2.24.

La pseudo rigidezza C assume valore unitario in assenza di danneggiamento e quindi il materiale presenta un comportamento viscoelastico lineare, altrimenti si assiste ad una sua graduale diminuzione man mano che il materiale si allontana da tale comportamento.

Il termine DMR (*Dynamic Modulus Ratio*) è un parametro che viene introdotto per eliminare la variabilità e definito dalla seguente equazione:

$$DMR = \frac{|G^*|_{fingerprint}}{|G^*|_{LVE}} \tag{2.26}$$

in cui $|G^*|_{fingerprint}$ è il valore della norma del modulo complesso, $|G^*|_{LVE}$ è il modulo complesso del materiale in campo viscoelastico lineare ottenuto attraverso prove di *frequency sweep*. Tipicamente tale valore è compreso tra 0,95 e 1,05, con una tolleranza del 10%.

2.3.1.3 Teoria del lavoro potenziale

La teoria del lavoro potenziale (Shapery, 1987) risulta essere uno dei punti fondamentali su cui si basa il modello VECD. In essa viene espresso il danno S come una variabile di stato interna e la sua variazione nel tempo può essere calcolata come:

$$\frac{dS}{dt} = \left(-\frac{\partial W^R}{\partial S}\right)^{\alpha} \tag{2.27}$$

in cui il termine W^R rappresenta l'energia di pseudo-deformazione immagazzinata o il lavoro svolto, mentre t è il fattore tempo; α è una costante che dipende dalla tipologia di materiale ed è pari al rapporto 1/m, con m parametro funzione a sua volta delle proprietà viscoelastiche del bitume. Quest'ultimo si ricava partire dai dati ottenuti dalla prova di *Frequency sweep*: esso risulta essere la pendenza della retta interpolante i valori logaritmici del modulo complesso G* e della frequenza ridotta (Figura 2.9).

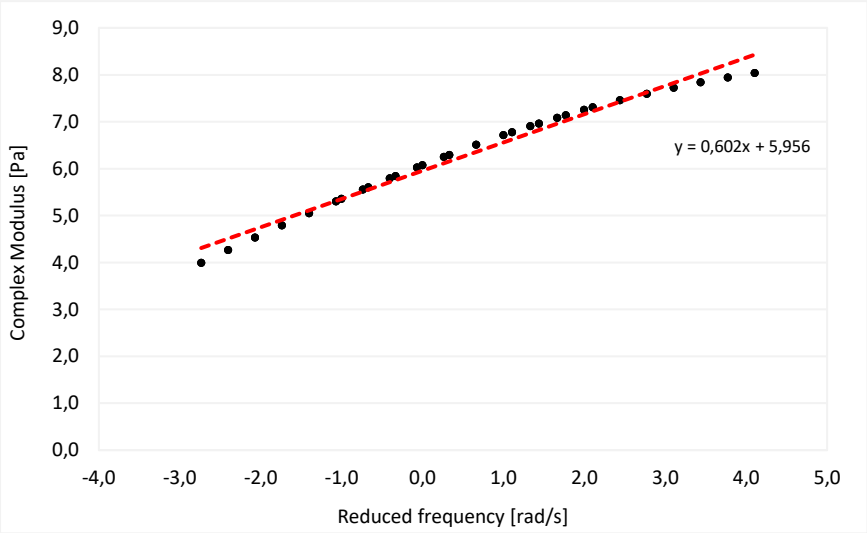

Figura 2.9: Rappresentazione grafica parametro m bitume SBS

Il valore di energia W^R è espresso dalla seguente equazione:

$$W^R = \frac{1}{2} * C(S) * \left(\gamma_p^R\right)^2 \tag{2.28}$$

in cui C(S) è la pseudo-rigidezza espressa nell'Equazione 2.25, mentre γ_p^R è la pseudo deformazione di picco definita nell'Equazione 2.24.

Combinando le equazioni scritte precedentemente ed integrando l'Equazione 2.27 nel tempo, è possibile definire il danno S come:

$$S = \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{DMR}{2} * \left(\gamma_p^R\right)^2 * (C_{j-1} - C_j)\right]^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} * \left[\left(t_j - t_{j-1}\right)\right]^{\frac{1}{1+\alpha}} \tag{2.29}$$

dove j rappresenta l'intervallo di tempo considerato.
I dati relativi alla pseudo-rigidezza e al danno sono successivamente interpolati secondo la seguente equazione:

$$C = 1 - C_1 * (S)^{C_2} \tag{2.30}$$

in cui C_1 e C_2 sono parametri che dipendono dalla tipologia di materiale.

2.3.2 LAS - TEST

La procedura standard LAS (AASHTO TP101-14) utilizza una prova di *amplitude sweep* in cui l'ampiezza di deformazione viene aumentata linearmente da 0,1 al 30% in un intervallo di tempo pari a 5 minuti, mentre la temperatura di prova e la frequenza di carico sono mantenuti costanti. Al fine di valutare la risposta del materiale non danneggiato, questo test è preceduto da una prova di *frequency sweep*.
La Figura 2.10 mostra il risultato tipico di una prova LAS, in cui viene riportato l'andamento della tensione tangenziale in funzione della deformazione.

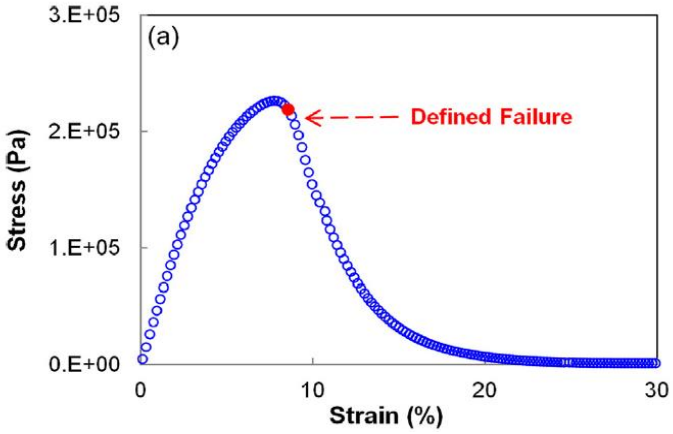

Figura 2.10: Prova LAS [16]

Inizialmente il punto di rottura veniva considerato come il valore di picco della tensione tangenziale corrispondente ad una determinata deformazione. Di recente, Wang et al. hanno proposto una nuova definizione di rottura per fatica, corrispondente al picco della curva *Stored PSE* (*Pseudo Strain Energy function*) (Figura 2.11).

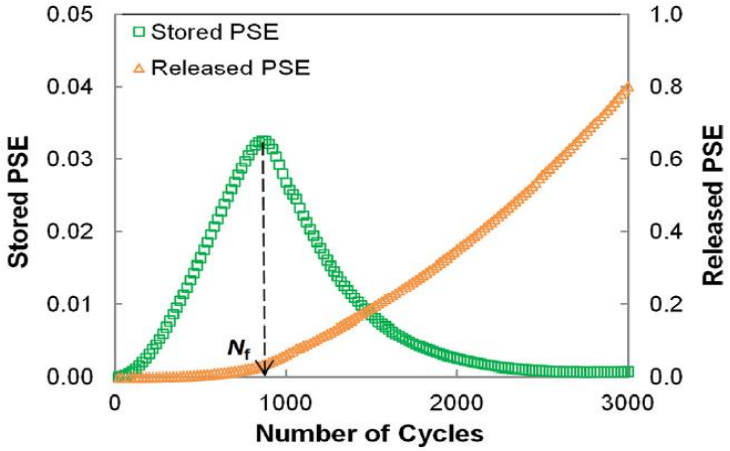

Figura 2.11: Criterio di rottura basato sul PSE [16]

Il valore di picco della curva *stored PSE* risulta essere ritardato rispetto al valore di rottura ottenuto con il criterio della tensione di picco visto precedentemente e viene adottato come punto finale della curva DCC riportata in Figura 2.8.

2.3.3 LASH - TEST

Il test LASH (*LAS-based Healing*) è stato sviluppato sulla base della procedura standard LAS, al fine di consentire una rapida ed efficace misurazione del potenziale di autoriparazione dei leganti bituminosi.
Il concetto chiave della procedura LASH è quello di definire il parametro di danno critico S_f, che rappresenta il valore dell'intensità del danno S a rottura.
Una volta identificato il valore di danno a rottura, si applica il criterio di interrompere il carico una volta raggiunti valori specifici di danno, al fine di inserire i periodi di riposo. In particolare, una volta raggiunti i livelli di danno corrispondenti al 25% S_f, 50% S_f, 75% S_f e 125% S_f; vengono inseriti periodi di riposo di durata pari a 60, 300, 600, 900 e 1800 secondi [16].
L'introduzione di questi periodi di riposo consente di definire le proprietà di autoriparazione del materiale prima e dopo la rottura.
I risultati tipici del test LAS e LASH sono riportati in Figura 2.12, in cui C e S rappresentano rispettivamente la pseudo rigidità e l'intensità di danno.

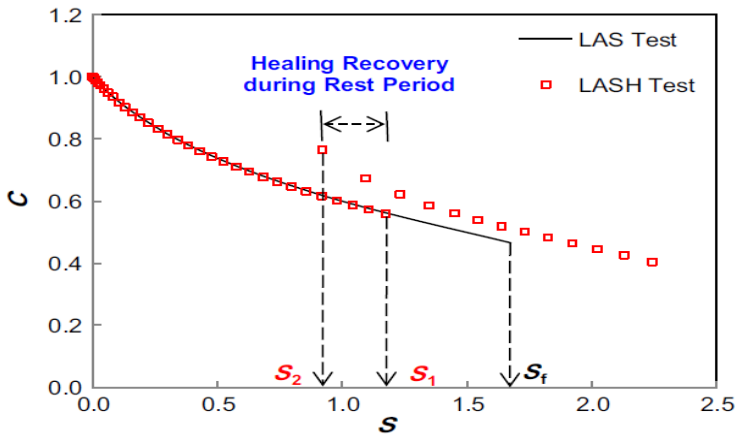

Figura 2.12: LAS vs LASH [16]

Viene valutato un indice di autoriparazione $\%H_S$ in base al recupero del danno attraverso la seguente equazione:

$$\%H_S = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \tag{2.31}$$

dove S_1 e S_2 rappresentano i valori del danno S misurati rispettivamente prima e dopo il periodo di riposo.

2.4 Influenza del tempo e della temperatura di riposo

Il secondo obiettivo del presente lavoro sperimentale è stato quello di valutare l'influenza di due fattori esterni, quali tempo e temperatura di riposo, sull'effettiva capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio.

Nel precedente capitolo, è stato già evidenziato come entrambi i fattori risultino essere determinanti ai fini dello sviluppo della capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi.

Nella sperimentazione eseguita sono state considerate due differenti temperature di prova e si è cercato di estendere quanto più possibile la durata del tempo di riposo compatibilmente coi vincoli di laboratorio.

La capacità di autoriparazione dei bitumi viene valutata eseguendo una prova in cui sono presenti due *time sweep*, intervallati da un singolo periodo di riposo.

La capacità di recupero viene valutata attraverso la definizione di due indici, uno in termini di numero di cicli N ed uno in termini di norma del modulo complesso G*.

In particolare, la prova di *healing* è caratterizzata da due *time sweep*, la prima delle quali interrotta a livelli specifici di danneggiamento, intervallate da una fase di riposo di durata definita a priori.

I risultati ottenuti attraverso questa prova vengono utilizzati per calcolare un'indice di *healing* definito nell'Equazione 2.5.
In Figura 2.13 è riportato un tipico risultato di tale prova.

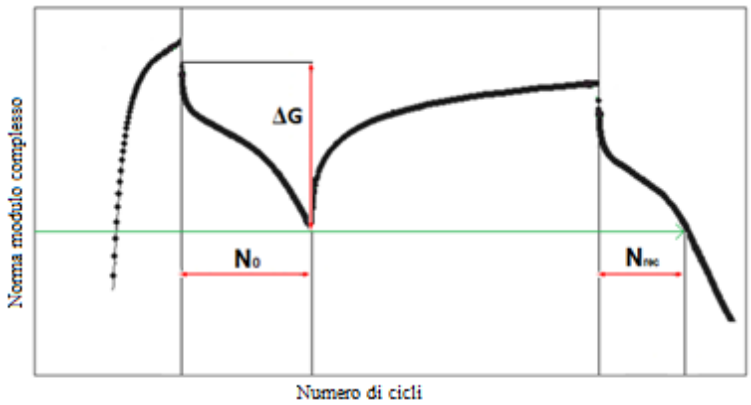

Figura 2.13: Rappresentazione grafica di N_0 e N_{rec} in funzione del modulo dinamico

Al fine di determinare il contributo fornito dall'indurimento sterico alla capacità di autoriparazione del materiale, vengono effettuati test di *time sweep* applicando un singolo periodo di riposo e in assenza di un danneggiamento iniziale.
Il numero di cicli recuperato N_{rec} è il risultato di due differenti contributi, un recupero di cicli dovuto alla capacità del materiale di autoripararsi, ed un recupero dovuto al fenomeno di *steric hardening*.
Il numero di cicli N_0 si ritiene non essere affetto da indurimento sterico in quanto è legato alla prima fase di carico, a differenza di N_{rec} che è invece legato alla seconda fase di carico successiva al periodo di riposo e grazie alla quale il materiale potrebbe essere soggetto a tale fenomeno.
L'indice di *healing* è stato modificato al fine di rappresentare il vero potenziale di autoriparazione del materiale, sostituendo il valore di N_0:

$$HI(N) = \frac{N_{rec}}{N_{sh}} \tag{2.32}$$

nella quale al denominatore compare N_{sh}, che rappresenta il numero di cicli corrispondente ad uno specifico abbattimento del modulo dinamico prestabilito nella prova di *healing*, da ricercarsi nell'unica fase di carico della prova di *steric hardening*.

Per comprendere meglio la procedura appena descritta, è riportato in Figura 2.14 una rappresentazione grafica dell'andamento della norma del modulo complesso in funzione del numero di cicli per le due prove di *time sweep*.

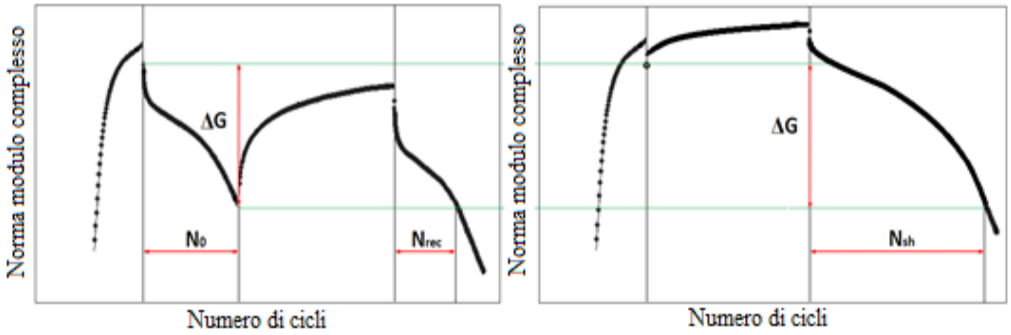

Figura 2.14: Rappresentazione grafica di N_0, N_{rec}, N_{sh} in funzione del modulo dinamico

L'entità del recupero, in termini di rigidezza esplicata durante il periodo di riposo, può essere quantificata eseguendo il rapporto tra l'aumento del modulo complesso mostrato dopo il periodo di riposo nelle prove di *steric hardening* e la perdita del modulo complesso registrata nella prima fase di carico delle prove di *healing*.

Questo procedimento consente di definire un indice di *healing* basato sulla norma del modulo complesso e qui di seguito riportato:

$$HI(G^*)_{x\%} = \frac{(\overline{G^*}(t) - \overline{G^*_{lr}})_{0\%}}{\left(\overline{G^*_{fc}} - \overline{G^*_{lr}}\right)_{x\%}} \tag{2.33}$$

in cui:

- G^*_{fc} rappresenta il valore della norma del modulo complesso alla fine della fase di condizionamento;

○ G^*_{ir} rappresenta il valore della norma del modulo complesso all'inizio della fase di riposo;

G^*(t) rappresenta il generico valore della norma del modulo complesso durante il periodo di riposo in funzione del tempo;

○ x% rappresenta la generica percentuale di abbattimento del modulo dinamico a cui è stato sottoposto il campione durante le prove in condizioni di danneggiamento.

Una rappresentazione grafica contenente i suddetti parametri è riportata in Figura 2.15.

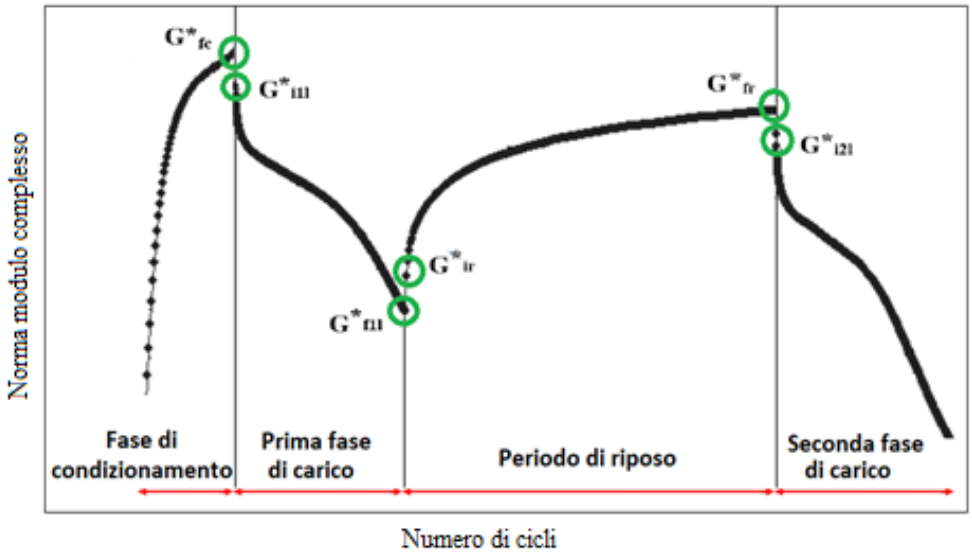

Figura 2.15: Prova di healing in termini di modulo dinamico

È stata condotta una modellazione della cinetica del recupero esibito dal materiale durante il periodo di riposo attraverso la seguente formulazione:

$$\Delta(t) = \Delta_\infty * \left(1 - \frac{1}{exp(\alpha * t)}\right)^\beta \tag{2.34}$$

in cui dove α e β sono parametri di regressione non lineare che descrivono la forma della curva, $\Delta(t)$ è la variazione nel tempo della grandezza in

esame, mentre Δ_∞ rappresenta il valore asintotico a cui teoricamente tende la grandezza esaminata dopo un tempo di riposo infinito.
I dati ottenuti dalle prove *time sweep* in assenza di pre-danneggiamento, sono modellati attraverso la seguente espressione:

$$\Delta G(t) = \Delta G_{\infty,SH} * \left(1 - \frac{1}{exp(\alpha * t)}\right)^{\beta} \tag{2.35}$$

in cui α e ß rappresentano i parametri di regressione non lineare che descrivono la forma della curva, $\Delta G(t)$ è la variazione nel tempo del modulo dinamico, mentre $\Delta G_{\infty,SH}$ rappresenta il valore asintotico a cui il modulo teoricamente tende dopo un tempo di riposo infinito, dovuto a fenomeni di indurimento sterico.
Successivamente si valuta l'incremento della norma del modulo dalle prove di *time sweep* in presenza di pre-danneggiamento, ricordando che esso è il risultato di due contributi, uno dovuto all'autoriparazione e l'altro all'indurimento sterico:

$$\Delta G(t) = (\Delta G_{\infty,SH} + \Delta G_{\infty,x\%}) * \left(1 - \frac{1}{exp * (\alpha * t)}\right)^{\beta} \tag{2.36}$$

Il contributo di indurimento sterico $\Delta G_{\infty,SH}$ è un valore costante ed è funzione solo dalla lunghezza del periodo di riposo; contrariamente, il contributo dell'autoriparazione $\Delta G_{\infty,x\%}$ dipende sia dalla lunghezza del periodo di riposo che dal livello di danneggiamento del materiale precedentemente fissato.
Una volta calcolati tutti i parametri, si calcola il recupero di modulo dinamico dovuto solo al fenomeno di autoriparazione attraverso la seguente formulazione:

$$\Delta G(t) = \Delta G_{\infty,x\%} * \left(1 - \frac{1}{exp * (\alpha * t)}\right)^{\beta} \tag{2.37}$$

Capitolo 3

Programma sperimentale

Una volta introdotto il concetto di autoriparazione e descritto i tre diversi approcci sperimentali adottati per quantificare il vero potenziale di autoriparazione del legante bituminoso oggetto di studio, in questo capitolo viene riportato l'intero programma sperimentale.
Si descrivono, nel dettaglio, la strumentazione utilizzata, il materiale analizzato e le diverse procedure adottate per la preparazione del campione. Si riportano, inoltre, le modalità effettive di svolgimento delle diverse prove previste dai tre protocolli di prova.

3.1 Strumentazione

L'impiego del reometro rotazionale MCR 301, prodotto dalla casa *Anton Paar*, (Figura 3.1) ha permesso di studiare il comportamento di un bitume modificato con polimero SBS soggetto a danneggiamento per fatica e di valutarne la capacità di autoriparazione.

Figura 3.1: Reometro Physica MCR 301

Questa tipologia di strumenti consente di applicare al campione dei momenti torcenti attraverso l'utilizzo diversi sistemi di misura, i quali risultano essere interscambiabili in funzione della tipologia di prova da eseguire e del materiale da testare.

Il sistema di misurazione superiore è in grado di ruotare e oscillare generando una coppia; è possibile condurre prove applicando sia sollecitazioni che deformazioni e ciò consente di analizzare il modo in cui il legante reagisce a diverse condizioni e determinare così le sue proprietà reologiche.

Esso si compone di un motore sincrono EC supportato da:

-2 cuscinetti d'aria, uno radiale che centra e stabilizza l'albero ed uno assiale che sostiene il peso delle parti rotanti;

-1 encoder ottico ad alta risoluzione, il quale permette di controllare e misurare le deflessioni angolari fino a 50 nrad.

Il cuscinetto ad aria, soggetto ad un movimento naturale, è integrato da un sensore di forza normale che converte con altissima precisione le deformazioni alle quali esso è soggetto nella forza normale corrispondente.

Il motore è costituito da un rotore e da uno statore, i quali sono dotati di magneti permanenti che si attraggono reciprocamente, in maniera tale che un flusso rotante di corrente negli avvolgimenti della bobina produca un movimento sincrono senza attrito del rotore.

Il sistema di misurazione inferiore è fisso ed è composto da elementi di controllo elettrico e meccanico; in essa è presente un elemento di controllo della temperatura denominato *Peltier*, costituito da due facce e che, quando la corrente elettrica fluisce attraverso il dispositivo, trasferisce il calore da una faccia all'altra. Esso pertanto consente di riscaldare/raffreddare il sistema, garantendo in modo continuo una temperatura uniforme durante l'intero svolgimento della prova.

Il campione di bitume viene inserito nel sistema di misurazione composto da due piastre parallele (Figura 3.2).

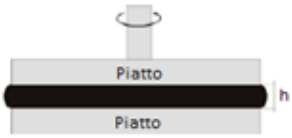

Figura 3.2: Sistema di misurazione Piatto-Piatto

Nel presente lavoro di tesi si è utilizzata la configurazione piatto-piatto, composto nello specifico da due piatti paralleli di diametro pari a 8mm (Figura 3.3) e disposti ad una distanza (*gap*) mantenuta costante e pari a 2mm (AASHTO T315,2010).

Figura 3.3: Piatto superiore ed inferiore PP08

Attraverso la configurazione piatto-piatto di raggio R ed altezza h, si impone una torsione M al piatto superiore mentre il piatto inferiore è fisso; si genera così una tensione tangenziale media τ all'interno del campione data dalla seguente espressione:

$$\tau = \frac{3 * M}{\pi * R^3} \tag{3.1}$$

Alla tensione τ, corrisponde a sua volta una deformazione non uniforme γ all'interno del provino e pari a:

$$\gamma = \frac{\varphi * R}{h} \tag{3.2}$$

in cui φ rappresenta l'angolo di deflessione.

3.2 Materiali

Il bitume è un materiale viscoelastico, ciò vuol dire che se sottoposto a brevi tempi di carico si comporta come un materiale elastico e presenta dunque una deformazione reversibile di tipo elastico; al contrario se è soggetto a lunghi tempi di carico si comporta come un materiale viscoso dando origine a deformazioni di tipo irreversibile.
Per comprendere effettivamente quale sia la struttura interna e la natura chimica del bitume ricordiamo come il greggio sia costituito da idrocarburi [28], i quali sono formati principalmente da idrogeno e carbonio e si possono dividere in:

- *Paraffine* (alcani): sono idrocarburi saturi a catena aperta lineare o ramificata e gli elementi più numerosi nel petrolio;
- *Nafteni* (cicloalcani): sono idrocarburi saturi a catena chiusa (ciclici);

o *Aromatici*: sono idrocarburi insaturi a catena chiusa e in genere rappresentano solo una piccola percentuale degli idrocarburi presenti nel petrolio;

Asfalteni e resine: i primi sono macromolecole ad alto peso molecolare e sono i principali responsabili del comportamento viscoso del bitume; le resine sono composti che disperdono gli Asfalteni nel corpo oleoso del bitume e la loro presenza, sia in termini di qualità e di reattività chimico-fisica, risulta fondamentale nell'equilibrio dei costituenti del bitume in quanto sono i responsabili dell'elasticità e flessibilità del bitume rendendolo inoltre duttile e adesivo.

Le particolari proprietà del bitume nel rispondere alle sollecitazioni meccaniche, portarono Nellensteyn (1923) ad attribuire al bitume una struttura di tipo colloidale, ovvero una struttura in grado di rispondere alle deformazioni in funzione della modalità e del tempo di applicazione della sollecitazione meccanica

3.2.1 Bitumi modificati

Il deterioramento delle pavimentazioni stradali flessibili, dovuto a vari fenomeni come la fessurazione da fatica o di ormaiamento, è divenuto sempre più oggetto di studio ed approfondimento nel settore infrastrutturale. A tal proposito, risulta evidente come il campo della ricerca abbia rivolto la sua attenzione nello studio di leganti bituminosi modificati ed additivati, al fine di trovare un modo per limitare il fenomeno di degrado cui sono soggette le pavimentazioni ma al momento stesso cercare di aumentare le prestazioni del pacchetto stradale nel suo insieme, oltre a ridurne ovviamente gli effetti negativi sull'ambiente.

I bitumi modificati iniziarono ad essere utilizzati in maniera intensiva già 30 anni fa, con lo scopo appunto di migliorare le caratteristiche meccaniche delle pavimentazioni bituminose ed in particolare negli

strati superficiali. Questo sviluppo era in risposta ad una sempre crescente intensità di traffico, e per ridurre la periodicità delle manutenzioni, che rappresenta oggi uno degli elementi di maggior disturbo e danno al traffico.
Gli additivi modificanti possono essere di varia natura: polvere minerale calcarea, calce idrata, zolfo, resine termoindurenti, polimeri.
Le caratteristiche prestazionali del bitume modificato variano in funzione della natura e del dosaggio dell'additivo impiegato, nonché della compatibilità fra additivo e bitume di base.

3.2.1.1 Bitumi modificati con polimero SBS

I bitumi modificati con polimeri PMB (*Polymer Modified Bitumens*) sono leganti bituminosi che si ottengono mediante un processo di miscelazione tra un bitume "tradizionale" ed un polimero. Diversi studi hanno dimostrato come effettivamente l'aggiunta di una componente polimerica, presente in genere in una percentuale compresa fra il 2÷10 % in peso, modifichi sostanzialmente il comportamento reo-meccanico del bitume, il quale rispetto a quello "tradizionale" presenta:

- maggiore resistenza ai carichi ed alla fatica;
- maggiore rigidezza alle alte temperature operative;
- maggiore flessibilità alle basse temperature operative
- maggiore resistenza all'invecchiamento (maggiore durata nel tempo del conglomerato);
- maggiore coesione ed adesione agli inerti lapidei;
- maggiore intervallo di elastoplasticità (maggiore ampiezza del campo di T di impiego);
- più elevato recupero elastico;

I polimeri sono materiali organici, costituiti da molecole di grandi dimensioni la cui struttura deriva dall'unione, mediante legami chimici covalenti, di un gran numero di unità ripetitive dette "monomeri".
Esistono diverse classificazioni dei polimeri, una di queste suddivide i polimeri in elastomeri termoplastici (SBS, SIS, SB, SBR), plastomeri termoplastici (EVA, EMA, PIB), termoindurenti.
La tipologia di polimero maggiormente impiegato oggi nella modifica dei leganti bituminosi è il termopolimero SBS, aggiunto in percentuali variabili fra il 3 e l'6% in peso, a seconda della base bituminosa e delle prestazioni richieste al prodotto finale. L'elastomero SBS è un copolimero stirenico a blocchi, all'interno del quale troviamo una sezione centrale di polibutadiene e sezioni estreme di polistirene (Figura 3.4).

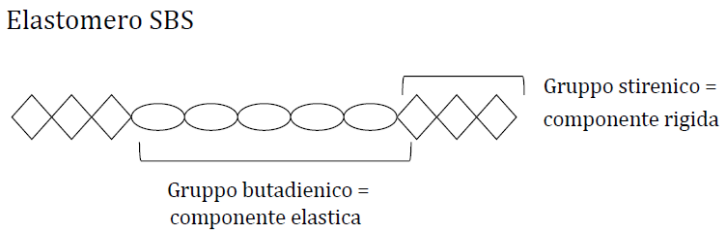

Figura 3.4: Struttura elastomero SBS [29]

L'SBS è una gomma termoplastica resistente e molto utilizzata nel settore infrastrutturale grazie alla sua durabilità. Il polistirene è una particolare materia plastica ottenuta attraverso la polimerizzazione dello stirene; risulta essere tenace, resistente e conferisce all'elastomero SBS la sua durabilità. Il polibutadiene invece è una gomma sintetica elastica che possiede un'elevata resistenza all'usura e conferisce all'elastomero SBS la sua proprietà di essere gommoso.
La miscibilità tra bitume ed elastomero SBS, oltre che dalla loro affinità chimica, è garantita anche dalle condizioni di miscelazione; ciò infatti avviene a temperature alte e non a temperatura ambiente, in quanto si

impedirebbe al polimero di espandersi e quindi di interagire con la componente maltenica presente nel bitume.
Esiste una tecnica, denominata *microscopia* in fluorescenza, che consente di visualizzare il grado di miscelazione raggiunto fra bitume e polimero e, quindi, di stabilire se è avvenuta o meno l'inversione di fase tra gli elementi. Generalmente la componente del bitume più solubile nel polimero è quella aromatica, ovvero la più fluorescente, come mostrato in Figura 3.5.

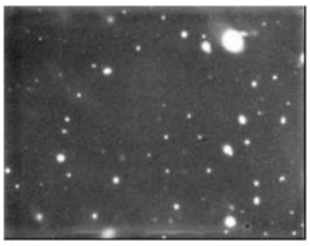

Figura 3.5: Reticolo elastomerico [29]

L'introduzione del polimero nel bitume comporta un sensibile incremento dei costi; a fronte del maggior costo però, i bitumi modificati con elastomero SBS garantiscono una vita utile superiore rispetto all'impiego di bitumi tradizionali, il che si traduce quindi in minori spese di manutenzione e conseguentemente in minori disagi al flusso veicolare.

Il lavoro di tesi condotto, ha riguardato l'impiego di leganti TOTAL STYRELF®, ovvero bitumi modificati con polimeri elastomerici secondo un metodo di reticolazione che conferisce loro proprietà eccezionali in termini di stabilità di stoccaggio, coesione, capacità di allungamento e resistenza all'invecchiamento.
Viene riportato, in Figura 3.6 la scheda descrittiva del materiale testato.

CARACTERISTIQUES		METHODE	STYRELF®13-40 PMB 25/55-60	EN14023 CLASSE	EN14023 SPECIFICATIONS
Pénétrabilité à 25 °C	(1/10 mm)	NF EN 1426	30 – 45	3	25-55
Température de ramollissement bille et anneau (TBA)	(°C)	NF EN 1427	≥ 60	6	≥ 60
Point d'éclair Cleveland	(°C)	NF EN ISO 2592	≥ 220	4	≥ 220
Retour élastique à 25°C	(%)	NF EN 13398	≥ 70	3	≥ 70
Essai de traction (5°C 100 mm/min) Cohésion à 400% d'allongement	(J/cm²)	NF EN 13587 NF EN 13703	≥ 8	2	≥ 3
Stabilité au stockage (3 jours/180°C) TBA haut – TBA bas	(°C)	NF EN 13399 NF EN 1427	≤ 3	2	≤ 5
Après durcissement RTFOT à 163°C		NF EN 12607-1			
Pénétrabilité restante	(%)	NF EN 1426	≥ 60	7	≥ 60
Augmentation de TBA	(°C)	NF EN 1427	≤ 8	2	≤ 8
Diminution de TBA	(°C)	NF EN 1427	≤ 2	2	≤ 2
Variation de masse	(%)	NF EN 12607-1	≤ 0,3	2	≤ 0,3
Point de fragilité Fraass *	(°C)	NF EN 12593	≤ -12	6	≤ -12
Intervalle de Plasticité (TBA-Fraass)	(°C)		≥ 75	4	≥ 75
Essai de traction (5°C 100 mm/min) Allongement à la rupture	(%)	NF EN 13587	≥ 500		
Après durcissement RTFOT à 163°C		NF EN 12607-1			
Retour élastique à 25°C	(%)	NF EN 13398	≥ 70	2	≥ 70
Essai de traction (5°C 100 mm/min) Allongement à la rupture	(%)	NF EN 13587	≥ 500		
Cohésion à 400% d'allongement	(J/cm²)	NF EN 13703	≥ 8		
Densité relative à 25 °C(1)		NF EN 15326	1,01-1,04		
Densité relative à la Température d'enrobage(2)			0,925-0,953		
Température limite de pompabilité	(°C)		140		
Température maximale en cas de stockage prolongé >5 jours	(°C)		145		
Température d'enrobage	(°C)		170 - 180		

Figura 3.6: Scheda descrittiva bitume modificato con SBS

La caratterizzazione viscoelastica lineare del bitume oggetto di studio, è stata effettuata mediante test in scansione di frequenza (*Frequency sweep test)*, i quali consentono di indagare una finestra di frequenze, a differenti temperature, mantenendo costante l'ampiezza della deformazione.

Una rappresentazione dei dati è stata eseguita attraverso la costruzione di curve maestre (Figura 3.7).

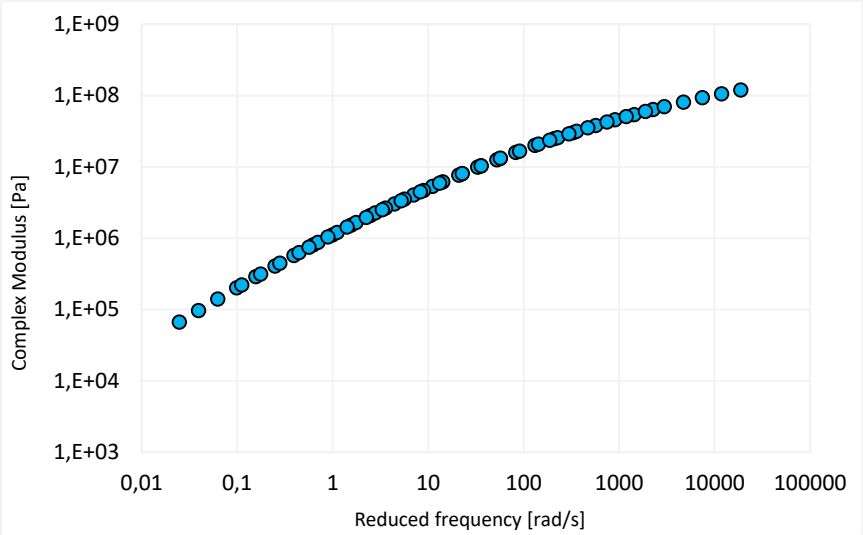

Figura 3.7: Curva maestra bitume SBS

Dal grafico si osserva che, alle alte temperature (basse frequenze), il bitume risulti meno rigido; alle basse temperature (alte frequenze) i valori di modulo del materiale in esame crescono in quanto il materiale risulta essere più rigido.

3.3 Preparazione del campione

Il bitume modificato con polimero SBS è stato prelevato inizialmente da un contenitore (Figura 3.8), ove era precedentemente stoccato, per mezzo di una spatola opportunatamente riscaldata e successivamente è stato stoccato in piccoli contenitori di alluminio secondo il seguente procedimento.

Figura 3.8: Prelievo materiale da contenitore cilindrico

Il materiale prelevato è stato messo in forno preriscaldato a 150 °C per 10 minuti e ricoperto con una pellicola di alluminio per evitare fenomeni di ossidazione dovuti alle alte temperature; una volta estratto, è stato mescolato accuratamente al fine di omogenizzare il più possibile il materiale. Successivamente è stato inserito nuovamente in forno per ulteriori 10 minuti ed alla stessa temperatura.

Terminato questo secondo ciclo di riscaldamento, il materiale è stato nuovamente mescolato, versato all'interno di casseri in silicone di diverse forme e lasciato riposare a temperatura ambiente per 5 minuti.

Trascorso questo periodo il materiale, coperto da un foglio di alluminio, è stato messo in freezer per 5 minuti ed infine è stato scasserato, ottenendo delle stecche di bitume che sono state successivamente riposte in congelatore.

Per poter eseguire le prove con il DSR, è stato prelevato una piccola quantità di bitume pari a 0.230 g, posizionato all'interno di un cassero in silicone (Figura 3.9a) e successivamente messo in forno, precedentemente riscaldato a 150°C, per 5 minuti.

Terminata questa fase, il campione è stato mescolato accuratamente, al fine di omogeneizzare il più possibile il materiale, rimesso in forno per 1 minuto alla stessa temperatura e successivamente fatto riposare a temperatura ambiente per 5 minuti (Figura 3.9b).

Infine il materiale è stato raffreddato in congelatore per 3 minuti, al fine di facilitare lo scassero dello stesso dallo stampo in silicone, assumendo dunque la forma mostrata in Figura 3.9c.

(a) (b) (c)

Figura 3.9: Preparazione preliminare del materiale per l'esecuzione delle prove

Il campione di bitume è stato dunque inserito tra i due piatti dello strumento, precedentemente riscaldati ad una temperatura di 55°C al fine di garantire una corretta ed efficace adesione tra il bitume ed i piatti stessi.

Successivamente è stato abbassato il piatto superiore fino ad una distanza, *gap*, da quello inferiore pari a 2.1 mm (Figura 3.10a); questo ha permesso di rimuovere il materiale in eccesso attraverso la rasatura, operazione eseguita per mezzo di una spatola in acciaio precedentemente riscaldata (Figura 3.10b).

Conclusa la rasatura, è stato ridotto il *gap* fino a 2 mm, abbassata la cappa Peltier e si è proceduto con le diverse prove previste in fase di sperimentazione.

(a) (b)

Figura 3.10: Campione posizionato tra i due piatti (a) e successiva operazione di rasatura (b)

3.4 Descrizione test

3.4.1 Time sweep – single rest period

Questa metodologia di prova [25] consente di valutare la capacità di autoriparazione del bitume monitorando i cambiamenti delle proprietà meccaniche esibiti durante un periodo di riposo successivo ad una fase di carico. La capacità di autoriparazione dei bitumi viene valutata eseguendo una prova in cui sono presenti due *time sweep*, intervallati da un singolo periodo di riposo.
I dati derivanti dalle prove, sono analizzati ed elaborati con lo scopo di:

- Valutare l'indice di *healing*;
- Modellare la cinetica del recupero mostrato dal materiale durante il periodo di riposo.

La prova di *strain amplitude sweep* è propedeutica alle successive prove di *Time sweep* in quanto consente di individuare il limite di viscoelasticità lineare (LVE), ossia il valore di deformazione γ corrispondente al passaggio da un comportamento viscoelastico lineare ad uno non lineare del materiale.
Il valore soglia della regione LVE viene scelto considerando in genere un abbattimento del 5% del modulo rispetto al suo valore iniziale.
La prova di *strain amplitude sweep* è composta da due fasi distinte:

1. Fase di condizionamento del campione di 30 minuti, caratterizzata da una temperatura costante di 20°C, una frequenza di carico costante e pari a 10Hz, una piccola deformazione costante dello 0,1% che garantisce condizioni di prova stazionarie ed appartenente al campo LVE;

2. Prova in scansione di deformazioni nella quale l'ampiezza di deformazione γ viene fatta variare tra un valore minimo di 0,01% ed un valore massimo di 100% ed alla frequenza di 10Hz. Si introduce inoltre

un vincolo di interruzione immediata della prova, qualora si dovesse raggiungere nello strumento un momento torcente superiore a 180mNm.

Al fine di studiare il fenomeno di danneggiamento per fatica del bitume, si eseguono due prove di *time sweep*, una in presenza di pre-danneggiamento (prova di *healing*) ed una in assenza di pre-danneggiamento (prova di *steric hardening*).

La prova di *healing* è composta da quattro fasi:

1. Fase di condizionamento del campione di durata pari a 30 minuti, caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 0,1% che garantisce condizioni di prova stazionarie ed appartenente al campo LVE; terminato il condizionamento, si impone allo strumento di misurare un punto caratterizzato da valori di temperatura e frequenza uguali a quelli di prova, ma con un valore di deformazione maggiore e pari al 3%.
2. Prima fase di carico caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 3%. Questa prima fase viene interrotta non appena il materiale raggiunge uno specifico livello di danno, corrispondente ad un determinato abbattimento di energia dissipata.
3. Fase di riposo caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 0,1%, in cui viene introdotta un'altra variabile fissa, ovvero la durata di tale riposo; nello specifico, sono state scelte tre diverse durate (2h, 4h, 6h) al fine di valutarne l'influenza sulla capacità di autoriparazione.
4. Seconda fase di carico caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 3%; questa fase porta il campione fino alle condizioni ultime, ovvero quelle di rottura.

Per ogni percentuale di abbattimento dell'energia dissipata iniziale e corrispondente ai diversi livelli di danneggiamento imposti, si calcolano gli indici di *healing* mediante l'Equazione 2.2.

La prova di *steric hardening* è invece composta da tre fasi:

1. Fase di condizionamento del campione di durata pari a 30 minuti, caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 0,1% che garantisce condizioni di prova stazionarie ed appartenente al campo LVE; terminato il condizionamento, si impone allo strumento di misurare un punto caratterizzato da valori di temperatura e frequenza uguali a quelli di prova, ma con un valore di deformazione maggiore e pari al 3%.
2. Fase di riposo caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 0,1%, in cui viene introdotta un'altra variabile fissa, ovvero la durata di tale riposo; sono state scelte tre diverse durate (2h, 4h, 6h) al fine di valutarne l'influenza sulla capacità di autoriparazione.
3. Fase di carico caratterizzata da una T = 20°C, f = 10Hz, γ = 3%; tale fase porta il campione fino alle condizioni ultime, ovvero quelle di rottura.

Attraverso queste prove, si stima un indice relativo a quanto il legante recupera esclusivamente con l'applicazione del periodo di riposo.
Gli indici relativi all'indurimento sterico sono successivamente sottratti ai precedenti indici di *healing*, ottenendo dei nuovi indici depurati per ogni abbattimento di energia dissipata inziale.
Al fine di comprendere meglio la capacità di autoriparazione del bitume modificato con polimero SBS, si calcola un secondo indice di *healing* attraverso l'Equazione 2.5.

Il secondo obiettivo riguarda la modellazione della cinetica del recupero mostrato dal materiale durante il periodo di riposo, in particolare si valuta la velocità con la quale avviene il recupero di energia da parte del campione.
La cinetica del recupero si valuta considerando la differenza $\Delta W(t)$ tra l'energia dissipata al generico tempo di riposo t e quella effettivamente misurata all'inizio della fase di riposo. Attraverso le Equazioni 2.7 e 2.8, relative rispettivamente alla prova di *steric hardening* e di *healing*, si confrontano i risultati sperimentali con quelli modellati.

3.4.2 Time sweep – multiple rest periods

Il seguente protocollo sperimentale [26] consente di valutare la capacità di autoriparazione dei leganti bituminosi mediante prove di *healing* con numerose fasi di carico e scarico. Per ottenere una stima più veritiera di questa capacità, si è deciso di applicare almeno 14 periodi di riposo interposti tra le diverse fasi di carico. Si monitorano i cambiamenti nel tempo del modulo viscoso G* senδ, il quale risulta essere rappresentativo dell'energia dissipata.

La prova di *healing* si compone delle seguenti fasi:

1. Fase di condizionamento del campione a T = 20°C, f = 10Hz e γ = 0,01% per una durata di 30 minuti. Terminata questa fase, viene imposto al reometro di acquisire un punto di carico alle stesse condizioni di temperatura e frequenza ma con un'ampiezza di deformazione pari a γ = 3%.
2. Fase di carico a T = 20°C, f = 10Hz, γ = 3%; questa fase viene interrotta non appena il modulo viscoso raggiunge il 65% del suo valore iniziale.
3. Fase di riposo a T = 20°C, f =10Hz, γ = 0,01% e durata pari a 30 minuti; questa fase consente al campione di autoripararsi e permette di valutare l'evoluzione nel tempo delle sue proprietà meccaniche, in termini di modulo viscoso G* senδ; viene inoltre impressa una deformazione minima tale da non danneggiare il campione e consentirne il monitoraggio.

Conclusa la fase di riposo, la prova continua con successive fasi di carico (Fase 2) e periodi di riposo (Fase 3); il procedimento si ripete fin quando saranno state applicate almeno 14 fasi di carico e altrettanti periodi di riposo.

3.4.3 LAS – LASH

Il seguente protocollo [16] prevede l'esecuzione di prove LAS (*Linear Amplitude Sweep*) e LASH (*Linear Amplitude Sweep based Healing*); queste sono precedute da prove in scansione di frequenza (*Frequency Sweep*), durante la quale viene indagata una finestra di frequenze, a differenti temperature, e mantenendo costante l'ampiezza di deformazione. Sono state effettuate tre ripetizioni per le prove di *frequency sweep* e LAS, mentre due ripetizioni per le prove LASH.

La prima prova eseguita è quella di *frequency sweep*, la quale si compone delle seguenti fasi:

1. Fase di condizionamento del campione a T = 35°C, f = 10Hz e γ = 0,1% per una durata di 30 minuti;
2. Prova in scansione di frequenze, le quali sono fatte variare tra 0,1 e 100 rad/s, ad una temperatura T = 35°C e ad un'ampiezza di deformazione γ = 0,1%;
3. Fase di condizionamento del campione a T = 20°C, f = 10Hz e γ = 0,1% per una durata di 30 minuti;
4. Prova in scansione di frequenze, le quali sono fatte variare tra 0,1 e 100 rad/s, ad una temperatura T = 20°C e ad un'ampiezza di deformazione γ = 0,1%;
5. Fase di condizionamento del campione a T = 5°C, f = 10Hz e γ = 0,1% per una durata di 30 minuti;
6. Prova in scansione di frequenze, le quali sono fatte variare tra 0,1 e 100 rad/s, ad una temperatura T = 5°C e ad un'ampiezza di deformazione γ = 0,1%;

In questa prova, viene richiesto al reometro di acquisire, nelle varie fasi di carico, 10 punti relativi a determinate frequenze di misura espresse in rad/s.

La seconda prova eseguita è stata la prova LAS, la quale si compone delle seguenti fasi:

1. Fase di condizionamento del campione a T = 20°C, f = 10Hz e γ = 0,1% per una durata di 30 minuti;
2. *Frequency sweep* ad una temperatura T = 20°C, γ = 0,1% in cui la frequenza di misura viene fatta variare nel seguente modo:

- vengono acquisiti 5 punti in corrispondenza dei valori di frequenza pari a 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 - 1Hz;
- vengono acquisiti 5 punti in corrispondenza dei valori di frequenza pari a 2 – 4 – 6 – 8 - 10Hz;
- vengono acquisiti 2 punti in corrispondenza dei valori di frequenza pari a 20 – 30Hz;

3. Prova LAS: prova di *strain amplitude sweep* in cui l'ampiezza di deformazione γ aumenta linearmente da 0,1% a 30% ad una temperatura T = 20°C ed una frequenza f = 10Hz.

Si evidenzia che la normativa impone di applicare 3100 cicli di carico; pertanto applicando una frequenza di carico pari a 10 Hz e registrando un punto al secondo, vengono registrati 310 punti.
Si procede nel seguente modo: vengono acquisiti i primi 10 punti, corrispondenti ai primi 100 cicli di carico, con un'ampiezza costante γ pari a 0,1%; gli altri 300 punti, corrispondenti a 3000 cicli di carico, vengono acquisiti con un'ampiezza variabile da 0,1 a 30% e in un intervallo di tempo di 5 minuti.

La procedura di prova LASH (*LAS-based healing*) è suddivisa in diverse fasi; le prime due, rispettivamente fase di condizionamento e *frequency sweep,* vengono eseguite nelle medesime condizioni di T, f e γ presenti nella prova LAS. Le successive fasi sono:

3 Prova LAS: prova di *strain amplitude sweep* in cui l'ampiezza di deformazione γ viene fatta variare linearmente da 0,1% fino ad un valore

di deformazione corrispondente al 50% del danno a rottura S_f, quest'ultimo ottenuto dalla precedente prova LAS a T = 20°C e f = 10Hz;
4. Periodo di riposo di durata pari a 60, 300, 900 e 1800 secondi;
5. Viene ripresa la sequenza di carico LAS a partire dal valore di deformazione applicata prima del periodo di riposo, relativa ad una data % di S_f con lo stesso incremento di deformazione della prova LAS.

Anche in questo caso la normativa impone di applicare 3100 cicli di carico e il procedimento applicato è analogo a quanto descritto precedentemente.

3.4.4 Influenza del tempo e della temperatura di riposo

L'obiettivo è quello di valutare l'influenza di tempo e temperatura di riposo sull'effettiva capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio.
In fase di sperimentazione sono considerate due differenti temperature di prova, rispettivamente pari a 14°C e 20°C.

La prova di *strain amplitude sweep* viene eseguita con le stesse modalità descritte al paragrafo 3.4.1, cambiando solamente la temperatura di prova.
La capacità di autoriparazione dei bitumi viene valutata eseguendo prove di *time sweep,* in condizioni di un danneggiamento inziale e non del campione. Al fine di rientrare all'interno dei limiti di laboratorio, le durate del periodo di riposo scelte sono di due, quattro e sei ore.
La capacità di recupero viene valutata attraverso la valutazione di due indici, uno in termini di numero di cicli N (Equazione 2.32) ed uno in termini di norma del modulo complesso G* (Equazione 2.33).

Per fare ciò, viene eseguita una modellazione della cinetica del recupero esibito dal materiale durante il periodo di riposo attraverso l'Equazione 2.34.

Le prove di *healing* e di *steric hardening* sono eseguite con le stesse modalità riportate al paragrafo 3.4.1 con riferimento alla norma del modulo complesso.

I dati ottenuti dalle prove *time sweep* in assenza di pre-danneggiamento, sono modellati attraverso l'Equazione 2.35.

I dati ottenuti dalle prove *time sweep* in presenza di un danneggiamento iniziale, sono modellati attraverso l'Equazione 2.36.

Una volta calcolati tutti i parametri, si calcola il recupero di modulo dinamico dovuto esclusivamente al fenomeno di autoriparazione attraverso l'Equazione 2.37.

Capitolo 4

Analisi dati

Il presente capitolo è dedicato all'analisi dei dati ottenuti attraverso le diverse prove eseguite. Gli obiettivi perseguiti sono stati due: determinare, attraverso l'applicazione di tre diversi protocolli di prova, i parametri fondamentali al fine di quantificare la vera capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio; valutare l'influenza di due fattori quali temperatura e tempo di riposo sulla capacità di autoriparazione del bitume.

4.1 Valutazione della capacità di autoriparazione di un bitume modificato on polimero SBS

4.1.1 Time sweep – single rest period

Questa metodologia di prova consente di valutare la capacità di autoriparazione del bitume monitorando i cambiamenti delle proprietà meccaniche esibiti durante un periodo di riposo successivo ad una fase di carico. La capacità di autoriparazione dei bitumi viene valutata eseguendo una prova in cui sono presenti due *time sweep*, intervallati da un singolo periodo di riposo.
I dati ottenuti dalle prove, sono stati analizzati ed elaborati con lo scopo di:

- Valutare l'indice di *healing*;
- Modellare la cinetica del recupero mostrato dal materiale durante il periodo di riposo.

La prova di *strain amplitude sweep* è stata propedeutica alle successive prove di *Time sweep* in quanto ha consentito di individuare il limite di viscoelasticità lineare (LVE), ossia il valore di deformazione γ corrispondente al passaggio da un comportamento viscoelastico lineare ad uno non lineare del materiale. Si riportano di seguito i risultati ottenuti per il bitume oggetto di studio.

Ripetizione	$\lvert G_0^* \rvert$ [kPa]	$\lvert G_0^* - \Delta G^* \rvert$ [kPa]	γ [%]	LVE
1	14598,2	13868,3	1,56	1,58
2	14183,8	13474,6	1,60	
3	14542,5	13815,4	1,57	

Tabella 4.1: Risultati test di Strain Amplitude Sweep bitume SBS

Si precisa che, per limitare la durata dei test, si è scelto un valore di deformazione γ superiore al limite di viscoelasticità e pari al 3%. Si riporta di seguito un grafico raffigurante gli andamenti delle tre ripetizioni eseguite, in particolare nell'asse delle ascisse sono riportate le deformazioni γ in scala logaritmica e in ordinata la norma del modulo complesso $|G^*|$ in scala lineare (Figura 4.1).

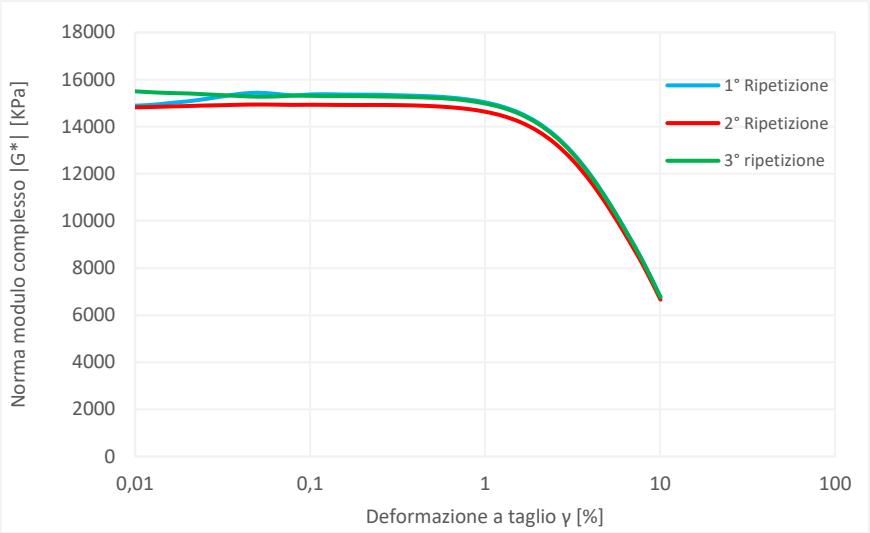

Figura 4.1: Rappresentazione curve da prove di Strain Amplitude Sweep bitume SBS

Durante la prova di *healing,* il cambiamento delle proprietà meccaniche del materiale, è stato monitorato riferimento all'energia dissipata nel i-esimo ciclo di carico, secondo quanto espresso dall'Equazione 2.1.
Si riportano di seguito gli andamenti relativi alle sole fasi di fatica dei test di *healing*, le quali mostrano la variazione dell'energia dissipata in funzione del numero di cicli di carico corrispondenti ad ogni livello di danno imposto per il bitume oggetto di studio.

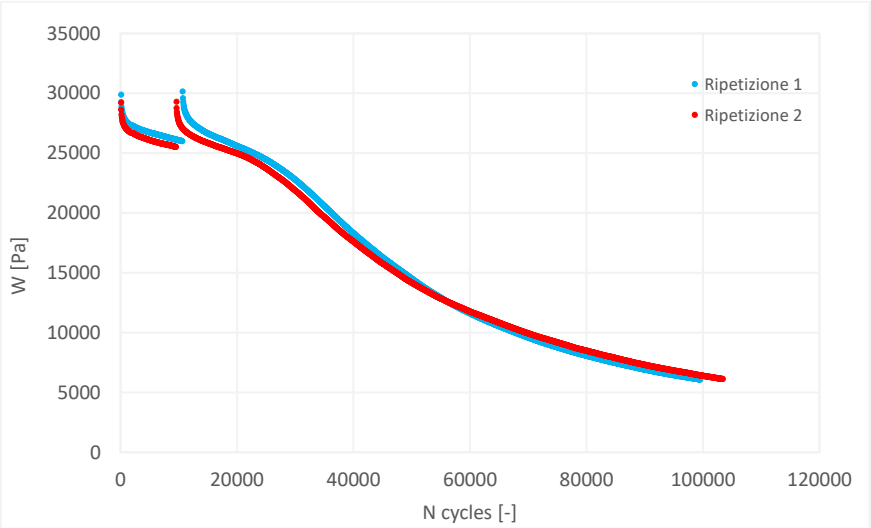

Figura 4.2: Fase di fatica ΔW_0 15% bitume SBS

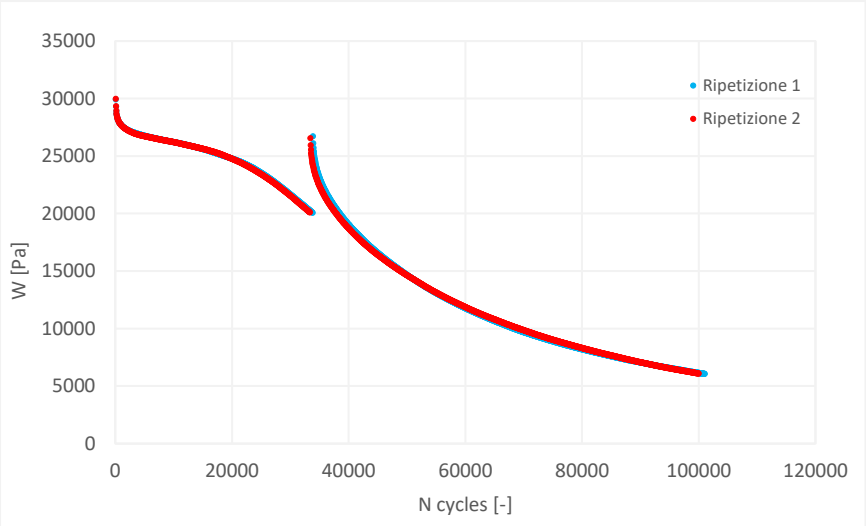

Figura 4.3: Fase di fatica ΔW0 35% bitume SBS

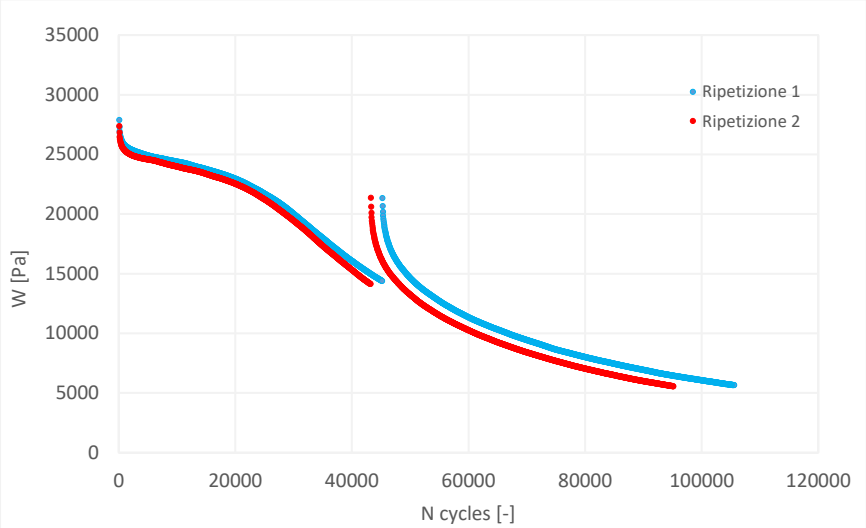

Figura 4.4: Fase di fatica ΔW0 50% bitume SBS

Dai precedenti grafici è possibile notare come, tra la prima e la seconda fase di carico, ci sia effettivamente un recupero delle proprietà.

Per ogni percentuale di abbattimento dell'energia dissipata iniziale e corrispondente ai diversi livelli di danneggiamento imposti, sono stati calcolati gli indici di *healing*, mediante l'Equazione 2.2.

Sono state eseguite due ripetizioni per ogni livello di danneggiamento imposto e di seguito sono riportati i valori ottenuti.

ΔW_0 [%]	Ripetizione [-]	N_{rec} [-]	N_f [-]	N_{rec}/N_f [-]	HI_1 [%]
15	1	7491	69790	10,7	10,8
	2	7283	67386	10,8	
35	1	4578	98947	4,6	4,5
	2	4356	100224	4,3	
50	1	5365	101325	5,3	5,3
	2	4901	91146	5,4	

Tabella 4.2: Indici di Healing N_{rec}/N_f bitume SBS

Al fine di quantificare il contributo fornito dall'indurimento sterico alla capacità di autoriparazione del materiale, sono stati effettuati test di *time sweep* applicando un singolo periodo di riposo e in assenza di un danneggiamento iniziale. Si è dunque stimato un indice relativo a quanto il legante recupera esclusivamente con l'applicazione del periodo di riposo. Sono state eseguite due ripetizioni ed il valore finale è stato ottenuto facendo una media delle due. Si riportano di seguito i risultati ottenuti da tale prova sul bitume oggetto di studio.

ΔW_0 [%]	Ripetizione [-]	N_{rec} [-]	N_f [-]	N_{rec}/N_f [-]	HI_{SH} [%]
0	1	451	159362	0,3	0,2
	2	210	114364	0,2	

Tabella 4.3: Indici di Steric hardening bitume SBS

Gli indici relativi all'indurimento sterico sono stati successivamente sottratti ai precedenti indici di *healing*, ottenendo dei nuovi indici depurati per ogni abbattimento di energia dissipata inziale. Si riportano di seguito gli indici di *healing* depurati dall'indurimento sterico.

ΔW_0 [%]	$HI_{depurated}$ [%]
15	10,5
35	4,3
50	5,1

Tabella 4.4: Indici di Healing depurati bitume SBS

Dai risultati ottenuti si nota come l'abbattimento del 15% di energia corrispondi ad un basso livello di danneggiamento del bitume, evidenziato da un indice di *healing* maggiore rispetto a quello ottenuto considerando abbattimenti del 35% e del 50%. Questi ultimi difatti corrispondono a livelli di danneggiamento del materiale più elevati e, in questo caso, la variazione di tale indice sembra non dipendere dal livello di danneggiamento considerato.

Al fine di comprendere meglio la capacità di autoriparazione del bitume modificato con polimero SBS, è stato calcolato un secondo indice di *healing* attraverso l'Equazione 2.5.

Per ogni livello di danneggiamento imposto, sono state eseguite due ripetizioni e di seguito sono riportati i valori ottenuti.

ΔW_0 [%]	Ripetizione [-]	N_{rec} [-]	N_0 [-]	N_{rec}/N_0 [-]	HI_2 [%]
15	1	7491	10595	70,7	73,6
	2	7283	9514	76,6	
35	1	4578	33801	13,5	13,3
	2	4356	33349	13,1	
50	1	5365	45144	11,9	11,6
	2	4901	43167	11,4	

Tabella 4.5: Indici di Healing N_{rec}/N_0 bitume SBS

Dai risultati ottenuti, si nota che l'indice di *healing*, in funzione del livello di abbattimento imposto, decresce al crescere del livello di danneggiamento; questo andamento risulta essere coerente con le aspettative teoriche. In particolare l'abbattimento del 15% dell'energia dissipata corrisponde ad un basso danneggiamento del bitume modificato con polimero SBS, evidenziato da un alto indice di *healing*. Un danneggiamento elevato del bitume si manifesta invece a partire dagli abbattimenti del 35% e 50%, evidenziato da un minore indice di *healing*.

Il secondo obiettivo dell'analisi ha riguardato la modellazione della cinetica del recupero mostrato dal materiale durante il periodo di riposo, in particolare è stata valutata la velocità con la quale avviene il recupero di energia da parte del campione.

Nell'analisi, la cinetica del recupero è stata valutata considerando la differenza ΔW(t) tra l'energia dissipata al generico tempo di riposo t e quella effettivamente misurata all'inizio della fase di riposo. Attraverso le Equazioni 2.7 e 2.8, relative rispettivamente alla prova di *steric hardening* e di *healing*, è stato possibile confrontare i risultati sperimentali con quelli modellati.

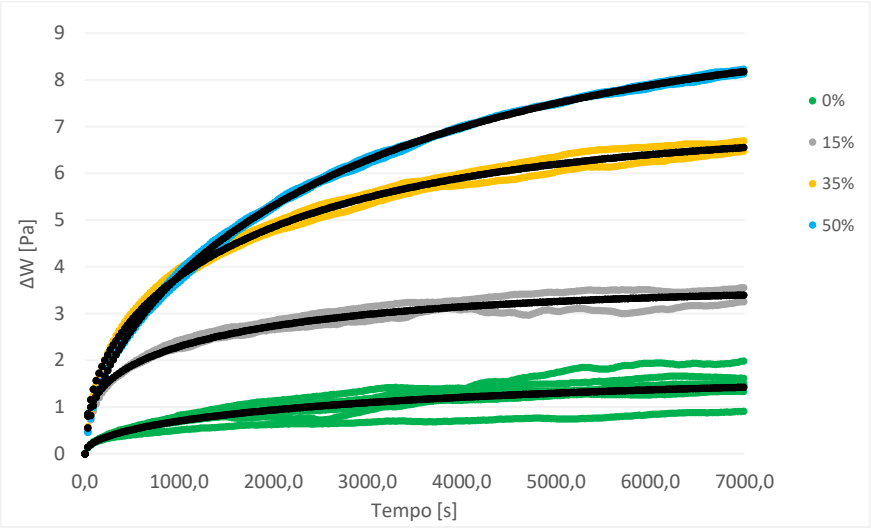

Figura 4.5: Recupero di energia durante la fase di riposo per diversi livelli di danneggiamento

I parametri relativi alla modellazione della cinetica sono rispettivamente: ΔW_0 è la variazione di energia dissipata iniziale per un dato livello di danneggiamento, α e β sono i parametri di regressione che descrivono la forma delle curve, ΔW_∞ rappresenta il valore asintotico a cui tende l'energia per un tempo teoricamente infinito, ΔW_D è l'energia effettivamente persa a causa del danneggiamento imposto, ΔW_{2h} rappresenta l'energia recuperata nelle prime 2 ore del periodo di riposo.

ΔW_0 [%]	α [-]	β [-]	ΔW_∞ [Pa]	ΔW_D [Pa]	ΔW_{2h} [Pa]
0	1,65E-04	4,69E-01	0	0	0
15	2,72E-04	3,09E-01	1,87E+00	2,90E+00	1,87E+00
35	2,91E-04	4,42E-01	5,27E+00	1,01E+01	5,14E+00
50	2,38E-04	5,69E-01	7,52E+00	1,43E+01	6,79E+00

Tabella 4.6: Parametri relativi alla cinetica del recupero bitume SBS

Dalla Tabella 4.6 è possibile notare che il bitume, dopo un periodo di riposo infinito, presenta un recupero parziale di energia dissipata nella fase di carico. Analogamente, dopo un periodo di riposo di due ore, il bitume recupera solo parzialmente l'energia dissipata nella fase di carico.

Di seguito si riportano due grafici raffiguranti rispettivamente l'energia persa in relazione all'energia recuperabile con un tempo di riposo pari a due ore (Figura 4.6) e l'energia dissipata in relazione all'energia recuperabile a tempo infinito (Figura 4.7).

Si evidenzia che i valori di energia recuperata con un tempo di riposo infinito e di due ore, sono stati depurati dal fenomeno di indurimento sterico.

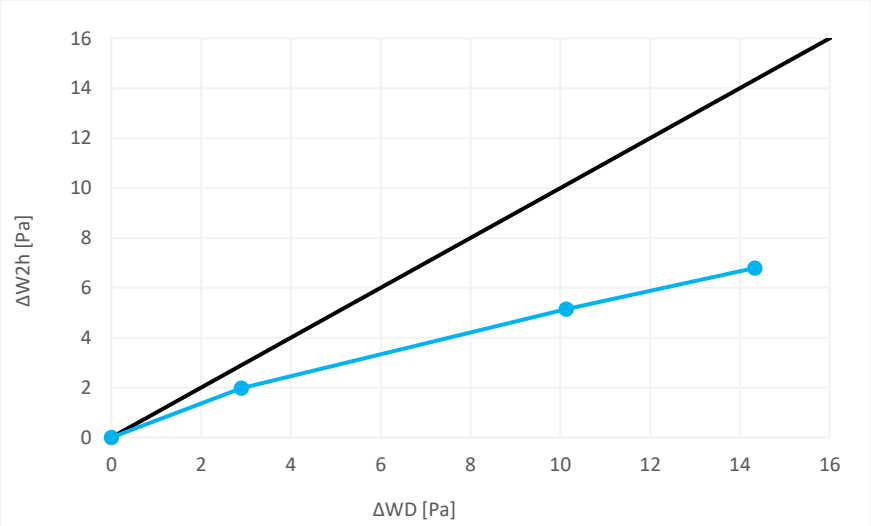

Figura 4.6: Energia recuperabile con un periodo di riposo di due ore

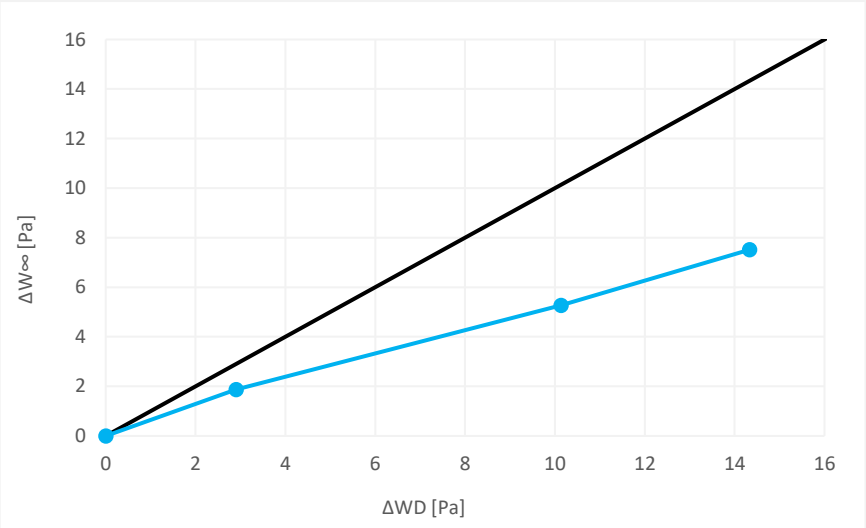

Figura 4.7: Energia recuperabile con un periodo di riposo infinito

Un ulteriore informazione sulla velocità con la quale avviene il fenomeno di autoriparazione, è stata ottenuta calcolando il tempo t_{99} necessario al raggiungimento del 99% del valore asintotico dell'energia ΔW_{∞}.

ΔW_0 [%]	t_{99} [h]
15	3,59
35	3,60
50	17,82

Tabella 4.7: Tempo necessario al raggiungimento del 99% di ΔW_{∞} bitume SBS

4.1.2 Time sweep – multiple rest periods

Questa metodologia prevede di condurre prove di *time sweep*, inserendo periodi di riposo multipli ed interposti tra le fasi di carico, che conducono il materiale ad uno specifico livello di danno; in particolare, in questo elaborato sperimentale si è scelto di inserire 14 periodi di riposo.
L'obiettivo è quello di determinare il recupero delle suddette proprietà dovuto solo all'autoriparazione dello stato fessurativo, separandolo da altri fenomeni come quelli tissotropici.

Questa tipologia di test prevede di valutare il cambiamento del modulo viscoso G*senδ nel tempo, il quale risulta essere rappresentativo dell'energia dissipata. Le diverse fasi di carico vengono interrotte quando tale parametro raggiunge il 65% del suo valore iniziale, il che corrisponde ad un abbattimento del 35% del modulo viscoso. Si riporta di seguito un grafico raffigurante l'andamento del modulo viscoso G*senδ in funzione del tempo per le due ripetizioni eseguite.

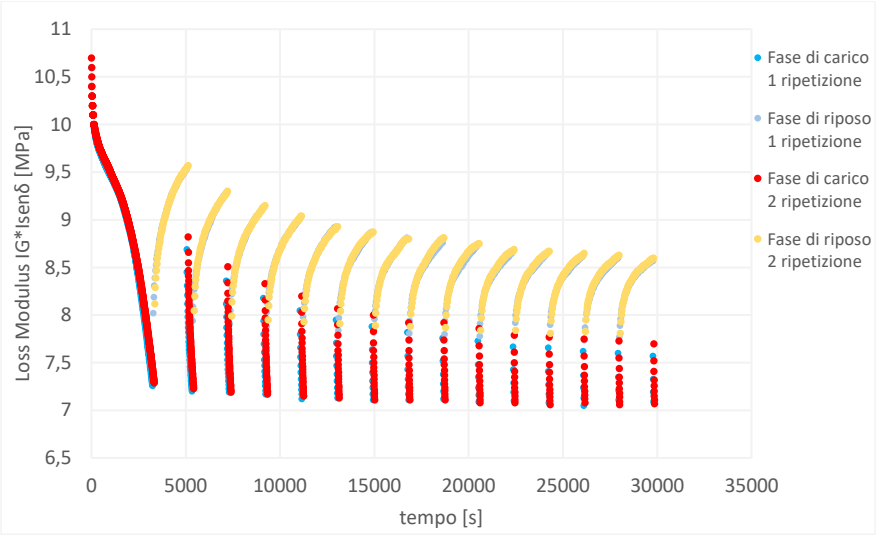

Figura 4.8: Test di healing bitume SBS

Dalla Figura 4.8 è possibile notare una diminuzione del modulo viscoso G*senδ durante le fasi di carico, mentre un suo parziale recupero è visibile durante le fasi di riposo. Inoltre è interessante notare come, all'aumentare del numero dei periodi di riposo, il tasso di diminuzione del modulo viscoso non vari più significativamente, assestandosi ad un valore pressoché costante.

Analogamente, il recupero delle proprietà meccaniche esibito dal materiale durante i periodi di riposo diminuisce gradualmente per poi assestarsi ad un valore costante.

Si riporta di seguito l'andamento del modulo viscoso in funzione del numero di cicli nelle sole fasi di carico della prova di *healing*.

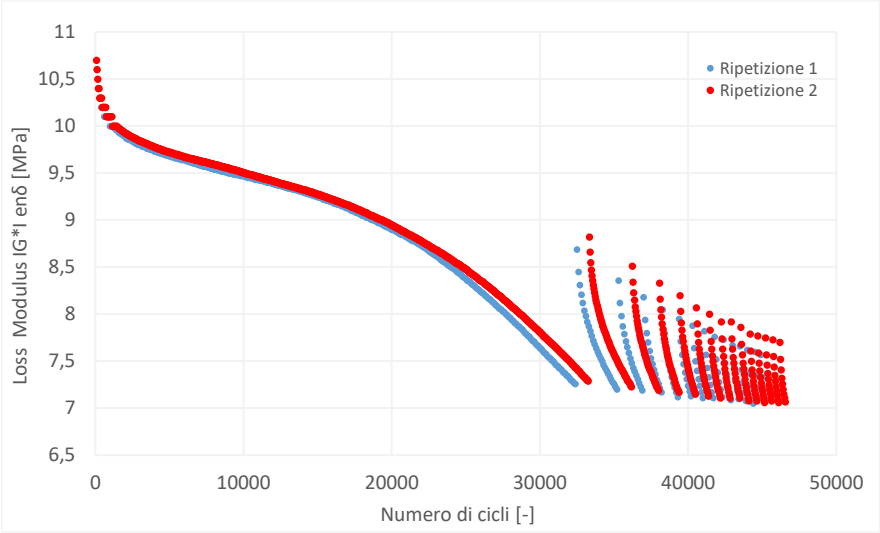

Figura 4.9: Fasi di fatica bitume SBS

Dalla Figura 4.9 si può osservare una prima fase di fatica in cui il modulo viscoso diminuisce in maniera graduale; successivamente, all'aumentare delle fasi di fatica, il tasso di diminuzione del modulo diventa più rapido. Un'altra considerazione riguarda il numero di cicli: è possibile notare che all'aumentare del numero dei periodi di riposo, il numero di cicli necessari al raggiungimento del livello di danneggiamento imposto diminuisce. Si riporta di seguito l'andamento del numero di cicli di carico recuperati in funzione del numero dei periodi di riposo.

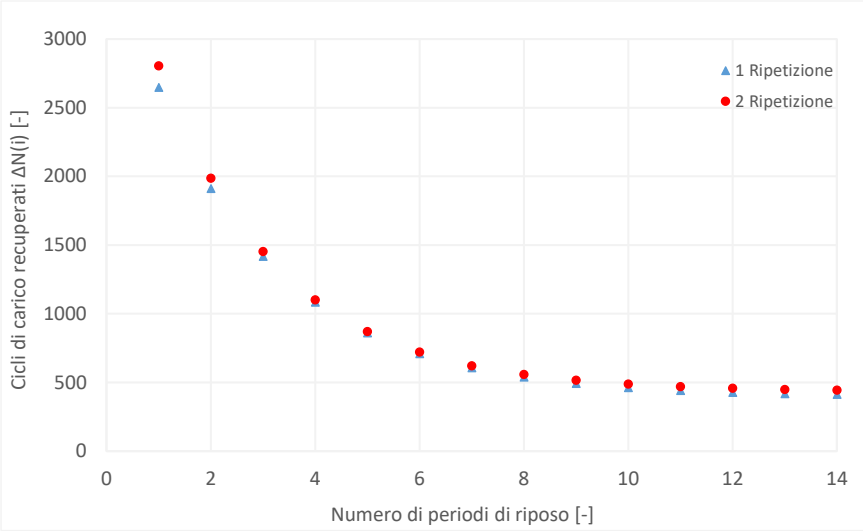

Figura 4.10: Cicli di carico recuperati bitume SBS

Dalla Figura 4.10 si osserva che il numero di cicli di carico recuperati ΔN_i diminuisce gradualmente all'aumentare del numero di periodi di riposo, per poi tendere ad un valore asintotico. Tale valore è il risultato di due contributi: uno relativo a fenomeni tempo-dipendenti come la tissotropia, l'altro dovuto alla vera capacità di autoriparazione del materiale; la tissotropia fornisce un contributo costante, contrariamente la capacità di autoriparazione tende a diminuire all'aumentare del danno sul materiale. Questo implica che, dopo infiniti periodi di riposo, il valore costante asintotico del numero di cicli ΔN_i vada attribuito solo alla tissotropia.

Di seguito è riportato un grafico relativo al potenziale di autoriparazione del materiale dopo l'applicazione di 14 periodi di riposo.

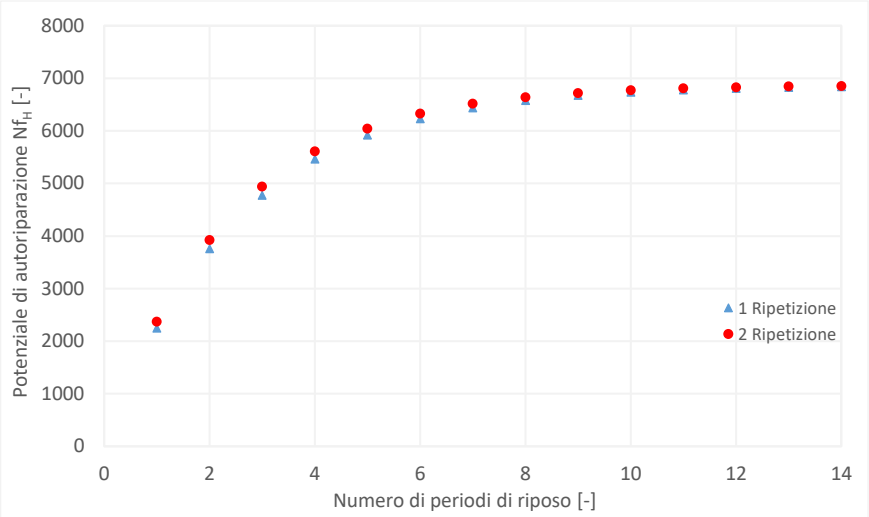

Figura 4.11: Potenziale di autoriparazione bitume SBS

Si può osservare come dopo un numero di periodi di riposo idealmente infinito, tale valore converga ad un valore asintotico.
Si riportano di seguito i parametri ottenuti al fine di caratterizzare il fenomeno dell'autoriparazione.

Bitume	Ripetizione	N_0 [-]	N_{fH} [-]	n_{95} [-]	K_1 [-]	ΔN_∞ [-]	N_{fat} [-]
SBS	1	32400	6868	7,6	3343,6	400	39268
	2	33259	6873	7,1	3619,8	435	40132

Tabella 4.8: Parametri per analisi dati protocollo Marche

In Tabella 4.8 sono riportati rispettivamente: N_0 è il numero di cicli relativi alla prima fase di carico, N_{fH} è il potenziale di autoriparazione, n_{95} rappresenta il numero di periodi di riposo necessari al raggiungimento del 95% di N_{fH}, k_1 è una costante specifica del materiale, ΔN_∞ è il valore asintotico del numero di cicli di carico necessari al raggiungimento del livello di danneggiamento imposto legato alla tissotropia e misurato dopo infiniti periodi di riposo, N_{fat} è il valore limite della resistenza a fatica e rappresenta il concetto sulla quale si basa la presente metodologia.

Infine, per effettuare un confronto tra i dati ottenuti attraverso questa metodologia e quelli ottenuti nel precedente paragrafo mediante l'Equazione 2.5, è stato definito un parametro dato dal rapporto tra il potenziale di autoriparazione N_{fH} ed il numero di cicli N_0 relativi alla prima fase di carico. Si riportano di seguito i risultati ottenuti.

Bitume	Ripetizione	N_{fH}/N_0 [%]
SBS	1	21,2
	2	20,7

Tabella 4.9: Potenziale di autoriparazione e numero di cicli prima fase di carico

Dai risultati ottenuti con le prove di *time sweep*, considerando periodi di riposo multipli, è emerso che il bitume modificato con polimero SBS risulta avere una maggiore capacità di autoriparazione rispetto a quella determinata precedentemente con le medesime prove ma caratterizzate da un solo periodo di riposo.

4.1.3 LAS – LASH

Questa metodologia consente di misurare la capacità di autoriparazione del legante bituminoso sulla base sul modello S-VECD (S*implified Viscoelastic Continuum Damage*). Tale metodologia prevede prove di *Frequency Sweep*, seguite da prove LAS (*Linear Amplitude Sweep*) e LASH (*LAS-based* Healing).

La prova in scansione di frequenza (*Frequency Sweep*) ha permesso di analizzare il comportamento del bitume in campo viscoelastico lineare indagando una finestra di frequenze, a differenti temperature, e mantenendo costante l'ampiezza della deformazione. La prova ha consentito inoltre di ricavare l'andamento della norma del modulo complesso in funzione della frequenza, attraverso il quale è stato possibile costruire la curva maestra del bitume. In Figura 4.12 è

riportata la curva maestra del bitume testato, la quale rappresenta, in un piano bi-logaritmico, il modulo complesso in funzione della frequenza di sollecitazione ridotta.

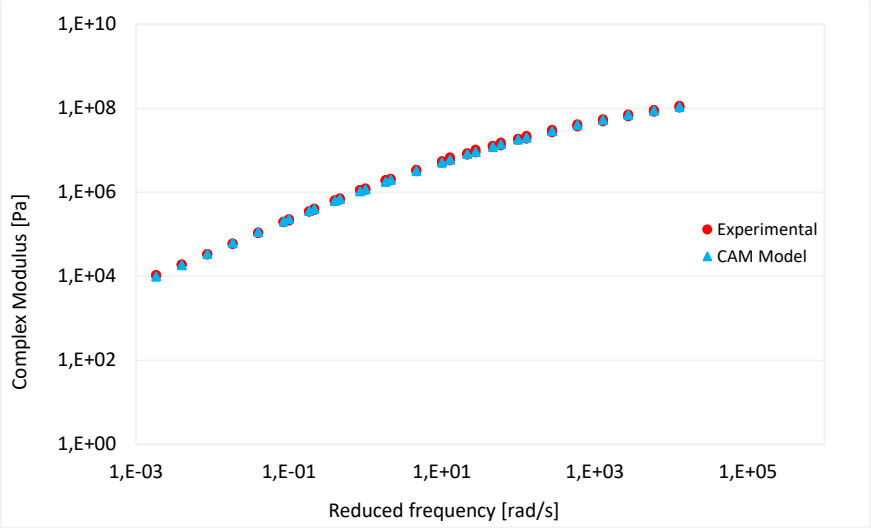

Figura 4.12: Curva maestra bitume SBS

Per analizzare l'evoluzione nel tempo del danno attraverso l'Equazione 2.27, è stato necessario definire il parametro α e quindi di conseguenza il termine m. Quest'ultimo è stato ricavato a partire dai dati ottenuti dalla prova di *Frequency sweep*: esso risulta essere la pendenza della retta interpolante i valori logaritmici del modulo complesso G* e della frequenza ridotta (Figura 4.13).

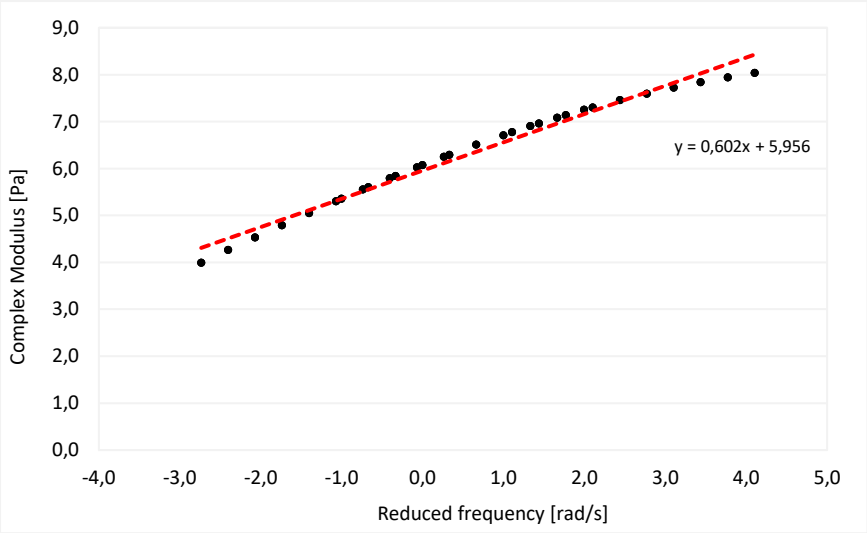

Figura 4.13: Rappresentazione grafica parametro m bitume SBS

Il protocollo LAS prevede una prova in cui l'ampiezza di deformazione viene aumentata linearmente da 0,1 al 30% in un intervallo di tempo pari a 5 minuti.

La Figura 4.14 mostra il risultato ottenuto attraverso questa tipologia di prova, in cui viene riportato l'andamento della tensione tangenziale in funzione della deformazione e il punto di rottura delle tre ripetizioni effettuate.

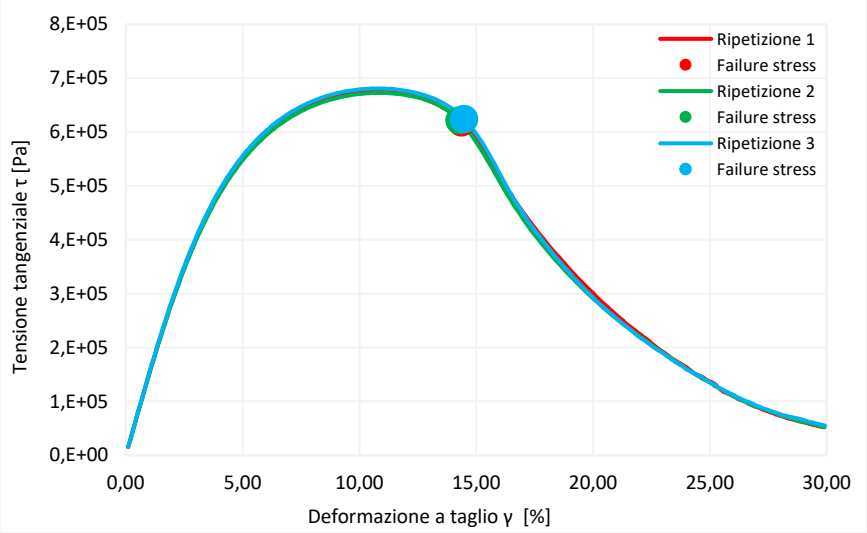

Figura 4.14: Curva tensione – deformazione da prova LAS bitume SBS

Il punto di rottura è stato determinato in corrispondenza del picco della curva *Stored* PSE (*Pseudo Strain Energy function*) registrato in funzione del numero di cicli di carico (Figura 4.15).

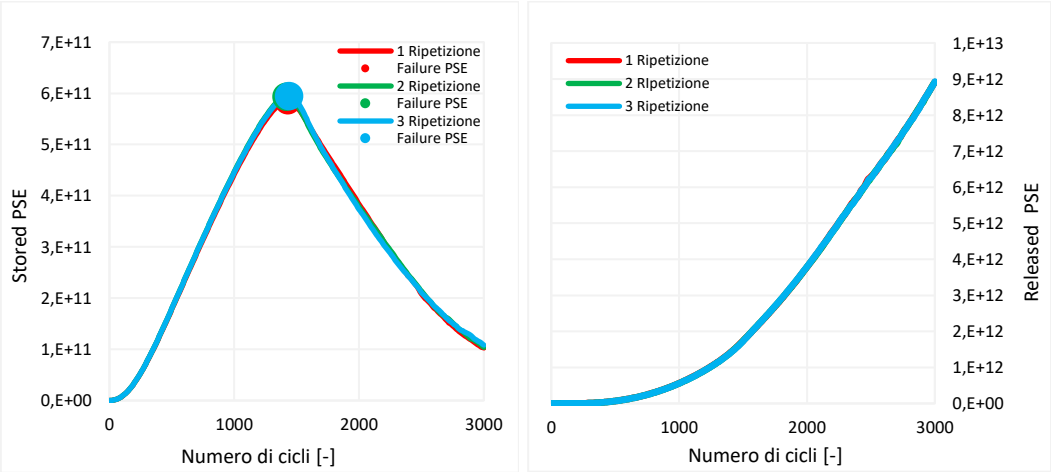

Figura 4.15: Rottura a fatica – prova LAS bitume SBS

Il punto di rottura risulta essere ritardato rispetto al valore di rottura ottenuto con il criterio della tensione di picco visto in Figura 4.14.

Per quanto concerne l'interpretazione dei risultati, il modello S-VECD consente di definire la DCC (*Damage Characteristic Curve*), la quale costituisce la relazione tra l'integrità del materiale C (S) e il livello di danno S. Di seguito sono riportate le DCC relative alle tre ripetizioni effettuate.

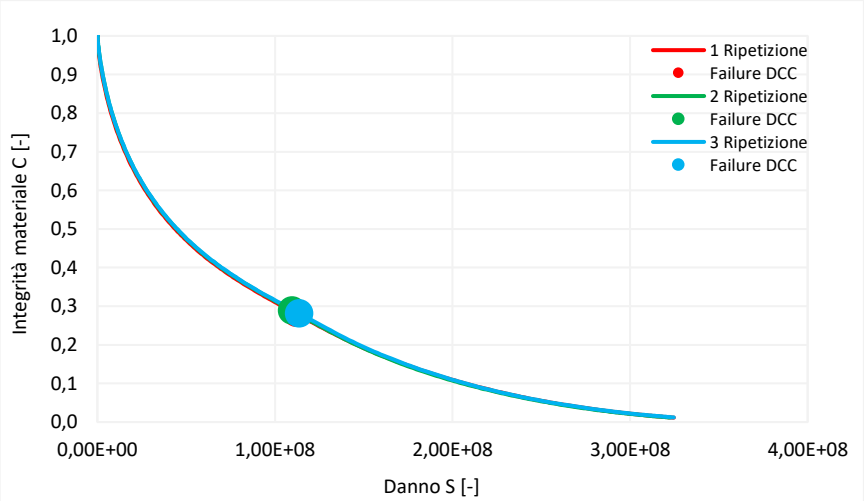

Figura 4.16: Curva caratteristica DCC bitume SBS

Il punto finale della curva DCC è definito da una coppia di valori S_f e C_f, i quali rappresentano rispettivamente il danno S e l'integrità del materiale a rottura C. Il valore di questo punto corrisponde al valore di rottura ottenuto precedentemente con il criterio di Wang.
La curva DCC riportata in Figura 4.16 è monotona decrescente in cui il valore dell'integrità del materiale C decresce all'aumentare del danno S; in assenza di danno S, il valore dell'integrità C risulta essere pari a 1.
Successivamente si è applicato il criterio del 50% S_f e, nella Tabella 4.10, sono riportati i valori di deformazione corrispondenti rispettivamente al criterio del 50% di S_f e a rottura.

BITUME	RIPETIZIONE	ε(50%S_f) [%]	ε(S_f) [%]
SBS	1	7,19	14,38
	2	7,14	14,28
	3	7,24	14,48

Tabella 4.10: Deformazione al 50% di S_f e deformazione a rottura

Si riportano di seguito le curve DCC precedentemente riportate in Figura 4.16 ma interrotte al raggiungimento del 50% S_f.

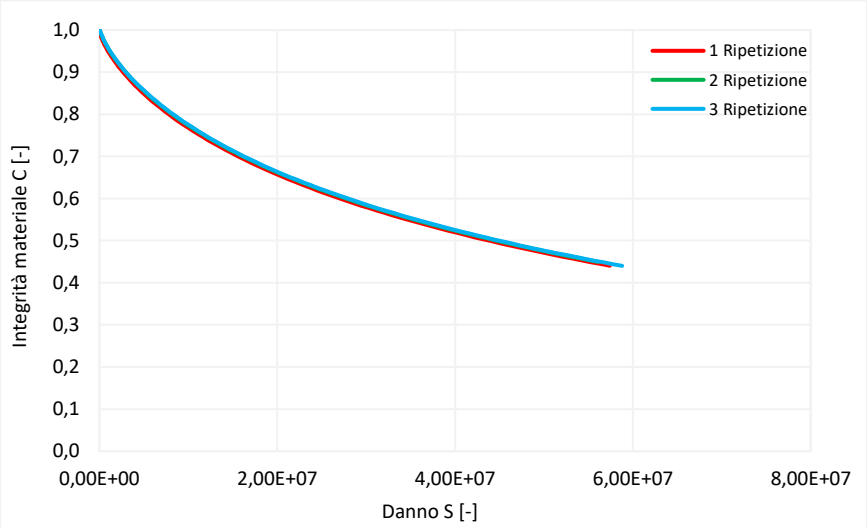

Figura 4.17: Curva caratteristica DCC fino al 50% di S_f bitume SBS

Una volta definito il valore di danno critico S_f, è stata effettuata la prova LASH. In questa tipologia di prova, il campione è stato sollecitato fino ad un'ampiezza corrispondente al 50% S_f ottenuta precedentemente attraverso la prova LAS. Una volta terminata questa fase, si è inserito un periodo di riposo di durata prefissata e nuovamente il materiale è stato sollecitato fino a rottura; sono stati applicati quattro diversi periodi di riposo, rispettivamente pari a 60, 300, 900 e 1800 secondi. Sono state effettuate due ripetizioni per ogni periodo di riposo e di seguito sono riportati i risultati di tale prova.

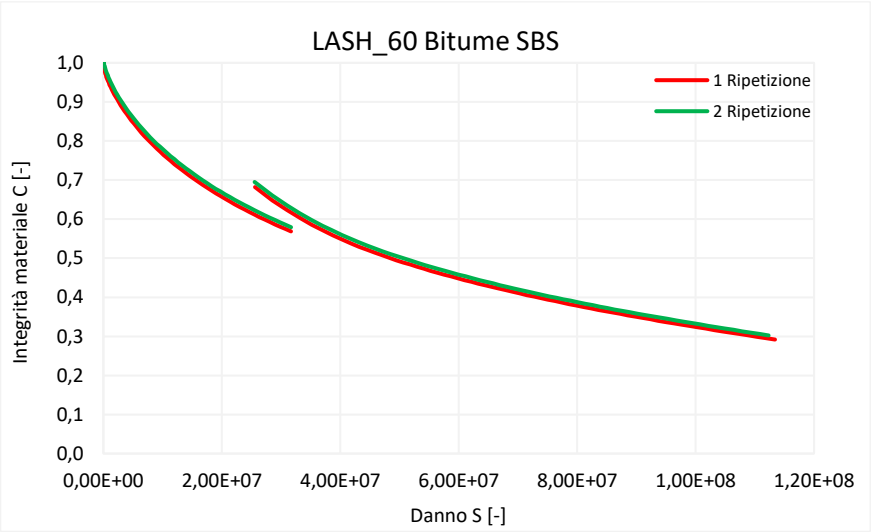

Figura 4.18: Prova LASH_60 bitume SBS

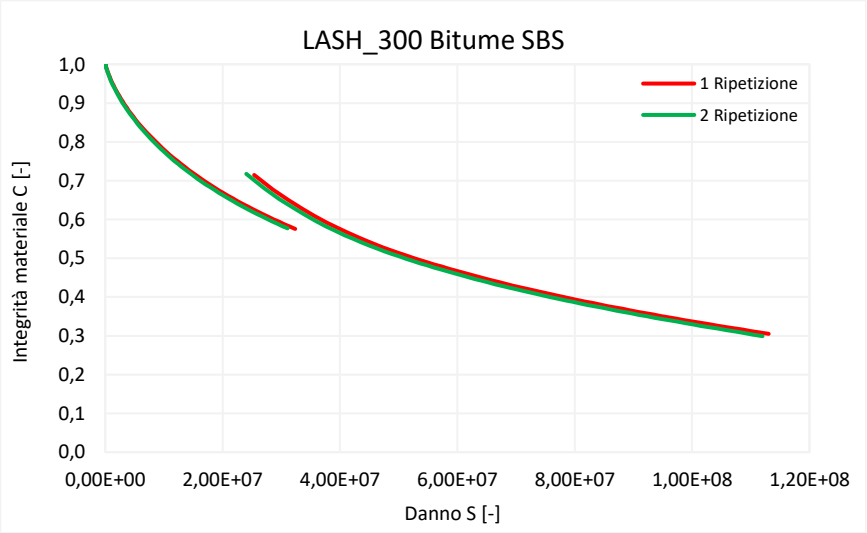

Figura 4.19: Prova LASH_300 bitume SBS

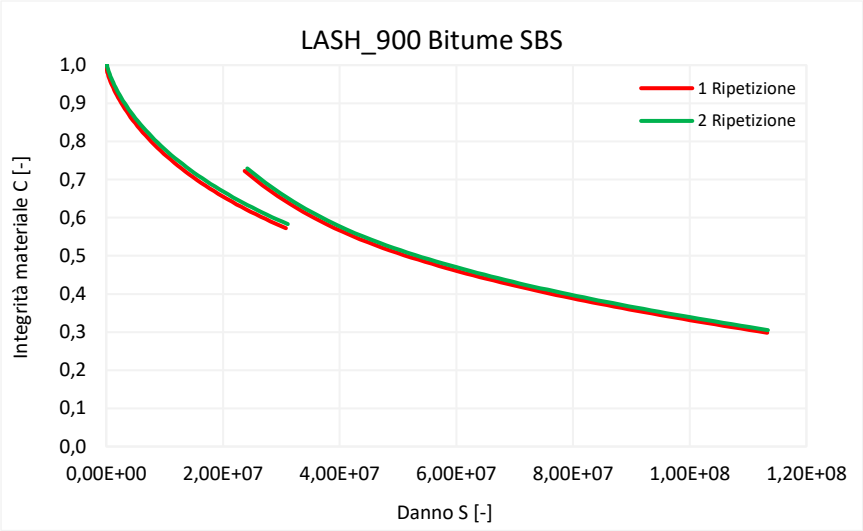

Figura 4.20: Prova LASH_900 bitume SBS

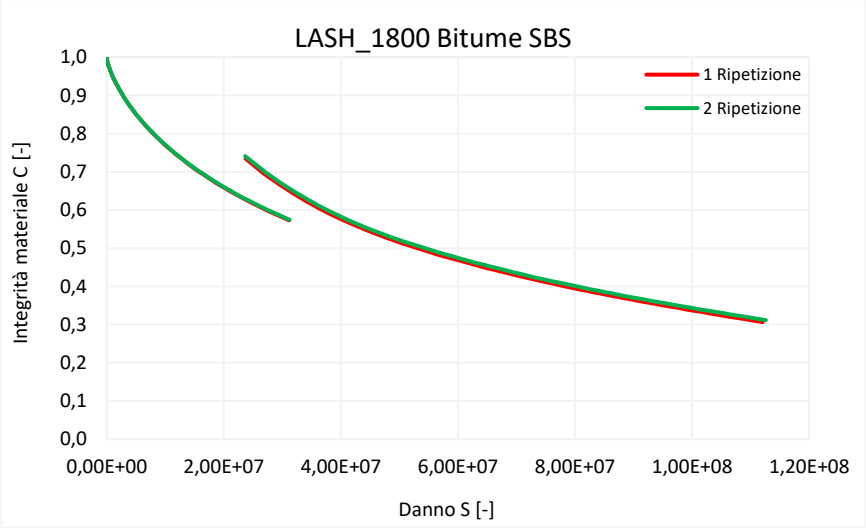

Figura 4.21: Prova LASH_1800 bitume SBS

Dai grafici, è possibile osservare una prima fase di carico in cui l'integrità del materiale C diminuisce all'aumentare del danno S. In seguito al periodo di riposo, il bitume in esame mostra un recupero di integrità C(S) ed una riduzione del danno S.

Successivamente si è calcolato l'indice di *healing* attraverso l'Equazione 2.31, misurando i valori di danno rispettivamente prima e dopo il periodo di riposo. Sono state effettuate due ripetizioni e qui di seguito sono riportati i dati ottenuti.

BITUME	Periodo di riposo [s]	Rip_1	Rip_2	HI [%]
SBS	60	19,2	19,4	19,3
	300	21,6	22,6	22,1
	900	23,0	22,3	22,6
	1800	23,9	24,3	24,1

Tabella 4.11: Indici di Healing bitume SBS

Dai dati ottenuti possiamo notare che l'indice di *healing* aumenta all'aumentare della durata del periodo di riposo, seppur non in maniera significativa. Quanto ottenuto risulta essere in linea con le aspettative teoriche.

4.1.4 Confronto risultati tra bitume modificato con polimero SBS e due bitumi vergini

A titolo di confronto, i risultati relativi ai tre protocolli adottati ed inerenti al bitume oggetto di studio sono stati comparati a due bitumi vergini analizzati in un precedente lavoro di tesi [30].

4.1.4.1 Time sweep – single rest period

Come già riportato nel capitolo 1, i bitumi si possono classificare in base al loro grado di penetrazione (Norma UNI EN 1426), ossia misurando la penetrazione di un ago nel campione di bitume espressa in dmm.
I due bitumi vergini, denominati in questo elaborato bitume A e bitume B, sono pertanto caratterizzati da valori di penetrazione compresi rispettivamente tra 40÷60 e 70÷100 dmm.
Si riporta di seguito un grafico relativo agli indici di *healing* calcolati per ogni percentuale di abbattimento dell'energia dissipata iniziale e corrispondente ai livelli di danneggiamento scelti. La formulazione per

il calcolo dell'indice di *healing* è riportata nell'Equazione 2.4, al quale è stato sottratto il contributo dell'indurimento sterico.

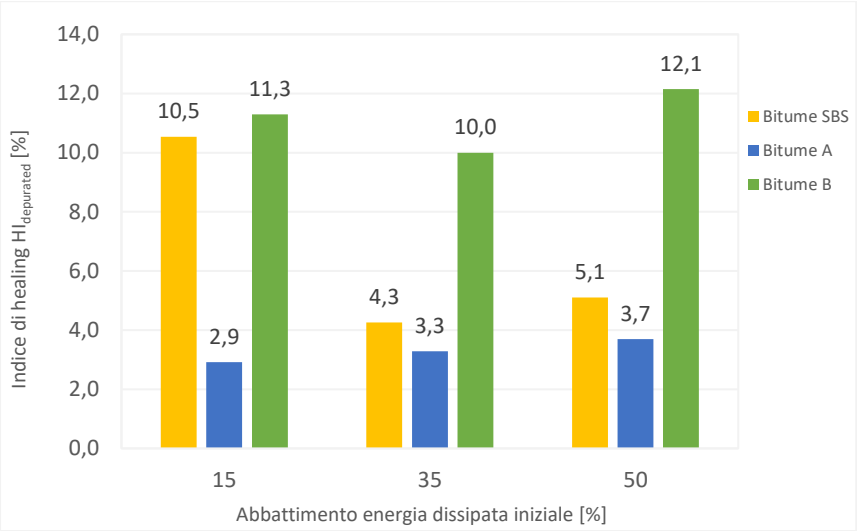

Figura 4.22: Indice di healing depurated

Dalla Figura 4.22 è possibile notare come il bitume B presenti indici più alti rispetto a quelli mostrati dai bitumi A e SBS. Questo risultato indica che un bitume più soffice, ossia con un alto grado di penetrazione, presenta una maggior capacità di autoriparazione.

Osservando la variazione di tale indice al variare dell'abbattimento imposto, si nota che il trend varia a seconda della tipologia di bitume considerata. In particolare, per i bitumi SBS e B si nota una diminuzione dell'indice di *healing* in corrispondenza degli abbattimenti del 15% e del 35%; diversamente, si assiste ad un aumento di tale indice in corrispondenza di un abbattimento del 50%. Andamento completamente diverso è invece quello esibito dal bitume A, in cui l'indice di *healing* aumenta all'aumentare dell'abbattimento imposto.

Per una migliore valutazione della capacità di autoriparazione, è stato calcolato un secondo indice di *healing* attraverso l'Equazione 2.5.

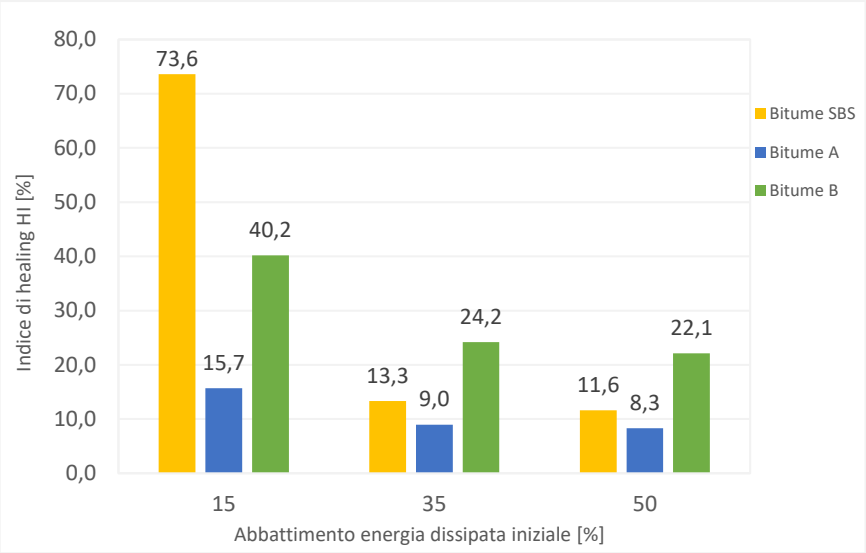

Figura 4.23: Indice di healing N_{rec}/N_0

Osservando la Figura 4.23 possono essere fatte le seguenti considerazioni:

- Per ogni tipologia di bitume la variazione dell'indice di *healing*, in funzione del livello di abbattimento imposto, decresce al crescere del livello di danneggiamento; questo andamento risulta essere coerente con le aspettative teoriche.
- In corrispondenza di un abbattimento del 15% dell'energia dissipata, il bitume SBS esibisce una più alta capacità di autoriparazione rispetto a quella mostrata dai due bitumi vergini.
- Gli abbattimenti del 35% e 50% dell'energia dissipata corrispondono ad un danneggiamento elevato per il bitume B ma comunque inferiore a quelli mostrati rispettivamente dal bitume SBS e dal bitume A.
- Il bitume A è quello che presenta, in corrispondenza di tutti gli abbattimenti considerati, una minore capacità di autoriparazione.

Dall'analisi dei risultati si nota che il bitume SBS, per un valore basso di abbattimento dell'energia dissipata, presenta un maggiore potenziale di autoriparazione; questo potrebbe essere legato ad una migliore capacità di riarrangiamento delle catene polimeriche una volta rimosso

il carico, ma anche all'effetto di confinamento esplicato dalla rete non danneggiata di polimeri SBS.

Contrariamente per alti abbattimenti dell'energia dissipata, il bitume B risulta avere un indice più alto rispetto agli altri due. Questo potrebbe indicare che un bitume più morbido (alto grado di penetrazione) favorisce le fasi di flusso e conseguente avvicinamento delle facce della superficie fessurata. Queste fasi risultano essere fondamentali affinché si possano esplicare successivamente le fasi di *wetting* e di diffusione delle superfici fessurate relative al fenomeno di autoriparazione.

Un ulteriore confronto è stato eseguito valutando la velocità con la quale avviene il recupero di energia dissipata inziale dopo un periodo di riposo. Si evidenzia che i risultati ottenuti sono stati depurati dal contributo dell'indurimento sterico.

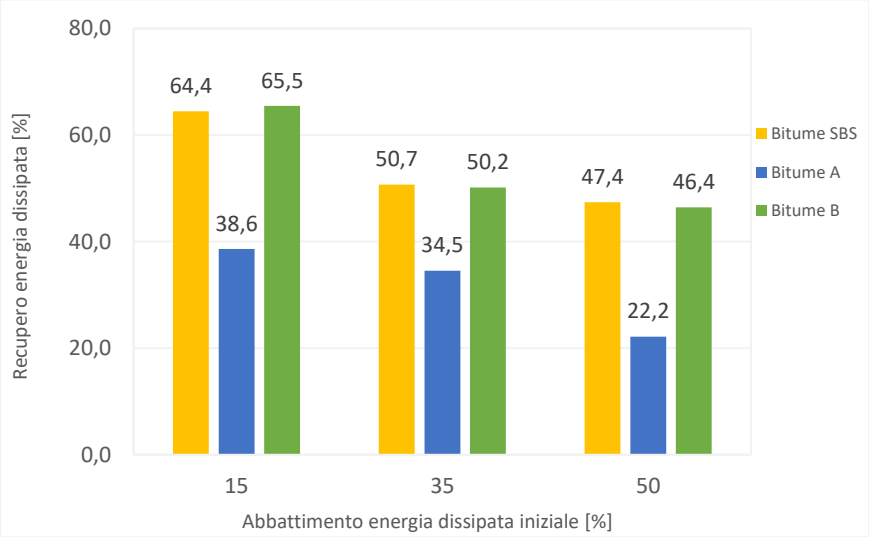

Figura 4.24: Recupero energia dissipata dopo due ore di riposo

Osservando la Figura 4.24 si evince che: per ogni tipologia di bitume il recupero dell'energia dissipata con un periodo di riposo di due ore, in funzione del livello di abbattimento imposto, decresce al crescere del livello di danneggiamento; questo andamento risulta essere coerente con le aspettative teoriche.

In particolare il bitume modificato con polimero SBS e il bitume B mostrano un'attitudine simile nel recuperare l'energia dissipata durante il periodo di riposo; questa attitudine risulta maggiore di quella mostrata dal bitume A.

4.1.4.2 Time sweep – multiple rest periods

Questa metodologia si basa sul concetto di resistenza limite a fatica N_{fat}. Si riporta di seguito un grafico relativo al limite di resistenza a fatica N_{fat} del bitume modificato con polimero SBS e di due bitumi vergini, rispettivamente 40/60 (A) e 70/100 (B).

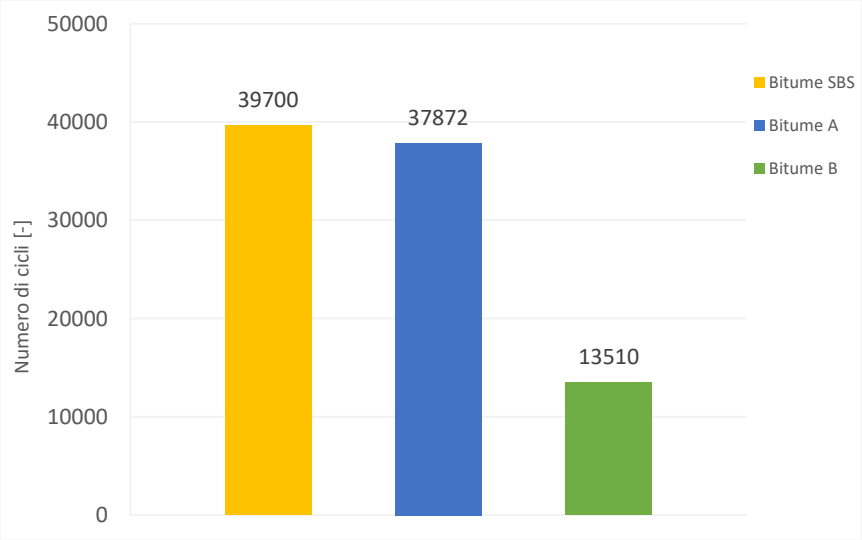

Figura 4.25: Resistenza limite a fatica N_{fat}

Dalla Figura 4.25 si osserva che il limite di resistenza a fatica N_{fat} mostrato dal bitume modificato con polimero SBS è maggiore di quello riscontrato per i bitumi A e B. Secondo questa metodologia, il bitume modificato presenta un maggiore potenziale di autoriparazione; questo risultato risulta essere coerente con le aspettative.

4.1.4.3 LAS – LASH

Questa metodologia permette di valutare la capacità di autoriparazione interrompendo la prova LAS per mezzo di periodi di riposo e valutando i parametri riguardanti l'integrità del materiale C (S) e del danno S. L'indice di *healing* viene calcolato attraverso la formulazione riportata nell'Equazione 2.31.

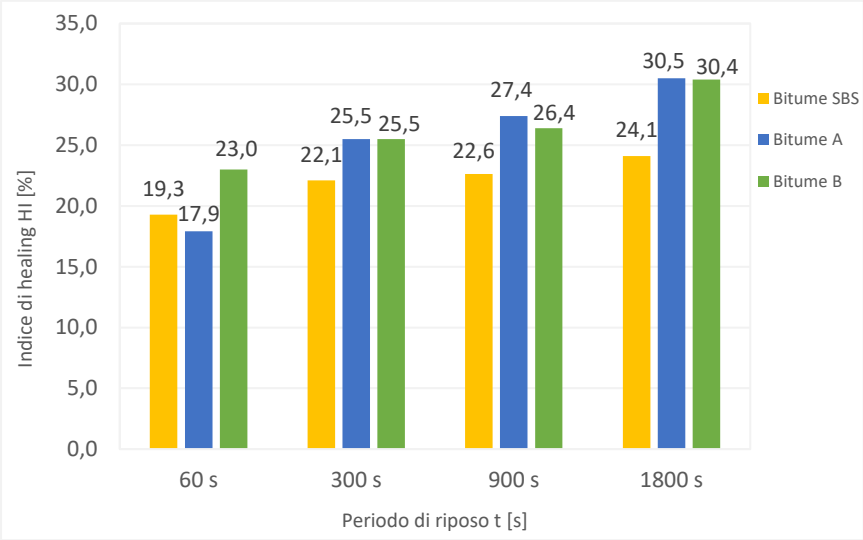

Figura 4.26: Indice di healing in funzione del livello di danno S

Osservando la variazione dell'indice di *healing* al variare del periodo di riposo imposto, si nota che il bitume modificato con polimero SBS presenta indici più bassi rispetto a quelli mostrati dai due bitumi vergini, in corrispondenza di tre periodi di riposo
La presenza della rete polimerica non sembra migliorare la capacità di recupero del bitume secondo l'applicazione di questo protocollo.

Il confronto dei risultati tra le diverse tipologie di bitumi ha condotto alle seguenti considerazioni:

- Secondo il protocollo di prova che prevede test di *time sweep* con un solo periodo di riposo, il bitume B presenta una maggiore capacità di autoriparazione rispetto ai due bitumi vergini. Questo è evidenziato da

un più alto indice di *healing* esibito in corrispondenza degli abbattimenti del 35% e del 50% dell'energia dissipata; ciò potrebbe indicare che un bitume più morbido (alto grado di penetrazione) favorisce le fasi di flusso con un conseguente avvicinamento delle facce della superficie fessurata e dunque una maggiore capacità di autoriparazione. Contrariamente, per un livello di abbattimento pari al 15%, il bitume modificato con polimero SBS è quello che presenza una maggiore capacità di autoriparazione. Questo potrebbe essere legato ad una migliore capacità di riarrangiamento delle catene polimeriche una volta rimosso il carico.
- Secondo il protocollo di prova che prevede test di *time sweep* con periodi di riposo multipli, il bitume modificato con polimero SBS presenta un maggior potenziale di autoriparazione, evidenziato da una maggiore resistenza limite a fatica. Apparentemente, un migliore potenziale di autoriparazione dovuto alla presenza del polimero può essere correlato alla componente elastica, e dunque ad una migliore capacità di riarrangiamenti data dalle catene polimeriche quando il carico viene rimosso. Questa capacità elastica consente di recuperare più facilmente la struttura iniziale, dimostrando pertanto che la modifica con polimero migliora la durata a fatica dei bitumi.
- Secondo il protocollo di prova che prevede test LAS e LASH, il bitume A è quello che presenta il più alto potenziale di autoriparazione in corrispondenza di tre diversi periodi di riposo. In corrispondenza di un tempo di riposo pari a 60s, il bitume B risulta essere quello con una maggiore capacità di autoriparazione.

In definitiva, dal confronto è emerso che a seconda del protocollo di prova considerato, i bitumi mostrano un comportamento rispettivamente diverso. Secondo il protocollo di prova che preve test *time sweep* con periodi di riposo multipli, il bitume modificato è quello che esibisce una migliore capacità di autoriparazione; anche secondo il protocollo di prova che prevede prevede test *time sweep* con un solo periodo di riposo, il

bitume modificato risulta essere quello con un maggiore potenziale di autoriparazione ma solo in corrispondenza di un basso livello di abbattimento dell'energia dissipata. Per livelli di abbattimento di energia maggiori, il bitume con un più alto grado di penetrazione, è quello che mostra capacità auto-riparanti migliori.
Secondo il protocollo di prova che prevedere test LAS-LASH, il bitume A è quello che presenta il più alto potenziale di autoriparazione in corrispondenza di tre diversi periodi di riposo; contrariamente, in corrispondenza di un tempo di riposo pari a 60s, il bitume B risulta essere quello con una maggiore capacità di autoriparazione.
La motivazione della diversità di comportamento mostrata dal bitume a seconda del protocollo analizzato, potrebbe ricercarsi nelle diverse metodologie e principi sulla quale si basano questi protocolli e che consentono di definire i diversi indici di autoriparazione.

4.2 Influenza del tempo e della temperatura di riposo

Il secondo obiettivo del presente lavoro sperimentale, è stato quello di valutare l'influenza di due fattori esterni, quali tempo e temperatura di riposo, sull'effettiva capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio.
Nella sperimentazione eseguita sono state considerate due differenti temperature di prova, rispettivamente pari a 14°C e 20°C.

La prova di *strain amplitude sweep*, propedeutica alle successive prove di *Time sweep,* ha consentito di individuare il limite di viscoelasticità lineare (LVE), ossia il valore di deformazione γ corrispondente al passaggio da un comportamento viscoelastico lineare ad uno non lineare del materiale. Si riportano di seguito i risultati ottenuti per il bitume oggetto di studio e relativi alla temperatura di 14°C. I dati relativi alla

temperatura di 20°C sono stati precedentemente calcolati e riportati in Tabella 4.1.

Ripetizione	$\lvert G_0^* \rvert$ [kPa]	$\lvert G_0^* - \Delta G^* \rvert$ [kPa]	γ [%]	LVE
1	34079,3	32375,4	1,45	1,40
2	33992,1	32292,4	1,36	

Tabella 4.12: Risultati test di Strain Amplitude Sweep bitume SBS a T = 14°C

Si precisa che, per limitare la durata dei test, si è scelto un valore di deformazione γ superiore al limite di viscoelasticità e pari al 2%. Si riporta di seguito un grafico raffigurante gli andamenti delle due ripetizioni eseguite, in particolare nell'asse delle ascisse sono riportate le deformazioni γ in scala logaritmica e in ordinata la norma del modulo complesso |G*|in scala lineare (Figura 4.27).

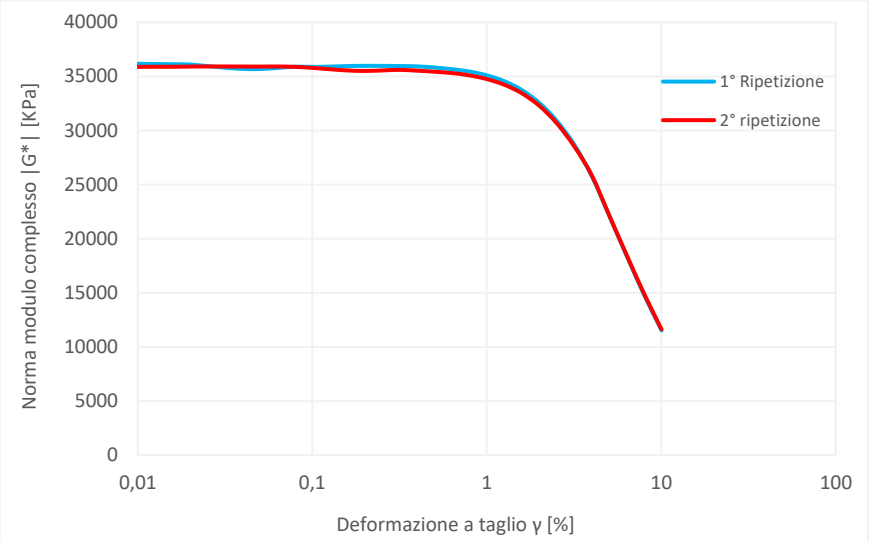

Figura 4.27: Rappresentazione curve prove di Strain Amplitude Sweep bitume SBS T=14°C

La capacità di autoriparazione dei bitumi viene valutata eseguendo prove di *time sweep,* in condizioni di un pre-danneggiamento inziale e non del campione. Al fine di rientrare all'interno dei limiti di laboratorio, le durate del periodo di riposo scelte sono state di due, quattro e sei ore.

La capacità di recupero viene valutata attraverso la valutazione di due indici, uno in termini di numero di cicli N (Equazione 2.32) ed uno in termini di norma del modulo complesso G* (Equazione 2.33).

Per fare ciò, è stata condotta una modellazione della cinetica del recupero esibito dal materiale durante il periodo di riposo attraverso l'Equazione 2.34.

I dati ottenuti dalle prove *time sweep* in assenza di pre-danneggiamento, sono stati modellati attraverso l'Equazione 2.35 e di seguito sono riportati i dati ottenuti per le due temperature indagate.

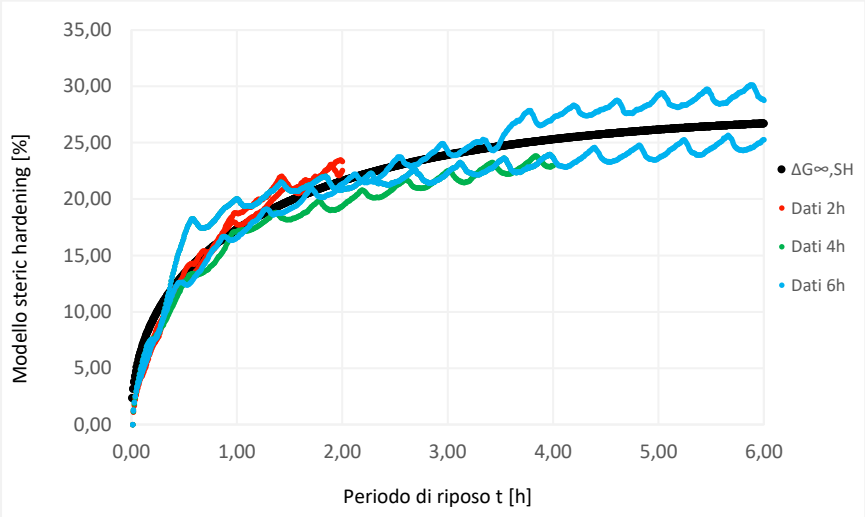

Figura 4.28: Incremento norma modulo complesso dovuto a steric hardening T = 14°C

T [°C]	$\Delta G_{\infty,SH}$ [%]	α [-]	β [-]
14	27,7	0,4158	0,4372

Tabella 4.13: Incremento norma modulo complesso da SH a tempo di riposo infinito T = 14°C

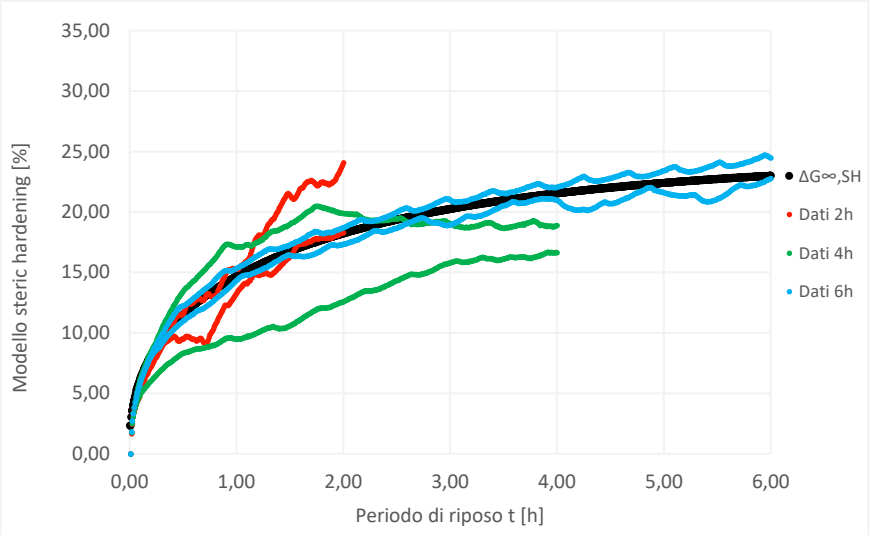

Figura 4.29: Incremento norma modulo complesso dovuto a steric hardening T = 20°C

T [°C]	$\Delta G_{\infty,SH}$ [%]	α [-]	β [-]
20	24,4	0,3265	0,3990

Tabella 4.14: Incremento norma modulo complesso da SH a tempo di riposo infinito T = 20°C

Dai risultati ottenuti attraverso prove di *time sweep* in assenza di pre-danneggiamento e riportati rispettivamente nelle Tabelle 4.13 e 4.14, si evince che le due temperature indagate, seppur diverse, risultano essere poco influenti sul comportamento esibito dal materiale; in particolare, l'incremento di modulo esibito dal bitume con un periodo di riposo infinito dovuto solo al fenomeno di indurimento sterico, risulta essere poco influenzato dalle due temperature indagate, come dimostra la similitudine tra i risultati ottenuti.

Sono state inoltre condotte prove di *time sweep* in presenza di un danneggiamento iniziale, al fine di valutare il recupero della norma del modulo esibito dal legante dopo un periodo di riposo. Tale incremento, valutato attraverso l'Equazione 2.36, è il risultato di due contributi, uno dovuto all'autoriparazione ed uno all'indurimento sterico. Di seguito sono riportati i dati ottenuti per le due temperature indagate.

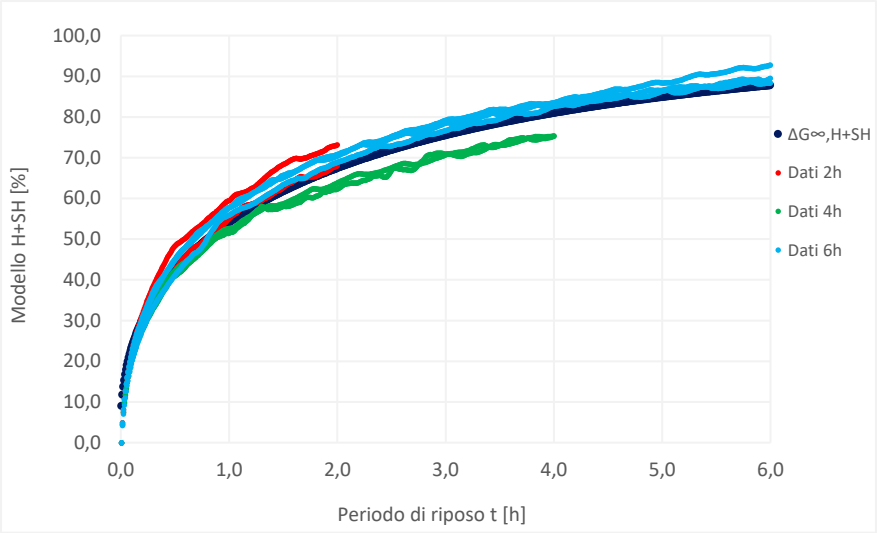

Figura 4.30: Incremento norma modulo complesso dovuto a healing e steric hardening T = 14°C

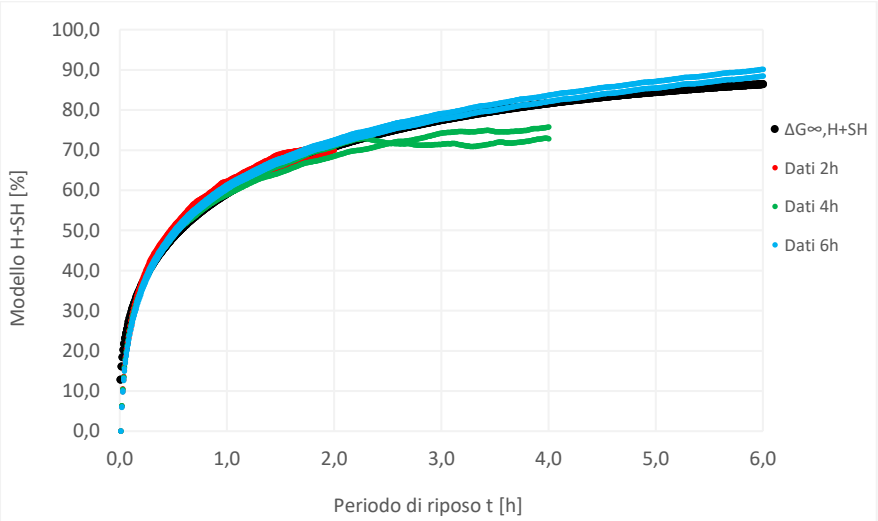

Figura 4.31: Incremento norma modulo complesso dovuto a healing e steric hardening T = 20°C

Una volta calcolati tutti i parametri, è stato infine calcolato il recupero di modulo dinamico dovuto esclusivamente al fenomeno di autoriparazione attraverso l'Equazione 2.37.

Di seguito sono riportati i dati ottenuti per le due temperature indagate.

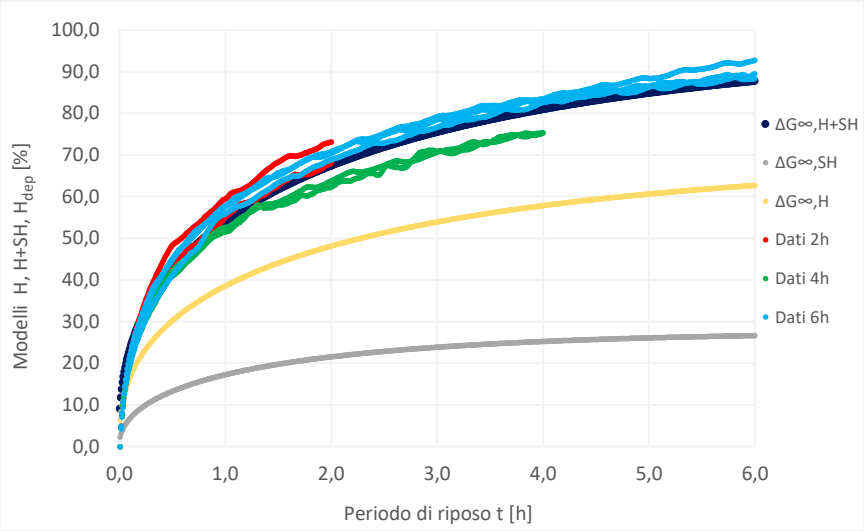

Figura 4.32: Incremento norma modulo complesso T = 14°C

T [°C]	$\Delta G_{\infty,H}$ [%]	α [-]	β [-]
14	69,4	0,2435	0,3829

Tabella 4.15: Incremento norma modulo complesso a tempo di riposo infinito T = 14°C

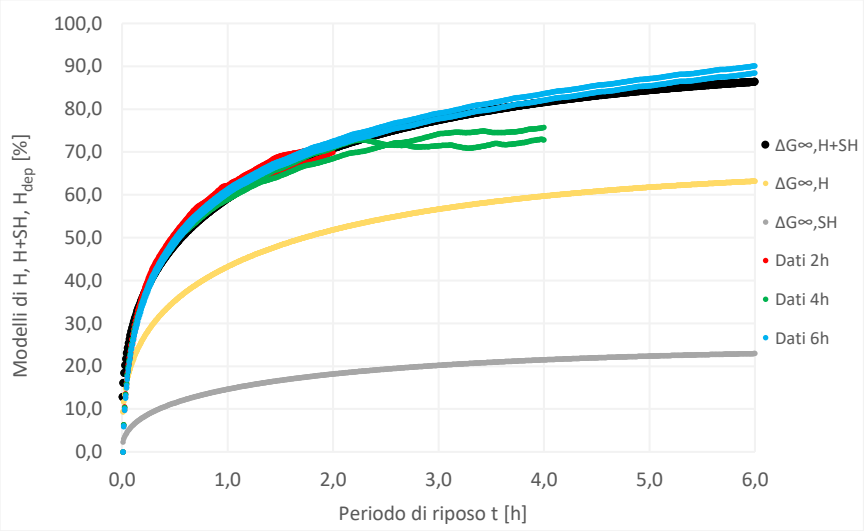

Figura 4.33 Incremento norma modulo complesso T = 20°C

T [°C]	$\Delta G_{\infty,H}$ [%]	α [-]	β [-]
20	66,8	0,3119	0,3301

Tabella 4.16: Incremento norma modulo complesso a tempo di riposo infinito T = 20°C

Dai risultati ottenuti attraverso prove di *time sweep* in presenza di un danneggiamento iniziale e riportati rispettivamente nelle Tabelle 4.15 e 4.16, si evince che le due temperature indagate risultano avere poca influenza sul bitume modificato con polimero SBS in termini di autoriparazione.

Al fine di valutare il legame che intercorre tra il guadagno di resistenza (HI(N)) ed il modulo dinamico (HI(G*)) [1], in funzione della durata del periodo di riposo e della temperatura, è stato costruito un grafico come riportato in Figura 4.34: il guadagno di resistenza è espresso dall'indice di *healing* in funzione del numero di cicli, il modulo dinamico è invece espresso dall'indice di *healing* in funzione della rigidezza.

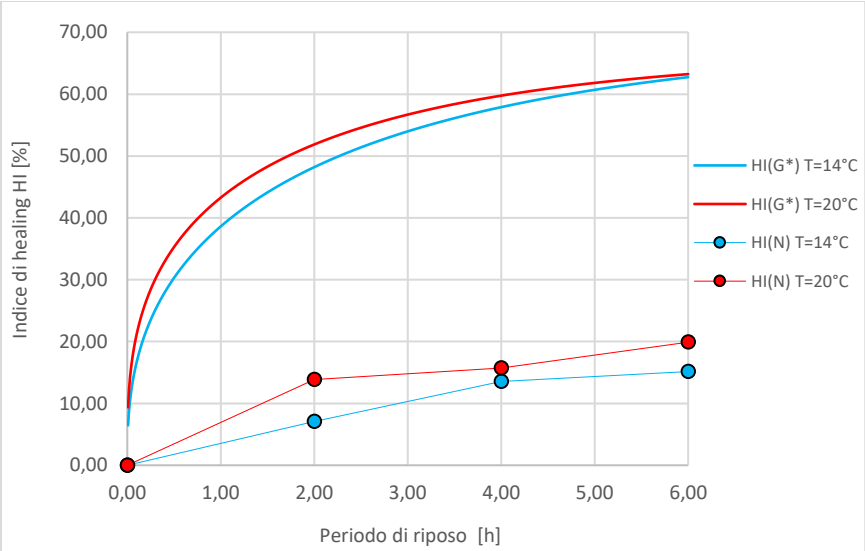

Figura 4.34: Bitume SBS, ΔG = 35%, T = 14, 20°C, Tempi di riposo = 2, 4, 6h

T [°C]	t [h]	HI [%]	
14	2	HI (N)	7,1
	4		13,6
	6		15,1
	2	HI (G*)	48,2
	4		57,9
	6		62,8

20	2	HI (N)	13,8
	4		15,7
	6		19,9
	2	HI (G*)	51,9
	4		59,8
	6		63,2

Tabella 4.17: Bitume SBS, ΔG = 35%, T = 14, 20°C, Tempi di riposo = 2, 4, 6h

I risultati ottenuti e riportati in Tabella 4.17, sono coerenti con le aspettative teoriche. Alla temperatura di 20°C, il bitume presenta un maggiore potenziale di autoriparazione in quanto gli indici di *healing*, in termini di numero di cicli o della norma del modulo dinamico, risultano essere maggiori di quelli calcolati alla temperatura di 14°C.

Va comunque sottolineato che la differenza riscontrata con i risultati è piccola, ossia c'è poca variabilità in termini di temperatura che si unisce a sua volta alla variabilità sperimentale ottenuta.

Come si può osservare dalla figura 4.34, in corrispondenza dei tre diversi periodi di riposo considerati e delle due temperature indagate, gli indici di *healing* in termini di modulo complesso, risultano essere sempre maggiori di quelli calcolati in termini di numero di cicli. Questo potrebbe essere coerente con le aspettative teoriche [1], in quanto HI(G*) si ritiene essere correlato al fenomeno di adesione mentre HI(N) alla diffusione, che sono due delle tre fasi che costituiscono il modello di autoriparazione. Ovviamente, l'indice di *healing* in termini di modulo complesso non potrà mai essere inferiore di quello espresso in termini di numero di cicli, al più potranno essere uguali; quest'ultima rappresenta la condizione ideale, ossia quella che massimizza la capacità di autoriparazione del bitume.

Conclusioni

Il seguente elaborato di tesi ha proposto uno studio relativo alla valutazione della capacità di autoriparazione di un bitume modificato con polimero SBS (stirene – butadiene – stirene).
Gli obiettivi perseguiti sono stati due: il primo rientra all'interno di un lavoro di ricerca svolto dall'associazione RILEM (*Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matérieux*) e ha previsto l'applicazione di tre diversi protocolli di prova, al fine di quantificare la vera capacità di autoriparazione del materiale oggetto di studio; il secondo aspetto ha riguardato la valutazione di due fattori quali temperatura e tempo di riposo e come essi potessero influenzare la capacità di autoriparazione del bitume.

L'analisi dei risultati, inerente alla valutazione della capacità di autoriparazione attraverso l'applicazione dei tre protocolli di prova, ha condotto alle seguenti considerazioni:

- Il protocollo di prova che prevede due fasi di carico intervallate da un singolo e lungo periodo di riposo, ha mostrato che il bitume modificato con SBS presenta una maggiore capacità di autoriparazione rispetto a due bitumi vergini solo in corrispondenza di un basso livello di danneggiamento. Contrariamente, per livelli di danneggiamento man mano crescenti, il bitume vergine con più alto grado di penetrazione è quello che risulta possedere un maggiore potenziale di autoriparazione.

- Il protocollo di prova che prevede l'alternanza di molteplici fasi di carico e di riposo, ha messo in evidenza che il bitume modificato con SBS

presenta un maggiore potenziale di autoriparazione rispetto a due bitumi vergini.

- Secondo il protocollo di prova che prevede l'applicazione di due fasi di carico con deformazioni applicate crescenti, intervallate da periodi di riposo di differente durata, i due bitumi vergini esibiscono prestazioni simili in termini di recupero di danneggiamento. Secondo tale metodologia invece il bitume modificato con SBS risulta essere il meno prestante.

In definitiva, dal confronto dei risultati è emerso che a seconda del protocollo di prova considerato, la tipologia di bitume che presenta un maggiore potenziale di autoriparazione è sempre diversa. Questa diversità potrebbe ricercarsi nelle diverse metodologie e principi sui quali si basano questi protocolli e che consentono di definire i rispettivi indici di autoriparazione.

Il protocollo di prova che prevede un'unica fase di riposo permette lo studio dell'evoluzione del recupero delle proprietà nel tempo e consente di simulare ciò che avviene quando il materiale viene danneggiato e successivamente sottoposto ad una lunga fase in assenza di carico.

Il protocollo di prova che prevede fasi multiple di carico e scarico, risulta essere il più simulativo delle reali condizioni di esercizio in una pavimentazione stradale, in quanto emula condizioni di carico intermittenti.

Il protocollo di prova che prevede prove con deformazione crescente potrebbe essere simulativo di una pavimentazione sottoposta, in condizioni di esercizio, a diverse situazioni di traffico veicolare.

Inoltre, va sottolineato, che i primi due approcci tengono in conto di effetti tempo-dipendenti che influenzano la valutazione della vera capacità di autoriparazione del materiale.

L'esigenza, dunque, di definire un unico protocollo di prova appare evidente; ad ogni modo, anche se i tre i protocolli di prova analizzati

forniscono risultati tra loro diversi, occorre sottolineare che ognuno di essi simula differenti condizioni in esercizio. Ciò significa che per specifiche situazioni di traffico che si vogliono simulare, la scelta di un determinato protocollo può fornire risultati più attendibili rispetto ad un altro.

Dall'analisi dei risultati relativi alla valutazione dell'influenza di due fattori quali temperatura e tempo di riposo sulla capacità di autoriparazione del legante oggetto di studio, sono state dedotte le seguenti considerazioni:

o Considerando le due temperature indagate è emerso che le stesse, seppur diverse, risultano essere poco influenti sul fenomeno di autoriparazione esibito dal bitume selezionato per il presente studio sperimentale. Si evidenzia comunque che, in corrispondenza di una temperatura di prova più alta, il bitume presenta un maggiore potenziale di autoriparazione, aspetto che conferma quanto atteso per via teorica.

o Considerando le due temperature indagate e le lunghezze dei periodi di riposo, il materiale oggetto di studio sebbene esibisca un recupero delle proprietà meccaniche, non riesce a recuperare la totalità delle proprie caratteristiche deteriorate in seguito a danneggiamento. Va comunque sottolineato che, nonostante tale aspetto sia vero per le finestre temporali indagate, la modellazione dei dati suggerisce l'ipotesi che anche applicando periodi di riposo più lunghi, il materiale non riesca a recuperare a pieno le sue proprietà.

In relazione agli indici di *healing* ottenuti, è possibile osservare che il recupero in termini di modulo complesso risulta essere sempre maggiore rispetto al numero di numero di cicli di carico adottati. Tale aspetto risulta coerente con il modello di autoriparazione adottato che prevede inizialmente il recupero di rigidezza (correlato alla norma del modulo complesso), e solo quando la fase di adesione delle superfici della fessura

risulta completata, è possibile che il materiale esibisca fenomeni di diffusione e randomizzazione delle molecole, che comportano un recupero della resistenza del materiale valutato sul numero di cicli di carico.
Conseguentemente, l'indice di *healing* in termini di modulo complesso non potrà mai essere inferiore di quello espresso in termini di numero di cicli ma al più potranno essere uguali, condizione quest'ultima che massimizza la capacità di autoriparazione del bitume.

L'indagine sperimentale condotta pone dunque le basi per ulteriori studi che potrebbero riguardare la valutazione della capacità di autoriparazione di bitumi modificati con polimero SBS indagando ulteriori temperature, al fine di valutare l'applicabilità del principio di sovrapposizione tempo-temperatura.
Sarebbe altresì interessante considerare materiali con percentuali di polimero SBS differenti e verificare, a parità di temperature indagate in questa sperimentazione, la sua effettiva influenza sul potenziale di autoriparazione.

BIBLIOGRAFIA

[1] Qiu J., “Self-Healing of Asphalt Mixtures,Towards a Better Understanding of the Mechanism”, 2012.

[2] Ashouri E., Morteza R.Z.H., “Modeling Microdamage Healing in Asphalt Pavements Using Continuum Damage Theory”, 2014.

[3] Ayar, P., Moreno-Navarro, F., & Rubio-Gamez, M. C. (2015). The healing capability of asphalt pavements: a state of art review. Journal of Cleaner Production, 28-40.

[4] Sun D., Sun G.,1, Zhua X., Guarin A., Bin Li, Dai Z., Linga L. “A comprehensive review on self-healing of asphalt materials: Mechanism, model, characterization and enhancement”. 65-93, (2018).

[5] Little, D.N., Lytton, R.L., Williams, D.A., Kim, Y.R., 1999. An analysis of the mechanism of microdamage healing based on the application of micromechanics first principles of fracture and healing. J. Assoc. Asphalt Paving Technol. 68, 501 e 542.

[6] Santagata E., Baglieri O., Dalmazzo D., et al., “Rheological and chemical investigation on the damage and healing properties of bituminous binders”, J. Assoc. Asphalt Paving Technol. 78 567–595, 2009.

[7] Van den bergh, W., 2011. The Effect of Ageing on the Fatigue and Healing Properties of Bituminous Mortars (PhD dissertation). Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.

[8] Shen, S., Chiu, H.-M., Huang, H., 2010. Characterization of fatigue and healing in asphalt binders. J. Mater. Civil Eng. 22, 846e852.

[9] Canestrari, F., Virgili, A., & Graziani, A. S. (2015). Modeling and assessment of self-healing and thixotropy properties for modified binders. International Journal of Fatigue, 351-360.

[10] Santagata, E., Baglieri, O., Dalmazzo, D., & Tsantilis, L. (2012). Damage and healing test protocols for the evaluation of bituminous binders.
[11] Yu Yan, S. Chun, R. Roque, S. Kim, "Effects of alternative polymer modifications on cracking performance of asphalt binders and resultant mixtures". 569-575, (2016).
[12] Daniel, Kim, "Laboratory evaluation of fatigue damage and healing of asphalt mixtures, 2001.
[13] Álvaro García, "Self-healing of open cracks in asphalt mastic", Fuel 93 (2012) 264–272, 2010.
[14] Hefer A., Little D.N., "Adhesion in Bitumen-aggregate Systems and Quantification of the Effects of Water on the Adhesive Bond" (Research report ICAR-505-1), Texas Transportation Institute, Texas A&M University, College Station, Texas, USA, 2015.
[15] Castro M., Sanchez J.A., "Fatigue and healing of asphalt mixtures: discriminate analysis of fatigue curves", J. Transp. Eng. 132, 168e174, 2006.
[16] Xie, W., Castorena, C., Wang, C., & Kim, Y. (2017). A framework to characterize the healing potential of asphalt binder using the linear amplitude sweep test. Construction and Building Materials, 771-779.
[17] Gaskin, J., "On bitumen microstructure and the effects of crack healing", PhD thesis, University of Nottingham, 2013.
[18] Traxler R.N., Coombs C.E., "The colloidal nature of asphalt as shown by its flow properties", The Journal of Physical Chemistry 40:1133-47,1935.
[19] Traxler RN. A review of the rheology of bituminous materials. J Colloid Sci 1947; 2:49–68.
[20] Masson J-F, Collins P, Polomark G. Steric hardening and the ordering of asphaltenes in bitumen. Energy Fuels 2005;19(1):120–2.
[21] Collins P, Masson J-F, Polomark G. Ordering and steric hardening in SBS modified bitumen. Energy Fuels 2006;20(3):1266–8.

[22] Santagata, E., Baglieri, O., Tsantilis, L., & Dalmazzo, D. (2013): Evaluation of self-healing properties of bituminous binders taking into account steric hardening effects. Construction and Building Materials, 60-67.

[23] Wang, C., Xie, W., & Underwood, B. S. (2018). Fatigue and healing performance assessment of asphalt binder from rheological and chemical characteristics. *Materials and Structures*.

[24] Wang, C., Castorena, C., Zhang, J., & Kim, Y. R. (2015). Unified failure criterion for asphalt binder under cyclic fatigue loading. *Road Materials and Pavement Design*, 125-148.

[25] Baglieri O., Tsantilis L., "Polito protocol for the Assessment of self-healing of bituminous binder".

[26] Canestrari, F., Stimilli, A., & Mazzoni, G. (s.d.). Self-Healing testing protocol and modelling.

[27] B. Shane Underwood, Y. Richard Kim & Murthy N. Guddati. Improved calculation method of damage parameter in viscoelastic continuum damage model

[28] Didier L. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Advances in Colloid and Interface Science 145 (2009) 42–82.

[29] Baglieri O., "Costruzione di strade, ferrovie e aeroporti", (2016/2017)

[30] Briguglio, G. (2018-2019). Studio comparativo di protocolli sperimentali per la valutazione della capacità di autoriparazione di leganti bituminosi. *Polito webthesis.*

Ringraziamenti

A conclusione di questo elaborato, desidero con piacere menzionare tutte le persone, senza le quali questo lavoro di tesi non sarebbe esistito.

Un ringraziamento particolare va ai miei relatori e correlatori, Prof. Ing. Baglieri Orazio, Prof. Ing. Santagata Ezio, Ing. Tsantilis Lucia per la loro disponibilità e per avermi fornito tutti gli strumenti di cui avevo bisogno per intraprendere la strada giusta e portare a compimento la mia tesi.

Grazie anche al mio correlatore l'Ing. Miglietta Fabrizio per i suoi preziosi consigli, per la pazienza dimostratami e per avermi seguito passo passo nella realizzazione di questo elaborato.

Un grande ringraziamento a mia madre, mio padre e mia sorella che, con il loro dolce e instancabile sostegno, mi hanno permesso di arrivare fin qui, contribuendo alla mia formazione personale.

Un ringraziamento particolare va al mio collega e amico Andrea: ci siamo sempre sostenuti a vicenda fin dall'inizio, abbiamo passato momenti belli e brutti ma finalmente abbiamo raggiunto questo prestigioso traguardo.

Ci tengo inoltre a ringraziare i miei amici Angelo, Davide, Antonio, Giovanni, Luigi, Benny e Fanny: grazie per aver condiviso con me in questi tre anni esperienze indimenticabili, vi voglio bene.

Un sentito grazie a tutti i colleghi e persone che ho incontrato durante il mio percorso universitario

Infine, vorrei dedicare questo piccolo traguardo a me stesso, che possa essere l'inizio di una lunga e brillante carriera professionale.