

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile



Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione sperimentale dei leganti bituminosi alle basse temperature tramite MTL (Monotonic Torsional Loading) con reometro rotazionale

Relatori

Prof. Orazio Baglieri

Prof. Davide Dalmazzo

Candidato

Joseph Nicolas La Macchia

Ottobre 2022

*A mio padre che oggi è molto orgoglioso di me,
a mia madre che mi ha insegnato a non arrendermi mai,
a Giorgia, Mattia e zio Nino*

SOMMARIO

SOMMARIO

INDICE FIGURE

INDICE TABELLE

Abstract	1
Premesse	3
1. INTRODUZIONE	5
1.1 Origine dei leganti bituminosi	5
1.2 Caratteristiche chimico-fisiche	6
1.3 Bitumi modificati con polimeri	8
2. LA REOLOGIA	12
2.1 Introduzione alla reologia.....	12
2.2 Teoria della viscoelasticità.....	13
2.3 Solido elastico.....	13
2.4 Fluido viscoso	15
2.5 Modelli viscoelastici	17
2.5.1 Modello viscoelastico lineare di Maxwell	18
2.5.2 Modello viscoelastico lineare di Kelvin Voigt.....	19
2.5.3 Modello viscoelastico lineare di Burger	21
2.6 Modelli generalizzati	22
2.7 Le grandezze reologiche dei leganti bituminosi	23
2.7.1 Prove in regime continuo	24
2.7.2 Prove in regime oscillatorio.....	25
2.8 Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTSP)	27
2.8.1 Modello analitico di Christensen-Anderson (CA model)	30
2.9 Sistemi di classificazione	31
2.9.1 Sistema di classificazione empirico	31
2.9.1.1 Prova di penetrazione	31

2.9.1.2 Prova di rammollimento (prova palla-anello)	32
2.9.1.3 Prova Frass	33
2.9.1.4 Prova di duttilità.....	34
2.9.2 Sistema di classificazione prestazionale SUPERPAVE.....	35
2.10 Invecchiamento bitume.....	40
2.10.1 Effetti dell'invecchiamento sulla reologia del bitume.....	41
2.10.2 Prove di simulazione del fenomeno di invecchiamento in laboratorio	43
2.10.3 RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test)	43
2.10.4 PAV (Pressure Aging Vessel).....	44
3. IL DYNAMIC SHEAR RHEOMETER (DSR)	46
3.1 Principi di funzionamento	46
3.2 Utilizzo del DSR per misure alle basse temperature	50
4. IL MONOTONIC TORSIONAL LOADING TEST	54
4.1 Comportamento dei bitumi alle basse temperature	54
4.2 MTL test.....	57
4.2.1 Caratterizzazione viscoelastica lineare.....	58
4.2.2 Prova a rottura MTL	58
4.3 Pseudo-deformazioni	59
4.4 Analisi statistica	66
5. INDAGINE SPERIMENTALE	72
5.1 Materiali impiegati	73
5.2 Programma sperimentale.....	73
5.3 Protocollo di prova	74
5.4 Condizionamento termico.....	75
5.5 Fingerprint test.....	77
5.6 Applicazione del carico torsionale monotono.....	77
6. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI	79
Conclusioni	94
Bibliografia	97
Allegato 1: Tabelle prove MTL per i diversi materiali testati a tutte le temperature investigate	99

Allegato 2: Valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione per i materiali testati alle temperature investigate..... 125

INDICE FIGURE

Figura 1. Pitch-lakes, Trinidad	5
Figura 2. Processo di produzione bitume.....	6
Figura 3. Schema colloidale di Nellensteyn.....	7
Figura 4. Andamenti di tensione e corrispondente deformazione espresse in funzione del tempo per materiale elastico (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti slide corso)	14
Figura 5. Andamenti di tensione e corrispondente deformazione espresse in funzione del tempo per materiale viscoso (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti slide corso).....	15
Figura 6. Comportamento Newtoniano e non-Newtoniano	17
Figura 7. Elemento molla.....	18
Figura 8. Elemento dissipatore viscoso.....	18
Figura 9. Schematizzazione modello viscoelastico lineare di Maxwell	18
Figura 10. Schematizzazione modello viscoelastico lineare di Kelvin-Voigt	20
Figura 11. Rappresentazione risposta deformativa modello Kelvin-Voigt.....	21
Figura 12. Schematizzazione modello viscoelastico lineare di Burger	21
Figura 13. Schematizzazione andamento deformazioni modello Burger (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti slide corso)	22
Figura 14. Schematizzazione modelli generalizzati di Maxwell (A) e Kelvin-Voigt (B)	23
Figura 15. Diagramma carico oscillatorio e deformazione corrispondente sfasata (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso).....	26
Figura 16. Rappresentazione G^* sul piano complesso (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso).....	27
Figura 17. Determinazione della regione di viscoelasticità lineare (Petersen et al. 1994).....	27
Figura 18. Principio di corrispondenza tempo-temperatura e costruzione della curva maestra (Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali).....	28
Figura 19. Schematizzazione andamento curva maestra (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso).....	29
Figura 20. Prova di penetrazione (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)	32
Figura 21. Prova di rammollimento (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso).....	33
Figura 22. Prova Frass (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)	33
Figura 23. Prova di duttilità (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso).....	34
Figura 24. Specifiche C.E.N. (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso).....	35
Figura 25. Sistema di classificazione SuperPave (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)	37

Figura 26. Sistema di classificazione SuperPave secondo AASHTO M332-14 (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)	39
Figura 27. Variazione delle frazioni SARA pre e post RTFOT (Farcas, 1998)	41
Figura 28. Aging Index e variazione delle componenti del bitume in funzione degli anni.....	42
Figura 29. Schematizzazione RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test), (Corso di Costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)	43
Figura 30. Schematizzazione PAV (Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali).....	44
Figura 31. Strumentazione di prova. A sx pc e DSR AntonPaar M302. A dx criostato esterno.....	47
Figura 32. Sistemi di misura piatto-piatto e piatto-cono nelle prove al reometro rotazionale (Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali).....	47
Figura 33. Ciclo di carico del DSR in regime oscillatorio (Petretto, 2012).....	50
Figura 34. Schematizzazione andamento materiale in termini di sforzo-deformazione, Tozzi 2022	55
Figura 35. Differenti risposte in termini di sforzo-deformazione, Tozzi 2022	56
Figura 36. Schematizzazione superficie di rottura materiali duttili e fragili per carico a torsione, Baglieri et al 2021	57
Figura 37. Esempio diagramma sforzo-pseudo-deformazione per bitume AN a $T=-9^{\circ}\text{C}$ e gradiente di deformazione pari a 0.001 1/s	63
Figura 38. Curve di sforzo-pseudo-deformazione e relative densità di energia di pseudo-deformazione, Tozzi et al. 2022	65
Figura 39. Esempio di provino portato a rottura: si nota il disco in polistirolo che circonda il sistema di misura	72
Figura 40. Preparazione provino: cassero in alluminio	74
Figura 41a-41b. Provino di bitume da dover ancora tagliare (a sx) e tagliato a 5 mm (a dx).....	75
Figura 42. Diagramma sforzo-deformazione per bitume AN AO alla temperatura di -6°C	82
Figura 43. Diagramma sforzo-deformazione delle ripetizioni <<migliori>> per bitume AN AO alla temperatura di -6°C	83

INDICE TABELLE

Tabella 1. Composizione chimica elementare di alcuni bitumi.....	6
Tabella 2. Parametri di ripetibilità delle prove (Tozzi, 2022)	70
Tabella 3. Temperature investigate e numero di prove condotte a ciascuna temperatura per ogni materiale	76
Tabella 4. Temperature investigate e prove selezionate a ciascuna temperatura per ogni materiale	80
Tabella 5. Valori failure stress, failure strain e I_B per bitume AN AO a $t=-6^{\circ}\text{C}$	81
Tabella 6. Selezione provini <<migliori>> su bitume AN AO a $t=-6^{\circ}\text{C}$	83
Tabella 7. Confronto tra i parametri statistici selezionati prima e dopo la sezione dei provini <<migliori>>	84

Abstract

Le basse temperature sono responsabili delle fessurazioni termiche che si verificano nelle pavimentazioni in conglomerato bituminoso: queste si manifestano tipicamente come fessure trasversali uniformemente distanziate causate da sollecitazioni termiche che superano la resistenza alla trazione delle miscele bituminose. Pertanto, le proprietà dei leganti bituminosi a basse temperature diventano fondamentali per controllare l'innescò e la propagazione delle fessure nelle pavimentazioni in conglomerato bituminoso.

Lo scopo di questo elaborato di tesi è stato quello di studiare le proprietà dei leganti bituminosi alle basse temperature. Infatti, la risposta dei leganti è strettamente legata alla temperatura e alle condizioni di carico a cui sono sottoposti. Il comportamento è generalmente visco-elastico ma, a seconda del livello di deformazione e di danneggiamento, inizia con una risposta viscoelastica lineare (LVE) e poi successivamente devia verso una risposta visco-elastica non lineare (NLVE). Inoltre, a seconda della temperatura, del livello di deformazione, del danno e della capacità di assorbire energia prima della frattura, la rottura si differenzia in fragile, duttile e in una regione intermedia duttile-fragile. Per studiare queste proprietà, si è cercato di convalidare una nuova metodologia recentemente sviluppata al Politecnico di Torino, denominata Monotonic Torsional Loading (MTL), che prevede l'utilizzo di un reometro dinamico a taglio con un sistema di misura a piatti paralleli di 4 mm.

L'indagine sperimentale è stata condotta su un bitume tradizionale e su un bitume modificato, usati senza l'aggiunta e con l'aggiunta di un antiossidante, per un totale di quattro materiali. Tutti i materiali sono stati sottoposti preliminarmente al Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) e poi al Pressure Aging Vessel (PAV) per simulare i fenomeni di invecchiamento a breve e lungo termine con la conseguente determinazione del Performance Grade (PG). In seguito, i campioni, aventi un diametro di 4 mm e un'altezza di 5 mm, sono stati sottoposti alla prova MTL. I campioni stessi sono stati preparati secondo una consolidata procedura definita in precedenti lavori.

La prova MTL consta di due fasi: una frequency sweep alla temperatura di prova per valutare la risposta viscoelastica lineare del materiale, seguita da un carico di torsione monotono fino a rottura a una velocità di deformazione di taglio costante di $0,001 \text{ s}^{-1}$ per la determinazione delle proprietà di rottura alla temperatura selezionata. Le prove sono state eseguite sui quattro materiali in cinque ripetizioni e a diverse temperature. I risultati sperimentali sono stati elaborati con un approccio di modellazione semplificato della procedura MTL originale per calcolare il parametro di fragilità e ricavare la temperatura critica di rottura.

Sulla base dei risultati ottenuti, è stato osservato che l'antiossidante non ha generato effetti significativi sul bitume tradizionale, mentre nel bitume modificato con il polimero, l'additivo antiossidante ha prodotto un comportamento più duttile a parità di temperatura.

Tre dei quattro leganti analizzati hanno presentato la stessa temperatura minima PG; tuttavia, i risultati MTL hanno mostrato una grande variazione nella temperatura critica di rottura, dimostrando la limitazione del sistema SuperPave.

Premesse

Le fessurazioni termiche sono uno dei problemi che maggiormente affliggono le pavimentazioni stradali in conglomerato bituminoso: le sollecitazioni termiche superano la resistenza degli strati legati e originano delle fessurazioni trasversali equi-distanziate. Tali fessurazioni diventano una via preferenziale per l'ingresso di acqua all'interno della pavimentazione con conseguenze disastrose per gli strati sottostanti. Tali fessurazioni termiche sono associate al comportamento dei leganti bituminosi: questi, con la progressiva diminuzione della temperatura, subiscono un cambiamento di comportamento passando da un comportamento viscoelastico e duttile a uno elastico e fragile e quindi caratterizzato da una minore capacità di assorbire energia prima di rompersi.

Al fine di determinare le prestazioni dei leganti alle varie temperature è molto comune oggi utilizzare le temperature limiti del PG, determinate dal sistema di classificazione prestazionale SuperPave. Tuttavia, tale sistema di classificazione presenta dei limiti nel discretizzare le reali prestazioni dei leganti bituminosi, così come evidenziato da differenti ricercatori. I motivi sono riconducibili sia al fatto che le analisi vengono svolte con il BBR e si basano esclusivamente sulla viscoelasticità lineare sia al fatto che con analisi di questo tipo il materiale non viene portato a rottura. A questo si aggiunge che prove di questo tipo mal si prestano alla determinazione delle prestazioni dei leganti bituminosi modificati.

Nel corso di tale elaborato di tesi si cerca di validare una nuova metodologia introdotta da Baglieri et al. per la caratterizzazione dei leganti bituminosi alle basse temperature tramite la procedura Monotonic Torsional Loading (MTL) test. Secondo tale procedura, un campione cilindrico di ridotte dimensioni viene sottoposto a carico monotono torsionale fino a rottura utilizzando un reometro rotazionale a taglio (DSR). Tali campioni vengono condizionati alla temperatura d'interesse e la prova viene eseguita attribuendo un determinato gradiente di deformazione fissato a priori. In funzione dei risultati raccolti dalla procedura, si individuano dei parametri che ne caratterizzano il comportamento e la tipologia di rottura.

L'obiettivo della presente tesi è stato quello di semplificare la metodologia originariamente proposta, eliminando la determinazione delle curve maestre e svolgendo l'analisi sul singolo provino. Inoltre, un solo gradiente di deformazione è stato utilizzato per tutta la campagna sperimentale e non sono state eseguite le prove di frequency sweep a temperature diverse da quella di prova. Seguendo questo nuovo approccio, sono state valutate le proprietà di quattro leganti bituminosi, tre dei quali hanno presentato la stessa temperatura limite inferiore di Performance Grade al fine di evidenziare le differenze di comportamento e prestazionali non pienamente dalla metodologia di classificazione alla base del sistema SuperPave. Tutti i materiali oggetto di analisi hanno subito un processo di invecchiamento in laboratorio tramite RTFOT e PAV.

Tra i bitumi analizzati, due di questi sono stati additivati con un antiossidante, cercando di captare se questo potesse offrire delle differenze in termini di miglioramenti prestazionali rispetto al bitume di base.

1. INTRODUZIONE

1.1 Origine dei leganti bituminosi

I leganti bituminosi sono dei composti di natura organica derivanti dal petrolio. A questa tipologia di materiale appartengono i bitumi propriamente detti che sono ottenuti dalle lavorazioni di raffineria e altri materiali a base bituminosa ricavati da processi tecnologici in grado di attribuire al materiale stesso proprietà specifiche. Alcuni esempi sono i bitumi modificati con polimeri, i bitumi duri e gli asphalt rubber.

Il bitume è un materiale che è possibile trovare in natura, ad esempio nei “pitch-lakes” a Trinidad e in Venezuela, ma oggi è ottenuto principalmente dalla distillazione frazionata del petrolio.



Figura 1. Pitch-lakes, Trinidad

I bitumi artificiali derivano, invece, dal petrolio grezzo e, in Italia, rappresentano la quasi totalità del bitume impiegato. Il greggio viene sottoposto a una prima distillazione a pressione atmosferica, dopodiché il residuo di questo processo viene ulteriormente sottoposto a frazionamento sottovuoto: il residuo derivante da questa ulteriore torre di distillazione andrà a costituire il bitume. Quanto appena descritto è schematizzato in *Figura 1*.

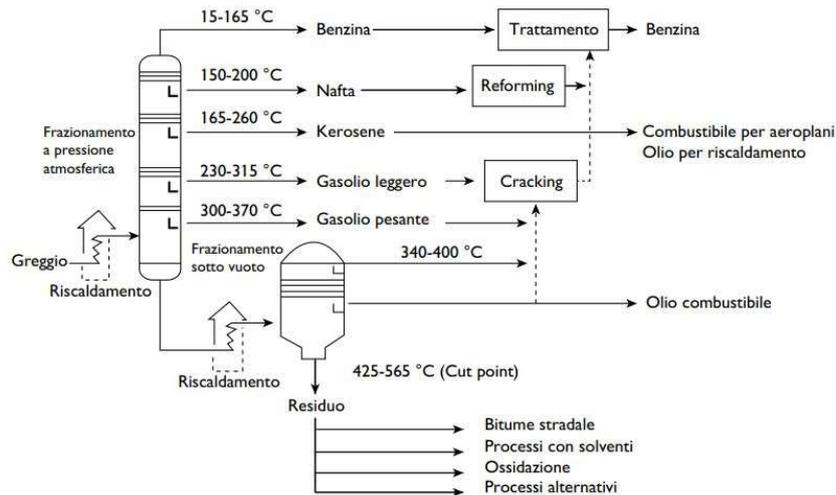


Figura 2. Processo di produzione bitume

I bitumi modificati sono ottenuti dalla combinazione di un bitume tradizionale e di materiali polimerici di varia natura e composizione. Il polimero non funge solo da additivo, per tal ragione il bitume modificato costituisce un prodotto profondamente diverso da quello di partenza determinando un cambiamento delle proprietà chimico-fisiche e delle caratteristiche prestazionali.

La produzione avviene in impianti appositamente allestiti per la modifica.

1.2 Caratteristiche chimico-fisiche

Da un punto di vista della composizione chimica, la struttura del bitume appare molto complessa in quanto caratterizzata da diversi composti che presentano pesi molecolari differenti e diversa composizione. Inoltre, i bitumi non provengono da medesime aree e ogni stabilimento segue proprie metodologie di raffinazione per cui la composizione chimica derivante presenta delle differenze. A titolo di esempio, nella seguente tabella, si riporta la composizione chimica elementare di alcuni bitumi.

Tabella 1. Composizione chimica elementare di alcuni bitumi

Elementi	B-2959 Messico	B-3036 Ark-Lou	B-3051 Boscan	B-3602 California
Carbonio [%]	83,77	85,78	82,90	86,77
Idrogeno [%]	9,91	10,19	10,45	10,93
Azoto [%]	0,28	0,26	0,78	1,10
Zolfo [%]	5,25	3,41	5,43	0,99
Ossigeno [%]	0,77	0,36	0,29	0,20
Nichel (ppm)	22	0,4	109	6
Vanadio (ppm)	180	7	1380	4

Oltre agli idrocarburici (idrogeno e carbonio), che insieme costituiscono più del 90% della composizione in peso, altri elementi principali sono lo zolfo, l'azoto e l'ossigeno, che però presentano delle percentuali molto inferiori rispetto ai primi. Si nota come sono state registrate tracce di metalli pesanti quali Nichel e Vanadio.

Al fine di descrivere la struttura chimica del bitume è possibile fare riferimento al modello colloidale di Nellensteyn (1924): una fase fluida nella quale sono disperse delle particelle solide. La fase fluida è un mezzo oleoso (definito matrice maltenica) e composto da elementi idrocarburici detti saturi e aromatici. Le particelle solide qui disperse sono dette asfalteni. Gli asfalteni tendono in modo naturale ad agglomerarsi e, conseguentemente, a separarsi dalla fase liquida. Questa flocculazione viene impedita, almeno parzialmente dalla presenza di resine polari: composti che avvolgono le particelle solide peptizzando, ovvero donando una carica superficiale così da far nascere una repulsione elettrostatica tra le varie particelle.

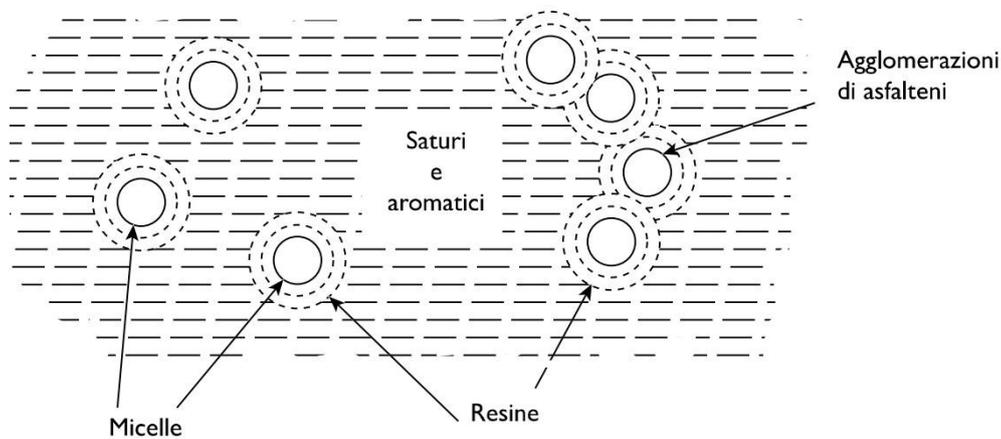


Figura 3. Schema colloidale di Nellensteyn

È possibile, pertanto, stabilire come il comportamento del bitume sia legato a quattro componenti e dal loro rapporto relativo:

- Saturi;
- Aromatici;
- Resine;
- Asfalteni.

L'analisi che mira a definire queste quattro componenti è detta ANALASI SARA e costituisce uno dei metodi di frazionamento maggiormente utilizzato in questo campo. Essa si basa sulla solubilità in differenti solventi delle componenti malteniche e asfalteniche.

Dalla correlazione delle percentuali di queste quattro componenti è possibile definire il cosiddetto Indice di instabilità colloidale, introdotto da Gaestel e così definito:

$$I_C = \frac{A_S + S}{R + A_R}$$

dove con A_S si intende la percentuale di asfaltini, con S quella dei saturi, con R quelle delle resine e con A_R quella degli aromatici. Tanto più tale indice I_C cresce, tanto più la stabilità è bassa e il comportamento si avvicina a un comportamento di tipo *gel*; viceversa, al diminuire di I_C il comportamento tende verso un sistema *sol*.

Il sistema “*sol*” è un sistema caratterizzato da una elevata dispersione di particelle: questo può essere dovuto al fatto che gli asfaltini non hanno un’elevata concentrazione rispetto alle altre componenti, oppure che le resine riescono ad assolvere in maniera idonea alla loro funzione di peptizzazione degli asfaltini stessi. Questo comporta che il materiale presenta un comportamento Newtoniano, cosicché da considerarsi, schematicamente, come una dispersione di sfere indeformabili in un liquido perfettamente viscoso. (“*Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali*”, Santagata et al.).

Il sistema “*gel*” è caratterizzato invece da una agglomerazione più netta delle particelle solide ragion per cui le resine non risultano molto efficaci nell’espletare le loro funzioni. Il materiale, quindi, presenta un comportamento si definisce non Newtoniano.

1.3 Bitumi modificati con polimeri

Negli ultimi decenni, nel campo delle infrastrutture, si stanno facendo largo i cosiddetti bitumi modificati con polimeri, identificati come PmB (*Polymer modified Bitumens*) i quali ne alterano la struttura chimica, le proprietà fisiche e reologiche. Il motivo che ha condotto a questa evoluzione è da ricercare nel fatto che con le esigenze di traffico sempre più crescenti si è resa necessaria una svolta in termine prestazionale da parte dei bitumi. Tale svolta è stata raggiunta, dopo diversi tentativi, con i polimeri, degli idrocarburi sintetici prodotti in laboratorio.

Dal punto di vista chimico è possibile definire il polimero come un materiale di sintesi, costituito da un elevatissimo numero di molecole legate tra di loro da legami covalenti. All’interno di queste macromolecole che possono avere struttura e composizione diversa, si individuano delle unità fondamentali definite come monomeri. In funzione delle tipologie di monomeri presenti all’interno della catena polimerica si riconoscono:

- Gli omopolimeri, caratterizzati da monomeri dello stesso tipo;
- I copolimeri, caratterizzati da due o più tipologie di monomeri.

In ambito stradale, è possibile utilizzare parecchie tipologie di polimeri, anche se fondamentalmente sono due le tipologie maggiormente impiegate: gli elastomeri e i plastomeri.

Gli elastomeri comportano un aumento di elasticità del bitume, permettendo così allo stesso di recuperare elasticamente la deformazione a cui è soggetto; i termoplastici danno come effetto un aumento della rigidità senza incremento del grado di elasticità. Questo conferisce una resistenza maggiore e, conseguentemente, una maggiore durabilità.

Alla categoria degli elastomeri appartiene l'SBS (Stirene-Butadiene-Stirene) molto utilizzato in ambito stradale, e tra le altre cose, modificante di uno dei due leganti analizzati nel corso di questo elaborato di tesi. Tale tipologia di elastomero è caratterizzata da una struttura a blocchi: due blocchi rigidi alle estremità (stirene) collegati da una catena elastica (butadiene). La miscelazione di bitume e polimero avviene in opportuni dosaggi e a elevate temperature (maggiori di 160-170 °C). Durante la miscelazione avvengono delle reazioni:

- le catene butadieniche assorbono la frazione maltenica causando un grande aumento di volume (questo è dovuto dalla grande affinità tra fase maltenica e catene butadieniche);
- al diminuire della temperatura, le macromolecole di elastomero tendono a costituire un reticolo elastomerico tridimensionale all'interno della matrice bituminosa residua.

I vantaggi nel modificare il bitume con SBS possono essere riassunti nei seguenti punti:

- alle alte temperature si osserva un aumento di rigidità e del grado di elasticità, viceversa, alle basse temperature si osserva una diminuzione delle stesse caratteristiche. Questo comporta una maggiore durata a fatica, maggiore durata alle deformazioni permanenti e maggiore resistenza alle rotture di origine termica;
- miglior resistenza all'invecchiamento che comporta una maggiore durabilità.

Tra gli svantaggi legati all'utilizzo di questi bitumi è da menzionare il fatto che essi si caratterizzano per presentare un aumento della viscosità alle temperature di miscelazione da cui ne deriva una minore lavorabilità. Tutto questo comporta una sensibilità maggiore agli sbalzi termici e per tal ragione, tali bitumi devono essere lavorati a temperature maggiori.

Tra i differenti plastomeri è possibile distinguere i cosiddetti EVA (Etilene-Vinil-Acetato) caratterizzati da un reticolo spaziale rigido ma non elastico.

È fondamentale che vi sia perfetta compatibilità fra bitume e polimero la quale conferisce stabilità al prodotto del bitume modificato. Un prodotto si definisce stabile se nelle normali condizioni d'uso tende a non separarsi: polimero e bitume devono essere tra di essi termocompatibili. Al fine di garantire una adeguata dispersione del polimero all'interno del bitume, quest'ultimo deve essere agitato meccanicamente e riscaldato. Ciò viene svolto con un dispendio di energie notevole.

Per capire la compatibilità fra i due attori in gioco e, quindi, la stabilità del sistema finale, viene eseguita la prova di *Stabilità allo stoccaggio*, altresì definita *Tube Test*, normato dalla UNI EN 13399: in un piccolo contenitore cilindrico in alluminio si inserisce il bitume modificato. Questo viene lasciato condizionare per un tempo di maturazione di 3 giorni a una temperatura di 180°C. Terminata questa prima fase, il tubo viene tagliato in 3 parti e si estraggono due campioni, uno proveniente dalla porzione superiore e uno proveniente dalla porzione inferiore. Questi due sottocampioni originatisi vengono sottoposti a delle prove (ad esempio la prova di rammollimento). Dal

confronto dei risultati è possibile notare come in caso di differenze minime (in funzione di soglie imposte da normativa) il prodotto può essere definito come stabile, altrimenti il risultato sta ad indicare che è avvenuta separazione fra bitume e polimero.

Solitamente il grado di modifica del bitume si attesta nell'ordine fra il 3 e il 6% in peso di polimero sul bitume (già il 6-7% di polimero significa avere un prodotto finale più simile al polimero che al bitume).

2. LA REOLOGIA

2.1 Introduzione alla reologia

Il termine reologia deriva dal greco <<rei>> ovvero “flusso” e <<logia>> ovvero studio. Il suo nome venne originariamente proposto nel 1929 da J.R. Crawford mentre la sua più rigorosa definizione si deve a E.C. Bingham il quale definì la reologia come “la scienza che studia la deformazione e il flusso di un materiale” descrivendo così il comportamento di quei materiali che non obbedivano alle leggi di viscosità ed elasticità come erano state introdotte da Newton e Hooke.

Il bitume per via delle sue caratteristiche rientra in questi materiali: infatti, essendo questo caratterizzato da un comportamento di tipo viscoelastico, si farà ricorso alla reologia per effettuarne lo studio. In particolare, si individuano tre fattori principali che influenzano il comportamento del bitume:

- Temperatura;
- Tempo di carico;
- Invecchiamento;

Se il bitume fosse soggetto a bassi tempi di carico, ovvero alte frequenze, e basse temperature allora il suo comportamento si avvicinerà a quello di un solido elastico. Altrimenti, per alte temperature e alti tempi di carico (basse frequenze) il comportamento tende a quello di un fluido newtoniano.

2.2 Teoria della viscoelasticità

Nel precedente paragrafo è stato introdotto il termine “viscoelastico”. Adesso se ne vuole dare una definizione maggiormente rigorosa. Con il termine viscoelastico si indica il comportamento di un materiale che presenta delle proprietà intermedie tra quelle di un solido e quelle di un fluido. Questa combinazione particolare di caratteristiche ha come risultato il fatto che a differenza del comportamento elastico, qui avviene una dissipazione di energia che devia la risposta in termini tenso-deformativi rispetto a un materiale elastico.

Quindi è possibile identificare i due estremi ideali di comportamento rappresentati dal comportamento del solido perfettamente elastico e fluido perfettamente viscoso. In mezzo a questi due stati ideali vi è un’infinità di stati intermedi viscoelastici in funzione dell’influenza della componente solida su quella liquida.

Inoltre, risulta doveroso precisare che un comportamento viscoelastico è diverso da un comportamento elastoplastico: quest’ultimo, infatti, una volta superato il limite di elasticità presenta la nascita di una deformazione permanente; viceversa, il comportamento viscoelastico si caratterizza per una capacità di recupero graduale e parziale nel tempo della deformazione.

Infine, per poter utilizzare leggi fisiche e modelli matematici che descrivono il comportamento dei materiali viscoelastici, si rende necessario descriverli come dei corpi omogenei, continui e isotropi. Questa trattazione, così come ampiamente trattato nel precedente capitolo, non è coerente con quanto osservato, in particolar modo a livello molecolare. Tuttavia, sebbene il bitume presenti particelle molto diverse tra di loro, considerando una scala di osservazione più piccola, il materiale si può considerare omogeneo (Olli, Ville Laukkanen, 2015).

2.3 Solido elastico

Dal punto di vista fisico, si definisce elastico, un corpo, il quale, assoggettato a una forza esterna si deforma e al cessare di tale forza recupera la configurazione iniziale non lasciando memoria di quanto avvenuto.

Dato un solido elastico omogeneo e isotropo sottoposto a uno sforzo di pura trazione, la tensione agente su di esso si definisce come:

$$\sigma = \frac{N}{A}$$

dove:

- N = forza normale applicata, in N;

- A = superficie di applicazione della forza, in m^2 .

E la deformazione lineare come:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

dove:

- Δl = variazione di lunghezza del campione, in m;
- l = lunghezza iniziale del campione, in m.

Dal rapporto fra tensione e deformazione si definisce il modulo di Young E :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Nel caso in cui sussista un rapporto di proporzionalità diretta allora si parla di elasticità lineare e la relazione precedente prende il nome di legge di Hooke.

Nella figura seguente è rappresentato l'andamento sia della tensione agente sul corpo sia della deformazione indotta, entrambe espresse in funzione del tempo. L'istante $t=0$ è l'istante di applicazione del carico e, essendo il corpo elastico, l'istante in cui si registra immediatamente la deformazione.



Figura 4. Andamenti di tensione e corrispondente deformazione espresse in funzione del tempo per materiale elastico (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti slide corso)

Il discorso è perfettamente analogo se si ragiona in termini di taglio τ .

2.4 Fluido viscoso

Dal punto di vista fisico, un fluido si dice viscoso quando a seguito di un processo deformativo, l'energia meccanica viene in parte o totalmente dissipata sotto forma di calore. In particolare, nel caso in cui questo processo avvenga totalmente allora si parla di fluido perfettamente viscoso (Scott, Blair, 1944).

La grandezza fondamentale caratterizzante i fluidi viscosi è la viscosità η definita come la propensione di un fluido di generare attrito interno tra i propri stati in movimento. La relazione matematica che la definisce è la seguente:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

dove:

- η = viscosità dinamica, in Pa·s;
- τ = sforzo di scorrimento, in Pa;
- $\dot{\gamma}$ = gradiente di deformazione o velocità di deformazione, in m/s.

I corpi per cui tale relazione è valida si dicono fluidi ideali o newtoniani. Se applicassi a un sistema di questo tipo una tensione costante, è possibile notare come lo sforzo applicato produce una velocità di deformazione linearmente dipendente allo sforzo stesso per mezzo della viscosità (Figura 5).

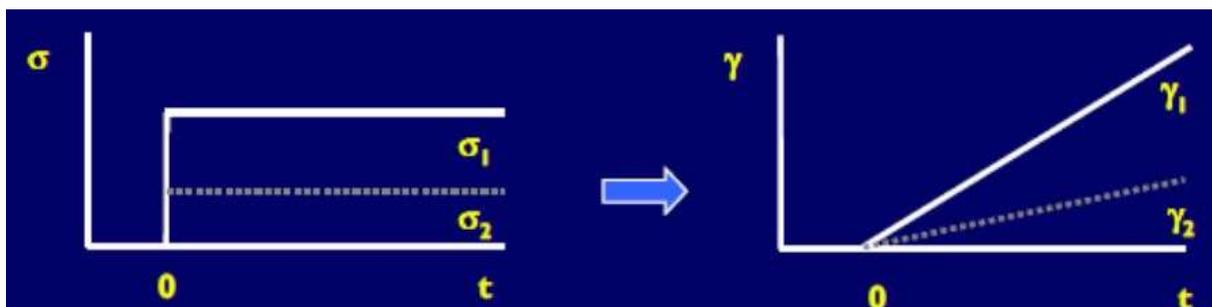


Figura 5. Andamenti di tensione e corrispondente deformazione espresse in funzione del tempo per materiale viscoso (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti slide corso)

Nel caso in cui si stia trattando un fluido Newtoniano, e quindi si è nel campo della viscosità lineare, allora la variazione della viscosità è legata alla variazione di temperatura tramite la legge di Arrhenius:

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

dove:

- T = temperatura;
- A, B = parametri funzione del materiale.

Al diminuire della temperatura si entra in una nuova regione in cui la viscosità non è più costante ma è funzione della tensione e della velocità di deformazione applicati. Il comportamento del bitume, pertanto, varia da Newtoniano a un comportamento non Newtoniano al decrescere della temperatura. Inoltre, quando questo passa da un comportamento lineare a un comportamento non lineare presenta una risposta pseudo-plastica. In campo non lineare è possibile far riferimento al modello di cross che lega la viscosità alla velocità di deformazione per mezzo della relazione:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = \left(k \cdot \frac{d\gamma}{dt} \right)^m$$

dove:

- η_0 = valore limite della viscosità, denominata zero-shear viscosity e corrispondente a una velocità di deformazione che tende a 0;
- η_∞ = valore limite della viscosità, per elevati valori di velocità di flusso;
- k, m = parametri sperimentali: k ha le dimensioni di un tempo mentre m è una costante adimensionale.

Nell'ipotesi in cui η sia molto minore di η_0 e contemporaneamente molto maggiore di η_∞ la precedente relazione diventa:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(k \cdot \frac{d\gamma}{dt} \right)^m} = K \cdot \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^n$$

e sarà nota come modello di Ostwald o *Power-Law model*.

Qui di seguito è stato graficizzato la differenza di comportamento di un fluido newtoniano da un fluido non newtoniano in funzione della relazione tra sforzo tangenziale applicato e gradiente di scorrimento.

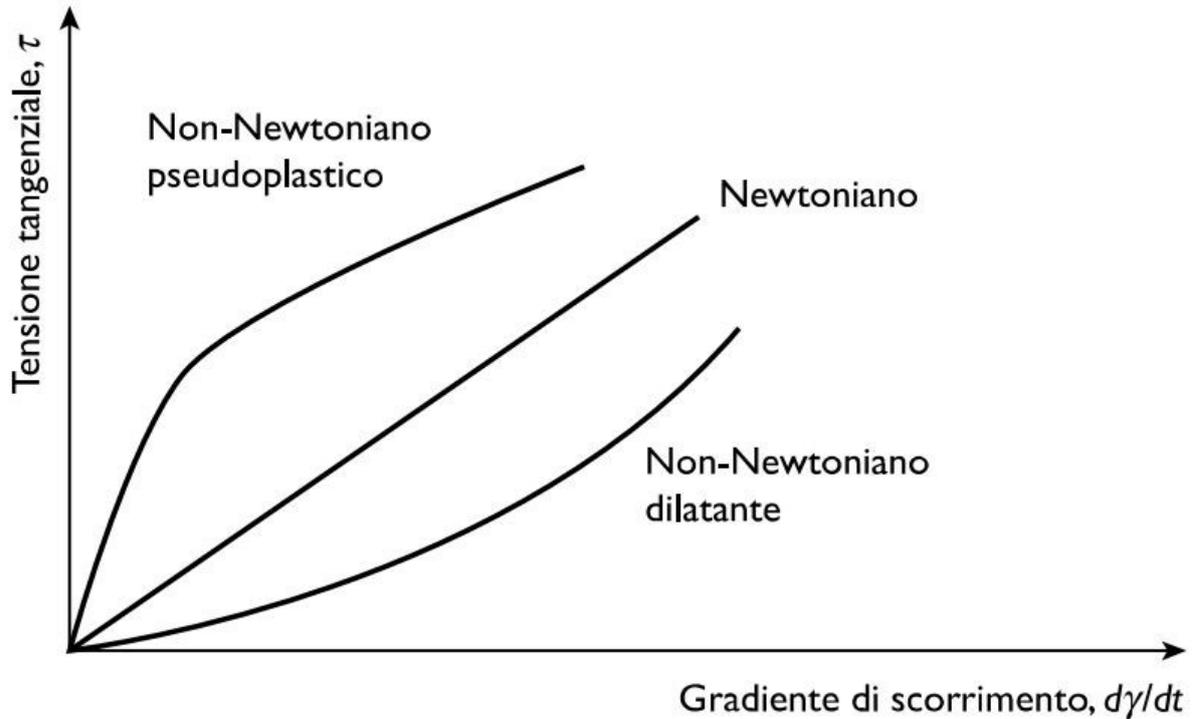


Figura 6. Comportamento Newtoniano e non-Newtoniano

2.5 Modelli viscoelastici

Nel paragrafo precedente è stata trattata la differenza di comportamento tra i materiali elastici ideali e i fluidi viscosi ideali. Si è evidenziato come sussiste una relazione lineare fra sforzo e deformazione per i primi e fra sforzo e gradiente di deformazione per i secondi. Se ne deduce, pertanto, che i coefficienti angolari delle due relazioni, il modulo di Young e la viscosità, sono indipendenti dalle condizioni di sollecitazione.

Quando questo concetto è estendibile ai materiali viscoelastici, ovvero quelli che presentano caratteristiche intermedie tra i due comportamenti, allora si parla di viscoelasticità lineare. Al fine di rappresentare il comportamento di un materiale viscoelastico è possibile ricorrere a dei modelli analogici, i quali si differenziano per diverse combinazioni di elementi molla, rappresentante la legge di Hooke, ed elementi smorzatore viscoso che obbediscono alla legge di Newton. Una schematizzazione degli elementi molla e smorzatore viscoso è mostrata di seguito:



Figura 7. Elemento molla

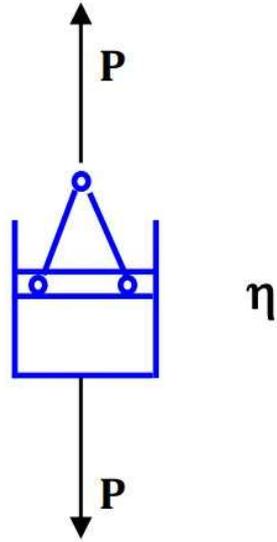


Figura 8. Elemento dissipatore viscoso

2.5.1 Modello viscoelastico lineare di Maxwell

Il primo modello elastico che si andrà a trattare è il cosiddetto modello viscoelastico lineare di Maxwell costituito da una combinazione in serie di molla di rigidezza G e di uno smorzatore viscoso caratterizzato da una viscosità η :

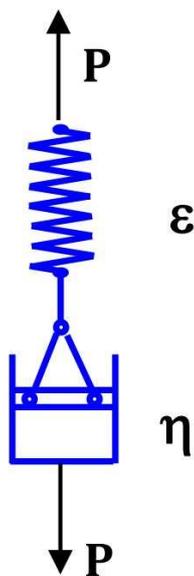


Figura 7. Schematizzazione modello viscoelastico lineare di Maxwell

Partendo dalle equazioni differenziali dei due modelli è possibile ricavare la relazione che descrive il modello di Maxwell, il quale è un modello a due parametri:

$$\gamma(t) = \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \right) \cdot \tau$$

Ne segue che la variazione di deformazione del sistema è data dalla somma tra la variazione di deformazione data dalla molla e la variazione di deformazione data dal dissipatore:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt} \right)_{tot} = \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)_{molla} + \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)_{dissipatore}$$

Quello che si osserva è che, imponendo istantaneamente uno sforzo τ al sistema e mantenendolo costante nel tempo, sia la componente elastica che quella viscosa agiscono contemporaneamente essendo tali elementi in serie. Dal punto di vista delle deformazioni si evidenzia, invece, come il materiale fluisca istantaneamente con un'inclinazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta}$$

E tale caratteristica rappresentante appunto la capacità del materiale di fluire istantaneamente costituisce il modello Liquid-like. Una volta che il carico sarà rimosso, al tempo finale, si osserva come istantaneamente viene recuperata la parte elastica, mentre permane la parte viscosa.

2.5.2 Modello viscoelastico lineare di Kelvin Voigt

Il modello viscoelastico lineare di Kelvin-Voigt è costituito dalla combinazione in parallelo di una molla di rigidità G e di un dissipatore viscoso. In questo caso, la forza totale che agisce sul sistema viene ripartita tra molla e smorzatore e, questi due elementi presenteranno quindi pari deformazione ottenuta appunto sommando i due contributi di forza:

$$\tau_{tot} = \tau_{molla} + \tau_{dissipatore}$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right]$$

dove:

- $\gamma(t)$ = deformazione totale al tempo t ;
- γ_0 = deformazione elastica asintotica alla quale il sistema tende;
- $\lambda = \eta/G$, è il tempo di rilassamento.

Il modello viscoelastico lineare di Kelvin-Voigt è schematizzato qui di seguito:

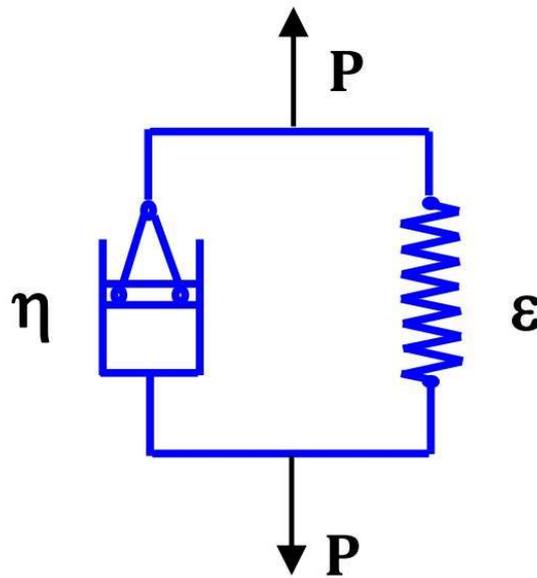


Figura 8. Schematizzazione modello viscoelastico lineare di Kelvin-Voigt

È possibile osservare che applicando uno sforzo costante τ al sistema, la deformazione corrispondente aumenta fino a raggiungere un valore asintotico $\gamma_0 = \tau/G$ (ovvero tende asintoticamente alla deformazione elastica). Quando si rimuove lo sforzo, la molla tenderebbe a contrarsi istantaneamente ma viene smorzata dal dissipatore. Quindi la deformazione tende a 0 in modo ritardato (il materiale recupererà a tempo infinito la deformazione che aveva manifestato). Questo comportamento è definito solid-like ed è tipico dei solidi viscoelastici.

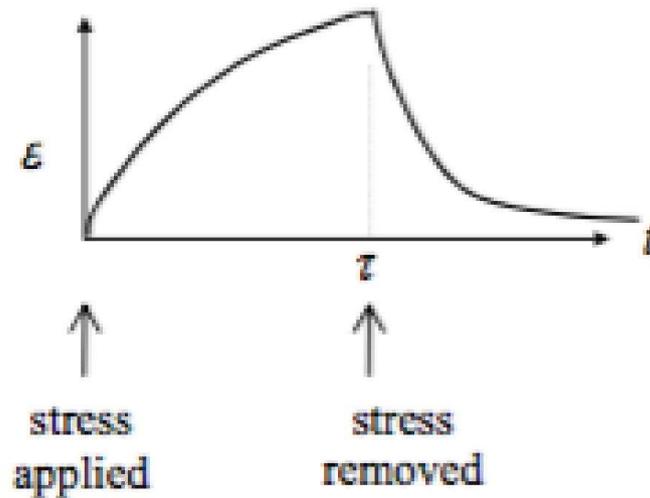


Figura 9. Rappresentazione risposta deformativa modello Kelvin-Voigt

2.5.3 Modello viscoelastico lineare di Burger

A partire dalla combinazione in serie del modello di Maxwell con il modello di Kelvin-Voigt si ottiene un modello a quattro parametri definito come modello viscoelastico lineare di Burger. La schematizzazione di tale modello è mostrata di seguito:

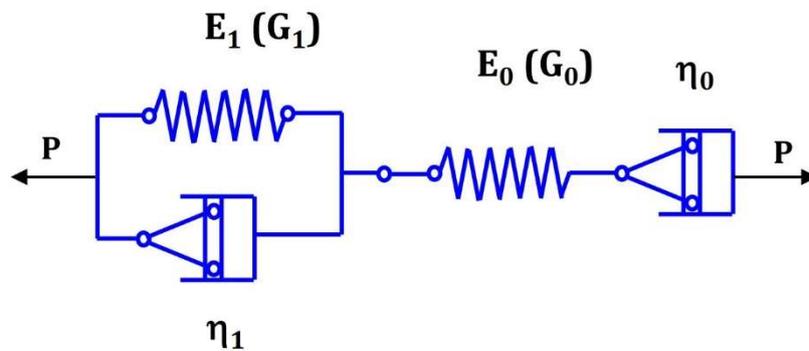


Figura 10. Schematizzazione modello viscoelastico lineare di Burger

La formulazione analitica della deformazione nel tempo secondo tale modello viene di seguito descritta:

$$\gamma(t) = \frac{\tau}{G_0} + \frac{\tau}{\eta_0} \cdot (t - t_0) + \frac{\tau}{G_1} \cdot \left[1 - e^{-\frac{t-t_0}{\lambda_1}} \right]$$

dove:

- G_i = rigidezza dell'i-esima molla;
- η_i = viscosità dell'i-esimo smorzante;
- t_0 = tempo di inizio carico;
- t = tempo;
- λ = tempo di rilassamento.

Quindi, data tale formulazione, se applicassi una sollecitazione costante per un determinato tempo (prova di creep) la risposta in termini deformativi sarà data da una prima componente istantanea ed elastica (legata alla molla del modello di Maxwell) seguita da una componente di deformazione elastica ritardata (legata al modello di Kelvin-Voigt). Esaurita questa componente, la deformazione prosegue linearmente in maniera viscosa (legata allo smorzatore del modello di Maxwell).

Non appena il carico viene rimosso, verrà recuperata immediatamente la deformazione elastica, mentre la componente elastica ritardata viene recuperata nel tempo. La componente viscosa invece permane senza essere restituita. Quanto appena descritto è osservabile nella figura seguente:

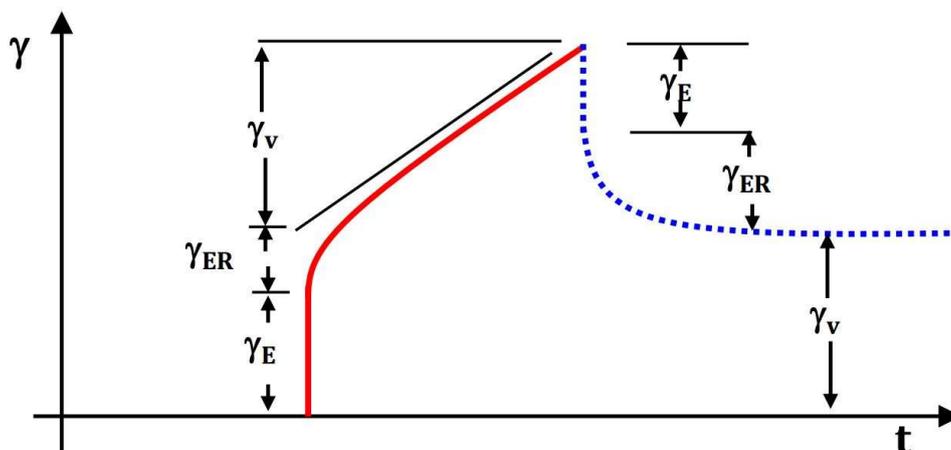


Figura 11. Schematizzazione andamento deformazioni modello Burger (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti slide corso)

2.6 Modelli generalizzati

I leganti bituminosi, tuttavia, presentano dei comportamenti più complessi rispetto a quanto appena descritto. Infatti, nel caso in cui il comportamento non fosse schematizzabile con un solo tempo di rilassamento ma occorrono molteplici tempi di ritardo allora si introduce il modello generalizzato di Kelvin-Voigt il quale presenta N unità di Kelvin collegate in serie (B). Se, invece, la

deformazione elastica e viscosa non fosse descrivibile con una sola molla e un solo smorzatore viscoso allora si introdurrà il modello generalizzato di Maxwell che presenta N unità di Maxwell tra loro collegate in parallelo (A).

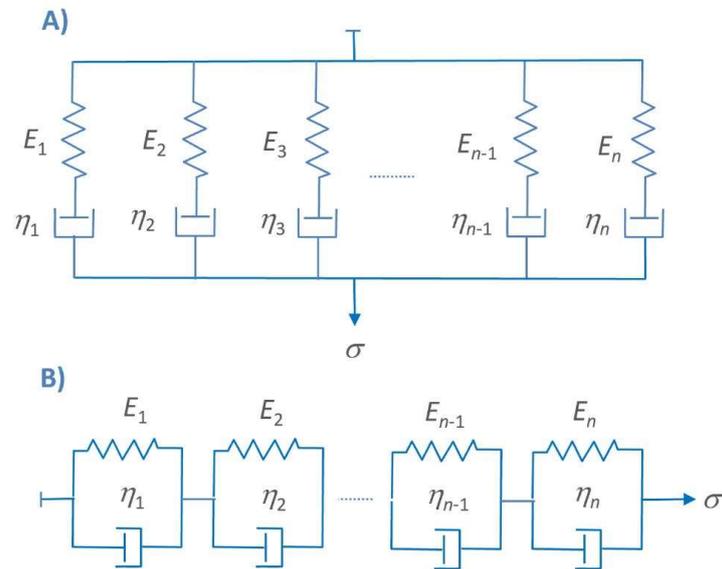


Figura 12. Schematizzazione modelli generalizzati di Maxwell (A) e Kelvin-Voigt (B)

Referenza figura: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Wiechert.html>

A tal proposito, in tale elaborato di tesi, il modello generalizzato di Maxwell è alla base della determinazione del modulo di rilassamento, il quale viene ricavato tramite la serie di Prony.

Infine, va ricordato che non esiste un modello singolo che descriva complessivamente il comportamento del bitume ma, anzi, questa va opportunamente scelta in funzione della tipologia stessa di bitume e della temperatura alla quale si conduce lo studio.

2.7 Le grandezze reologiche dei leganti bituminosi

La reometria si definisce come la branca della reologia che misura le grandezze reologiche. Tali grandezze vengono misurate tramite le prove reologiche che si differenziano in funzione della storia di sollecitazione. Si distinguono infatti:

- prove in regime continuo;
- prove in regime oscillatorio.

2.7.1 Prove in regime continuo

Le prove in regime continuo si caratterizzano per l'applicazione di un carico costante nel tempo, e si parlerà di *prova di creep*, oppure per l'applicazione della prova duale a questa in cui si mantiene costante la deformazione del provino nel tempo, determinando come conseguenza la riduzione dello sforzo tensionale nel tempo. In questo caso si parlerà di *prova di rilassamento*.

Le grandezze determinate dalle due tipologie di prove sono le seguenti. Dalla prova di creep si determina la rigidità (altresì detta *creep stiffness*) definita come:

$$G(t) = \frac{\tau_0}{\gamma(t)}$$

o analogamente:

$$S(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

dove:

- τ_0 e σ_0 = tensione applicata;
- $\gamma(t)$ e $\varepsilon(t)$ = deformazione determinata.

La grandezza duale alla rigidità è la deformabilità, definita come la sua inversa:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$
$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

Dalla prova di rilassamento, si ricava invece il modulo di rilassamento $E_R(t)$ definito come:

$$E_R(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \left(\text{oppure } \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \right)$$

2.7.2 Prove in regime oscillatorio

Al fine di descrivere in maniera più realistica le sollecitazioni cicliche a cui una pavimentazione è soggetta durante l'arco della sua vita utile, sono state introdotte le prove in regime oscillatorio. Queste consistono nell'applicazione di un carico che varia seguendo una legge sinusoidale esprimibile tramite la relazione:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

dove:

- τ_0 = ampiezza di oscillazione della tensione;
- ω = pulsazione o frequenza.

La risposta deformativa corrispondente determinata sarà anch'essa sinusoidale, caratterizzata dalla stessa frequenza con un'ampiezza γ_0 , ma sfasata seguendo la relazione:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t - \delta)$$

Il termine $-\delta$ rappresenta l'angolo di fase e informa sul ritardo in termini temporali della risposta, il quale si ha per via della natura viscoelastica del bitume. L'angolo di fase può variare tra 0° (caso di risposta perfettamente elastica) e 90° (caso di risposta viscosa). Nella figura seguente viene schematizzato quanto precedentemente descritto:

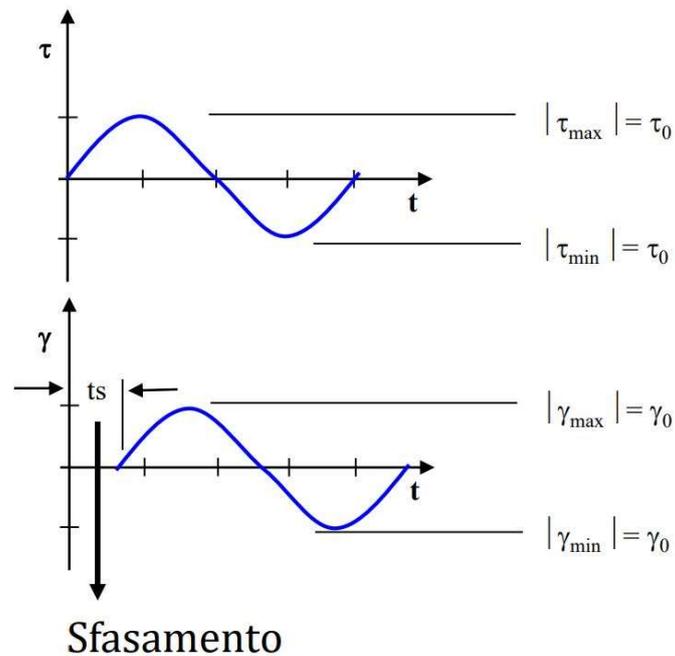


Figura 13. Diagramma carico oscillatorio e deformazione corrispondente sfasata (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

Dal rapporto tra l'ampiezza della sollecitazione e l'ampiezza della deformazione corrispondente si è in grado di determinare la norma del modulo complesso G^* , la quale misura la rigidità del materiale:

$$|G^*(\omega)| = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$

Il modulo complesso è detto così in quanto viene espresso in numeri complessi attraverso le relazioni:

$$G^* = G' + iG'' = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

dove:

- G' = *storage modulus*, o modulo di immagazzinamento che costituisce la parte reale del modulo complesso;
- G'' = *loss modulus*, o modulo di dissipazione, che costituisce la parte immaginaria del modulo complesso.

$$G' = G^* \cdot \cos \delta$$

$$G' = G^* \cdot \sin \delta$$

Quanto appena descritto è schematizzabile nella figura seguente:

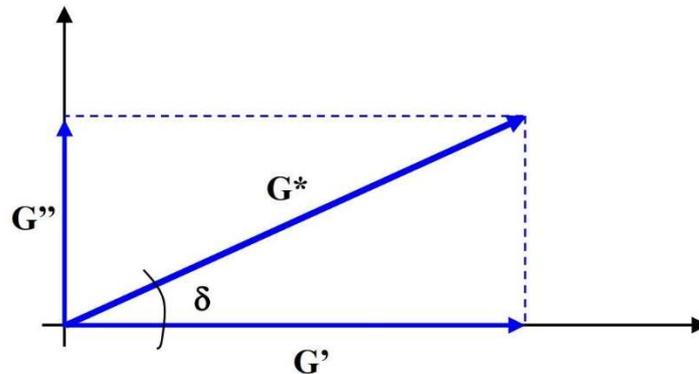


Figura 14. Rappresentazione G^* sul piano complesso (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

Se si applicassero al materiale delle deformazioni sempre crescenti ad una data temperatura di prova e si misurasse il corrispettivo modulo complesso, si individuerrebbe la regione viscoelastica lineare come quella in cui il valore del modulo complesso diminuisce per un massimo del 5%.

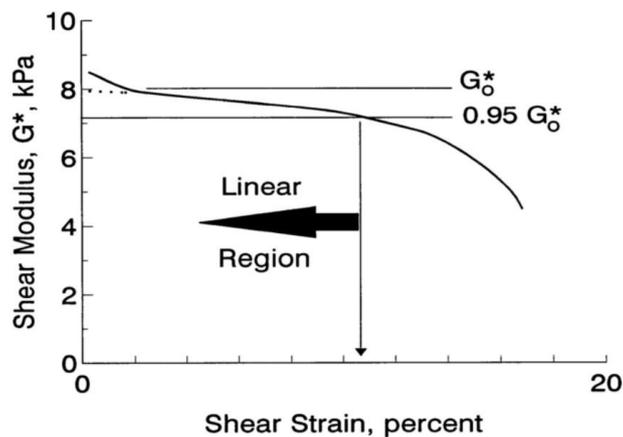


Figura 15. Determinazione della regione di viscoelasticità lineare (Petersen et al. 1994)

2.8 Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTSP)

Le proprietà viscoelastiche dipendono fortemente dal tempo e dalla temperatura. Dati diversi valori di modulo complesso ottenuti a diverse temperature, questi possono essere raccolti all'interno dello stesso diagramma detto curva maestra (*master curve*) per mezzo del principio di sovrapposizione tempo-temperatura.

Secondo tale principio, la stessa variazione del modulo complesso ottenuta fissando la frequenza e variando la temperatura può essere ottenuta variando la frequenza e tenendo la temperatura fissata. Questo significa che sullo stesso diagramma è possibile mostrare l'andamento del modulo complesso su un range di frequenze molto maggiore rispetto a quelle accessibili dallo strumento.

Quindi fissando una determinata temperatura di riferimento T_0 e facendo variare le frequenze all'interno del range caratteristico dello strumento si ottiene una determinata porzione di curva. Apportando una variazione di temperatura ma operando sullo stesso range di frequenze si ottiene una nuova porzione della curva. Sperimentalmente è stato osservato che, a parità di frequenza, ma diminuendo la temperatura la rigidità del materiale cresce. Inoltre, lo stesso effetto ottenuto aumentando la temperatura è possibile ottenerlo mantenendo costante tale grandezza ma diminuendo la frequenza. Operando, infine, una traslazione di tutte le porzioni di curva maestra rispetto alla temperatura di riferimento T_0 , tramite un apposito shift factor, si ottiene la curva completa. Nella figura seguente viene diagrammato l'andamento del modulo complesso in funzione della frequenza ridotta in scala bilogarithmica al fine di costruire la curva maestra:

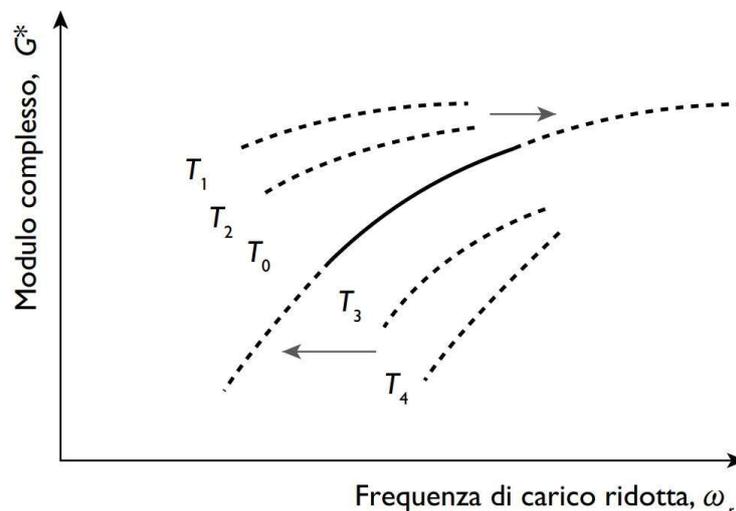


Figura 16. Principio di corrispondenza tempo-temperatura e costruzione della curva maestra (Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali)

Analiticamente il principio di sovrapposizione tempo-temperatura è possibile esprimerlo tramite la relazione:

$$\omega_r = \omega_s \cdot a(T)$$

dove:

- ω_r = frequenza ridotta;
- ω_s = frequenza misurata;
- $a(T)$ = shift factor.

Si definisce frequenza misurata ω_s la frequenza, alla temperatura di prova, in cui è stato registrato un dato valore del modulo complesso G^* . Si definisce frequenza ridotta ω_r la frequenza, alla temperatura di riferimento, rispetto a cui si riporta il valore di modulo complesso misurato alla frequenza misurata ω_s . Lo shift factor rappresenta la funzione che associa ω_s a ω_r . Riportando tutto in termini logaritmici:

$$\log(\omega_r) = \log(\omega_s) + \log(a(T))$$

Nel caso in cui T (temperatura di prova) sia uguale a T_0 (temperatura di riferimento) allora il $\log(a(T))$ sarà pari a zero. Se T sarà maggiore di T_0 il logaritmo sarà negativo, in caso contrario sarà positivo.

L'espressione dello shift factor può ricavata tramite diversi modelli empirici o in modo manuale per ogni temperatura. Ne sono degli esempi il metodo di William, Landel e Ferry (WLF) (Attane 2000), lo shift manuale (Medani e Huurman 2003), il metodo Log-linear (Huang 2004) e il metodo di Arrhenius (Blasl et al. 2017).

Qui di seguito si riporta un esempio di curva maestra:

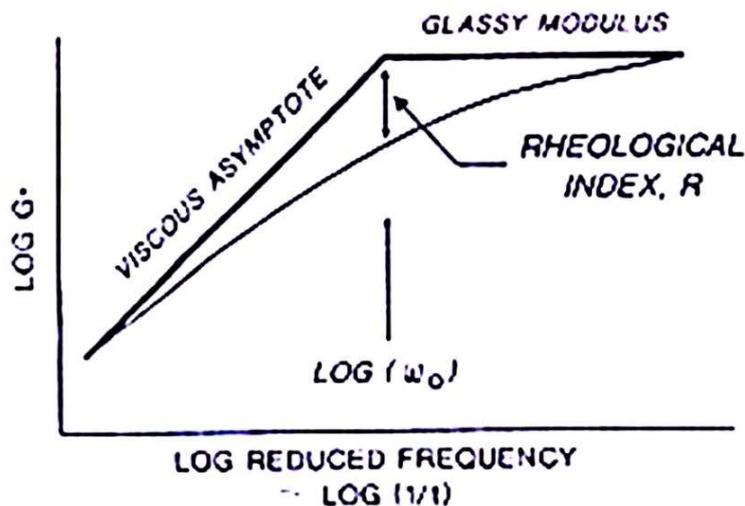


Figura 17. Schematizzazione andamento curva maestra (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

È possibile notare come la curva maestra è limitata da due asintoti:

- un asintoto orizzontale, detto asintoto vetroso. Quando la curva tende all'asintoto vetroso la risposta non è dipendente dalla frequenza di carico. Quindi il materiale tende a presentare una risposta elastica;

- un asintoto obliquo inclinato di 45°, detto asintoto viscoso. Quando la curva tende all'asintoto viscoso la risposta è dipendente dalla frequenza di carico. Quindi il materiale tende a presentare una risposta viscosa.

Si osserva, di conseguenza, come al variare dei tempi di carico cambi la risposta del materiale e quindi anche la sua rigidità.

La frequenza alla quale si osserva il passaggio da un comportamento prevalentemente viscoso a un comportamento prevalentemente elastico viene detta frequenza di cross over (in figura ω_0) e viene individuata dall'intersezione fra i due asintoti.

2.8.1 Modello analitico di Christensen-Anderson (CA model)

Esistono diversi modelli matematici empirici che consentono la descrizione della curva maestra. Tra questi è possibile riconoscere il Modello di Christensen e Anderson, sviluppato nel corso del programma SHRP.

Il modello CA è un modello a 3 parametri:

- G_g = modulo di transizione vetrosa;
- ω_0 = frequenza di cross over;
- R = indice reologico, pari alla differenza tra il modulo di transizione vetrosa e il modulo in corrispondenza della frequenza di cross over.

Le equazioni che descrivono analiticamente il modello sono:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{-\frac{R}{\log 2}}$$

$$\delta(\omega) = \frac{90}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]}$$

Tali formulazioni esprimono la variazione di modulo complesso e angolo di fase in funzione della frequenza di carico.

2.9 Sistemi di classificazione

Al fine di classificare i bitumi esistono due approcci profondamente diversi: il sistema di classificazione empirico e il sistema di classificazione prestazionale. Se il sistema di classificazione prestazionale si caratterizza per il fatto di caratterizzare i bitumi ricorrendo alla reologia e alle proprietà reologiche degli stessi, il sistema di classificazione empirico (o tradizionale) si caratterizza per la definizione di parametri empirici legati alla realizzazione di corrispondenti prove empiriche. La metodologia empirica ancora oggi conta su un vasto impiego, sia in Italia che in Europa; tuttavia, mal si presta a caratterizzare i materiali innovativi che sempre più prepotentemente si affacciano sul mercato al giorno d'oggi.

2.9.1 Sistema di classificazione empirico

Si riportano qui di seguito le principali prove empiriche, a cui le norme europee di classificazione attuale fanno riferimento.

2.9.1.1 Prova di penetrazione

La prova di penetrazione (norma UNI EN 1426) è probabilmente la prova più importante in quanto i bitumi vengono soventemente classificati in funzione delle classi di penetrazione. Tale prova permette di caratterizzare il bitume alle temperature di servizio intermedie.

Nel corso di tale prova viene misurato l'affondamento di un ago di geometria e peso standardizzati in un campione di bitume posto all'interno di un contenitore cilindrico. La temperatura di prova è di 25°C, la massa gravante sull'ago è di 100 g e il tempo di penetrazione è pari a 5 s. La penetrazione è misurata in dmm.

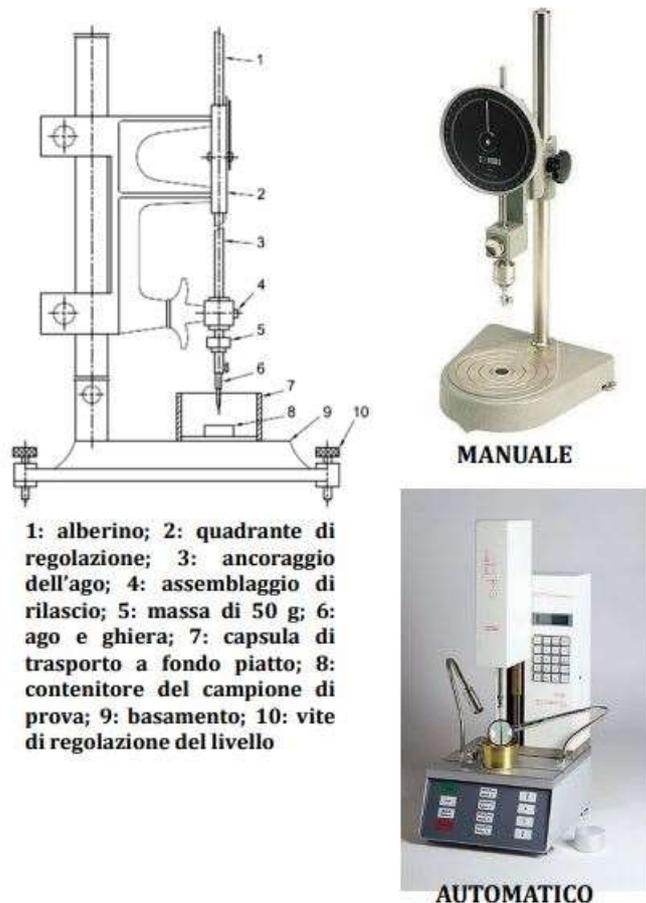


Figura 18. Prova di penetrazione (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

2.9.1.2 Prova di rammollimento (prova palla-anello)

La prova di rammollimento (norma UNI EN 1427) permette di caratterizzare il bitume alle alte temperature.

Il sistema di prova è costituito da un telaio metallico che presenta due montanti verticali e due piastre orizzontali delle quali quella collocata inferiormente è piena, mentre quella superiore presenta due fori. In questi due fori vengono posizionati i due dischetti di bitume contenuti all'interno di anellini circolari, i quali, in fase di preparazione costituiscono i casseri entro cui colare il bitume fluido. Al di sopra dei dischetti vi sarà una sferetta metallica. Il tutto è inserito all'interno di un bagno liquido alla temperatura di partenza di 5°C. Imponendo al sistema un gradiente termico pari a 5°C/min, il bitume pian piano perderà di consistenza, combinando tale effetto con quello dato dalla sferetta d'acciaio (di peso 3.5 g) ivi agente, verrà trascinato verso il basso fino a toccare la piastra inferiore di traguardo. Terminata la prova viene registrata la temperatura dell'acqua in corrispondenza della quale avviene il tocco, ottenuta mediando i due valori misurati simultaneamente.

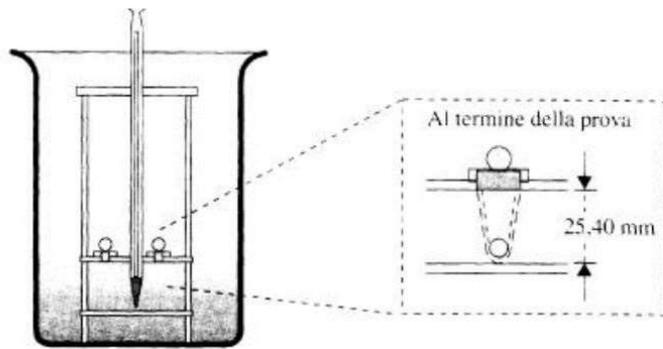


Figura 19. Prova di rammollimento (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

2.9.1.3 Prova Frass

La prova Frass (norma UNI EN 12593) permette di caratterizzare il bitume alle basse temperature.

Il sistema di prova è costituito da un vaso Dewar entro il quale viene posta una lamina rettangolare di dimensione note sulla quale viene steso un film di bitume avente spessore pari a 0.5 mm. La piastrina viene vincolata alle estremità. Agendo con un sistema a manovella vengono generate delle inflessioni sulla piastrina (una inflessione al minuto). Fissando la temperatura di inizio prova a 10°C e operando un gradiente termico pari a 1°C/min, la temperatura di rottura Frass corrisponde alla temperatura alla quale si origina la prima fessura sulla superficie del campione.

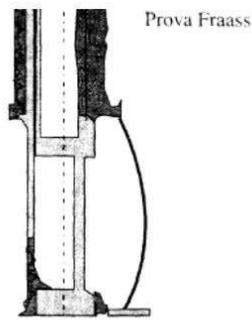
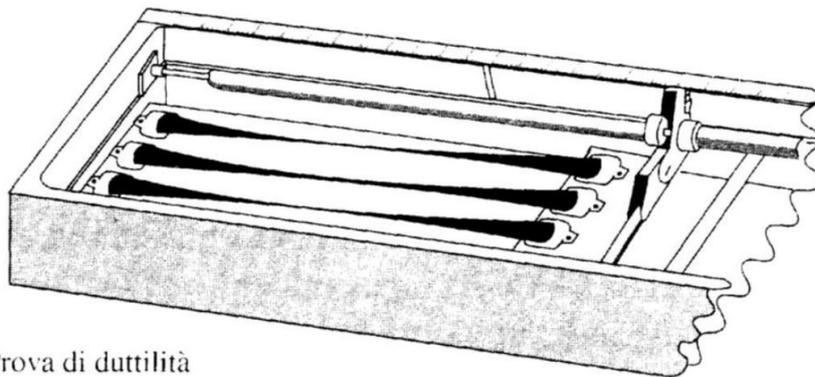


Figura 20. Prova Frass (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

2.9.1.4 Prova di duttilità

La prova duttilità (norma UNI EN 13589) permette di valutare le caratteristiche a trazione dei leganti bituminosi.

Il sistema di prova è costituito da un duttilometro: una vasca dove all'interno circola acqua alla temperatura di 25°C (temperatura di prova). All'interno di questa vasca vengono posizionati generalmente tre campioni di bitume aventi la forma caratteristica a clessidra. Tali campioni vengono vincolati alle estremità a due piastre delle quali una è fissa, l'altra invece è mobile muovendosi con una velocità di allungamento pari a 50 mm/min. Ne segue che a seguito dell'allungamento la parte centrale si allunga, riducendo la sua sezione fino a spezzarsi. La duttilità viene espressa tramite l'allungamento espresso in cm subito in corrispondenza della rottura.



Prova di duttilità

Figura 21. Prova di duttilità (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

In funzione dei risultati ottenuti dalle prove appena descritte viene classificato il bitume. Di seguito è riportato un esempio di classificazione:

Proprietà	Test method	Unità	20/30	30/45	35/50	40/60	50/70	70/100	100/150	160/220
Penetrazione a 25 °C	EN 1426	0,1 mm	20 - 30	30 - 45	35 - 50	40 - 60	50 - 70	70 - 100	100 - 150	160 - 220
Punto di rammollimento	EN 1427	°C	55 - 63	52 - 60	50 - 58	48 - 56	46 - 54	43 - 51	39 - 47	35 - 43
Resistenza all'indurimento a 163 °C	EN 12607-1									
Penetrazione residua		%	≥ 55	≥ 53	≥ 53	≥ 50	≥ 50	≥ 46	≥ 43	≥ 37
Incremento del punto di rammollimento - <i>Severità 1</i>		°C	≤ 8	≤ 8	≤ 8	≤ 9	≤ 9	≤ 9	≤ 10	≤ 11
		°C	0	0	0	0	0	0	0	0
Incremento del punto di rammollimento - <i>Severità 2</i> ^{a)}		°C	≤ 10	≤ 11	≤ 11	≤ 11	≤ 11	≤ 11	≤ 12	≤ 12
		°C								
Variazione di massa ^{b)} (valore assoluto)		%	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 1,0
Punto di infiammabilità	EN ISO 2592	°C	≥ 240	≥ 240	≥ 240	≥ 230	≥ 230	≥ 230	≥ 230	≥ 220
Solubilità	EN 12592	%	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0
a) Se si seleziona la severità 2, essa deve essere associata ai requisiti per il punto di rottura secondo Fraass o all'indice di penetrazione o ad entrambi, misurati sul legante non invecchiato (vedere prospetto 1B). b) La variazione di massa può essere positiva o negativa.										

Figura 22. Specifiche C.E.N. (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

2.9.2 Sistema di classificazione prestazionale SUPERPAVE

In accordo a quanto precedentemente descritto, risulta evidente su come il sistema di classificazione empirico si basi su un'impostazione di tipo prescrittivo. Tuttavia, un approccio di tipo prescrittivo rischia di non essere in grado di legare le proprietà fisiche del legante con la sua prestazione in corso d'opera. Inoltre, i metodi empirici, per loro definizione, risultano dare risultati che rispecchiano quelli in situ nel caso in cui le condizioni in esercizio quali volumi di traffico, escursioni termiche, velocità del traffico risultano ripetersi da una pavimentazione all'altra. Inoltre, non tengono conto della natura viscoelastica del bitume il cui comportamento cambia in funzione della velocità di applicazione del carico e della temperatura e non si prestano a classificare i bitumi modificati. Al fine di superare queste limitazioni è stato introdotto un sistema di classificazione prestazionale, il quale si basa su parametri reologici e non empirici e le cui specifiche tecniche sono legate ai principali fenomeni di degrado delle pavimentazioni.

Questo è il caso del sistema di classificazione SuperPave (*Superior Performing Asphalt Pavement*), originato nel programma di ricerca SHRP (*Strategic Highway Research Program*, 1994). Tale progetto di ricerca si è posto l'obiettivo di sviluppare tecniche e tecnologie al fine di migliorare le prestazioni delle sovrastrutture, incrementare la conoscenza sui leganti e sui conglomerati bituminosi e migliorare lo stato dell'arte. Nel sistema di classificazione SuperPave i bitumi vengono scanditi in classi prestazionali attraverso un indice detto Performance Grade (PG): tale indice definisce un intervallo di temperature, comprese tra il valore massimo (XX) e il valore minimo (-YY) alle quali il bitume è in grado di garantire le prestazioni richieste. Va evidenziato come le temperature massime e minime del PG sono, rispettivamente, maggiori della temperatura massima di progetto della pavimentazione e minori della temperatura minima di progetto della stessa. Nello specifico, la temperatura massima di progetto $T_{max,p}$ è calcolata andando a valutare la temperatura

massima registrata su una media mobile di sette giorni a una profondità pari a 20 mm al di sotto della superficie dello strato in esame. La temperatura minima di progetto $T_{min,p}$ è invece valutata sulla superficie dello strato oggetto d'analisi andando a considerare la media dei valori minimi annuali.

Al fine di ricavare le temperature della pavimentazione a partire dalla temperatura dell'aria è possibile utilizzare un algoritmo chiamato LTPP (*Long-Term Pavement Performance*). Tramite i risultati forniti dall'algoritmo, viene selezionato il bitume che meglio garantisce le prestazioni in relazione alla situazione che viene presentata.

L'obiettivo è quello che il bitume rispetti dei requisiti prestazionali sulla base delle condizioni ambientali del sito. Tale metodologia si basa su due fattori: il traffico a cui è soggetta la pavimentazione e la sua temperatura. In questo sistema di classificazione vengono utilizzati diversi test allo scopo di individuare le proprietà fisiche del bitume, correlandole opportunamente alle prestazioni da garantire all'interno delle temperature di servizio.

Le relazioni che permettono di ricavare le temperature massime e minime di progetto della pavimentazione sulla base delle temperature registrate dell'aria vengono di seguito riportate:

$$T_{max,p} = 54,32 + 0,078 \cdot T_{max,a} - 0,0025 \cdot LAT^2 - 5,14 \cdot \log(H + 25) + z \cdot (9 + 0,61 \cdot \sigma_{max,a}^2)^{0,5}$$

$$T_{mi,p} = -1,56 + 0,72 \cdot T_{min,a} - 0,004 \cdot LAT^2 + 6,26 \cdot \log(H + 25) - z \cdot (4,4 + 0,52 \cdot \sigma_{min,a}^2)^{0,5}$$

dove:

- $T_{max,a}$ = temperatura massima dell'aria;
- $T_{min,a}$ = temperatura minima dell'aria;
- LAT = latitudine della zona d'intervento;
- H = profondità dalla superficie a cui calcolare la temperatura [mm];
- z = coefficiente che esprime l'allargamento della gaussiana funzione dell'affidabilità richiesta.
- $\sigma_{max,a}$ = deviazione standard delle temperature massime dell'aria;
- $\sigma_{min,a}$ = deviazione standard delle temperature minime dell'aria.

Il sistema si presenta attraverso una tabella suddivisa in quattro settori e discretizza le differenti temperature con incrementi successivi di 6 gradi, ad esempio PG 46-YY e PG 52-YY. La norma a cui fa riferimento è la AASHTO M 320. Di seguito se ne riporta un estratto:

PERFORMANCE GRADE	PG 46-			PG 52-						PG 58-					PG 64-						
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40
Average 7-day Maximum Pavement Design Temperature, °C	<46			<52						<58					<64						
Minimum Pavement Design Temperature, °C	>-34	>-40	>-46	>-10	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40	>-46	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40	>-10	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40
ORIGINAL BINDER																					
Flash Point Temp, T48: Minimum °C	230																				
Viscosity, ASTM D4402 ^b : Maximum, 3 Pa·s, Test Temp, °C	135																				
Dynamic Shear, TP5 ^c : G*/sinδ, Minimum, 1.00 kPa Test Temp @ 10 rad/s, °C	46			52						58					64						
ROLLING THIN FILM OVEN (T240) OR THIN FILM OVEN RESIDUE (T179)																					
Mass Loss, Maximum, percent	1.00																				
Dynamic Shear, TP5: G*/sinδ, Minimum, 2.20 kPa Test Temp @ 10 rad/s, °C	46			52						58					64						
PRESSURE AGING VESSEL (PAV) RESIDUE (PPI)																					
PAV Aging Temperature, °C ^d	90			90						100					100						
Dynamic Shear, TP5: G*/sinδ, Maximum, 5000 kPa Test Temp @ 10 rad/s, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13	31	28	25	22	19	16
Physical Hardening ^e	Report																				
Creep Stiffness, TP1: ^f S, Maximum, 300 MPa, m - value, Minimum, 0.300 Test Temp @ 60s, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30
Direct Tension, TP3: ^g Failure Strain, Minimum, 1.0% Test Temp @ 1.0 mm/min, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30

Figura 23. Sistema di classificazione SuperPave (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

Un altro vantaggio della classificazione SuperPave è legato al fatto che essa considera anche l'invecchiamento dei bitumi, sia a breve termine, ottenuto mediante *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT), che a lungo termine, ottenuto mediante *Pressure Ageing Vessel* (PAV).

Tale elaborato di tesi si concentra sulla caratterizzazione delle proprietà dei leganti bituminosi alle basse temperature, per cui, nella fattispecie, si presenta di seguito un'informazione più dettagliata esclusivamente della metodologia riguardante l'individuazione della temperatura minima del PG. Risulta doveroso evidenziare il fatto che la classificazione PG per i materiali oggetto d'analisi non è alla base di questo elaborato per cui, è stata fornita da progetti paralleli a quello in esame, svolti comunque all'interno del medesimo Laboratorio di Materiali Stradali all'interno del Politecnico di Torino.

I parametri di controllo riguardanti la temperatura minima del PG sono valutati sulla base del risultato della prova di flessione su tre punti eseguita tramite il BBR (*Bending Beam Rheometer*) dove vengono valutati la:

- S_{60} = rigidità flessionale;
- m_{60} = parametro di rilassamento (*m-value creep rate*) per bitume trattato al PAV.

Il pedice 60 si riferisce al tempo di carico pari a 60 s. La prova è condotta a una temperatura (detta *Limiting Stiffness Temperature*) pari a quella minima di progetto incrementata di 10°C: questo aumento consente di ridurre il tempo di carico da 2 h (tempo necessario in situ affinché avvenga il fenomeno) a 60 s, per il principio di equivalenza tempo-temperatura, consentendo quindi la caratterizzazione sperimentale in laboratorio.

La prova consiste nell'assoggettare il travetto di bitume di dimensioni note a un carico verticale costante che induce una deflessione, appositamente letta attraverso un trasduttore.

Il travetto è preparato andando a inserire il bitume fluido all'interno di un cassero in acciaio e dopodiché verrà lasciato condizionare per un'ora al fine di raggiungere l'equilibrio termico senza presentare effetti di indurimento.

Ai valori di S_{60} e m_{60} vengono fissati dei limiti dal sistema SuperPave: in particolare, la rigidità flessionale sul bitume invecchiato al PAV viene limitata a un massimo di 300 MPa mentre l' m -value viene limitato inferiormente a 0.3. Tali limiti vengono imposti al fine di contenere le tensioni di coazioni che, per via del raffreddamento, si originano nel materiale e al fine di garantire una sufficiente capacità di rilassamento.

Andando ad operare la prova a differenti temperature, interpolando i valori viene ricavata la temperatura (T_s) a cui corrisponde una rigidità pari a 300 MPa e la temperatura a cui corrisponde un valore di *m-value creep rate* (T_m) pari a 0.3. La temperatura più vincolante tra le due corrisponderà alla temperatura minima del PG.

Le prestazioni alle alte temperature sono state valutate in funzione del *Multiple Stress Creep Recovery* test (MSCR), secondo il nuovo sistema di classificazione AASHTO M 332-14 che permette di valutare le prestazioni del bitume anche in funzione del livello di traffico a cui questo è assoggettato. La prova MSCR permette di superare i limiti riscontrati sul parametro legato all'ormaiamento ($G^*/\sin \delta$), il quale non fornisce dei risultati attendibili per i bitumi modificati, rimanendo comunque un valido metodo di caratterizzazione dei bitumi tal quali.

Attraverso tale metodologia, il campione viene sottoposto a una prova al DSR con sistema costituito da piatti paralleli da 25 mm, a frequenza e temperatura costanti con una successione di cicli di carico (creep) e scarico (recovery) di durata rispettivamente pari a 1s e 9s e presentanti diversi livelli tensionali al fine di ben simulare il traffico agente sulla pavimentazione. Il parametro di controllo originato dalla prova è la deformabilità permanente J_{nr} .

Di seguito si riporta il sistema di classificazione secondo AASHTO M 332-14:

Performance Grade	PG 46			PG 52						PG 58					
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40
Average 7-day max pavement design temp, °C ^b	<46			<52						<58					
Min pavement design temp, °C ^b	>-34	>-40	>-46	>-10	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40	>-46	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40
Original Binder															
Flash point temp, T 48, min °C	230														
Viscosity, T 316: ^c max 3 Pa·s, test temp, °C	135														
Dynamic shear, T 315: ^d G*/sinδ, min 1.00 kPa ^e test temp @ 10 rad/s, °C	46			52						58					
Rolling Thin-Film Oven Residue (T 240)															
Mass change, max, percent/ ^f	1.00														
MSCR, T 350: Standard Traffic "S" J _{w3.2} , max 4.5 kPa ⁻¹ J _{w0.8} , max 75% test temp, °C	46			52						58					
MSCR, T 350: Heavy Traffic "H" J _{w3.2} , max 2.0 kPa ⁻¹ J _{w0.8} , max 75% test temp, °C	46			52						58					
MSCR, T 350: Very Heavy Traffic "V" J _{w3.2} , max 1.0 kPa ⁻¹ J _{w0.8} , max 75% test temp, °C	46			52						58					
MSCR, T 350: Extremely Heavy Traffic "E" J _{w3.2} , max 0.5 kPa ⁻¹ J _{w0.8} , max 75% test temp, °C	46			52						58					
Pressurized Aging Vessel Residue (R 28)															
PAV aging temp, °C ^g	90			90						100					
Dynamic shear, T 315: "S" G* sinδ, max 5000 kPa ^e test temp @ 10 rad/s, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13
Dynamic shear, T 315: "H," "V," "E" G* sinδ, max 6000 kPa ^e test temp @ 10 rad/s, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13
Creep stiffness, T 313: ^h S, max 300 MPa m-value, min 0.300 test temp @ 60 s, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30
Direct tension, T 314: ⁱ Failure strain, min 1.0% test temp @ 1.0 mm/min, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30

Figura 24. Sistema di classificazione SuperPave secondo AASHTO M332-14 (Corso di costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

2.10 Invecchiamento bitume

Quando si parla di invecchiamento del bitume, altresì definito “aging”, si fa riferimento a un insieme complesso di fenomeni legati all’azione combinata di temperatura e ossigeno che causano un processo di alterazione fisico-chimico dei bitumi rispetto alle caratteristiche originali. Le conseguenze che ne derivano dal punto di vista reologico si possono sintetizzare in un indurimento del materiale in analisi, aumentandone così la sua rigidità e il suo grado di “elasticità”, e diminuendone, di conseguenza, l’angolo di fase a parità di temperatura e tempo di carico. Inoltre, un altro aspetto negativo dell’invecchiamento è legato al fatto che questo favorisce la separazione bitume-aggregato causandone quindi una diminuzione delle capacità di rivestimento del bitume stesso.

È possibile fare una distinzione tra:

- invecchiamento a breve termine;
- invecchiamento a lungo termine.

L’invecchiamento a breve termine (*short term aging*) è legato alle fasi iniziali di vita della pavimentazione: ovvero miscelazione, trasporto e stesa dei conglomerati bituminosi; l’invecchiamento a lungo termine (*long term aging*) riguarda invece la vita di servizio della pavimentazione. Da questo se ne deduce che le due tipologie di invecchiamento differiscono tra di esse per una elevata differenza di durata di tempi in gioco e di temperature, molto elevate nell’invecchiamento a breve termine mentre i fenomeni che caratterizzano l’invecchiamento a lungo termine si verificano anche a temperatura ambiente.

I meccanismi principali che vengono individuati nell’invecchiamento a breve termine sono:

- volatilizzazione;
- ossidazione;
- polimerizzazione.

La volatilizzazione comporta una perdita delle componenti più volatili del bitume che presentano un basso punto di evaporazione; l’ossidazione è il fenomeno attraverso al quale l’ossigeno crea polarità all’interno del bitume e rompe i legami covalenti presenti; infine, la polimerizzazione comporta la formazione di catene caratterizzate da un maggiore peso molecolare. Tali processi, nell’invecchiamento a breve termine sono causati dalle alte temperature: la miscelazione e il trasporto sono infatti delle fasi caratterizzate da elevate temperature.

Terminata la fase di invecchiamento a breve termine ha inizio la fase di invecchiamento a lungo termine, dove le temperature in gioco sono notevolmente diverse rispetto alla precedente fase.

I principali processi di alterazione chimico-fisici che vengono qui individuati sono ossidazione e polimerizzazione (non è presente la volatilizzazione in quanto le componenti più volatili sono già andate perse). Tali processi sono favoriti dall’esposizione ambientale, ovvero dai raggi ultravioletti

solari e dalle temperature presenti in situ. Ne consegue che non tutti gli strati della pavimentazione sono soggetti al medesimo livello di invecchiamento in quanto quelli più esposti all'aria lo subiscono più rapidamente di quelli più profondi.

Quanto appena descritto dal punto di vista chimico si può sintetizzare con una modifica nella percentuale delle frazioni che compongono il bitume: gli aromatici subiscono un calo del loro contenuto mentre, viceversa, crescono le resine e gli asfalteni. Diversamente, le variazioni che caratterizzano i saturi sono trascurabili per via della loro bassa reattività termica (Wright, 1965).

F. Farcas, nel 1998, effettuò a tal proposito uno studio, paragonando 4 diversi bitumi provenienti da 4 differenti località (Ras Tanura, Riyadh, Kuwait e Bahrain) e ne confrontò le percentuali conducendo l'analisi SARA per i casi di pre e post invecchiamento, simulato in laboratorio tramite Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) eseguito per 85 minuti e 340 minuti. I risultati dello studio sono di seguito espressi e confermano quanto spiegato in precedenza:

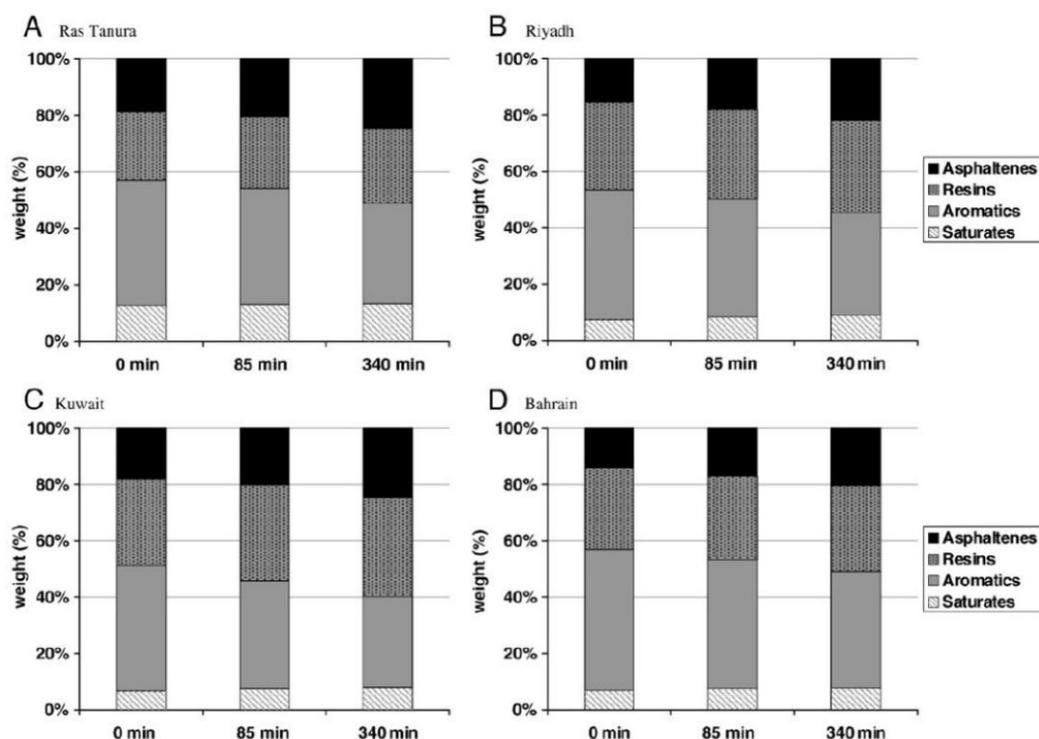


Figura 25. Variazione delle frazioni SARA pre e post RTFOT (Farcas, 1998)

2.10.1 Effetti dell'invecchiamento sulla reologia del bitume

In aggiunta a quanto descritto, il fenomeno dell'invecchiamento ha effetti non solo sulla composizione chimica della struttura del bitume in analisi, bensì sul comportamento reologico dello stesso. A tal proposito si rende necessaria l'introduzione di un parametro molto diffuso detto Indice di Invecchiamento (*Aging Index*) basato sulla variazione di viscosità che determina il grado di invecchiamento:

$$AI = \frac{\eta_r}{\eta_0}$$

dove:

- η_r = viscosità del bitume invecchiato;
- η_0 = viscosità del bitume non invecchiato.

Sperimentalmente, studi condotti in precedenza hanno evidenziato come una grossa porzione del grado d'invecchiamento AI avvenga nelle prime fasi, ovvero durante l'invecchiamento a breve termine, per via delle elevate temperature che caratterizzano la fase di miscelazione e aggregazione con gli aggregati lapidei. In aggiunta, è possibile definire gli effetti dell'invecchiamento, sulla base di variazioni che avvengono nella costituzione chimica (Montepara e Giuliani, 1998).

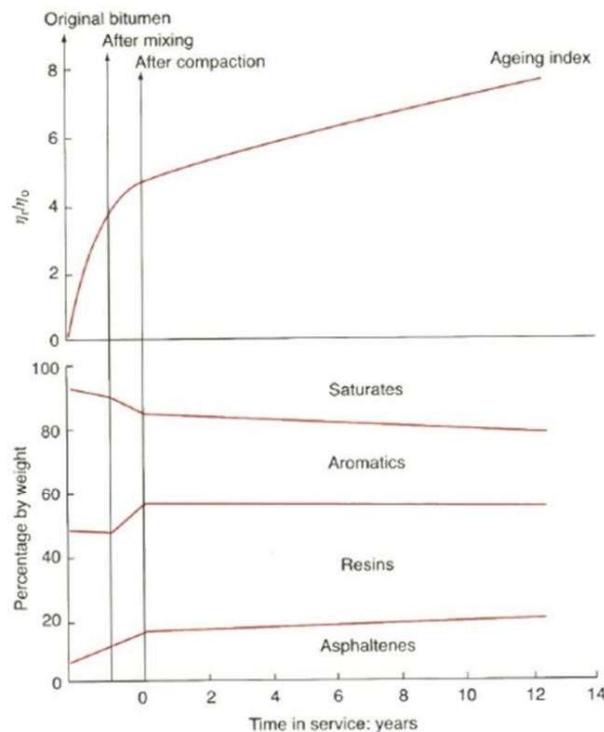


Figura 26. Aging Index e variazione delle componenti del bitume in funzione degli anni

Da tale figura è possibile evidenziare come le variazioni maggiori di Aging Index e della composizione chimica del bitume si riferiscono maggiormente all'invecchiamento a breve termine. All'invecchiamento a lungo termine sono associate invece minori variazioni dei suddetti parametri.

2.10.2 Prove di simulazione del fenomeno di invecchiamento in laboratorio

Al fine di simulare il fenomeno dell'invecchiamento sia a breve che a lungo termine, sono state elaborate delle procedure in laboratorio che rispondono al nome di RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test), la quale simula i meccanismi di invecchiamento a breve termine, e di PAV (Pressure Aging Vessel) la quale simula i meccanismi di invecchiamento a lungo termine.

2.10.3 RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test)

La prova RTFOT è normata dalla UNI EN 12607-1. L'attrezzatura di prova consiste in un forno all'interno del quale è posizionata una ruota porta-campione: struttura metallica costituita da due dischi con fori circolari. All'interno di questi fori (se ne contano otto) vengono posizionati i corrispettivi contenitori cilindrici in vetro all'interno dei quali si trova il bitume in quantitativi già prestabiliti (35 g). Alla base inferiore della ruota è presente un ugello che insuffla aria alternatamente sui vari contenitori cilindrici in rotazione e, attraverso un foro anche sul bitume al loro interno.

La prova è condotta a una temperatura di 163 °C e il trattamento ha una durata pari a 80 minuti. La ruota viene posta in rotazione con una velocità costante solitamente pari a 33 giri/min. Per via dell'azione dell'ugello sui contenitori combinata all'elevata temperatura, si forma un film di bitume simulando così i fenomeni di invecchiamento che avvengono in impianto. Viene infine pesata la perdita di peso per via della volatilizzazione degli oli leggeri.

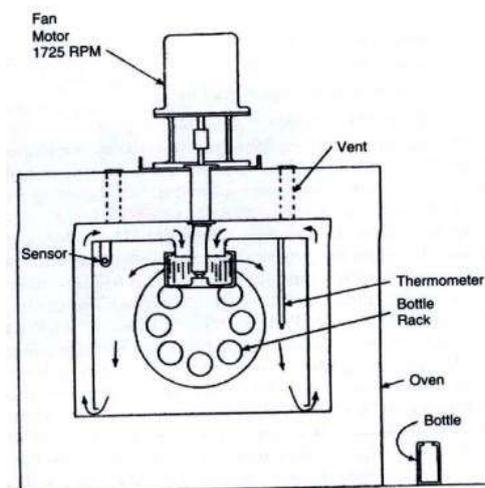


Figura 27. Schematizzazione RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test), (Corso di Costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso)

2.10.4 PAV (Pressure Aging Vessel)

Per simulare il fenomeno dell'invecchiamento a lungo termine viene condotto il PAV (*Pressure Aging Vessel*). Tale procedura è normata dalla UNI EN 14769. I campioni di bitume, precedentemente trattati al RTFOT, vengono posti all'interno di una camera in pressione a tenuta stagna e a una certa temperatura. Essi poggiano orizzontalmente su dei ripiani presentanti dei piattini. La pressione solitamente è posta pari a 300 psi (2070 kPa circa) mentre la temperatura viene regolata a 90, 100 o 110°C in funzione delle condizioni che si vogliono simulare. La procedura ha una durata di 20 ore ed è in grado di simulare i cambiamenti che avvengono sul legante in corso d'opera dopo circa 5-10 anni.

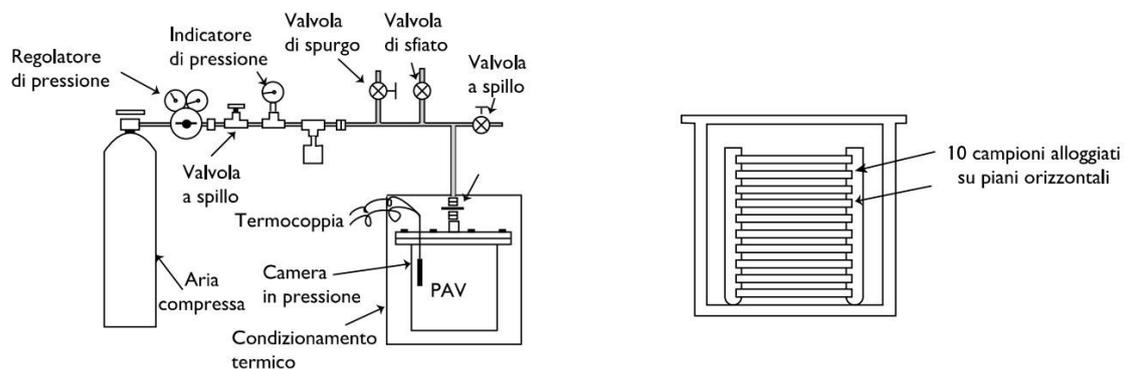


Figura 28. Schematizzazione PAV (Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali)

I bitumi trattati nel corso dello studio condotto sono stati invecchiati con ambo le procedure RTFOT e PAV. Per tale analisi, analogamente alla determinazione delle temperature PG, i dati sono stati forniti da progetti paralleli anch'essi condotti all'interno del Laboratorio di Materiali Stradali del Politecnico di Torino.

3. IL DYNAMIC SHEAR RHEOMETER (DSR)

3.1 Principi di funzionamento

Il DSR (Dynamic Shear Rheometer), in italiano indicato come reometro rotazionale a taglio, è un macchinario molto avanzato e dotato di una elevatissima precisione che permette di imprimere dei momenti torcenti con legge stabilita dall'operatore su dei provini cilindrici causando la rotazione del sistema. Tra le altre cose, consente di determinare le proprietà elastiche e viscosi dei materiali lavorando in un vasto range di temperature e frequenze.

In definitiva, le prove eseguibili con tale tipologia di strumento si distinguono in:

- prove in controllo di tensione, dove si definisce uno sforzo di taglio e si ricavano le deformazioni corrispondenti;
- prove in controllo di deformazione, dove viceversa viene fissato un valore di deformazione determinando la sollecitazione corrispondente.

Generalmente vengono eseguite delle prove in controllo di deformazione, applicando una sollecitazione che varia con legge armonica e leggendo la tensione corrispondente.

Il macchinario è costituito da un piatto inferiore e da un piatto superiore, il quale viene connesso tramite un aggancio rotante a un braccio meccanico. Tale braccio meccanico, in funzione delle indicazioni fornitegli dall'operatore, viene alzato e abbassato permettendo di eseguire le operazioni richieste, ed è circondato da una cappa in plastica, che funge da camera termostatica, la quale consente di mantenere l'adeguata temperatura richiesta isolando il campione dall'ambiente

esterno. Il DSR è collegato a un criostato esterno che ne consente l'uso anche a temperature molto diverse da quella ambientale, e a un pc che permette di fornire gli input allo strumento e a registrare i risultati ottenuti.



Figura 29. Strumentazione di prova. A sx pc e DSR AntonPaar M302. A dx criostato esterno

Lo strumento permette inoltre di lavorare o con un sistema definito piatto-cono, che presenta un piatto piano inferiore e uno conico superiore, o con un sistema piatto-piatto, entrambi piani.

La differenza tra i due sistemi consiste nel campo deformativo che si verifica nel campione: non uniforme nel caso di sistema piatto-piatto e uniforme nel caso di sistema piatto-cono.

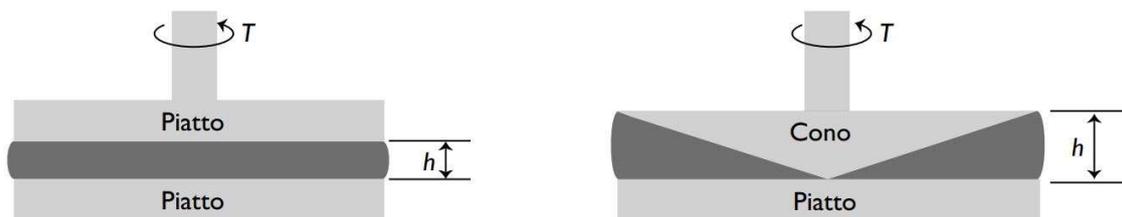


Figura 30. Sistemi di misura piatto-piatto e piatto-cono nelle prove al reometro rotazionale (Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali)

Inoltre, vi è la possibilità di cambiare il diametro del piatto stesso potendo selezionarlo fra 4 mm, 8 mm, 25 mm e 50 mm. Tale versatilità rappresenta uno dei principali vantaggi nell'utilizzare tale strumento. La scelta fra i vari diametri è legata al loro differente modo di prestarsi alle varie temperature: in particolare al crescere della temperatura di prova cresce il diametro da utilizzare. Tale correlazione può essere facilmente spiegata ricordando che il bitume, al crescere della temperatura tende a diventare sempre più fluido, riducendo così la sua rigidità e le sollecitazioni necessarie per imprimere una determinata deformazione. Ciò detto, dal programma SHRP sono state fornite le specifiche riguardanti il sistema di misura da utilizzare in funzione del modulo complesso e della temperatura:

- configurazione piatto-piatto da 8 mm con gap di 2 mm per temperature comprese fra 0°C e 40 °C con modulo complesso G^* compreso tra 0.1 MPa e 30 MPa;
- configurazione piatto-piatto da 25 mm con gap di 1 mm per temperature comprese fra 40°C e 80 °C con modulo complesso G^* compreso tra 1 kPa e 100 kPa;
- configurazione piatto-piatto da 50 mm con gap di 1 mm per temperature maggiori di 80 °C con modulo complesso G^* inferiore a 1 kPa.

Nel corso di tale indagine sperimentale, analizzando i bitumi oggetto di esame a temperature inferiori ai 0°C, si è scelta una configurazione del sistema piatto-piatto con diametro 4 mm, in accordo a quanto già stabilito dalla procedura MTL.

A partire dal momento torcente T applicato e dall'angolo di deflessione φ misurato, vengono forniti dallo strumento stesso i parametri tensionali e deformativi, che per il sistema piatto-piatto sono esprimibili tramite le relazioni:

$$\tau = \frac{2T}{\pi r^3}$$

$$\gamma = \varphi \cdot \frac{r}{h}$$

dove:

- r = raggio provino;
- h = altezza provino.

Viceversa, i parametri tensionali e deformativi forniti dallo strumento con sistema piatto-cono sono esprimibili tramite le relazioni:

$$\tau = \frac{3T}{2\pi r^3}$$

$$\gamma = \varphi \cdot \frac{r}{h} = \varphi \cdot \frac{r}{r \cdot \tan \theta} = \frac{\varphi}{\tan \theta} = \frac{\varphi}{\theta}$$

dove:

- θ = angolo di inclinazione cono.

Dai parametri τ e γ ottenuti, il reometro consente di calcolare due importantissimi parametri che informano riguardo il comportamento del bitume nelle date condizioni di prova e alla temperatura in esame. Tali parametri sono il modulo complesso G^* e l'angolo di fase δ , le cui definizioni sono state già ampiamente trattate negli scorsi capitoli.

Durante l'applicazione del carico, il reometro parte dalla posizione A (configurazione iniziale), così come schematizzato in *Figura 31*, e il piatto ruota fino a raggiungere B. A questo punto il verso di rotazione si inverte e il piatto dapprima raggiunge nuovamente il punto A continuando successivamente la sua rotazione arrivando in C. A questo punto ritorna A completando un ciclo di carico.

Contestualmente, vengono misurati lo sforzo di taglio applicato e la corrispondente deformazione risultante. In *Figura 31* si evince come la risposta del legante influenza la tipologia di risposta. Nel caso di materiale elastico, la risposta non presenterà alcuno scarto temporale rispetto all'applicazione del carico, per cui l'angolo di fase δ corrispondente sarà pari a 0° . Nel caso di materiale perfettamente viscoso, lo scarto temporale tra le due quantità è elevato. Nelle temperature di esercizio tipiche, il bitume presenta un comportamento viscoelastico e quindi intermedio fra queste due regioni.

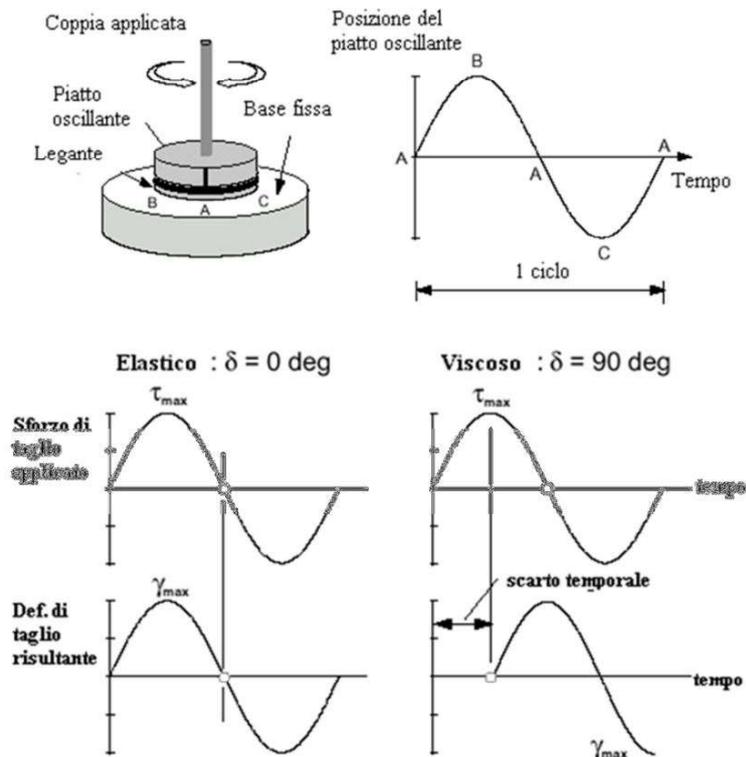


Figura 31. Ciclo di carico del DSR in regime oscillatorio (Petretto, 2012)

3.2 Utilizzo del DSR per misure alle basse temperature

Per via degli errori strumentali, il reometro presenta dei limiti nelle misure alle basse temperature (o equivalentemente per le alte frequenze di carico). Questo lo si può notare, ad esempio, da misurazioni condotte in progetti passati sul modulo di transizione vetrosa, che rappresenta il limite superiore del modulo complesso: se per taglio ci si aspetta dei valori di modulo di transizione vetrosa intorno a 1 GPa, quello che si otteneva dalle curve maestre erano dei valori intorno a 0.5 GPa. A tal ragione, l'analisi alle basse temperature veniva condotta tramite BBR (Petersen et al. 1994).

Tuttavia, il BBR conduce delle prove di creep, per cui anche con questa strumentazione i risultati ottenuti si discostano da quelli attesi. Questo accadeva finché non è stato messo appunto un nuovo protocollo di prova che si basa sull'utilizzo del sistema piatto-piatto da 4 mm (Farrar et al. 2014; Schröter et al. 2006, Sui 2008) e cerca di superare gli errori legati alla machine compliance dei sistemi di misura più grandi.

Come precedentemente analizzato, il reometro possiede dei limiti di misura strumentali particolarmente evidenti alle basse temperature. Quello che è stato possibile verificare è che l'errore strumentale si presenta quando il modulo del materiale in esame diventa comparabile con il modulo dello strumento.

Definendo il modulo di taglio di un materiale attraverso la relazione:

$$G = \frac{\tau}{\gamma}$$

La deformazione misurata dallo strumento sarà pari alla combinazione tra la deformazione del campione e quella della macchina:

$$\gamma_{mis} = \gamma_c + \gamma_m = \frac{\tau}{G_c} + \frac{\tau}{G_m}$$

dove:

- G = modulo di taglio del materiale;
- γ_{mis} = deformazione misurata dallo strumento;
- γ_c = deformazione del campione di modulo G_c ;
- γ_m = deformazione dello strumento di modulo G_m .

Si è osservato come alle alte temperature il modulo G^* del campione è molto inferiore rispetto a quello dello strumento, per tal ragione la relazione di cui sopra viene semplificata trascurando il secondo termine a secondo membro. Alle basse temperature invece viene riscontrata molta più similarità fra i due moduli, questo comporta che non è permessa alcuna semplificazione complicandone, di conseguenza, la relazione.

Al fine di andare a correggere questi errori strumentali sono stati proposti negli ultimi 20 anni una serie di studi (Hutcheson, Mckenna, Schröter et. Al. 2006, Farrar et al. 2014, Sui 2008) in cui sono prima stati sviluppati e successivamente validati dei modelli di correzione degli errori strumentali alle basse temperature. Il metodo di correzione manuale viene sviluppato a partire dalla definizione della rigidezza torsionale espressa come:

$$K = \frac{M}{\varphi_m}$$

dove:

- K = rigidezza torsionale in N·m/rad;
- M = momento torcente applicato, in N·m;
- φ_m = angolo di deflessione misurato.

L'angolo di deflessione misurato è dato dalla somma tra la deformazione del provino e la deformazione dello strumento, come già espresso sopra. Per cui combinando le precedenti relazioni è possibile esprimere:

$$\varphi_m = \varphi_s + \varphi_t = \frac{M}{K_s} + \frac{M}{K_t}$$

dove:

- φ_m = deformazione misurata dallo strumento;
- φ_s = deformazione del provino;
- φ_t = deformazione del sistema;
- K_s = rigidezza torsionale del provino;
- K_t = rigidezza torsionale del sistema.

Si è osservato come, nel caso di leganti bituminosi, per temperature maggiori di 5°C, il termine K_s è molto minore rispetto a K_t per cui può essere trascurato, mentre per temperature inferiori le due rigidezze sono tra di loro comparabili per cui non è possibile trascurare nulla.

Per tal ragione, si definisce la *machine compliance* J_t come l'inverso della rigidezza torsionale dello strumento e tale parametro permetterà di correggere i dati grezzi estrapolati dallo strumento:

$$J_t = \frac{1}{K_t}$$

Al fine di determinare il valore della *machine compliance* nello studio condotto da Baglieri et al. 2021 sono state utilizzate due differenti metodologie, un test in modalità oscillatoria e un test in modalità monotona. I risultati hanno condotto a due diversi valori di machine compliance ma il software dato in dotazione con lo strumento presentava già un algoritmo di correzione degli errori strumentali esclusivamente per la modalità oscillatoria. Per tal ragione, per i casi di test monotoni, come lo è la MTL, le correzioni vengono apportate manualmente alle misure eseguite al DSR seguendo la relazione:

$$\varphi_s = \varphi_m - J_t \cdot M$$

con $J_t = 0.03 \text{ rad/N/m}$.

4. IL MONOTONIC TORSIONAL LOADING TEST

4.1 Comportamento dei bitumi alle basse temperature

La risposta dei bitumi alle sollecitazioni esterne è funzione della temperatura. Si è visto come per temperature basse, quindi al di sotto di $t=0^{\circ}\text{C}$, il materiale mostra una più elevata rigidità, avvicinandosi al comportamento proprio di un solido elastico e, pertanto, perdendo la sua capacità di dissipare energia.

Se si sottoponesse un provino di bitume a una prova in controllo di deformazione, aumentando questa con un determinato gradiente costante e selezionando una determinata temperatura bassa di prova, quello che si otterrebbe è una risposta di questo tipo: il comportamento è viscoelastico, ma è possibile selezionare una prima zona dove il comportamento si presenta viscoelastico-lineare (LVE) seguito da un comportamento viscoelastico non-lineare (NLVE). Si osserva che il comportamento devia dalla linearità per effetto del danno che si espleta tramite micro-difetti che nascono sul provino non fessurato. La deviazione dalla linearità, come è possibile osservare nella figura seguente, è di facile individuazione essendo la risposta funzione della deformazione applicata.

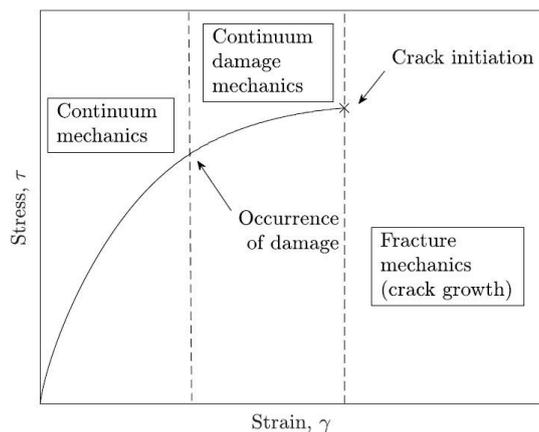


Figura 32. Schematizzazione andamento materiale in termini di sforzo-deformazione, Tozzi 2022

Il principio su cui si basa lo studio è stato considerare il provino come un corpo omogeneo e continuo, in accordo con la meccanica dei continui. Non appena si devia dalla linearità ha inizio la regione definita nella figura sopra indicata come *continuum damage mechanics*, ovvero la meccanica dei continui danneggiati, dove si analizza la risposta del materiale fino alla propagazione della cricca, presupponendo un danno omogeneo nella struttura del provino. In questa zona è facilmente osservabile una diminuzione del modulo all'aumentare del livello di deformazione (Tozzi, 2022).

Inoltre, si evidenzia come, a seconda della temperatura, del livello di deformazione, del danno e della capacità di assorbire energia prima della frattura, la rottura del provino si differenzia in fragile, duttile e in una regione intermedia duttile-fragile. Infatti, se è vero che la resistenza del materiale definisce la sua capacità di resistere alle sollecitazioni ed è quindi pari alla sollecitazione massima raggiunta prima del sopraggiungere della frattura, è possibile altresì dire, come la deformazione massima raggiunta dal provino durante la prova è un indicatore della duttilità dello stesso.

Quindi la duttilità del materiale è possibile indicarla come la capacità del materiale di dissipare un grande ammontato di energia prima del sopraggiungere della frattura. Viceversa, la condizione di fragilità è individuata come la scarsa capacità di assorbire energia da parte del provino, rappresentandone la condizione diametralmente opposta.

Quanto appena presentato viene esplicitato in *Figura 33* dove vengono mostrati gli andamenti per dei materiali che presentano un comportamento a rottura fragile (curva A), duttile (curva C) e un comportamento intermedio fra i due (curva B).

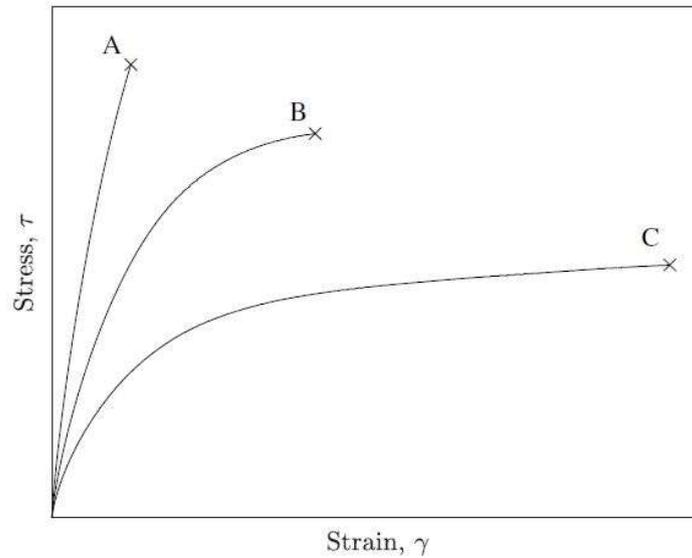


Figura 33. Differenti risposte in termini di sforzo-deformazione, Tozzi 2022

La Figura 33 di cui sopra sottolinea come il comportamento duttile dei leganti bituminosi si evidenzia con un cedimento per sollecitazioni di taglio relativamente basse e deformazioni corrispondenti relativamente elevate. Inoltre, è possibile evidenziare come in queste condizioni il punto di rottura non è sempre chiaramente identificabile. Il comportamento duttile si esplica per temperature elevate e/o bassi gradienti di deformazione.

Viceversa, a temperature basse e/o gradienti di deformazione più elevati, i bitumi sono caratterizzati dal presentare un comportamento più fragile. La rottura si esplica per una sollecitazione di taglio più elevata e una deformazione inferiore rispetto alla precedente condizione. Per combinazioni intermedie dei suddetti fattori si ottiene un comportamento di transizione duttile-fragile. Tali evidenze sperimentali sono state perfettamente riscontrate anche dalla procedura oggetto di tale elaborato di tesi.

Inoltre, dalla procedura sperimentale, è stato possibile osservare come la morfologia della frattura sia funzione della tipologia di carico applicata e della fragilità del provino. Infatti, considerando un provino cilindrico e assoggettandolo a una prova di torsione, le componenti principali di trazione e compressione saranno inclinate di 45° rispetto all'asse del provino stesso, in una direzione o nell'altra in funzione della direzione di torsione. Una rottura duttile del provino si manifesta con la capacità di fluire del materiale originando una frattura piana in corrispondenza in genere della sua mezzeria. Questo può essere idealizzato immaginando come il provino sia costituito da dischi di spessore infinitesimo che scivolano uno rispetto senza variare il proprio diametro (Tozzi, 2022).

Viceversa, una rottura fragile vede la nascita di un piano di rottura perpendicolare alla direzione di trazione e quindi inclinato di 45° rispetto all'asse del provino. Qui di seguito è mostrata una schematizzazione che sintetizza quanto appena descritto.

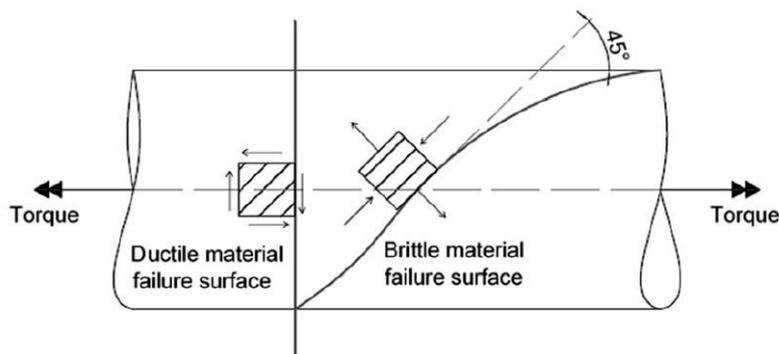


Figura 34. Schematizzazione superficie di rottura materiali duttili e fragili per carico a torsione, Baglieri et al 2021

Sono diversi i fattori che influenzano la tipologia di rottura dei leganti bituminosi. La temperatura, come già ampiamente discusso, rappresenta uno degli attori principali in tale analisi in quanto il materiale si presenta duttile alle alte temperature e fragile a quelle basse. Il tempo di carico, invece, induce una risposta inversa rispetto a quella originata dalla temperatura provocando un comportamento più duttile al diminuire di questo parametro. Realizzando sezioni di provino più spesse, queste avranno maggiori probabilità di presentare dei comportamenti fragili anche perché, banalmente, così si aumenta la probabilità che all'interno di essi siano presenti delle regioni caratterizzate da difetti in cui si esplicano concentrazioni di tensioni. Tra il comportamento duttile e quello fragile esiste poi una regione intermedia di transizione che dipende tra le altre anche dalla geometria e dalle dimensioni del provino.

Al fine di studiare queste proprietà, si è fatto ricorso a una nuova metodologia recentemente sviluppata al Politecnico di Torino, denominata Monotonic Torsional Loading (MTL), che prevede l'utilizzo di un reometro dinamico a taglio con un sistema di misura a piatti paralleli di 4 mm. Tuttavia, nel corso di tale elaborato di tesi, si è cercato di proporre una procedura semplificata del MTL test che considerasse ciascun campione indipendentemente. Nel corso di tale procedura di prova sono state analizzate le condizioni che portassero i provini a una rottura di tipo fragile.

4.2 MTL test

Il Monotonic Torsional Loading test (MTL) è una procedura recentemente sviluppata dal Politecnico di Torino che si pone l'obiettivo di analizzare e determinare la risposta a rottura dei leganti bituminosi alle basse temperature, sottoponendo i vari provini in esame a una serie di prove a torsione condotte a diverse temperature con un gradiente di deformazione costante fino a rottura.

I dati ricavati dalla prova vengono modellati riferendosi al principio di corrispondenza elastico-viscoelastico determinando infine un indice di duttilità I_B il quale denota un comportamento del materiale a rottura di tipo fragile per valori del suddetto indice prossimi all'unità.

Analizzando tale indice I_B in funzione della temperatura è possibile determinare la temperatura critica: temperatura, indice di un comportamento fragile del bitume, in corrispondenza della quale si evidenzia il primo valore di I_B a rigore unitario, ma fissato durante le prime fasi di sperimentazione

a un valore convenzionale pari a 0.98 per via del rumore che caratterizza le prove sperimentali in tale regione, e nelle versioni più recenti identificato a 0.95, per via degli elevati effetti dei difetti del provino che influenzano le varie analisi in tale regione.

Lo strumento che viene utilizzato per valutare quanto sopra riportato nella procedura MTL è il DSR (Dynamic Shear Rheometer) con sistema piatto-piatto da 4mm.

Il monotonic torsional loading test si compone di diverse fasi: esso ha inizio con una prima caratterizzazione del bitume in esame attraverso una caratterizzazione viscoelastica lineare a cui segue la prova a rottura individuando le proprietà e gli indici trattati che descrivono il legante alle basse temperature.

4.2.1 Caratterizzazione viscoelastica lineare

Le proprietà viscoelastiche lineari del bitume oggetto di studio vengono valutate attraverso il test della frequency sweep condotto su una serie di temperature seguendo la procedura descritta nella normativa AASHTO T315-2012. Attraverso il reometro rotazionale, il bitume in esame viene sottoposto a una serie di prove in un range di temperature che variano fra i -25°C e i 76°C e con un range di frequenze fra 1 rad/s e 100 rad/s per ciascuna temperatura. Variando la temperatura in maniera così importante si rende necessario non solo il sistema piatto-piatto da 4 mm ma anche i piatti da 8 mm e 25 mm sono stati utilizzati rispettivamente per le medie e per le alte temperature.

In questa prima fase della prova il range di deformazioni investigate è limitato allo scopo di rimanere all'interno del dominio viscoelastico lineare.

Inoltre, quello nella procedura originale del MTL test si rappresenta il diagramma di Black, che presenta sulle ordinate la norma del modulo complesso $|G^*|$ in funzione dell'angolo di fase δ , ottenuti dai dati della frequency sweep: questa operazione funge essenzialmente da verifica al fine di fugare la possibilità che ci sia qualsiasi tipo di inconsistenza nelle misure reologiche e di validare il principio di sovrapposizione tempo-temperatura. Per questo scopo la curva proveniente dal diagramma di Black dovrà essere continua e allora il materiale sarà definito termo-reologicamente semplice. Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura è infine applicato sull'intero range di temperature e frequenze esaminate al fine di redigere le curve maestre.

4.2.2 Prova a rottura MTL

Terminata questa fase preliminare, si entra nel vivo della procedura MTL la quale è possibile scandirla in tre parti: condizionamento termico del provino, fingerprint test e la prova a rottura.

- Con condizionamento termico del provino si intende il graduale e progressivo raggiungimento della temperatura target nel corso della prova. Infatti, la temperatura di prova viene raggiunta per step, impostando un certo gradiente di temperatura, al fine di evitare la nascita di tensioni

normali elevate e di avere così una buona ripetibilità di comportamento. In particolare, tale fase può essere suddivisa in tre ulteriori step:

1. Step 1: la temperatura viene ridotta da un valore iniziale di 20°C a un valore di 4°C applicando un gradiente termico pari a 2°C/min;
2. Step 2: la temperatura viene ulteriormente ridotta da 4°C alla temperatura finale di prova applicando un gradiente termico pari a 1°C/min;
3. Step 3: il campione, raggiunta la temperatura di prova, al fine di raggiungere un uniforme condizionamento viene lasciato a riposo per un tempo pari a 10 minuti.

Negli step appena riportati, il divario fra i due piatti paralleli segue le contrazioni volumetriche del provino dovute all'evoluzione delle condizioni termiche. In questo modo si mantengono degli sforzi normali prossimi allo zero, evitando quindi la propagazione di sforzi interni causati dalla variazione di volume.

- Il fingerprint test consiste in una prova di frequency sweep condotta alla sola temperatura di prova su un range di frequenze compreso fra 1 e 100 rad/s. Così facendo, per ciascun provino saranno determinate le corrispondenti proprietà viscoelastiche lineari evidenziando la variabilità di risultati ottenuta tra i differenti provini.
- La terza parte della procedura consiste nell'applicazione di un carico torsionale monotono (MTL) a temperatura e gradiente di deformazione costanti fino a rottura.

Eseguendo i test con la procedura MTL sono state osservate due morfologie di rottura, fragile o duttile, in funzione della temperatura di prova e del gradiente di deformazione applicato. Tuttavia, per l'analisi dei dati la metodologia impone di prendere in considerazione esclusivamente le prove che hanno portato a un cedimento di tipo fragile.

4.3 Pseudo-deformazioni

Dalla procedura MTL è possibile ottenere dei grafici sforzo-deformazione. Questi sono caratterizzati dal presentare una forma curvilinea che quindi devia dalla linearità. Il fenomeno di non linearità è essenzialmente funzione di diversi fattori che agiscono sul materiale:

- la dipendenza dal tempo, come risultato della natura viscoelastica del materiale;
- la dipendenza dallo sforzo (o dalla deformazione);
- la dipendenza dal danno.

Al fine di determinare il reale comportamento del legante bituminoso a rottura si è reso necessario rimuovere gli effetti del tempo dai risultati. Questo è stato possibile ricorrendo al principio di corrispondenza elastico-viscoelastico di Schapery tramite il quale le reali deformazioni vengono

trasformate in pseudo-deformazioni, permettendo di trattare un corpo che presenta un comportamento viscoelastico lineare come un equivalente solido elastico.

La pseudo-deformazione γ^R si definisce come:

$$\gamma^R(t) = \frac{\tau(t)}{G^R}$$

dove:

- $\tau(t)$ = sforzo di taglio viscoelastico lineare;
- G^R = modulo tangenziale di riferimento, tipicamente assunto unitario.

Lo sforzo di taglio viene calcolato mediante il seguente integrale di convoluzione:

$$\tau(t) = \int_0^{t_R} G(t_R - \xi) \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) d\xi$$

dove:

- $G(t_R - \xi)$ = funzione di rilassamento;
- t_R = tempo ridotto;
- ξ = variabile temporale di integrazione

Combinando le due relazioni e assumendo $G^R=1$, è possibile ottenere che la pseudo-deformazione è pari a:

$$\gamma^R(t) = \int_0^{t_R} G(t_R - \xi) \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) d\xi$$

La risoluzione di questo integrale necessita delle funzioni di rilassamento. Questa può essere ricavata con diversi metodi e, nella fattispecie, è stato utilizzato il metodo delle State Variables.

Per l'espressione analitica delle funzioni di rilassamento, per i leganti bituminosi, si ricorre al modello di Maxwell generalizzato, espresso sotto forma di serie di Prony:

$$G(t) = G_{\infty} + \sum_{m=1}^M G_m \cdot e^{-t/\rho_m}$$

dove:

- G_{∞} = modulo di rilassamento a lungo termine, che per i leganti bituminosi è pari a zero;
- G_m e ρ_m = coefficienti di Prony;
- M = numero di elementi della serie di Prony.

Combinando le due precedenti espressioni, risulta pertanto che:

$$\gamma^R(t) = \int_0^{t_R} \left(\sum_{m=1}^M G_m \cdot e^{-\frac{t_R}{\rho_m}} \right) \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) d\xi$$

Andando ad eseguire gli sviluppi analitici di tale formulazione, ne consegue che le equazioni costitutive di un materiale viscoelastico sono equivalenti a quelle di un materiale elastico ma espresse in un diagramma sforzi-pseudo-deformazioni. Quindi ricorrendo la legge di Hooke e adattandola in termini di sforzo-pseudo-deformazioni è possibile determinare che:

$$\tau(t) = C \cdot \gamma^R(t)$$

dove:

- C = pseudo-rigidezza.

La pseudo-rigidezza C viene corretta per ciascun provino analizzato con dei fattori di correzione, i quali presentano dei valori compresi fra 0.9 e 1.1. Tali fattori sono funzione della differenza tra il comportamento viscoelastico lineare proveniente dal fitting con il modello di Christensen-Anderson e il comportamento viscoelastico lineare ottenuto dal fingerprint test, la cui descrizione è presente ai paragrafi precedenti.

Questo comporta che l'andamento curvilineo che si era ottenuto nel dominio sforzo-deformazione dall'analisi MTL, viene rettificato nel dominio sforzo-pseudo-deformazione se questi materiali sono caratterizzati da un comportamento viscoelastico lineare. Non appena questo diagramma devierà dalla linearità, sopraggiungeranno gli effetti legati alla non-linearità del materiale e/o al danno.

Anche le componenti G' (*storage modulus*) e G'' (*loss modulus*) del modulo complesso G^* sono esprimibili sotto forma di serie di Prony:

$$G'(\omega_R) = \sum_{m=1}^M \frac{G_m \omega_R^2 \rho_m}{\omega_R^2 \rho_m^2 + 1}$$

$$G''(\omega_R) = \sum_{m=1}^M \frac{G_m \omega_R \rho_m}{\omega_R^2 \rho_m^2 + 1}$$

I coefficienti ρ_m e G_m vengono determinati ricorrendo al *collocation method*: i valori di ρ_m sono scelti in modo da avere due valori per decade mentre i valori di frequenza angolare sono state poste uguali a ω_i ; i valori di G_m vengono determinati dal prodotto dell'inverso della matrice di rilassamento $[B_m]$ e il vettore traslato dello storage modulus $\{G'\}$:

$$G_m = [B_m]^{-1} x \{G'\}$$

I termini della matrice di rilassamento sono esprimibili tramite la relazione:

$$B_{mi} = \frac{\omega_i^2 \rho_{mi}^2}{\omega_i^2 \rho_{mi}^2 + 1}$$

A questo punto, utilizzando il metodo delle State Variables è possibile risolvere l'integrale di convoluzione per via numerica. Il metodo delle State Variables permette di determinare le deformazioni viscoelastiche al tempo $t+\Delta t$ sulla base di deformazioni e tensioni viscoelastiche ricavate al tempo t , senza necessità di memorizzare l'intera storia tensionale o deformativa.

La relazione utilizzata per risolvere l'integrale di convoluzione è la seguente la relazione:

$$\psi_m^{n+1} = e^{-\Delta t_R / \rho_m} \cdot \psi_m^n + G_m \cdot \rho_m \left(\frac{\gamma^{n+1} - \gamma^n}{\Delta t_R} \right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{\Delta t_R}{\rho_m}} \right)$$

dove:

- Ψ_m^{n+1} = valore della variabile di stato associata dell'm-esimo coefficiente di Prony al passo n+1;
- Ψ_m^n = valore della variabile di stato associata dell'm-esimo coefficiente di Prony al passo n;
- t_R = tempo ridotto;
- γ^{n+1} = valore della deformazione al passo n+1;
- γ^n = valore della deformazione al passo n;

Quindi la pseudo-deformazione è stata determinata sommando tutte le m-variabili di stato attraverso la:

$$\gamma^{Rn+1} = \sum_{m=1}^N \psi_m^{n+1}$$

A scopo di esempio si riporta qui di seguito una prova MTL, seguendo la procedura semplificata, realizzata su un provino di un bitume tal quale denominato in questo elaborato di tesi come AN assoggettato a una temperatura di -9°C e un gradiente di deformazione pari a 0.001 s⁻¹:

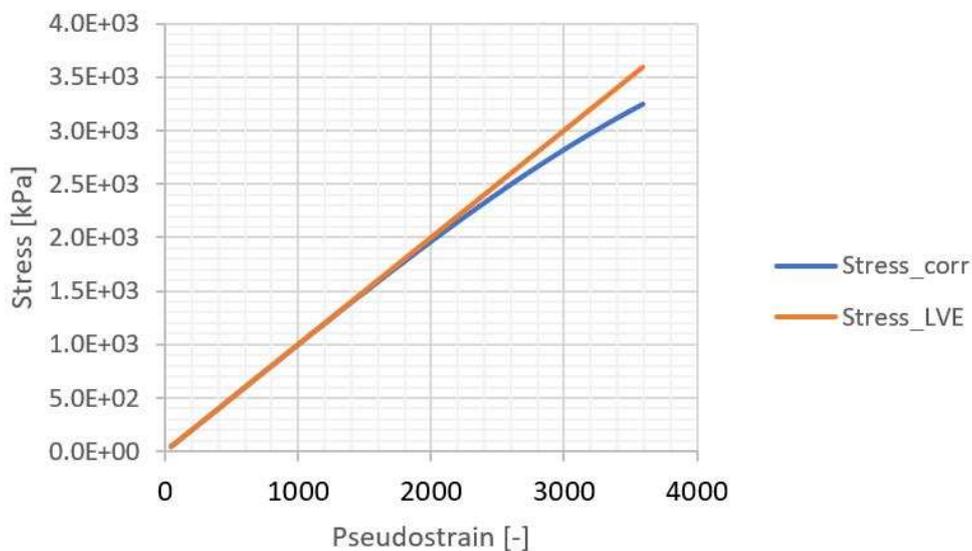


Figura 35. Esempio diagramma sforzo-pseudo-deformazione per bitume AN a T=-9°C e gradiente di deformazione pari a 0.001 1/s

La retta arancione corrisponde al comportamento del materiale nel caso seguisse sempre la linearità viscoelastica. La curva in blu mostra il reale andamento del materiale in termini di sforzi-pseudo-deformazioni. È possibile notare come la curva blu segua quella arancione per il primo tratto per poi deviare rispetto alla linearità, per determinati livelli deformativi, a causa di tutti i fattori di cui si è già ampiamente discusso. Quindi tali curve forniscono delle informazioni rilevanti riguardo il possibile presentarsi di fenomeni non lineari. Nel corso di tale elaborato di tesi è stato investigato

un solo gradiente di deformazione per cui è stato possibile facilmente osservare come all'aumentare della temperatura, la curva in blu divergesse maggiormente dalla curva arancione.

Al fine di caratterizzare in maniera completa i leganti bituminosi e avere delle indicazioni riguardo le loro prestazioni, risulta essenziale conoscere la capacità di assorbire energia prima della rottura: a tal proposito viene appunto calcolata la densità d'energia in termini di pseudo-deformazione (o energia per unità di volume) che essi riescono ad assorbire.

Tramite le prove MTL, dal diagramma sforzo-pseudo-deformazione di cui sopra sono state ricavate due valori di densità di energia:

- w^R = densità di energia di pseudo-deformazione effettiva data dall'area sottesa dalla curva di sforzo-pseudo-deformazione fino a rottura, secondo la relazione:

$$w^R = \int \tau(t) d\gamma^R$$

- w^{LVE} = densità di energia di pseudo-deformazione potenziale data dall'area sottesa dalla retta di viscoelasticità lineare nel medesimo diagramma di sforzo-pseudo-deformazione, secondo la relazione:

$$w_{LVE}^R = \int \tau_{LVE}(t) d\gamma^R$$

Ne segue che la w^{LVE} si riferisce al caso in cui il materiale presenta interamente una risposta viscoelastica lineare fino a rottura, non presentando alcuna deviazione per sopraggiungere degli effetti di non-linearità e/o danno. Nel caso in cui il materiale si comporti esattamente in tal modo, questo rappresenta il caso limite in cui le due curve si sovrappongono perfettamente: a questa condizione corrisponde una rottura fragile del materiale.

Quindi l'espressione riguardante la w^{LVE} può anche essere espressa come:

$$w_{LVE}^R = \frac{\tau_F \cdot \gamma_F^R}{2}$$

dove:

- τ_F = sforzo di taglio a rottura;

- γ_F^R = pseudo-deformazione a rottura.

Nella figura seguente, viene mostrata in forma grafica la differenza tra la curva corrispondente al comportamento viscoelastico lineare (curva nera) e la curva corrispondente al comportamento misurato che invece devia dalla linearità (curva rossa). Le aree sottese dalle due curve definiscono le rispettive densità di energia di pseudo deformazione.

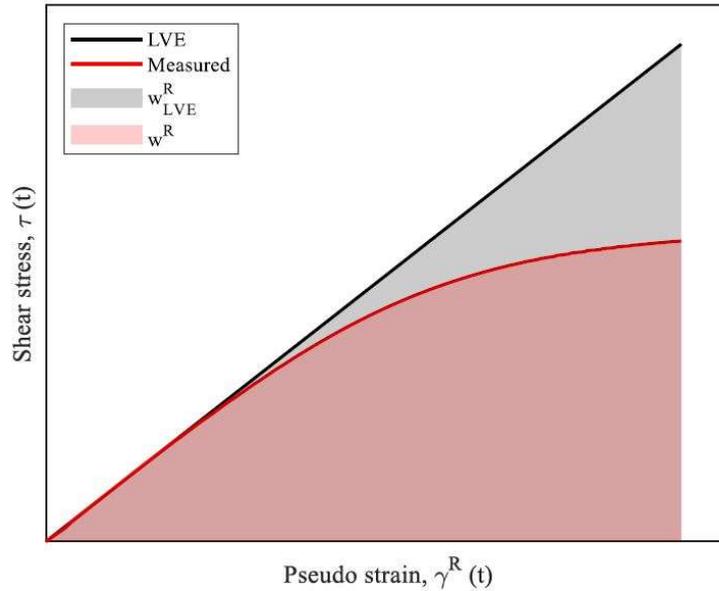


Figura 36. Curve di sforzo-pseudo-deformazione e relative densità di energia di pseudo-deformazione, Tozzi et al. 2022

Una volta che sono state derivate le densità di energia di pseudo-deformazione al fine di tenere in conto la variabilità fra i provini è necessario introdurre un fattore di correzione f definito come:

$$f = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \left(\frac{|G_{mod}^*(\omega_j)|}{|G^*(\omega_j)|} \right)$$

dove:

- $|G_{mod}^*(\omega_j)|$ = norma del modulo complesso alla frequenza ω_j derivata;
- $|G^*(\omega_j)|$ = norma del modulo complesso alla frequenza ω_j misurata;
- K = numero totale di frequenze prese in considerazione sperimentalmente.

In quest'ambito si inserisce il parametro ultimo determinato dalla procedura MTL: l'indice di fragilità I_B (brittleness index) che quantifica la fragilità del comportamento a rottura dei leganti bituminosi come funzione del rapporto tra le due densità di energia di pseudo-deformazione effettiva e potenziale:

$$I_B = \frac{W^R}{W^{LVE}}$$

Sperimentalmente è stato osservato che per la stessa tipologia di legante bituminoso sottoposto a prova, i valori di I_B decrescono, e quindi il bitume si allontana da un comportamento fragile, all'aumentare della temperatura e al diminuire del gradiente di deformazione ivi imposto. A valori di I_B unitari corrisponde un comportamento perfettamente fragile.

Avvicinandosi a un valore di I_B pari all'unità, è stato notato come la pendenza della curva I_B vs temperatura, decrescesse. Infine, nella procedura MTL è stata determinata una temperatura critica di fragilità T_{cr} , indice del comportamento fragile dei leganti bituminosi.

In tale elaborato di tesi è stato proposto di fissare la temperatura critica di fragilità T_{cr} a un valore pari a 0.95, in analogia all'ultima versione dello studio condotto in materia (Tozzi, 2022). Le motivazioni, così come verrà trattato nei capitoli successivi, sono da associare al fatto che, in particolare per i bitumi modificati, nonostante ci si sia spinti a temperature molto basse, non è stato possibile determinare il valore ideale di $I_B = 1$ e, pertanto, tale indice rischiava di contenere un'informazione fallace e molto lontana dalle effettive prestazioni in opera.

4.4 Analisi statistica

Al fine di validare statisticamente i risultati ottenuti dalle prove, la procedura MTL fa ricorso al Metodo degli interquartili il quale verrà trattato di seguito. Le variabili selezionate come parametri di riferimento ai fini statistici sono:

- la sollecitazione di taglio a rottura τ_F ;
- la deformazione corrispondente a rottura γ_F ;
- la norma del modulo complesso $|G^*|$ corrispondente alla frequenza angolare $\omega = 10$ rad/s;
- l'angolo di fase δ corrispondente alla frequenza angolare $\omega = 10$ rad/s.

I descrittori utilizzati sono stati i seguenti:

- la media del campione \bar{X} che si definisce come la somma delle osservazioni diviso il numero di osservazioni raccolte:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

dove:

- N = numero totale di osservazioni che costituiscono il campione;
- x_i = osservazione i -esima.

La media permette di dare una misura della centralità dei dati. Tuttavia, soprattutto nei casi in cui il campione non è costituito da un numero elevato di osservazioni, potrebbe accadere che per tale scopo venga introdotta la mediana.

- La mediana si definisce come il valore centrale di un insieme ordinato di osservazioni: ovvero, dato un determinato campione di dati questo viene ordinato in maniera decrescente o crescente e la mediana rappresenta il valore che precede e che segue il 50% dei dati raccolti. Nel caso in cui le osservazioni sono distribuite simmetricamente allora media e mediana coincideranno.
- La deviazione standard s è un indice statistico che misura la dispersione delle osservazioni rispetto alla loro media e esprimibile come:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

- Il coefficiente di variazione CV definito come il rapporto tra la deviazione standard s e la media del campione \bar{X} :

$$CV = \frac{s}{\bar{X}}$$

Tale parametro può essere utilizzato esclusivamente quando la generica variabile casuale può assumere solo valori positivi. Tanto più CV è alto, tanto più vi è la variabilità determinata è grande comportando una elevata incertezza sui dati.

- Il coefficiente di asimmetria θ_x definisce la mancanza di simmetria della distribuzione attorno alla media: in particolare quanto tale parametro è negativo significa che i parametri si concentrano di più a sinistra della media. Viceversa, un valore positivo di tale coefficiente

esprime come la maggioranza dei dati ha valori superiori alla media. Se la distribuzione fosse simmetrica allora il coefficiente di asimmetria sarebbe nullo. La formulazione del coefficiente di asimmetria è espressa qui di seguito:

$$\theta_x = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^3}{s^3}$$

Allo scopo di identificare gli outliers all'interno delle misurazioni è stato utilizzato il Metodo degli interquartili: tale metodo consente, per distribuzioni non simmetriche, di individuare la distanza tra il 25° percentile e il 75° percentile, chiamati rispettivamente Q_1 e Q_3 . Tutte le misurazioni che non rientrano all'interno del range sono definite outliers e quindi scartate dall'analisi. La formulazione che identifica tale metodo è espressa qui di seguito:

$$Q_1 - 1.5 IQR < x_i < Q_3 + 1.5 IQR$$
$$IQR = Q_3 - Q_1$$

Per ogni parametro di riferimento verrà calcolato l'indice di interquartile (IQR). Nel caso in cui anche solo un parametro sia al di fuori del range considerato allora l'intero dato verrà escluso dall'analisi.

Per la procedura MTL, la ripetibilità della prova viene valutata facendo riferimento alla norma ASTM C670-15 e considerando due parametri:

- La deviazione standard di ripetibilità $d1s$;
- Il limite di ripetibilità $d2s$.

Il limite di ripetibilità rappresenta la differenza massima tra due risultati accettabili e viene espresso tramite la relazione:

$$(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - d2s < \mu_1 - \mu_2 < (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) + d2s$$

dove:

- \bar{X}_1 = media del campione 1;
- \bar{X}_2 = media del campione 2;
- μ_1 = media della popolazione 1;

- μ_2 = media della popolazione 2;

$$d2s = z_{\left(\frac{\alpha}{2}\right)} s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}$$

dove:

- $z_{(\alpha/2)}$ = valore della distribuzione normale con intervallo di confidenza α ;
- $s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}$ deviazione standard della differenza delle medie.

Essendo:

$$s_{\bar{x}} = \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}}$$

dove:

- $\hat{\sigma}$ = stima della deviazione standard della popolazione.

Allora:

$$s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)} = \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}$$

dove:

- n_1 = misurazioni del campione 1;
- n_2 = misurazioni del campione 2

Ponendo l'intervallo di confidenza α pari al 5% e n_1 e n_2 entrambe pari a 1, la normativa propone tale formulazione:

$$d2s = 2.8(COV)$$

I valori di parametri di ripetibilità determinati durante studi precedenti (Tozzi, 2022), sono stati utilizzati come riferimento al fine di verificare che le prove condotte durante tale elaborato di tesi fossero sufficientemente accettabili rispettando i suddetti limiti di variabilità. La trattazione verrà affrontata nel dettaglio nel capitolo successivo. I valori di ripetibilità vengono riportati nella tabella seguente:

Tabella 2. Parametri di ripetibilità delle prove (Tozzi, 2022)

Variable	1s (%)	d2s (%)
$ G^* $	1.18	3.3
δ	0.86	2.4
τ_F	9.1	25.3
γ_F	13.1	36.4

5. INDAGINE SPERIMENTALE

Nell'indagine sperimentale oggetto di tale elaborato di tesi è stato utilizzato un reometro rotazionale, nello specifico AntonPaar MCR 302 con configurazione di prova piatto-piatto da 4 mm. Tutte le prove e i dati sono stati reperiti presso il Laboratorio di Materiali Stradali del Politecnico di Torino. Tutte le prove sono state svolte da un solo operatore.

Al DSR in questione è stato aggiunto un disco in polistirolo durante l'esecuzione delle varie prove al fine di consentire un miglior abbassamento della cappa e permettere, pertanto, un efficace condizionamento del provino e dell'ambiente alla temperatura desiderata. Infatti, questo spessore insolito del provino rispetto ai provini comuni realizzati per lo strumento, causava, per via della creazione di uno spazio tra la superficie inferiore dello strumento di misura e la cappa climatica, significative dispersioni di calore che inficiavano sui risultati. Tale accorgimento era stato comunque già previsto nella procedura originale del MTL test.



Figura 37. Esempio di provino portato a rottura: si nota il disco in polistirolo che circonda il sistema di misura

5.1 Materiali impiegati

Le prove oggetto del seguente elaborato di tesi sono state svolte su due tipologie di bitume e un additivo antiossidante per un totale di 4 materiali analizzati:

1. Bitume tal quale 50/70, denominato di seguito come AN;
2. Bitume modificato, denominato di seguito come P1;
3. Bitume tal quale 50/70 additivato con antiossidante, denominato di seguito AN AO;
4. Bitume modificato additivato con antiossidante, denominato di seguito P1 AO.

Tutti i materiali analizzati sono stati precedentemente invecchiati in laboratorio al RTFOT e al PAV al fine di simulare i fenomeni di invecchiamento a breve e a lungo termine.

5.2 Programma sperimentale

L'obiettivo di tale elaborato di tesi è quello di semplificare la procedura originale del MTL test ai fini della effettiva applicabilità del metodo stesso. Questa, infatti, è risultata piuttosto onerosa sia dal punto di vista dell'analisi effettiva che della modellazione del problema. Essa richiede molte prove, in particolare durante la fase di frequency-sweep dove vengono investigate diverse temperature al fine di redigere il piano di Black e le curve maestre, volendo infine validare il principio di sovrapposizione tempo-temperatura. Quindi, tali sforzi elevati in termini di analisi potrebbero scoraggiare l'utilizzo di tale procedura. Va comunque detto che tale processo fino ad adesso condotto si è reso necessario al fine di comprendere il fenomeno oggetto di studio.

Dunque, con tale studio si vuole arrivare a una semplificazione decisa della procedura non perdendo di vista la validità scientifica del fenomeno analizzato e volendo ottenere infine un risultato che ben caratterizzi il comportamento alle basse temperature dei leganti bituminosi.

Nello studio effettuato si è cercato di allargare il campo di analisi a nuovi bitumi non ancora investigati dalla suddetta procedura, la cui sperimentazione è stata finora limitata. Infine, è stato aggiunto il fattore invecchiamento, non trattato finora.

Oltre a caratterizzare il comportamento a rottura dei materiali citati alla sezione precedente, lo studio si pone l'obiettivo di analizzare le differenze di comportamento degli stessi rapportandole alla classificazione data dal Performance Grade. Si vuole infatti dimostrare come tale sistema di classificazione non sia in grado di cogliere le differenze in termini prestazionali alle basse temperature tra varie tipologie di bitumi.

La scelta relativa alla tipologia di sistema (piatto-piatto da 4mm) è legata a studi di tesi precedentemente svolti (Tozzi, 2017) dove è stato appurato come, se si utilizzasse un sistema piatto-piatto da 8 mm con gap di 2mm il provino non raggiungerà rottura per via dello scollamento dai piatti stessi che si presenterà precedentemente.

5.3 Protocollo di prova

il protocollo di prova, descritto qui di seguito in maniera dettagliata, segue pedissequamente quanto già precedente prestabilito dalla procedura MTL. Esclusivamente per ragioni di completezza del corrente capitolo, tale metodologia viene adesso riportata. Nessuna variazione in tale fase è stata apportata rispetto alla procedura originale.

I campioni aventi forma cilindrica sono caratterizzati dal presentare un diametro pari a 4 mm e un'altezza di 5 mm. Essi vengono realizzati formando un cassero con una striscia di alluminio attorno al piatto superiore. Tale cassero, di altezza intorno a 2.5 cm, viene fissato, al fine di mantenerne invariata la forma, con del nastro adesivo.



Figura 38. Preparazione provino: cassero in alluminio

In accordo alla procedura MTL, il motivo per il quale non sono state utilizzate altezze superiori a quella in esame risiede nel fatto che all'aumentare dell'altezza, con il protocollo di prova impostato, i campioni raggiungono deformazioni molto elevate prima della rottura non compatibili con il comportamento atteso per temperature così basse. Inoltre, da studi precedenti è stato dimostrato come nonostante si volesse aumentare il tempo di condizionamento del provino, questo mostrava un'elevata distorsione termica sia durante il condizionamento che durante l'esecuzione della prova stessa (Tozzi, 2017).

Successivamente a questa prima fase viene prelevato il materiale oggetto di analisi e si crea un salamino cilindrico avente peso di 0.1-0.13 grammi circa. Una volta inserito il materiale all'interno del cassero, questo viene riscaldato, con l'ausilio di un phon, a una temperatura costante intorno ai 300 °C avendo cura di rimuovere tutte le bolle d'aria che si formano all'interno del cassero stesso. Tale rimozione diventa essenziale al fine della realizzazione corretta del campione: le bolle d'aria, infatti, costituiscono punti di debolezza del campione e, di conseguenza, influenzano il risultato della prova. Inoltre, il riscaldamento del bitume permette di raggiungere una buona adesione tra materiale e piatto superiore.

Al termine di tale fase è possibile inserire il provino all'interno del congelatore per un periodo intorno ai 10-15 minuti; a questo punto sarà possibile rimuovere il cassero in alluminio senza danneggiare il provino stesso e tagliarlo, con l'ausilio di una spatola riscaldata, all'altezza desiderata (5 mm).

A questo punto, il provino sarà nuovamente posizionato in congelatore per qualche minuto. Contemporaneamente, la temperatura del reometro viene portata a 60°C, in modo che non si creino delle tensioni di adesione al contatto tra il provino e il piatto inferiore una volta che avrà inizio la prova ma, anzi, il materiale aderisca perfettamente. Nella figura seguente viene mostrato il campione di bitume dopo esser stato scasserato.

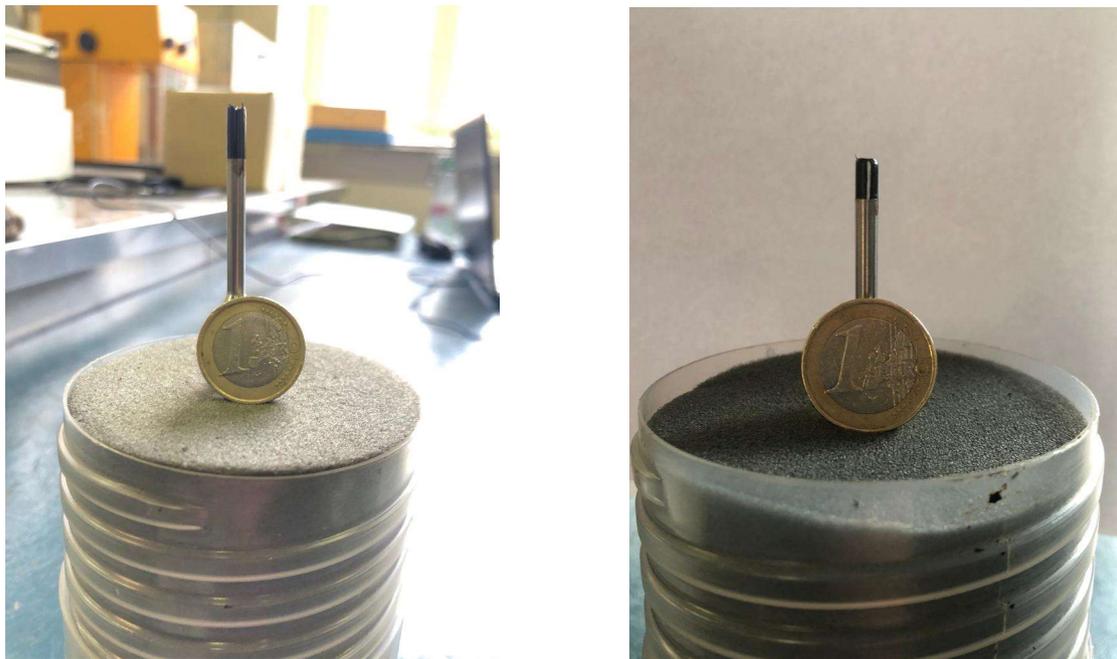


Figura 39a-41b. Provino di bitume da dover ancora tagliare (a sx) e tagliato a h=5 mm (a dx)

Si inserisce il piatto superiore nel reometro; si porta il provino al gap desiderato ovvero finché il provino cilindrico non entra in contatto con il piatto inferiore; si abbassa la cappa e si fa decrescere la temperatura fino a 20°C. A questo punto la prova avrà inizio.

5.4 Condizionamento termico

La temperatura di prova viene raggiunta per step, impostando un certo gradiente di temperatura, seguendo perfettamente la procedura MTL già discussa, al fine di evitare la nascita di tensioni normali elevate, di avere una buona ripetibilità di comportamento e di permettere alle molecole che costituiscono il materiale di potersi riarrangiare. Per tali ragioni, il condizionamento termico rappresenta una fase delicata della prova cui è importante prestare attenzione.

Alla fine di ogni step di raffreddamento, si interpone uno step intermedio in cui si riduce al minimo lo sforzo normale causato dalla contrazione volumetrica del materiale data dalla variazione di temperatura, evitando così che nascano delle tensioni prima ancora che la prova in sé abbia inizio, inficiando di conseguenza sui risultati.

Al termine del condizionamento ha inizio la prova a rottura. Questa è una prova in controllo di deformazione, fissando una velocità di deformazione costante di 0.001 s^{-1} .

Di seguito vengono elencati gli step che permettono di raggiungere la temperatura finale di prova:

- -2 °C/min da 20°C a 4°C ;
- -1 °C/min da 4°C in poi fino alla temperatura desiderata per la singola prova;
- Condizionamento is termico per 10 minuti alla temperatura di prova.

A questo punto sono state ricercate le temperature tali per cui si intercettasse la regione di interesse, medesima a quella individuata dalla procedura originale, caratterizzata da presentare dei valori di I_B compresi fra 0.95 e 0.75. In tale analisi si è scelto di seguire un passo di $\pm 3\text{°C}$ nelle temperature da investigare. La temperatura critica T_{crit} è stata definita interpolando linearmente i punti di I_B tra 0.95 e 0.75 e viene posta pari a un valore di 0.95. Infine, sono state eseguite delle prove esplorative a temperature ulteriormente inferiori che verificassero la bontà del processo. Le temperature investigate sono riportate nella tabella seguente:

Tabella 3. Temperature investigate e numero di prove condotte a ciascuna temperatura per ogni materiale

		Materiali			
		AN	AN AO	P1	P1 AO
Temperature investigate [°C]	-3	5	5	-	-
	-6	5	5	5	-
	-9	5	-	-	-
	-12	3	3	5	-
	-15	-	-	5	5
	-18	-	-	5	5
	-21	-	-	-	5
	-24	-	-	-	-
	-27	-	-	-	2
	-30	-	-	1	-
	-33	-	-	1	1
	-36	-	-	3	3

Sono state valutate, pertanto, le differenti prestazioni dei vari materiali analizzati in relazione al sistema di classificazione SuperPave e gli effetti dell'additivo antiossidante sui risultati determinati.

5.5 Fingerprint test

Analogamente a quanto descritto nei capitoli precedenti, il fingerprint test consta in un test di frequency sweep condotto esclusivamente alla temperatura di prova avendo cura che la deformazione applicata rimanga in campo viscoelastico lineare. Vengono così ricavate le proprietà dei vari provini allo scopo poi di considerare la variabilità che vi è fra provino e provino.

5.6 Applicazione del carico torsionale monotono

Al provino oggetto di studio si applica un carico torsionale monotono in controllo di velocità deformazione, pari a 0.001 s^{-1} , così come descritto nei capitoli precedenti.

6. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

L'indagine sperimentale proposta in tale elaborato di tesi mira a caratterizzare la risposta dei leganti bituminosi alle basse temperature proponendo un approccio semplificato della metodologia MTL. È stato investigato un solo valore di gradiente di deformazione e, in accordo alla procedura MTL, al fine di validare ogni risultato ottenuto sono state proposte almeno 3 repliche a ciascuna temperatura.

Seguendo il medesimo approccio metodologico, sono state ricercate le temperature tali per cui l'indice di fragilità I_B fosse compreso tra 0.75 e 0.95. In questa regione, infatti, il legante bituminoso presenta un comportamento di transizione duttile-fragile, e, come già osservato dagli studi precedenti condotti in tale ambito (Baglieri et al. 2021), i punti appartenenti a tale zona si disporranno lungo una retta dalla quale tramite estrapolazione lineare si stima la temperatura critica di fragilità, temperatura tale per cui si osserva il trasferimento a un comportamento di tipo fragile. Per le ragioni appena elencate, in tale regione d'interesse si necessita l'individuazione di almeno due risultati.

I risultati tali per cui è possibile osservare un valore dell'indice I_B superiore a 0.95, presentano una netta diminuzione di pendenza, nel diagramma I_B -temperatura, rispetto a quella caratterizzante la regione immediatamente adiacente. Entrando dunque in una regione caratterizzata da un rumore nelle misure sperimentali e molto sensibile alla presenza di micro-difetti all'interno del provino, il valore ideale di I_B unitario viene raggiunto con molta più difficoltà e per alcuni materiali solo asintoticamente, svincolando, pertanto, il parametro temperatura critica dalle effettive prestazioni del materiale in opera.

Nella fase sperimentale sono state realizzate 5 repliche a ciascuna temperatura. Per ogni set di repliche sono stati calcolati i parametri di coefficiente di variazione CV e di deviazione standard confrontandoli con i limiti di ripetibilità determinati dallo studio di Tozzi effettuato nel 2022. Tuttavia, è stato notato come tali limiti scelti come misura di riferimento fossero abbastanza

restrittivi, rispetto a quelli individuati nel corso di tale studio, soprattutto per le temperature più elevate. Questo può essere ricondotto sia al fatto che tali limiti erano stati individuati in condizioni prossime alla rottura fragile e su bitumi non invecchiati. Nello studio condotto, invece, tali parametri sono stati individuati in una regione più distante da quella caratterizzata da un comportamento fragile e si è evidenziato sperimentalmente come più ci si avvicina a un comportamento duttile, più l'indice di fragilità I_B decresce e più la variabilità della prova aumenta.

A tal proposito, è stato definito un metodo che consentisse di valutare la variabilità riscontrata e selezionare le prove "migliori": delle 5 repliche sono state selezionate le 3 prove che più si avvicinassero in termini di I_B , vagliato come indice sintetico della prova, al valore medio dello stesso indice di fragilità precedentemente valutato sulle 5 repliche. Come già discusso precedentemente, il valore di 3 ripetizioni costituisce il minimo numero individuato da chi ha redatto la procedura originale MTL, al fine di validare un risultato.

Perciò, la *Tabella 3*, mostrata nel capitolo precedente, risulta essere così modificata:

Tabella 4. Temperature investigate e prove selezionate a ciascuna temperatura per ogni materiale

		Materiali			
		AN	AN AO	P1	P1 AO
Temperature investigate [°C]	-3	5 (3)	5 (3)	-	-
	-6	5 (3)	5 (3)	5 (3)	-
	-9	5 (3)	-	-	-
	-12	3	3	5 (3)	-
	-15	-	-	5 (3)	5 (3)
	-18	-	-	5 (3)	5 (3)
	-21	-	-	-	5 (3)
	-24	-	-	-	-
	-27	-	-	-	2
	-30	-	-	1	-
	-33	-	-	1	1
-36	-	-	3	3	

Una volta determinata la zona presentante dei valori di I_B compresi fra 0.75 e 0.95, sono state condotte delle prove esplorative a temperature più basse che confermassero come il comportamento fosse effettivamente fragile, cercando di determinare il valore di I_B unitario.

I parametri di riferimento selezionati al fine di condurre l'analisi statistica sono stati:

- Lo sforzo a rottura τ_F ;
- la deformazione a rottura γ_F ;
- la norma del modulo complesso $|G^*|$ corrispondente alla frequenza angolare $\omega = 10$ rad/s;
- l'angolo di fase δ corrispondente alla frequenza angolare $\omega = 10$ rad/s;
- l'indice di fragilità I_B (*Brittleness Index*).

Questi sono gli stessi presi in considerazione dalla procedura originale e sono stati scelti allo scopo di avere un confronto tra i due differenti studi.

Su ciascun campione di provini realizzati alla medesima temperatura, gli indicatori statici analizzati sono stati:

- media;
- deviazione standard;
- coefficiente di variazione CV.

L'analisi statistica condotta, riassunta precedentemente, viene qui descritta elencando i vari step seguiti:

1. si calcola l'indice di fragilità I_B per ciascun provino;
2. avendo 5 repliche, si ottengono 5 indici I_B . Di questi se ne calcola la media;
3. la media, appena determinata, rappresenta la migliore stima ottenibile del processo. In funzione di questa si selezionano i 3 provini <<migliori>> ovvero coloro i quali si avvicinano maggiormente alla media;
4. selezionate le 3 prove di riferimento, si calcola la nuova media degli indici I_B . I risultati evidenzieranno come tale stima non si discosta molto dalla precedente;
5. quanto appena determinato è riportato su un piano I_B -Temperatura analizzando gli andamenti e i comportamenti alle differenti temperature.

A titolo esemplificativo si riporta di seguito il processo seguito per una data prova. Tutte le altre prove saranno contenute nel capitolo *Allegato 1*.

Il bitume analizzato in tale esempio è quello denominato, secondo la codificazione scelta, AN AO e la temperatura investigata è quella di -6°C .

Tabella 5. Valori failure stress, failure strain e I_B per bitume AN AO a $t=-6^{\circ}\text{C}$

$t=-6^{\circ}\text{C}$	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I_B
T1	3126.0	7.043	0.90
T2	3002.2	6.092	0.92
T3	2821.6	5.667	0.93
T4	2552.1	4.817	0.94
T5	2559.8	4.792	0.95

Dai dati ottenuti dalle differenti prove è possibile notare come gli indici di fragilità si mantengono nella porzione superiore della regione d'interesse, rimanendo comunque all'interno dei limiti prestabiliti. A tal ragione, per il materiale oggetto di attenzione, si necessiterà individuare al minimo

soltanto un'altra temperatura all'interno del suddetto range per le motivazioni individuate in precedenza.

Guardando ai valori di sforzo a rottura (*failure stress*) e deformazione a rottura (*failure strain*) è possibile notare come la variabilità aumenta da prova a prova per ambo i parametri. Tuttavia, i due parametri risultano essere collegati fra di loro associando, per la quasi totalità dei casi, a sforzi maggiori, corrispondenti deformazioni maggiori.

Quanto qui espresso in forma numerica viene rappresentato di seguito in forma grafica attraverso un diagramma sforzo-deformazione:

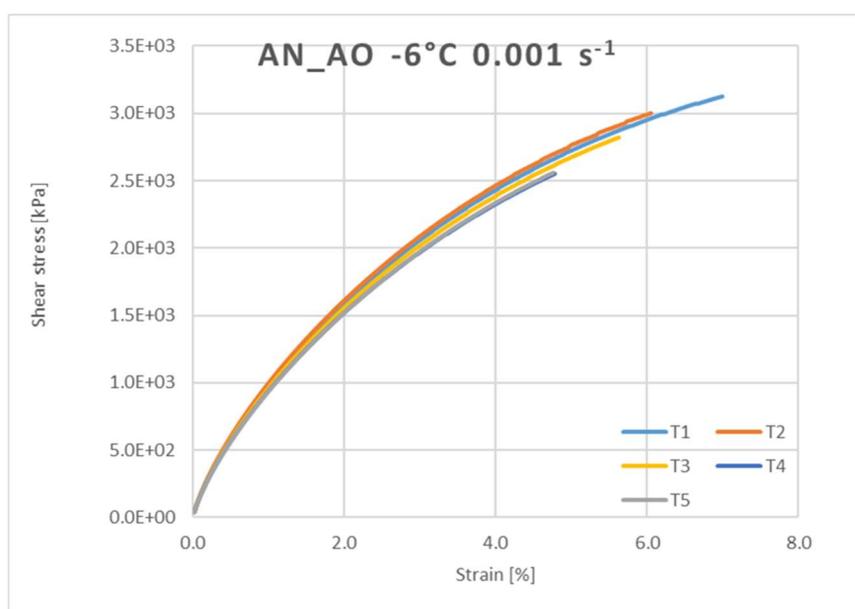


Figura 40. Diagramma sforzo-deformazione per bitume AN AO alla temperatura di -6°C

Anche dal punto di vista rappresentativo è possibile notare come l'andamento seguito dalle diverse rette (a cui a ogni colore diverso è associata una diversa replica), è molto simile, individuando pertanto un'analogia nei vari comportamenti. L'alta variabilità che si riscontra nello sforzo e nella deformazione a rottura può essere ricondotta ai micro-difetti presenti all'interno del provino e alla modalità di prova dello stesso, la quale può incontrare dei rallentamenti temporali nelle varie fasi in funzione della facilità di rimozione delle bolle d'aria e in funzione della facilità di rimozione del cassero.

Gli andamenti qui sopra riportati vengono rispecchiati dall'indice di fragilità, il quale si nota che diminuisce all'aumentare della deformazione a rottura.

In funzione del criterio del criterio d'analisi selezionato, il valore medio di I_B sulle 5 ripetizioni è pari a 0.929. Per tal ragione verranno escluse dall'analisi statistica le prime due ripetizioni, come è possibile notare dalla tabella seguente:

Tabella 6. Selezione provini <<migliori>> su bitume AN AO a $t=-6^{\circ}\text{C}$

$t=-6^{\circ}\text{C}$	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	δ a $\omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
T1	-	-	-	-	-
T2	-	-	-	-	-
T3	2821.6	5.667	2.57E+08	1.68E+01	0.93
T4	2552.1	4.817	2.52E+08	1.69E+01	0.94
T5	2559.8	4.792	2.52E+08	1.69E+01	0.95

Nella tabella di cui sopra, è stata aggiunta rispetto alla precedente la trattazione sui valori della norma del modulo complesso e dell'angolo di fase. Il valore di rigidità, come era lecito aspettarsi, risulta essere legato allo sforzo raggiunto a rottura: in particolare a un aumento dell'uno corrisponde un aumento dell'altro. Viceversa, l'angolo di fase diminuisce all'aumentare della norma del modulo complesso, in conformità con quanto ci si aspetta dalla teoria.

Quanto detto viene ulteriormente validato dal punto di vista grafico:

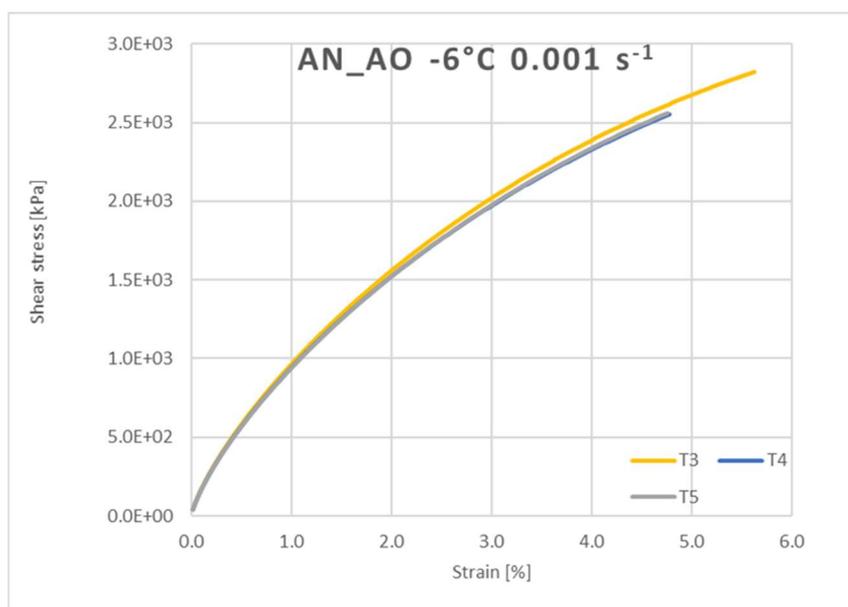


Figura 41. Diagramma sforzo-deformazione delle ripetizioni <<migliori>> per bitume AN AO alla temperatura di -6°C

Nel diagramma sforzo-deformazione contenente esclusivamente le repliche selezionate, si nota come quel ventaglio di curve osservabile dalla precedente figura viene ridotto. Inoltre, si evidenzia come due provini su tre (T4 e T5) presentano due curve quasi perfettamente sovrapposte: questo viene validato dal fatto che la procedura di prova è stata seguita in maniera più attenta, cronometrando i tempi delle varie fasi, ma soprattutto del fatto che non sono stati riscontrati problemi nella rimozione del cassero.

Al fine di verificare la bontà del processo effettuato viene di seguito riportata una tabella che pone in confronto i parametri statistici individuati su tutte e 5 le repliche, denominati in tabella come “PRIMA”, rispetto ai parametri individuati a seguito dell’epurazione dei due provini che maggiormente si distanziano dalla media, denominati in tabella come “DOPO”:

Tabella 7. Confronto tra i parametri statistici selezionati prima e dopo la sezione dei provini <<migliori>>

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s-1	$\delta_a \omega=10$ rad s-1	I_B
AN AO -6°C	PRIMA	s	257.884	0.943	7.36E+06	7.76E-02	0.020
		CV	0.092	0.166	0.028	0.005	0.022
	DOPO	s	153.421	0.498	2.73E+06	6.67E-02	0.012
		CV	0.058	0.098	0.011	0.004	0.013
	CV STUDIO TOZZI		0.091	0.131	0.012	0.009	-

Dalla tabella risulta una netta diminuzione dei parametri statistici riscontrati come era lecito attendersi. La diminuzione diventa trascurabile esclusivamente per l’angolo di fase. Tale lieve diminuzione può, tuttavia, essere ricondotta al fatto che i risultati determinati già in prima battuta inferiori di qualche ordine di grandezza rispetto a quelli caratterizzanti gli altri parametri.

Alla tabella, nella porzione finale sono stati aggiunti i coefficienti di variazione per i vari parametri determinati dallo studio di Tozzi eseguito nel 2022. Dal punto di vista numerico si nota come inizialmente tali valori sono molto restrittivi rispetto a quelli determinati. Inoltre, i valori determinati da Tozzi sono stati ricavati in una zona prossima alla rottura fragile mentre le condizioni di prova suddette si riferiscono a un comportamento di transizione duttile-fragile. Anche l’influenza dell’operatore ha senz’altro influito sull’acquisizione dei dati.

Una volta effettuata la rimozione dei dati si nota immediatamente come i parametri rientrano all’interno dei limiti prestabiliti il che fa sì che i risultati vengano considerati accettabili. Tale rimozione ha, pertanto, permesso di conseguire l’obiettivo prefissatosi.

L’influenza dell’esperienza dell’operatore, accennata sopra, può essere validata dai seguenti dati:

Tabella 8. Confronto parametri statistici

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s-1	$\delta_a \omega=10$ rad s-1	I_B
AN	T=-9°C	\bar{x}	3164.500	4.025	3.16E+08	1.54E+01	0.967
		s	351.189	0.776	1.90E+07	2.36E-01	0.008
		CV	0.111	0.193	6.03E-02	1.53E-02	0.008
P1	T=-36°C	\bar{x}	5106.667	2.592	4.75E+08	9.85E+00	0.963
		s	270.489	0.200	8.80E+06	8.07E-02	0.010
		CV	0.053	0.077	1.85E-02	8.19E-03	0.011
CV TOZZI		0.091	0.131	1.18E-02	8.60E-03	-	

In Tabella 8 si nota il confronto tra due materiali, il bitume tal quale, che ha costituito la prima tipologia di materiale investigata durante tale elaborato di tesi e il bitume modificato, i cui dati riportati in tale tabella sono stati acquisiti in prossimità della conclusione del programma sperimentale. Le due temperature investigate sono molto diverse ma hanno prodotto simile valore di indice di fragilità I_B pari a circa 0.97. Tale valore consente di essere in una condizione di rottura fragile e, pertanto, il confronto con i parametri di riferimento è maggiormente indicativo.

Dalla Tabella si evidenzia come per il bitume tal quale, tutti i valori determinati nello studio di riferimento risultano essere troppo limitativi. Viceversa, nel bitume analizzato successivamente si riscontra un netto miglioramento di tutti i parametri analizzati rientrando finalmente nei limiti prestabiliti. Tuttavia, il coefficiente di variazione della norma del modulo complesso, sebbene presenti un netto miglioramento rimane comunque escluso dalla soglia. Questo viene legato alla natura della procedura di prova, durante la quale i bitumi modificati hanno mostrato non poche difficoltà nella rimozione del cassero e quindi inficiando sulle varie tempistiche.

Riguardo i valori dei coefficienti di variazione, questi in accordo a quanto precedentemente descritto, diminuiscono all'aumentare del coefficiente di fragilità come è possibile notare dalle seguenti figure:

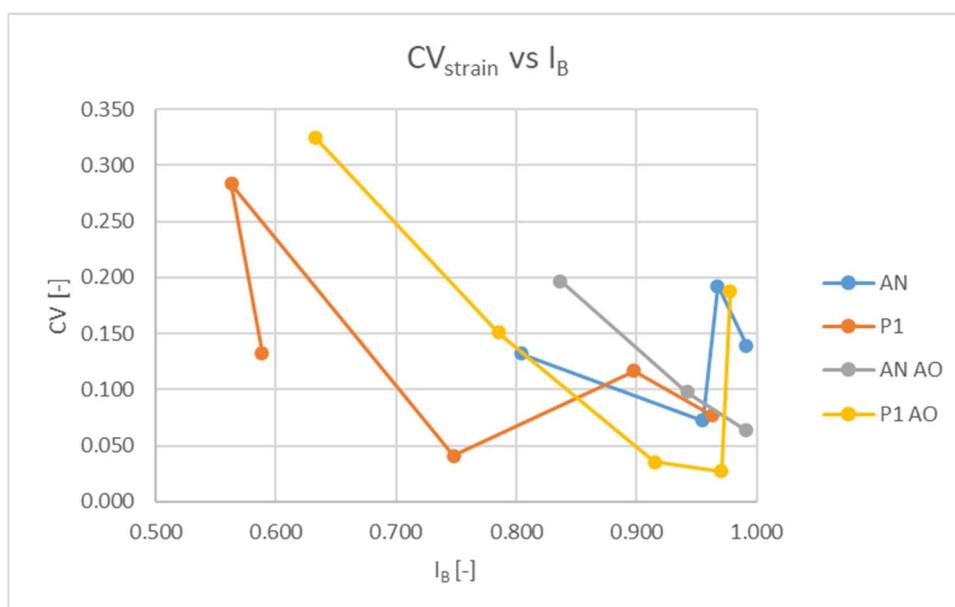


Figura 42. Andamento del coefficiente di variazione riferito alle deformazioni in funzione dell'indice di fragilità

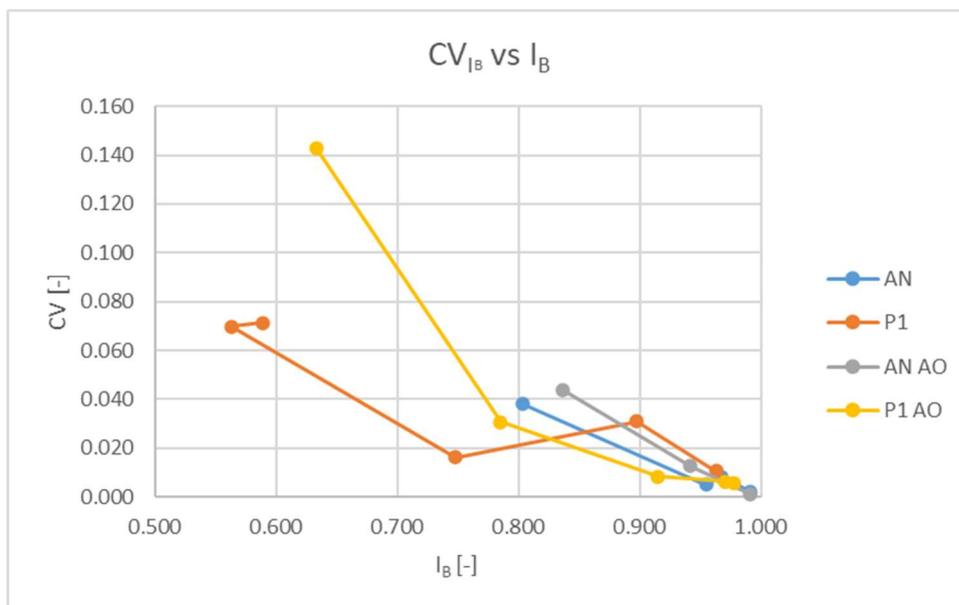


Figura 43. Andamento del coefficiente di variazione riferito all'indice di fragilità in funzione dell'indice di fragilità stesso

Da ambo le figure si nota un andamento chiaramente decrescente nella quasi totalità dei punti sperimentali. Piccole eccezioni sono rappresentate da un set di prove per il materiale P1 condotte a una temperatura di -12°C , le quali hanno mostrato un indice I_B inferiore rispetto a quello ottenuto per lo stesso materiale a -6°C , rispettivamente 0.59 e 0.56. Tuttavia, questa rappresenta una zona al di sotto del limite inferiore della regione d'interesse individuata dalla procedura MTL dove il comportamento è di tipo duttile e, pertanto, si riscontra un'alta variabilità di risultati.

Sperimentalmente, in accordo con quanto atteso dalla teoria, si è evidenziato che al decrescere della temperatura e, in particolare, all'aumentare dell'indice di fragilità I_B le deformazioni raggiunte dal provino diminuirono. Analizzando i coefficienti di variazione riguardo tale parametro si è riscontrato anche qui come i coefficienti di variazione diminuirono con l'aumentare di I_B , in accordo ai precedenti studi condotti su tale argomento.

Discorso analogo non può essere condotto sulle restanti variabili in quanto, sebbene in conformità con le attese si registra un aumento della norma del modulo complesso e dello sforzo a rottura al crescere dell'indice I_B , gli effetti indotti dai micro-difetti interni al provino, particolarmente evidenti alle basse temperature, inficiano sulle diverse repliche.

A titolo esemplificativo si riportano nella seguente tabella i valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione relativi a tutti i parametri analizzati per il bitume P1 AO a tutte le temperature di prova investigate (i valori riguardanti le altre prove saranno inserite all'interno dell'Allegato 2):

Tabella 9. Valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione per bitume P1 AO

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _{\omega=10}$ rad s ⁻¹	$\delta_{\omega=10}$ rad s ⁻¹	I_B
P1 AO	T=-36°C	\bar{x}	4924.800	2.275	4.93E+08	9.79E+00	0.978
		s	514.472	0.426	1.70E+07	1.88E-01	0.005
		CV	0.104	0.187	3.45E-02	1.93E-02	0.005
	T=-27°C	\bar{x}	4391.100	2.592	4.22E+08	1.08E+01	0.971
		s	47.518	0.071	8.77E+06	7.78E-03	0.006
		CV	0.011	0.027	2.08E-02	7.20E-04	0.006
	T=-21°C	\bar{x}	4353.467	4.234	3.57E+08	1.25E+01	0.915
		s	282.237	0.150	8.64E+06	3.06E-01	0.008
		CV	0.065	0.035	2.42E-02	2.46E-02	0.008
	T=-18°C	\bar{x}	4181.267	7.710	3.08E+08	1.33E+01	0.785
		s	177.303	1.163	9.10E+06	1.05E-01	0.024
		CV	0.042	0.151	2.96E-02	7.84E-03	0.031
	T=-15°C	\bar{x}	3591.9	13.700	2.72E+08	1.46E+01	0.633
		s	79.730	4.445	4.19E+06	1.40E-01	0.091
		CV	0.022	0.324	1.54E-02	9.58E-03	0.143
CV TOZZI			0.091	0.131	0.012	0.009	-

I valori riportati in tabella sintetizzano quanto detto precedentemente. Per comportamenti sempre più fragili il materiale tende a evidenziare sforzi a rottura maggiori, deformazioni minori, valori del modulo complesso maggiori e valori di angolo di fase minori. Con il diminuire delle temperature i difetti interni del provino influenzano maggiormente la variabilità come è possibile vedere dall'indagine condotta a -36°C. I dati alla temperatura di -15°C sono riportati per ragione di completezza: qui infatti si è riscontrato un comportamento più duttile del materiale cosicché un confronto tra i coefficienti di variazione determinati dalla prova e quelli individuati dallo studio di riferimento risulterebbe essere fallace poiché le condizioni sono tra di loro profondamente differenti.

A valle di tale studio è possibile rappresentare gli andamenti dei diversi materiali espressi in termini di I_B in funzione della temperatura.

- AN: bitume tal quale

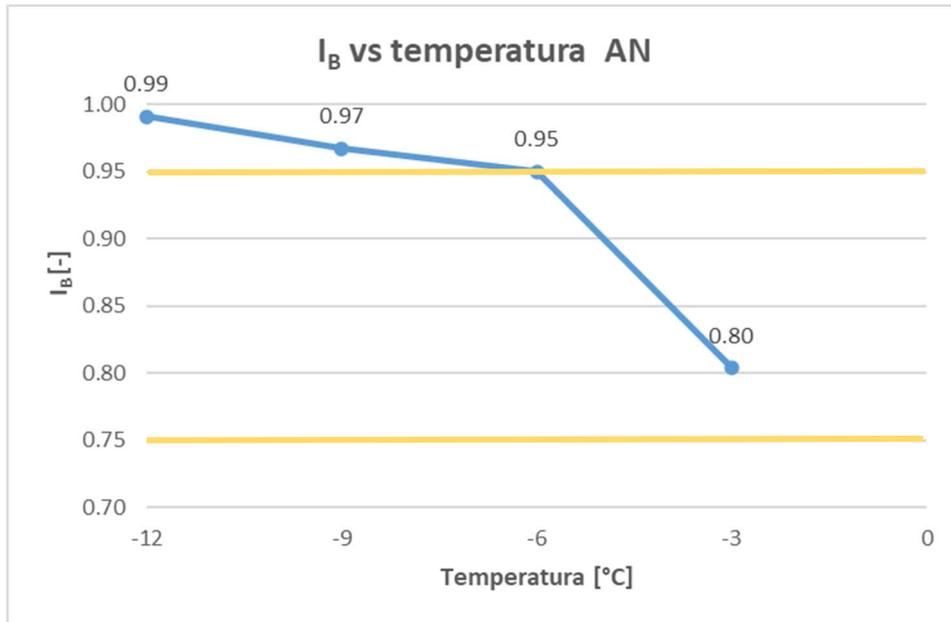


Figura 44. Diagramma I_B vs Temperatura bitume AN

L'indagine condotta ha permesso di investigare quattro temperature. Dapprima sono state ricercate le temperature tali per cui i valori dell'indice di fragilità fossero compresi nella regione d'interesse, in figura racchiusa fra dei limiti evidenziati in giallo. Dopodiché sono state effettuate altre prove a temperature inferiori con un passo di -3°C che verificassero il comportamento fragile. Dalla figura si evince come vi sia un netto cambio di pendenza non appena si entri nella regione fragile.

Nella figura espressa si nota come facilmente si raggiungono valori dell'indice di fragilità I_B prossimi al valore unitario. Nella fattispecie a una temperatura di -12°C , si raggiunge un valore medio pari a 0.99, il quale per via dell'elevato rumore nelle misure sperimentali che si ha in questa regione può essere ragionevolmente considerato unitario.

- AN AO: bitume tal quale additivato con antiossidante

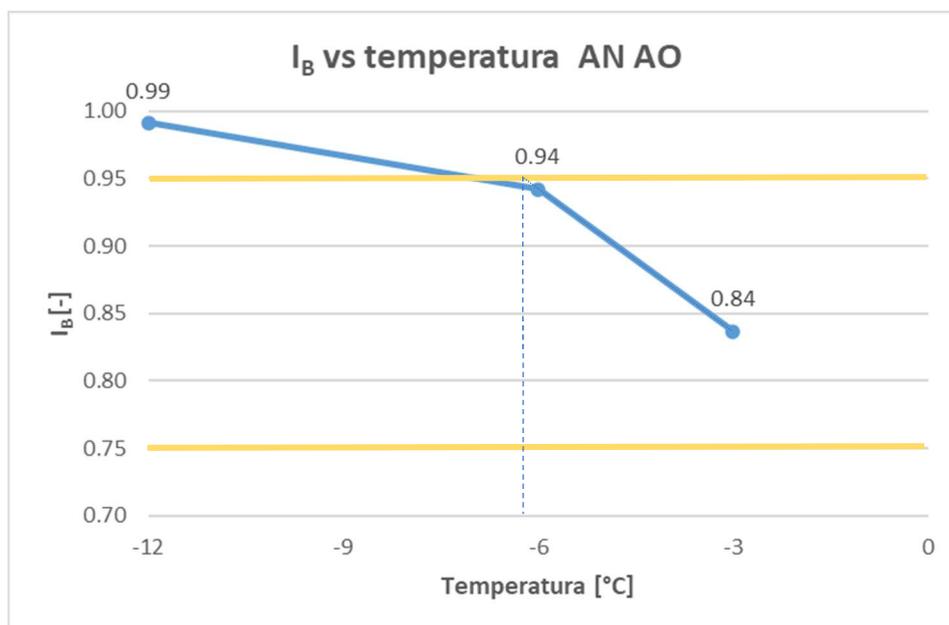


Figura 45. Diagramma I_B vs Temperatura bitume AN AO

Nel corso di tale elaborato di tesi è stata allargata la sperimentazione considerando gli effetti di un antiossidante, preso in considerazione da progetti paralleli a quello in esame, sul bitume precedentemente analizzato.

Dai risultati si osserva come l'effetto dell'antiossidante sia minimo essendo i due andamenti pressoché paragonabili. Per tale tipologia di materiale, a differenza del precedente, non sono stati analizzati gli effetti a -9°C , motivo per il quale i due grafici si discostano leggermente nell'andamento per temperature inferiori a -6°C . Alla luce di quanto ampiamente dichiarato in precedenza, l'interpolazione lineare condotta tra -6°C e -12°C rappresentata in figura potrebbe portare a una lieve sottostima dei valori ivi compresi, tuttavia rimanendo comunque all'interno di un comportamento fragile.

In figura è stata tratteggiata l'interpolazione dei valori di I_B compresi nella regione d'interesse fino a estrapolare il valore di 0.95, qui molto prossimo ai dati determinati, al quale corrisponde la temperatura critica di fragilità T_{cr} precedentemente definita.

- P1: bitume modificato

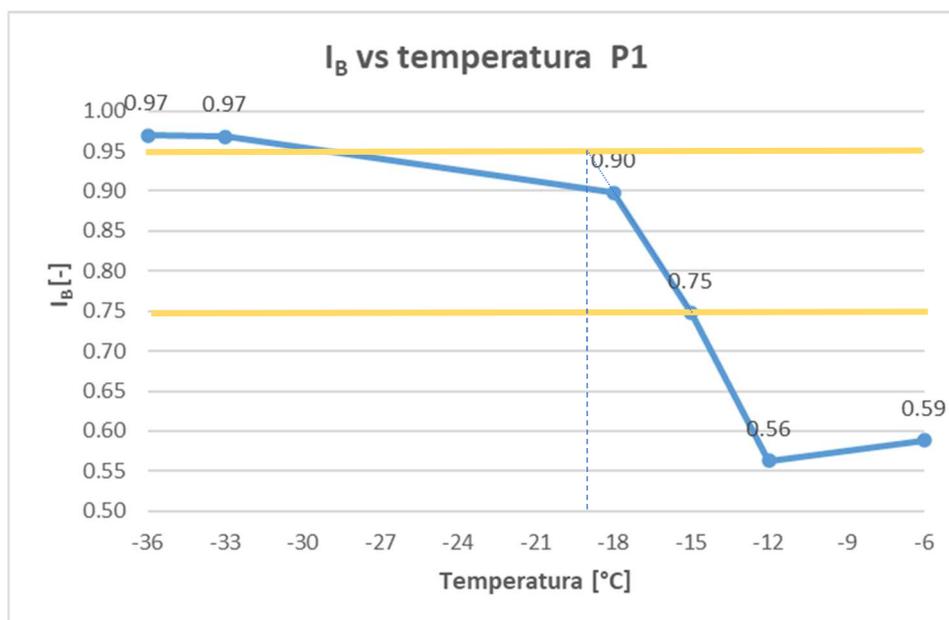


Figura 46. Diagramma IB vs Temperatura bitume P1

Esaminando un bitume modificato si nota come il range di temperature da investigare sia profondamente diverso da quelli analizzati in precedenza. Il punto di partenza di tale analisi è stato fissato a -6°C come quello del bitume tal quale precedentemente analizzato. Tuttavia, sia per le repliche condotte a -6°C che per quelle condotte a -12°C sono stati determinati dei comportamenti duttili. Singolare è il fatto che il valore di I_B condotto a -12°C sia addirittura inferiore rispetto a quello a -6°C, tuttavia questo è dovuto al fatto che si è in una regione con temperature troppo “elevate” e dove la variabilità è molto ampia tanto da inficiare sui risultati sperimentali.

Diminuendo ancora la temperatura, il comportamento evolve in un comportamento di transizione duttile-fragile, entrando nella solita regione definita dalla procedura MTL. Interpolando i suoi dati interni con una retta ed estrapolandoli fino a ricercare un valore dell’indice di fragilità I_B pari a 0.95 si determina la T_{cr} qui fissata a -19°C.

A questo punto sono state condotte delle prove a temperature sempre più basse con lo scopo di verificare che il comportamento fosse fragile e di determinare il valore di I_B pari a 1. Qui a differenza del caso del bitume tal quale non si arriva a valori elevatissimi del suddetto indice probabilmente perché l’azione del polimero favorisce una maggior deformazione prima della rottura. Nel corso di tale analisi sono state analizzate temperature molto basse, prossime ai limiti strumentali. Tale risultato avvalorava la scelta già effettuata nel corso delle versioni precedenti dello studio condotto di fissare la T_{cr} al fine di mantenere una valenza pratica e ancorata alla realtà.

- P1 AO: bitume modificato con antiossidante

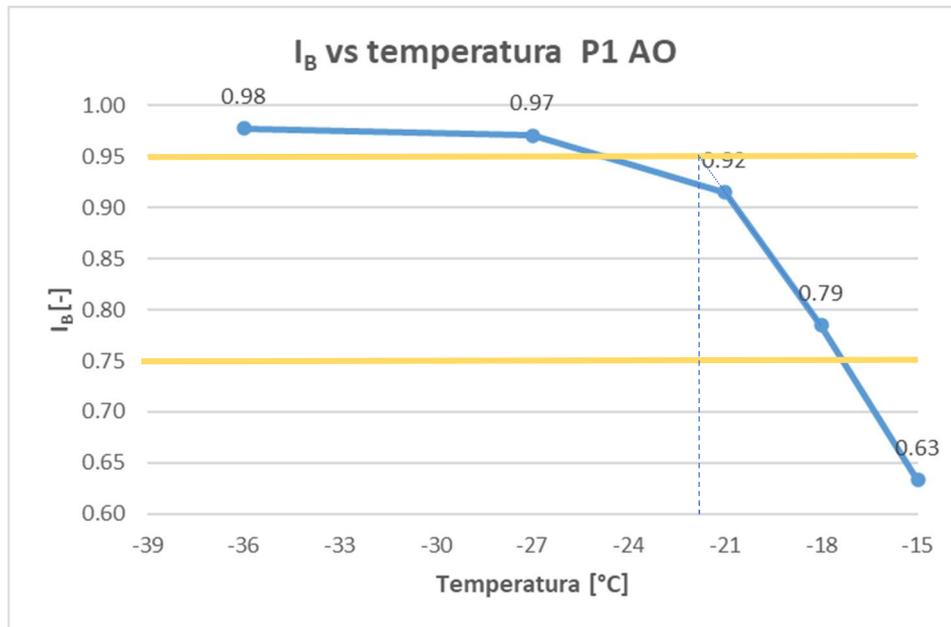


Figura 47. Diagramma I_B vs Temperatura bitume P1 AO

Anche nel caso del bitume modificato con antiossidante l'andamento segue la falsa riga dei precedenti. Tuttavia, le temperature in gioco presentano una leggera differenza rispetto a quelle individuate per lo stesso tipo di materiale ma senza additivo. In particolare, si osserva che per temperature pari a -15°C in questo caso si è ancora fuori dalla regione d'interesse trovando, infine, un comportamento di transizione duttile fragile per le temperature pari a -18°C e -21°C . Eseguendo la medesima estrapolazione lineare dei precedenti casi si individua una temperatura critica di -21.8°C .

Anche in questo caso si osserva una variazione di pendenza non appena il provino acquisisce un comportamento a rottura fragile, ma, analogamente allo stesso bitume modificato esaminato in precedenza, anche per temperature molto basse non si riesce ad arrivare a un valore di I_B pari a 1, confermando molto probabilmente la natura di questi risultati con la presenza del polimero.

Una volta individuate tali tipologie di comportamenti sono state eseguiti dei confronti con la classificazione SuperPave AASHTO M322-14:

Tabella 10. Temperature PG, TS, Tm, Tcr dei materiali testati

	Classificazione SuperPave	T _s	T _m	T _{cr}
AN	PG 58E-16	-14.1	-10.7	-6.0
AN AO	PG 58E-22	-14.6	-12.2	-6.2
P1	PG 70E-16	-18.4	-9.0	-19.0
P1 AO	PG 70E-16	-18.8	-9.4	-21.8

Da progetti paralleli effettuati all'interno del Laboratorio di Materiali Stradali del Politecnico di Torino è stato fornito lo studio che permettesse di ricavare le temperature di riferimento ai fini SuperPave, la cui classificazione è riportata in tabella. Insieme alla suddetta classificazione sono stati riportati i valori di T_s e T_m rappresentanti rispettivamente le temperature legate alla rigidità flessionale e al parametro di rilassamento, la cui trattazione più rigorosa è affidata al capitolo 2.9.2. È possibile notare come 3 dei 4 materiali testati presentano la medesima temperatura inferiore limite del PG, corrispondente nella fattispecie a -16°C . Tuttavia, dai risultati ottenuti attraverso la metodologia MTL semplificata, si nota una fortissima discrepanza nei comportamenti dei tre materiali. Infatti, in accordo a quanto precedentemente mostrato, per il bitume tal quale (AN) il comportamento a -16°C corrisponderebbe a una rottura fragile mentre per il bitume modificato (P1) il comportamento è di transizione duttile-fragile. Per il bitume modificato con antiossidante (P1 AO) si è invece ancora al di sotto della regione d'interesse. Il bitume tal quale con antiossidante presenta invece una temperatura limite inferiore PG pari a -22°C rilevando una evidente differenza di comportamento che la metodologia MTL non ha colto. Questo va attribuito alla differenza sul valore di T_m tra i bitumi AN e AN AO che risulta più marcata degli altri casi. Si nota come l'influenza dell'antiossidante è minima in termini di T_s per ambo i materiali. Questo dato è coadiuvato anche dai risultati ottenuti sull'indice I_B .

La temperatura critica individuata dal corrente studio non varia sensibilmente se vengono confrontati i due leganti con e senza antiossidante. Più precisamente, un effetto maggiore viene offerto dall'antiossidante sul bitume modificato dove la temperatura critica stimata è diminuita di circa 3°C in piena analogia con i risultati dell'indice di fragilità individuati nella regione di transizione duttile-fragile che presentano una discrepanza di 3°C circa rispetto agli stessi ottenuti sul bitume P1.

Confrontando invece le varie temperature critiche nel loro complesso si nota come i leganti modificati sono caratterizzati da presentare dei valori molto più bassi di tale parametro rispetto ai bitumi tal quali. Tale incremento di prestazioni risulta perfettamente in sincronia con quanto atteso dalla teoria dei leganti modificati.

In definitiva è possibile asserire come la classificazione SuperPave non mostra, alle basse temperature delle differenze di classificazione per la quasi totalità dei materiali analizzati. Tali differenze sono invece state colte dalla procedura MTL semplificata la quale, evidenziando differenze molto più marcate, fa intuire delle importanti differenze prestazionali in opera. La procedura regina di codesto studio permette, pertanto, di discriminare meglio le prestazioni dei materiali alle basse temperature individuando nella temperatura critica di fragilità un parametro importante al fine di discriminare in maniera migliore le differenze prestazionali tra i materiali.

Conclusioni

L'obiettivo della presente tesi è stato quello di caratterizzare i leganti bituminosi alle basse temperature adottando una versione semplificata del Monotonic Torsional Loading Test (MTL), procedura sviluppata di recente all'interno del Politecnico di Torino. Tale metodologia permette di valutare il comportamento a rottura dei leganti bituminosi proponendo un indice di fragilità I_B e una temperatura critica T_{cr} .

Dalla sperimentazione condotta nell'ambito della tesi è stato notato come la procedura originale fosse parecchio onerosa sia in termini di prove richieste che in termini di analisi. Da qui l'esigenza di proporre una semplificazione della procedura nell'ottica di una sua effettiva implementazione: l'analisi è stata condotta su singolo provino, eliminando le prove di frequency sweep a temperature diverse da quella di interesse e la successiva costruzione delle curve maestre.

L'indagine condotta su due leganti bituminosi combinati con un antiossidante, per un totale di quattro materiali analizzati, ha permesso di allargare il campo dei bitumi sperimentati. Inoltre, è stato considerato il fenomeno dell'invecchiamento, trattando i materiali dapprima al RTFOT e successivamente al PAV così da simulare i fenomeni di ossidazione a breve e a lungo termine.

I risultati ottenuti sono stati confrontati in termini di T_{cr} con le temperature minime di PG al fine di evidenziare possibili differenze e limitazioni del sistema SuperPave nel discretizzare le prestazioni in opera dei leganti bituminosi.

Le conclusioni specifiche tratte dallo studio condotto possono essere sintetizzate come segue:

- i leganti analizzati hanno mostrato differenze significative di comportamento se confrontati alle medesime temperature di prova;
- coerentemente con precedenti studi, la temperatura critica T_{cr} è stata fissata come la temperatura corrispondente a $I_B = 0.95$, determinata tramite interpolazione lineare tra i punti per i quali l'indice di fragilità è compreso nel range 0.75-0.95. Questa scelta è legata al fatto che valori più alti di I_B conducono a valori T_{cr} troppo bassi e dunque irrealistici;
- l'indice di fragilità I_B rilevato sul bitume tal quale converge in maniera piuttosto semplice al valore unitario; viceversa, il bitume modificato si è contraddistinto per una maggiore difficoltà nel raggiungere tale valore probabilmente per la presenza del polimero che determina una maggiore deformazione prima del sopraggiungere della rottura;
- l'antiossidante non ha provocato nette differenze di comportamento. In particolare, sul bitume tal quale i risultati trovati nei casi con e senza antiossidante sono pressoché simili; sul bitume modificato l'aggiunta dell'antiossidante ha determinato una riduzione della T_{cr} di circa 3°C;
- tre dei quattro materiali testati presentano lo stesso ranking in termini di temperatura minima di PG. Viceversa, sulla base della procedura MTL sono emerse differenze molto più marcate in termini di temperatura critica T_{cr} , coerentemente con le prestazioni effettive attese in opera.

Il confronto finale con il sistema di classificazione SuperPave evidenzia la bontà dell'approccio proposto, il quale permette di discriminare meglio i materiali e le loro prestazioni alle basse temperature.

I risultati della sperimentazione condotta con questa nuova metodologia non permettono ovviamente di giungere a conclusioni definitive. È necessario, in particolare, estendere la ricerca ad un set più ampio di materiali al fine di validare la procedura e, inoltre, confrontare tale metodologia con altri metodi standardizzati (es. prova Frass).

Bibliografia

- AASHTO R49-09. Standard Practice for Determination of Low- Temperature Performance Grade (PG) of Asphalt Binders. Stand. Specif. Transp. Mater. Methods Sampl. Test. (2013);
- AASHTO T313-05. Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR). Stand. Specif. Transp. Mater. Methods Sampl. Test. (2005);
- AASHTO T315-12. Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. Stand. Specif. Transp. Mater. Methods Sampl. Test. (2016);
- Angiolini, "Utilizzo del reometro rotazionale per la valutazione della temperatura minima del "Performance Grade" di bitumi ad uso stradale", 2019.
- ASTM C670-15. Standard Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods. ASTM Int;
- Baglieri et al., "A novel methodology for the evaluation of low temperature failure properties of asphalt binders", 2021;
- Corso di Costruzioni di strade, ferrovie e aeroporti, slide corso;
- Farcas F., (1998). "Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route, LCPC Research report CR21, Paris (France): LCPC Ed., 1998;
- Montepara A., Giuliani F. "L'invecchiamento Primario Dei Bitumi Stradali: Analisi Sperimentale Sulle Proporzioni E Sull'evoluzione Chimica Dei Gruppi Costituenti". X Convegno Nazionale Della Società Italiana Infrastrutture Viarie (Siiv), Milano, 1998;
- Olli, Ville Laukkanen, "Low-temperature rheology of bitumen and its relationship with chemical and thermal properties", Espoo 2015;
- Petretto, "La reologia dei leganti bituminosi stradali: studio delle proprietà meccaniche a seguito dei processi di "aging" in laboratorio", 2012;
- Rizzo, "Indagine sperimentale e modellazione FEM delle proprietà a rottura alle basse temperature dei leganti bituminosi", 2020;
- Schapery RA (1984) Correspondence principles and a generalized J integral for large deformation and fracture analysis of viscoelastic media. Int J Fract 25:195–223;
- Scott Blair G.W. (1944), "A Survey and General Applied Rheology", Sir Isaac Pitman and Sons, London, 1944;
- Strade. Teoria e tecnica delle costruzioni stradali", Santagata et al.;
- Tozzi, Indagine sperimentale e modellazione del comportamento a rottura dei leganti bituminosi alle basse temperature, 2017;
- Tozzi, "A novel methodology for the evaluation of low temperature failure properties of asphalt binders – The Monotonic Torsional Loading (MTL) test, 2022;
- Tozzi et al, "Experimental evaluation and modelling of low temperature failure properties of asphalt binders by means of monotonic torsional loading test", 2022;
- Wright J.R., Weathering, (1965). "Theoretical and practical aspects of asphalt durability." Hoiberg AJ, editor. Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches. New York: Interscience Publishers; 1965. p. 249–306. Vol. 2, Part 1;
- www.eurobitume.eu/public_downloads/Technical/EB_Technical_Information_RTFOT__English_.pdf;

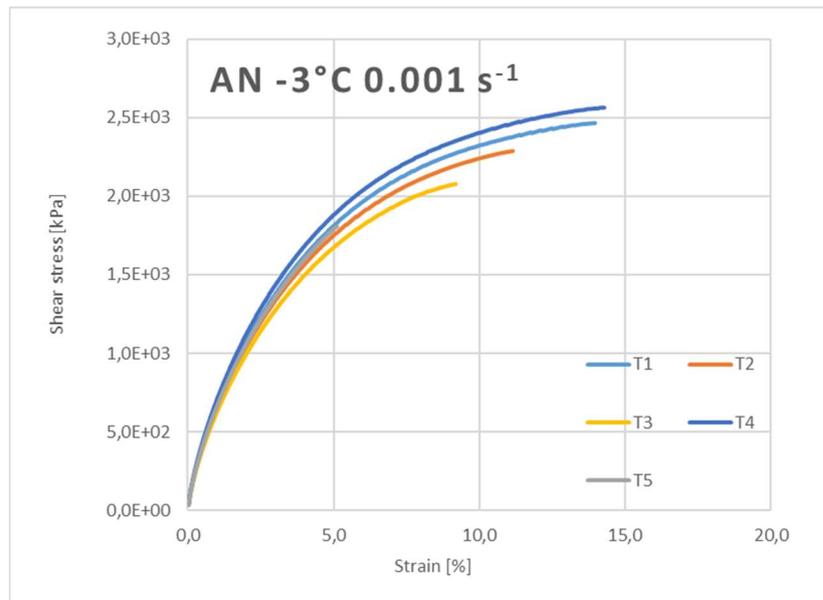
- www.eurobitume.eu/public_downloads/Technical/EB_Technical_Information_PAV__Italia_n_.pdf;
- www.youmath.it

Allegato 1: Tabelle prove MTL per i diversi materiali testati a tutte le temperature investigate

- **BITUME AN**

Temperatura - 3°C

t=-3°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	2465,8	13,998	0,79
T2	2286	11,170	0,84
T3	2078,3	9,219	0,88
T4	2562,8	14,349	0,78
T5	1806,9	5,142	0,95

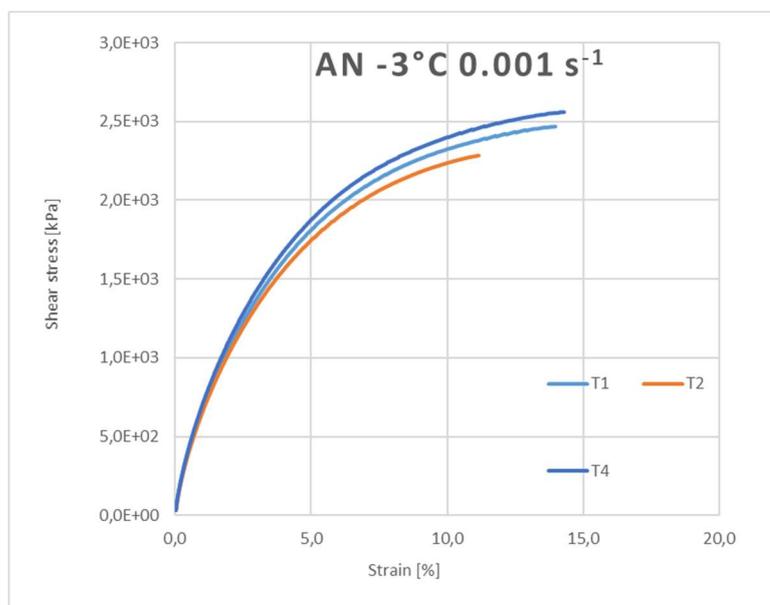


t=-3°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	2465,8	13,998	2,01E+08	1,88E+01	0,79
T2	2286	11,170	2,00E+08	1,91E+01	0,84
T3	2078,3	9,219	1,89E+08	1,90E+01	0,88
T4	2562,8	14,349	2,14E+08	1,90E+01	0,78
T5	1806,9	5,142	1,98E+08	1,88E+01	0,95

t=-3°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2240,0	10,775	2,00E+08	1,89E+01	0,85
s	304,559	3,790	8,86E+06	0,150	0,068
CV	0,136	0,352	0,044	0,008	0,081

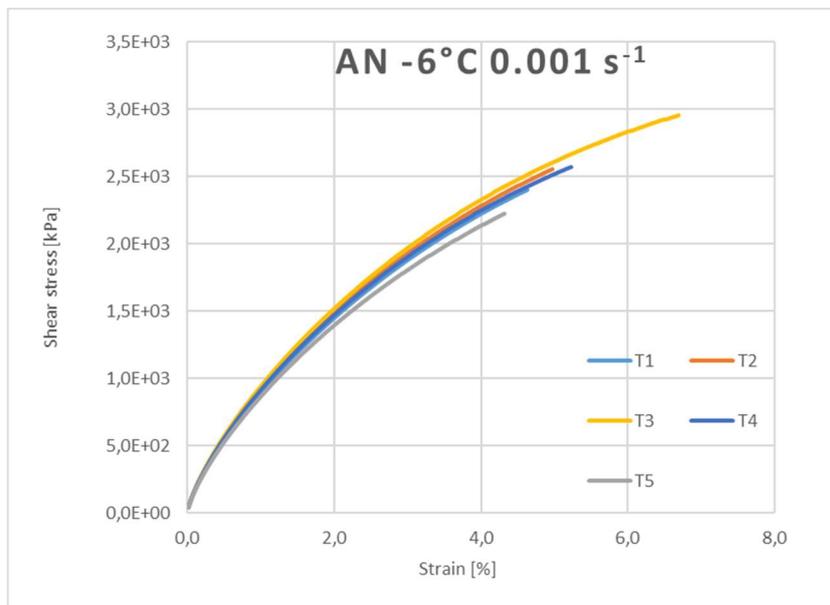
t=-3°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	2465,8	13,998	2,01E+08	1,88E+01	0,79
T2	2286	11,170	2,00E+08	1,91E+01	0,84
T3	-	-	-	-	-
T4	2562,8	14,349	2,14E+08	1,90E+01	0,78
T5	-	-	-	-	-

t=-3°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2438,2	13,172	2,05E+08	1,89E+01	0,80
s	140,449	1,743	7,81E+06	0,167	0,031
CV	0,058	0,132	0,038	0,009	0,038



Temperatura - 6°C

t=-6°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	2403,1	4,667193	0,96
T2	2552,8	5,017284	0,95
T3	2959,4	6,742535	0,92
T4	2575,7	5,266831	0,94
T5	2228,9	4,342107	0,96

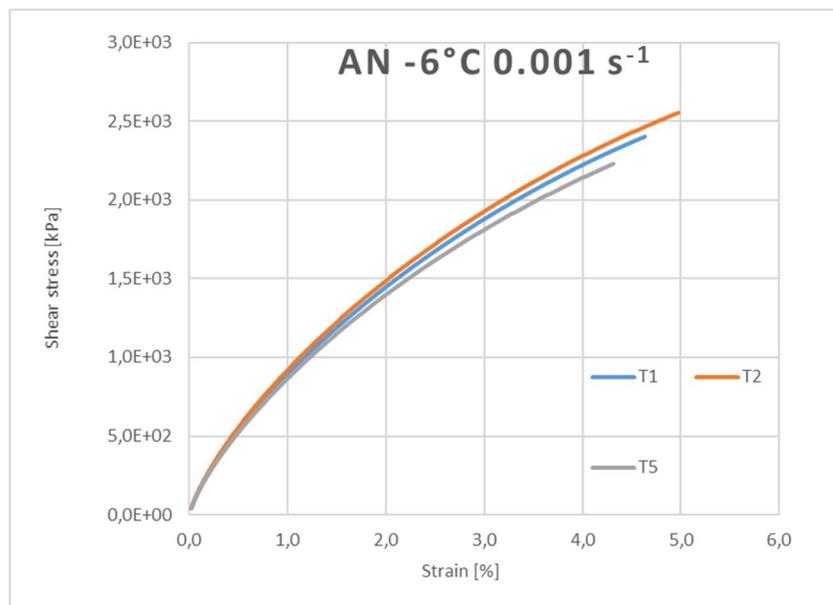


t=-6°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* _{a ω=10 rad s-1}	δ _{a ω=10 rad s-1}	I _B
T1	2403,1	4,667	2,41E+08	1,69E+01	0,96
T2	2552,8	5,017	2,50E+08	1,71E+01	0,95
T3	2959,4	6,743	2,55E+08	1,71E+01	0,92
T4	2575,7	5,267	2,48E+08	1,70E+01	0,94
T5	2228,9	4,342	2,34E+08	1,70E+01	0,96

t=-6°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* _{a ω=10 rad s-1}	δ _{a ω=10 rad s-1}	I _B
\bar{x}	2544,0	5,207	2,46E+08	1,70E+01	0,95
s	270,546	0,927	8,35E+06	0,088	0,017
CV	0,106	0,178	0,034	0,005	0,018

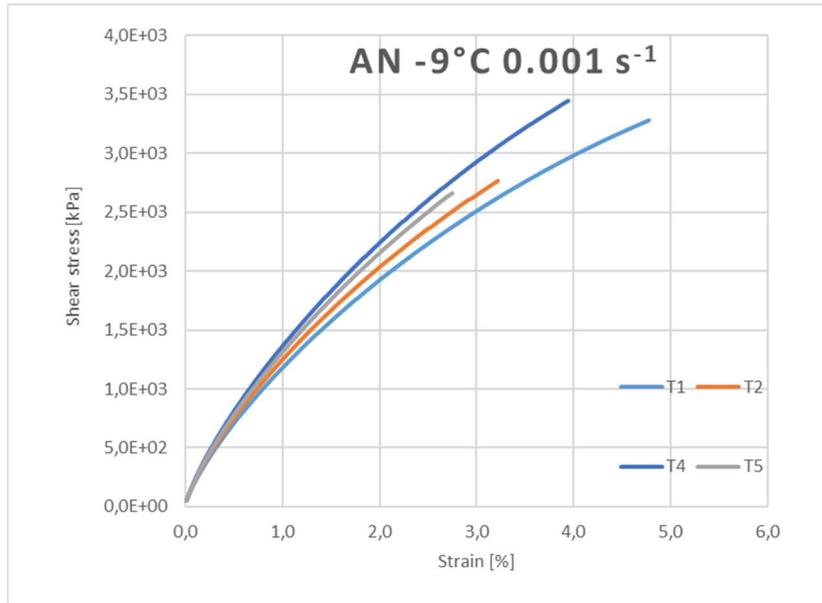
t=-6°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	2403,1	4,667	2,41E+08	1,69E+01	0,958
T2	2552,8	5,017	2,50E+08	1,71E+01	0,949
T3	-	-	-	-	-
T4	-	-	-	-	-
T5	2228,9	4,342	2,34E+08	1,70E+01	0,958

t=-6°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2394,9	4,676	2,42E+08	1,70E+01	0,955
s	162,104	0,338	8,24E+06	0,115	0,005
CV	0,068	0,072	0,034	0,007	0,005



Temperatura - 9°C

t=-9°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	3278,8	4,817	0,96
T2	2770,4	3,267	0,98
T3	1448,3	22,894	0,62
T4	3444,3	3,992	0,97
T5	2661,1	2,792	0,99

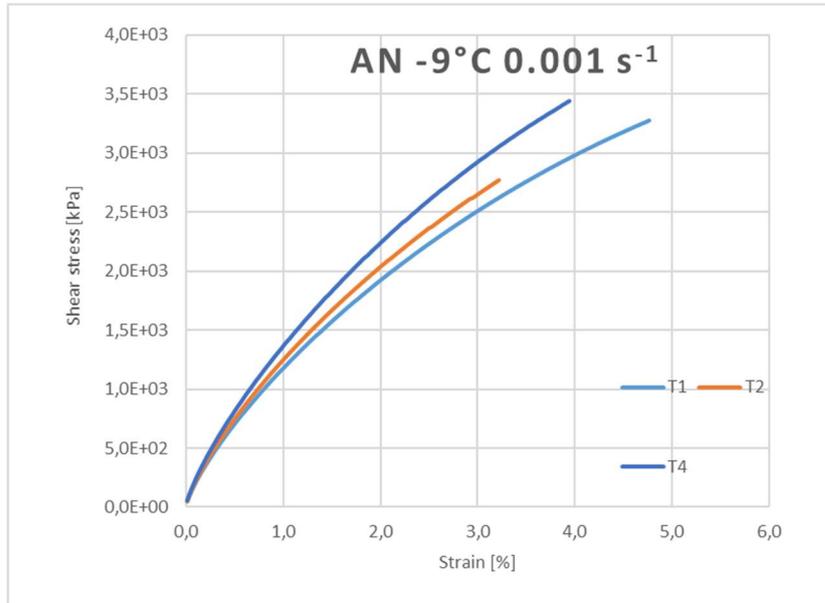


t=-9°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	3278,8	4,817066	2,98E+08	1,56E+01	0,96
T2	2770,4	3,26687	3,13E+08	1,54E+01	0,98
T3					
T4	3444,3	3,991988	3,35E+08	15,13368	0,97
T5	2661,1	2,791932	3,21E+08	15,10641	0,99

t=-9°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	3038,7	3,717	3,17E+08	1,53E+01	0,972
s	381,543	0,884	15723772	0,238	0,012
CV	0,126	0,238	0,050	0,016	0,012

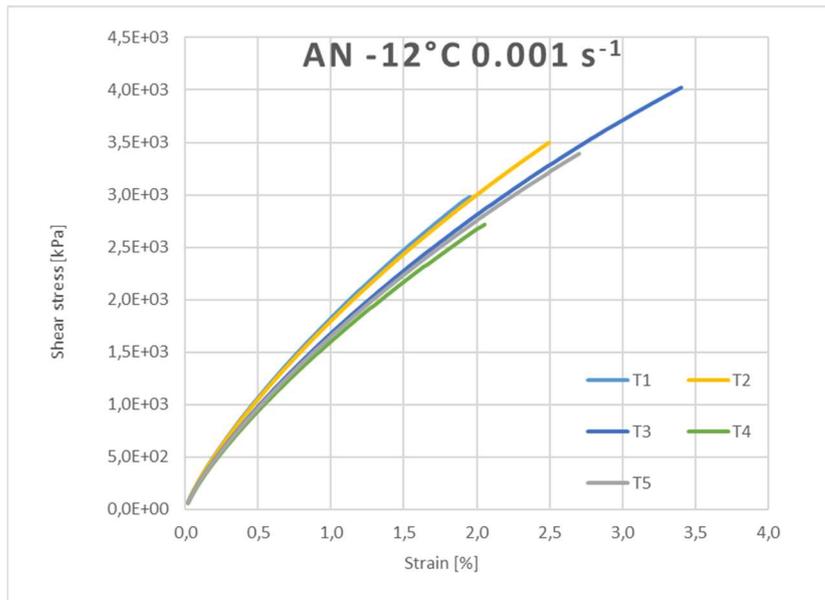
t=-9°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	3278,8	4,817	2,98E+08	1,56E+01	0,96
T2	2770,4	3,267	3,14E+08	1,55E+01	0,98
T4	3444,3	3,992	3,36E+08	1,52E+01	0,97
T5	-	-	-	-	-

t=-9°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	3164,5	4,025	3,16E+08	1,54E+01	0,967
s	351,189	0,776	1,90E+07	0,236	0,008
CV	0,111	0,193	0,060	0,015	0,008



Temperatura - 12°C

t=-12°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	2980,1	1,992	1,00
T2	3496,9	2,544	0,99
T3	4023,8	3,467	0,98
T4	2716,9	2,092	0,99
T5	3393	2,767	0,99

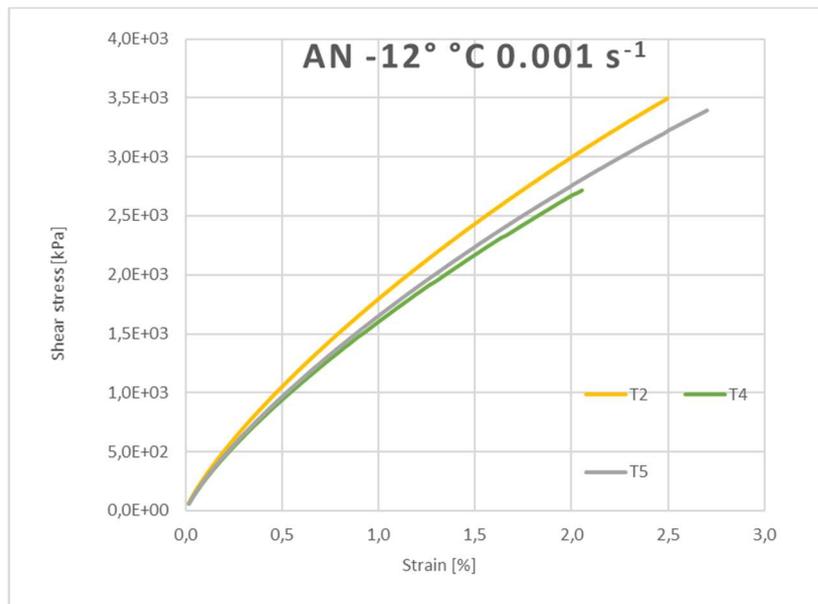


t=-12°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	-	-	-	-	-
T2	3496,9	2,544	4,07E+08	1,35E+01	0,99
T3	-	-	-	-	-
T4	2716,9	2,092	3,64E+08	1,35E+01	0,99
T5	3393	2,767	3,78E+08	1,38E+01	0,99

t=-12°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	3202,3	2,468	3,83E+08	1,36E+01	0,991
s	423,538	0,344	2,23E+07	0,167	0,002121
CV	0,132	0,139	0,058	0,012	0,002

t=-12°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	2980,1	1,992	4,08E+08	1,33E+01	1,00
T2	3496,9	2,544	4,07E+08	1,35E+01	0,99
T3	4023,8	3,467	3,78E+08	1,34E+01	0,98
T4	2716,9	2,092	3,64E+08	1,35E+01	0,99
T5	3393	2,767	3,78E+08	1,38E+01	0,99

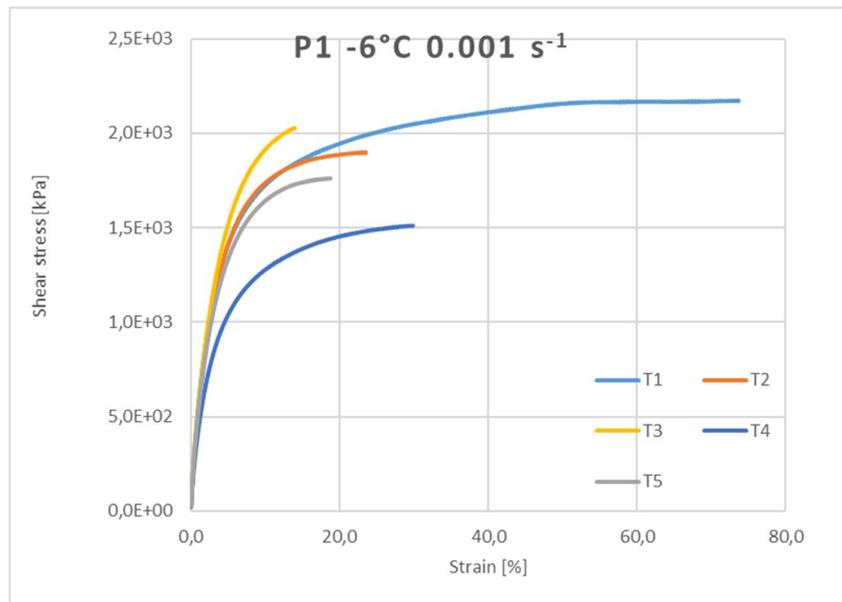
t=-12°	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	3322,1	2,572	3,87E+08	13,487	0,992
s	502,791	0,593	1,97E+07	0,182	0,008
CV	0,151	0,230	0,051	0,014	0,008



- **BITUME P1**

Temperatura - 6°C

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	2174,9	73,662	0,30
T2	1900,9	23,523	0,54
T3	2072,2	18,874	0,62
T4	1510,7	29,892	0,49
T5	1761,8	18,795	0,60

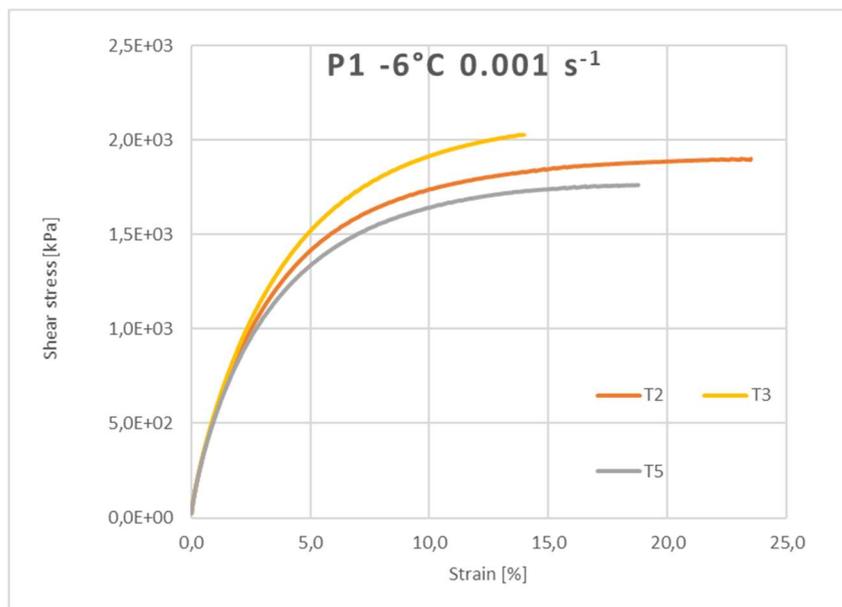


t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	2174,9	73,662	1,56E+08	1,82E+01	0,30
T2	1900,9	23,523	1,47E+08	1,80E+01	0,54
T3	2072,2	18,874	1,49E+08	1,77E+01	0,62
T4	1510,7	29,892	1,30E+08	1,96E+01	0,49
T5	1761,8	18,795	1,52E+08	1,88E+01	0,60

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	1884,1	32,949	1,47E+08	1,85E+01	0,51
s	262,018	23,207	9,97E+06	0,758	0,129
CV	0,139	0,704	0,068	0,041	0,252

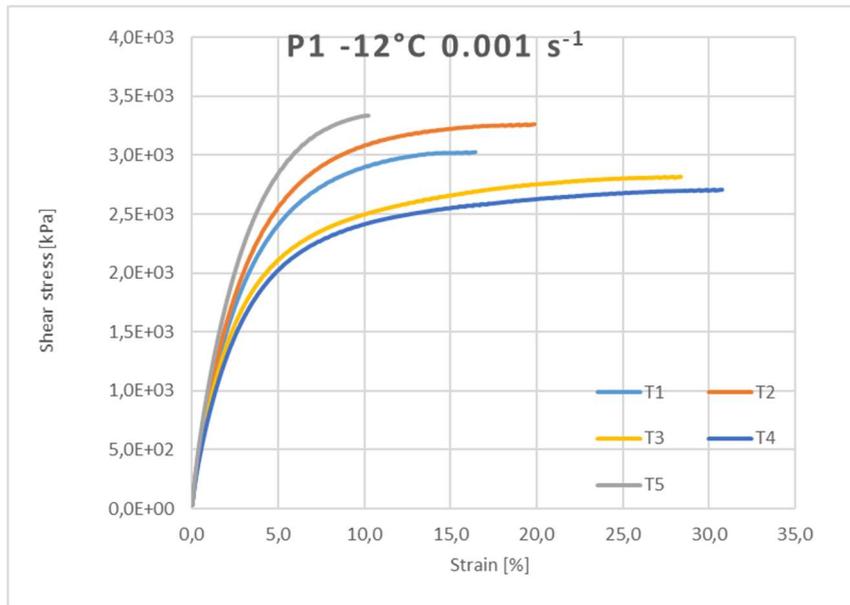
t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I _B
T1	-	-	-	-	-
T2	1900,9	23,523	1,47E+08	1,80E+01	0,54
T3	2072,2	18,874	1,49E+08	1,77E+01	0,62
T4	-	-	-	-	-
T5	1761,8	18,795	1,52E+08	1,88E+01	0,60

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	1911,6	20,397	1,49E+08	1,82E+01	0,59
s	155,478	2,707	2,35E+06	0,568	0,042
CV	0,081	0,133	0,016	0,031	0,071



Temperatura - 12°C

t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	3026,5	16,497	0,60
T2	3262,6	19,932	0,56
T3	2817,4	28,417	0,53
T4	2707,7	30,804	0,44
T5	3335,9	10,293	0,72

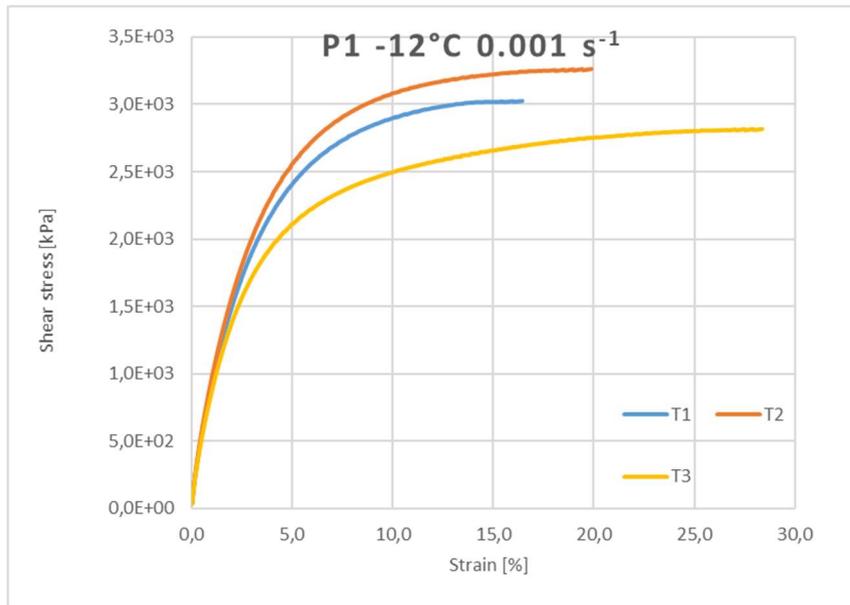


t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
T1	3026,5	16,497	2,30E+08	1,60E+01	0,60
T2	3262,6	19,932	2,41E+08	1,59E+01	0,56
T3	2817,4	28,417	2,24E+08	1,65E+01	0,53
T4	2707,7	30,804	2,07E+08	1,66E+01	0,44
T5	3335,9	10,293	2,52E+08	1,51E+01	0,72

t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
\bar{x}	3030,0	21,189	2,31E+08	1,60E+01	0,57
s	272,3811	8,470	1,71E+07	0,598	0,102
CV	0,090	0,400	0,074	0,037	0,179

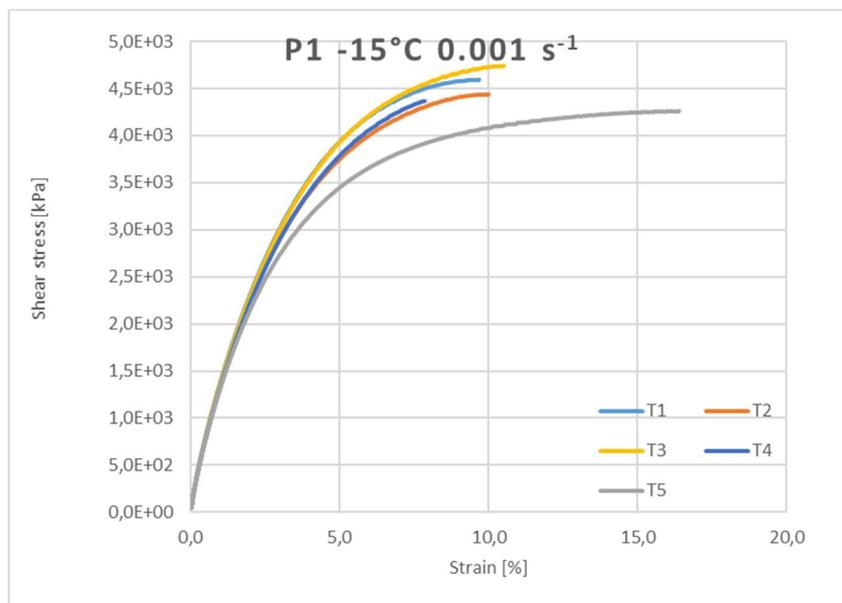
t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
T1	3026,5	16,497	2,30E+08	1,60E+01	0,60
T2	3262,6	19,932	2,41E+08	1,59E+01	0,56
T3	2817,4	28,417	2,24E+08	1,65E+01	0,53
T4	-	-	-	-	-
T5	-	-	-	-	-

t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
\bar{x}	3035,5	21,615	2,32E+08	1,61E+01	0,56
s	222,7364	6,136	8,69E+06	0,299	0,039
CV	0,073	0,284	0,037	0,019	0,070



Temperatura - 15°C

t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	4596,9	9,747	0,76
T2	4437,9	10,068	0,74
T3	4741	10,572	0,75
T4	4367,1	7,919	0,82
T5	4263,8	16,454	0,58

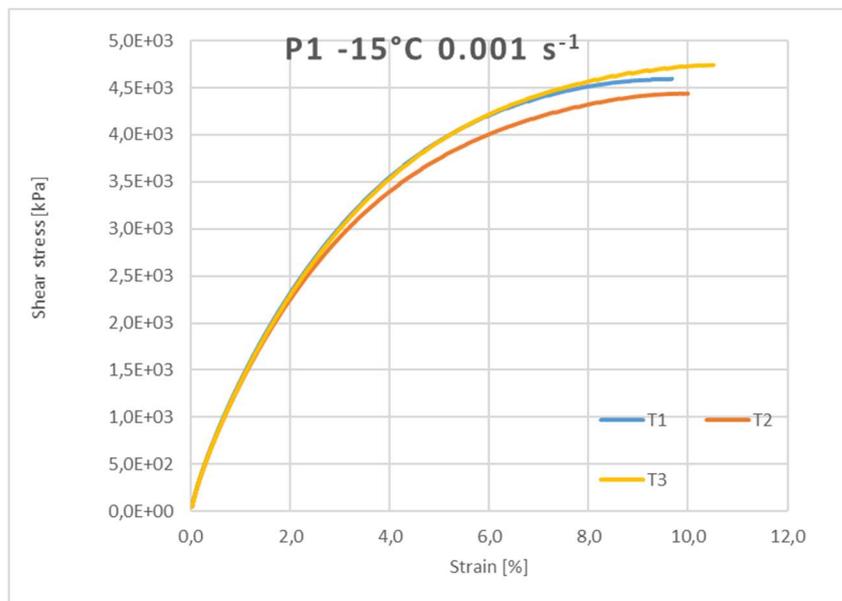


t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
T1	4596,9	9,747	3,09E+08	1,38E+01	0,76
T2	4437,9	10,068	3,05E+08	1,40E+01	0,74
T3	4741	10,572	2,99E+08	1,35E+01	0,75
T4	4367,1	7,919	2,93E+08	1,37E+01	0,82
T5	4263,8	16,454	3,08E+08	1,45E+01	0,58

t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
\bar{x}	4481,3	10,952	3,03E+08	1,39E+01	0,73
s	189,102	3,234	6,61E+06	0,390	0,087
CV	0,042	0,295	0,022	0,028	0,120

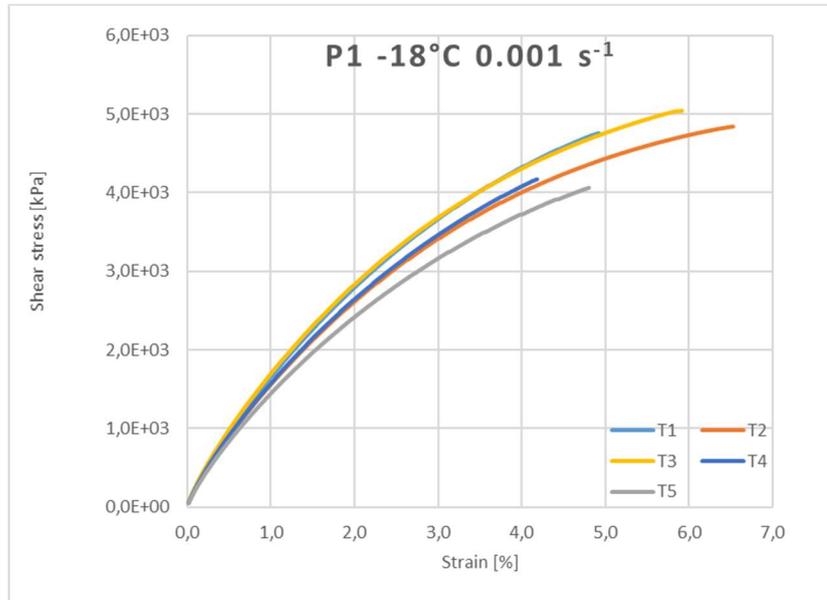
t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
T1	4596,9	9,747	3,09E+08	1,38E+01	0,76
T2	4437,9	10,068	3,05E+08	1,40E+01	0,74
T3	4741	10,572	2,99E+08	1,35E+01	0,75
T4	-	-	-	-	-
T5	-	-	-	-	-

t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
\bar{x}	4591,9	10,129	3,04E+08	1,37E+01	0,75
s	151,611	0,416	4,83E+06	0,246	0,012
CV	0,033	0,041	0,016	0,018	0,016



Temperatura - 18°C

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	4758,5	4,992	0,91
T2	4841,8	6,592	0,85
T3	5042,6	5,992	0,87
T4	4171	4,242	0,93
T5	4062,7	4,867	0,92

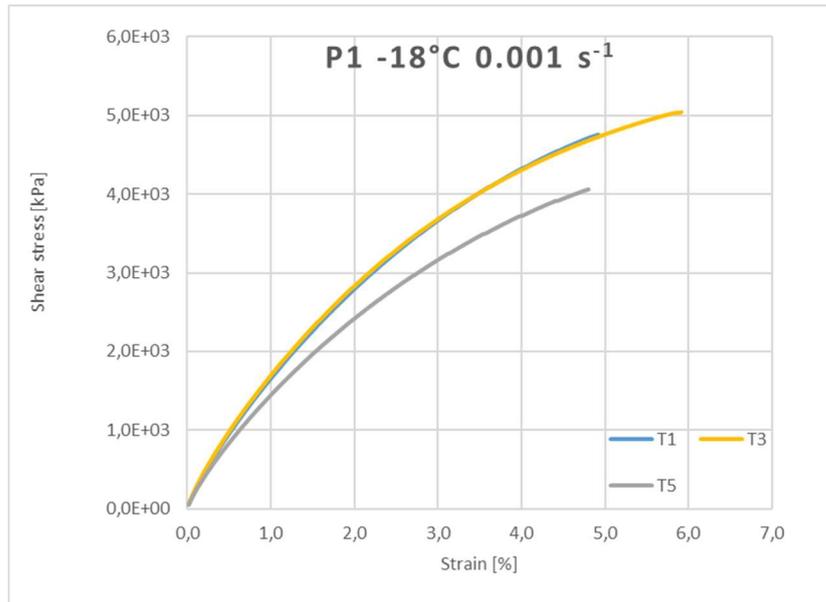


t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	4758,5	4,992	3,46E+08	1,27E+01	0,91
T2	4841,8	6,592	3,29E+08	1,29E+01	0,85
T3	5042,6	5,992	3,64E+08	1,31E+01	0,87
T4	4171	4,242	3,32E+08	1,29E+01	0,93
T5	4062,7	4,867	3,13E+08	1,34E+01	0,92

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	4575,3	5,337	3,37E+08	1,30E+01	0,89
s	432,773	0,941	1,94E+07	0,278	0,033
CV	0,095	0,176	0,058	0,021	0,037

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	4758,5	4,992	3,46E+08	1,27E+01	0,91
T2	-	-	-	-	-
T3	5042,6	5,992	3,64E+08	1,31E+01	0,87
T4	-	-	-	-	-
T5	4062,7	4,867	3,13E+08	1,34E+01	0,92

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
\bar{x}	4621,3	5,284	3,41E+08	1,31E+01	0,90
s	504,158	0,617	2,62E+07	0,349	0,028
CV	0,109	0,117	0,077	0,027	0,031

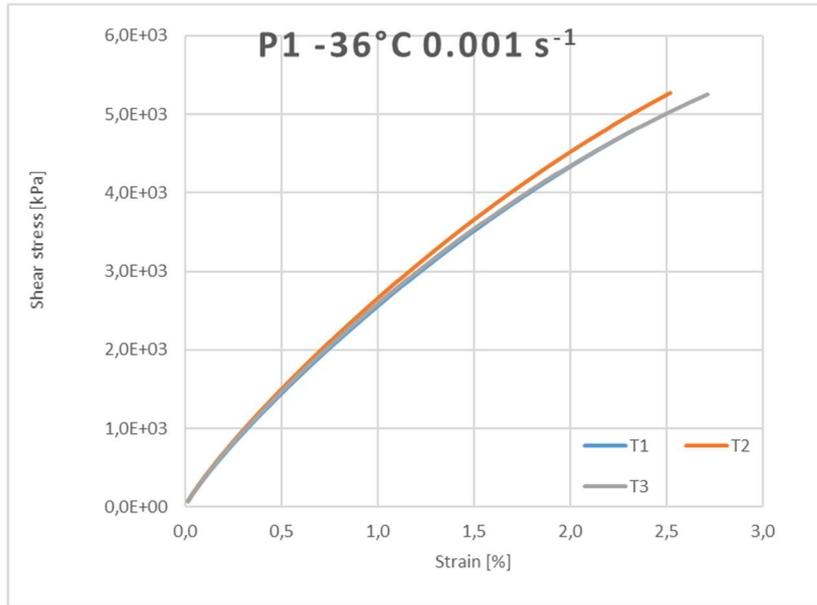


Temperatura - 36°C

t=-36°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I_B
T1	4794,5	2,392	0,97
T2	5271,6	2,592	0,97
T3	5253,9	2,792	0,95

t=-36°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
T1	4794,5	2,392	4,65E+08	9,79E+00	0,97
T2	5271,6	2,592	4,83E+08	9,82E+00	0,97
T3	5253,9	2,792	4,75E+08	9,94E+00	0,95

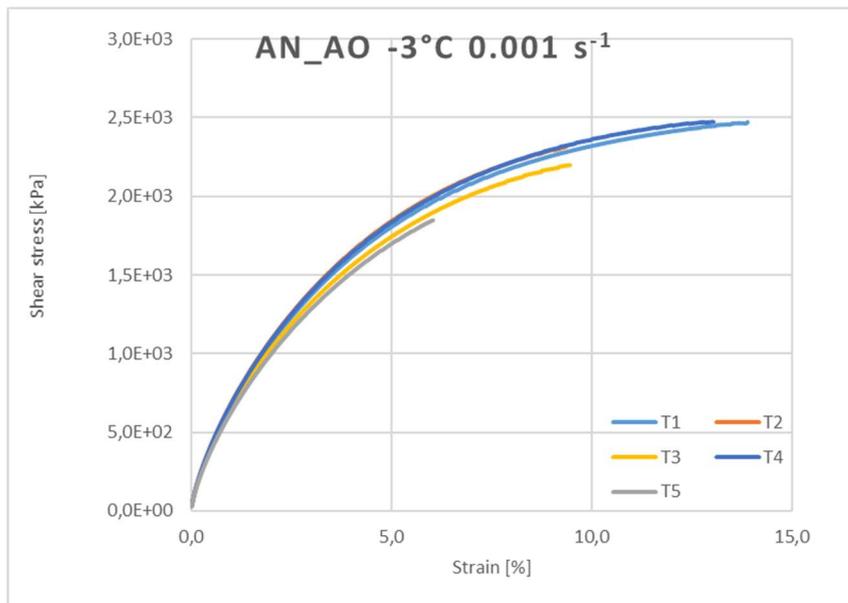
t=-36°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
\bar{x}	5106,7	2,592	4,75E+08	9,85E+00	0,96
s	270,489	0,200	8,80E+06	0,081	0,010
CV	0,053	0,077	0,019	0,008	0,011



- BITUME AN AO**

Temperatura - 3°C

t=-3°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	2471,8	13,924	0,78
T2	2314,0	9,394	0,85
T3	2198,0	9,493	0,86
T4	2472,5	13,073	0,79
T5	1847,8	6,067	0,93

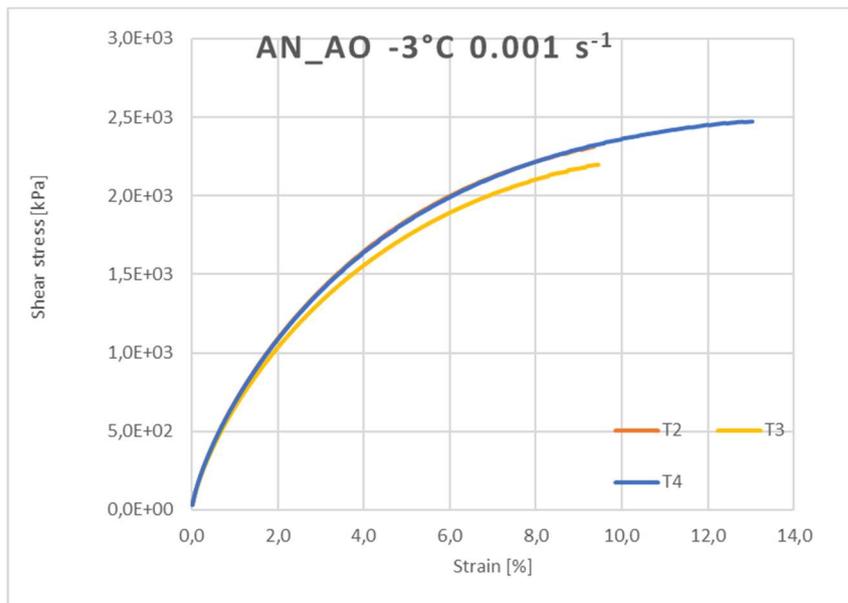


t=-3°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	2471,8	13,924	1,98E+08	1,86E+01	0,78
T2	2314,0	9,394	1,99E+08	1,85E+01	0,85
T3	2198,0	9,493	1,93E+08	1,87E+01	0,86
T4	2472,5	13,073	2,00E+08	1,86E+01	0,79
T5	1847,8	6,067	1,87E+08	1,88E+01	0,93

t=-3°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2260,8	10,390	1,95E+08	1,86E+01	0,844
s	258,206	3,169	5401377	0,146	0,061
CV	0,114	0,305	0,028	0,008	0,072

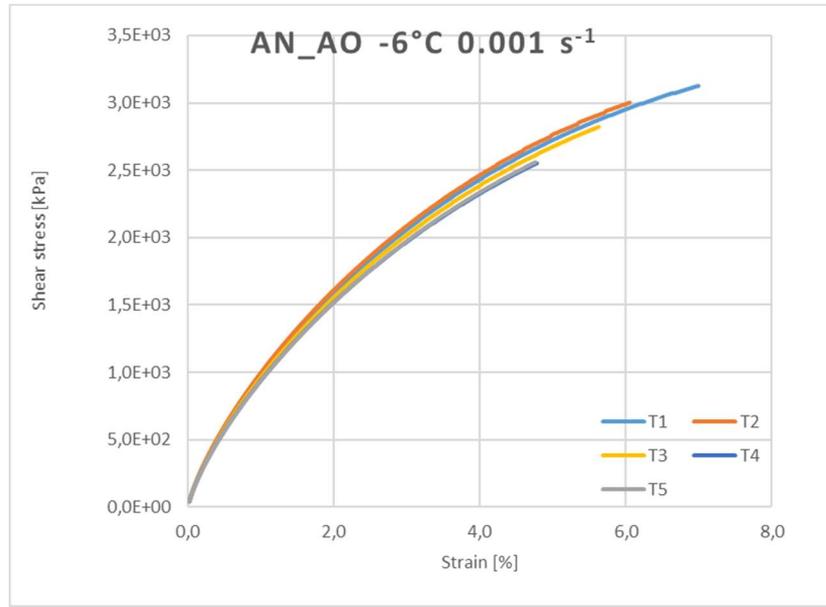
t=-3°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	-	-	-	-	-
T2	2314,0	9,394	1,99E+08	1,85E+01	0,85
T3	2198,0	9,493	1,93E+08	1,87E+01	0,86
T4	2472,5	13,073	2,00E+08	1,86E+01	0,79
T5	-	-	-	-	-

t=-3°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2328,2	10,653	1,97E+08	1,86E+01	0,836
s	137,797	2,096	3769673	0,135	0,037
CV	0,059	0,197	0,019	0,007	0,044



Temperatura - 6°C

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	3126,0	7,043	0,90
T2	3002,2	6,092	0,92
T3	2821,6	5,667	0,93
T4	2552,1	4,817	0,94
T5	2559,8	4,792	0,95

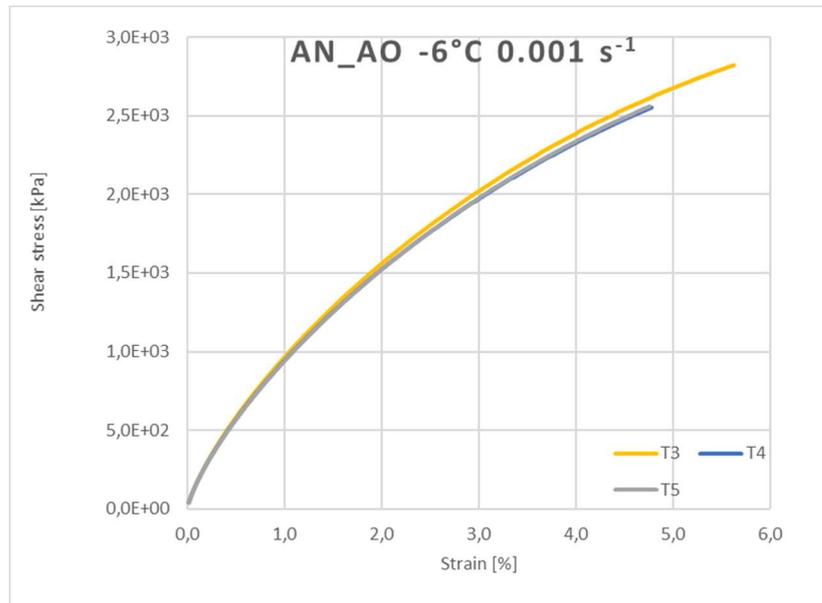


t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	3126,0	7,043	2,66E+08	1,70E+01	0,90
T2	3002,2	6,092	2,68E+08	1,69E+01	0,92
T3	2821,6	5,667	2,57E+08	1,68E+01	0,93
T4	2552,1	4,817	2,52E+08	1,69E+01	0,94
T5	2559,8	4,792	2,52E+08	1,69E+01	0,95

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2812,3	5,68	2,59E+08	1,69E+01	0,929
s	257,884	0,943	7,36E+06	0,078	0,020
CV	0,092	0,166	0,028	0,005	0,022

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	-	-	-	-	-
T2	-	-	-	-	-
T3	2821,6	5,667	2,57E+08	1,68E+01	0,93
T4	2552,1	4,817	2,52E+08	1,69E+01	0,94
T5	2559,8	4,792	2,52E+08	1,69E+01	0,95

t=-6°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	2644,5	5,09	2,54E+08	1,69E+01	0,942
s	153,421	0,498	2,73E+06	0,067	0,012
CV	0,058	0,098	0,011	0,004	0,013

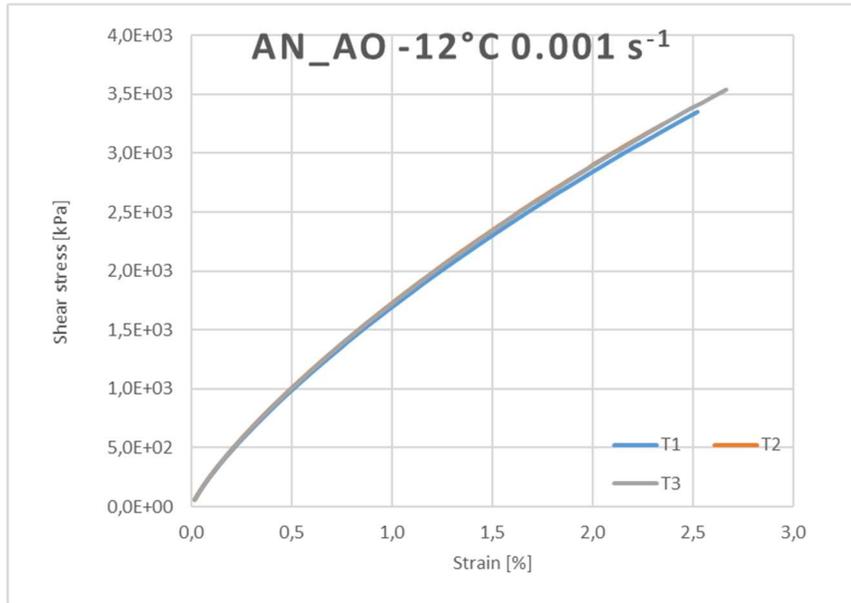


Temperatura - 12°C

t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	3351,0	2,567	0,99
T2	3244,1	2,392	0,99
T3	3538,8	2,717	0,99

t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	3351,0	2,567	3,74E+08	1,31E+01	0,99
T2	3244,1	2,392	3,83E+08	1,32E+01	0,99
T3	3538,8	2,717	3,82E+08	1,31E+01	0,99

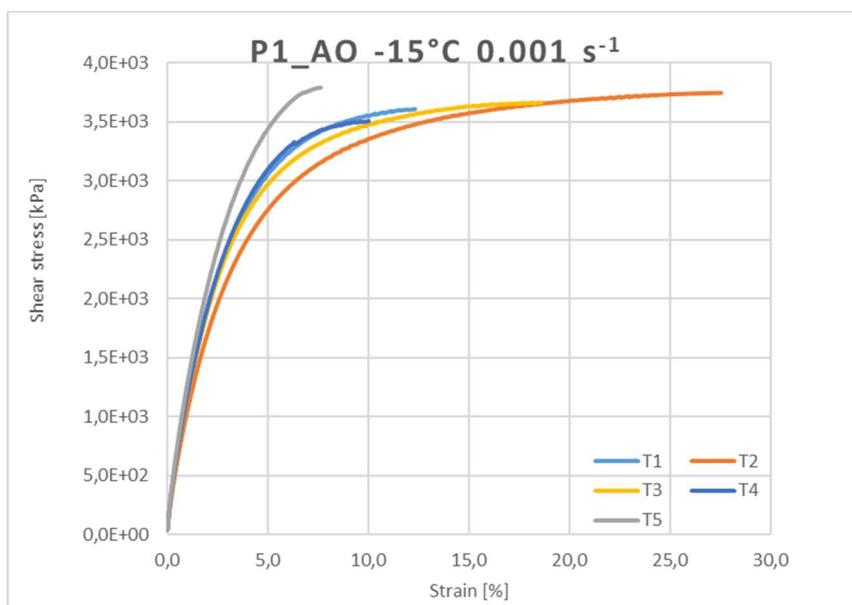
t=-12°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	3378,0	2,56	3,80E+08	1,32E+01	0,991
s	149,189	0,163	4,72E+06	0,021	0,001
CV	0,044	0,064	0,012	0,002	0,001



- **BITUME P1 AO**

Temperatura - 15°C

t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	3607,0	12,372	0,65
T2	3745,0	27,590	0,48
T3	3663,0	18,657	0,53
T4	3505,7	10,070	0,71
T5	3788,9	7,694	0,80

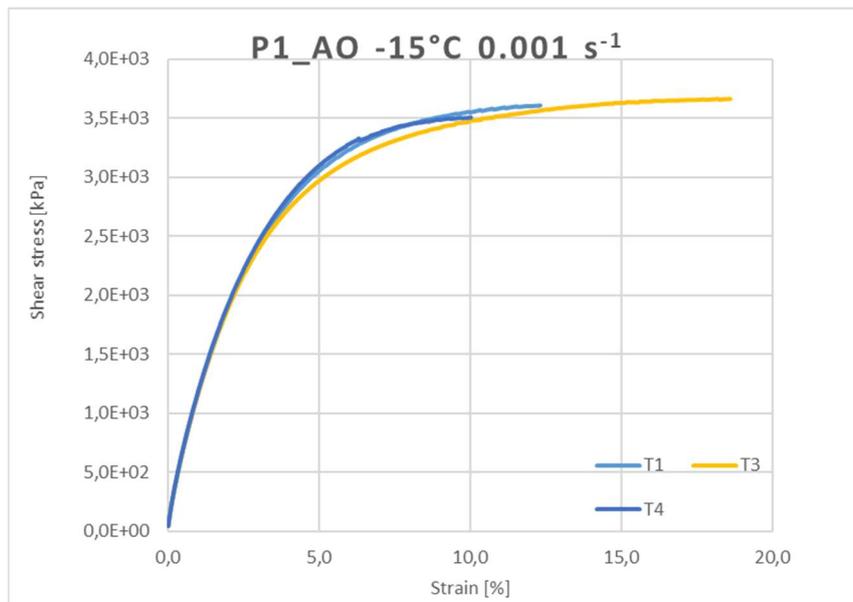


t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	3607,0	12,372	2,67E+08	1,44E+01	0,65
T2	3745,0	27,590	2,48E+08	1,49E+01	0,48
T3	3663,0	18,657	2,75E+08	1,47E+01	0,53
T4	3505,7	10,070	2,74E+08	1,46E+01	0,71
T5	3788,9	7,694	2,90E+08	1,43E+01	0,80

t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	3661,9	15,277	2,71E+08	1,46E+01	0,64
s	112,303	8,001	1,54E+07	0,239	0,129
CV	0,031	0,524	0,057	0,016	0,204

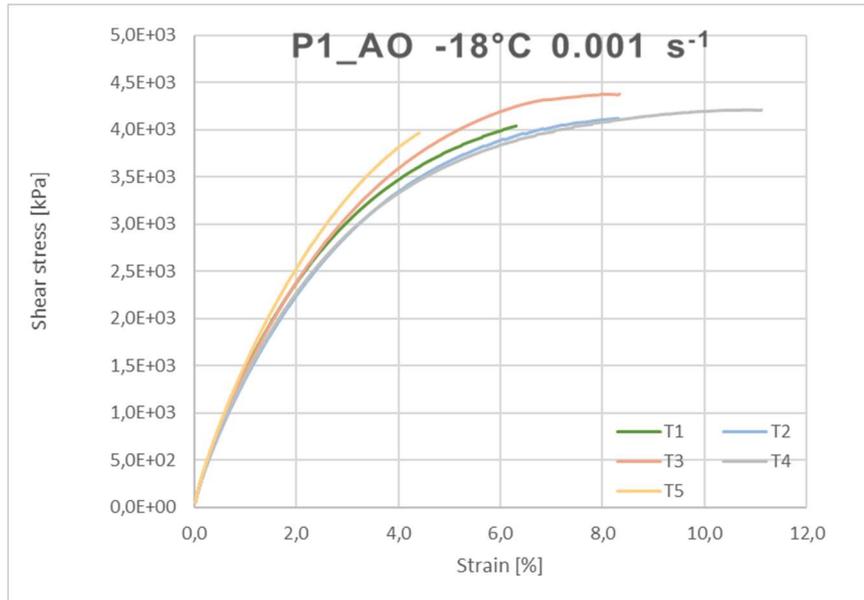
t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	3607,0	12,372	2,67E+08	1,44E+01	0,65
T2	-	-	-	-	-
T3	3663,0	18,657	2,75E+08	1,47E+01	0,53
T4	3505,7	10,070	2,74E+08	1,46E+01	0,71
T5	-	-	-	-	-

t=-15°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	3591,9	13,700	2,72E+08	1,46E+01	0,63
s	79,730	4,445	4,19E+06	0,140	0,091
CV	0,022	0,324	0,015	0,010	0,143



Temperatura - 18°C

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	4041,8	6,367	0,81
T2	4121,2	8,368	0,77
T3	4380,8	8,394	0,78
T4	4212,4	11,173	0,67
T5	3967,5	4,468	0,91

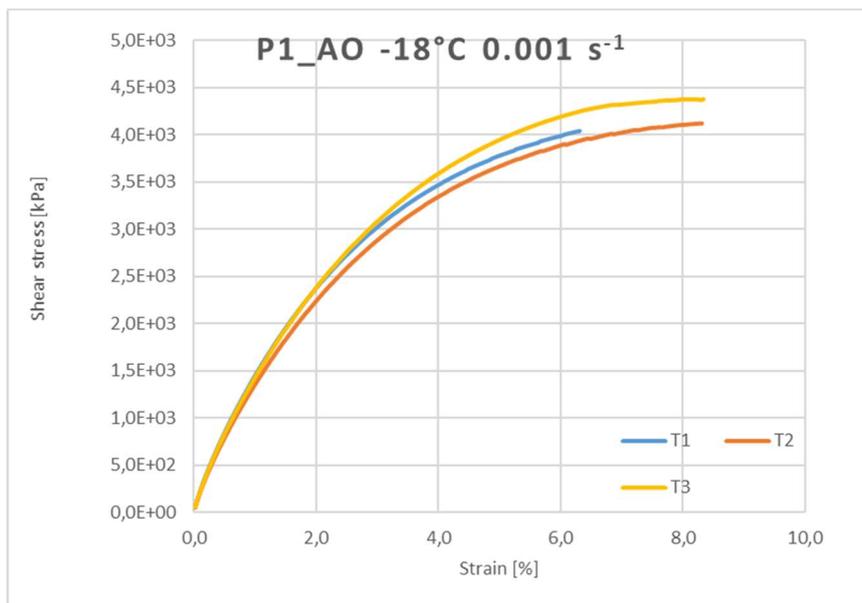


t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	4041,8	6,367	3,16E+08	1,33E+01	0,81
T2	4121,2	8,368	2,98E+08	1,34E+01	0,77
T3	4380,8	8,394	3,09E+08	1,32E+01	0,78
T4	4212,4	11,173	3,05E+08	1,37E+01	0,67
T5	3967,5	4,468	3,24E+08	1,30E+01	0,91

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	4144,7	7,754	3,10E+08	1,33E+01	0,79
s	160,364	2,510	9,86E+06	0,238	0,086
CV	0,039	0,324	0,032	0,018	0,110

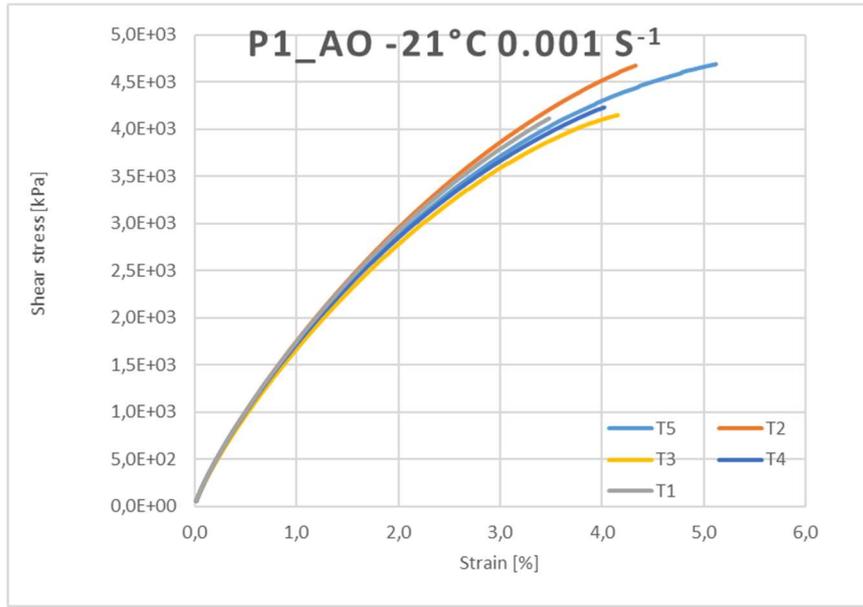
t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	4041,8	6,367	3,16E+08	1,33E+01	0,81
T2	4121,2	8,368	2,98E+08	1,34E+01	0,77
T3	4380,8	8,394	3,09E+08	1,32E+01	0,78
T4	-	-	-	-	-
T5	-	-	-	-	-

t=-18°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	 G* a $\omega=10$ rad s⁻¹	δ a $\omega=10$ rad s⁻¹	I_B
\bar{x}	4181,3	7,710	3,08E+08	1,33E+01	0,79
s	177,303	1,163	9,10E+06	0,105	0,024
CV	0,042	0,151	0,030	0,008	0,031



Temperatura - 21°C

t=-21°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I_B
T1	4116,2	3,542	0,94
T2	4675,9	4,391	0,92
T3	4151,2	4,217	0,91
T4	4233,3	4,092	0,91
T5	4692	5,192	0,88

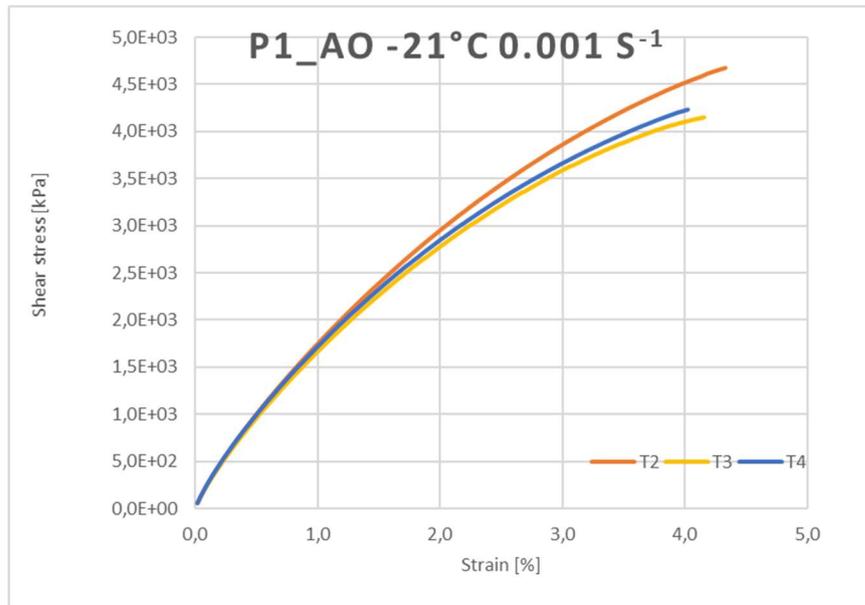


t=-21°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	4116,2	3,542	3,60E+08	1,23E+01	0,94
T2	4675,9	4,391	3,57E+08	1,21E+01	0,92
T3	4151,2	4,217	3,48E+08	1,25E+01	0,91
T4	4233,3	4,092	3,66E+08	1,27E+01	0,91
T5	4692	5,192	3,58E+08	1,25E+01	0,88

t=-21°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	4373.7	4.287	3.58E+08	1.24E+01	0.91
s	286.428	0.598	6.22E+06	0.238	0.022
CV	0.065	0.139	0.017	0.019	0.025

t=-21°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
T1	-	-	-	-	-
T2	4675,9	4,391	3,57E+08	1,21E+01	0,92
T3	4151,2	4,217	3,48E+08	1,25E+01	0,91
T4	4233,3	4,092	3,66E+08	1,27E+01	0,91
T5	-	-	-	-	-

t=-21°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s-1	δ a ω=10 rad s-1	I _B
\bar{x}	4353.5	4.234	3.57E+08	1.25E+01	0.92
s	282.237	0.150	8.64E+06	0.306	0.008
CV	0.065	0.035	0.024	0.025	0.008

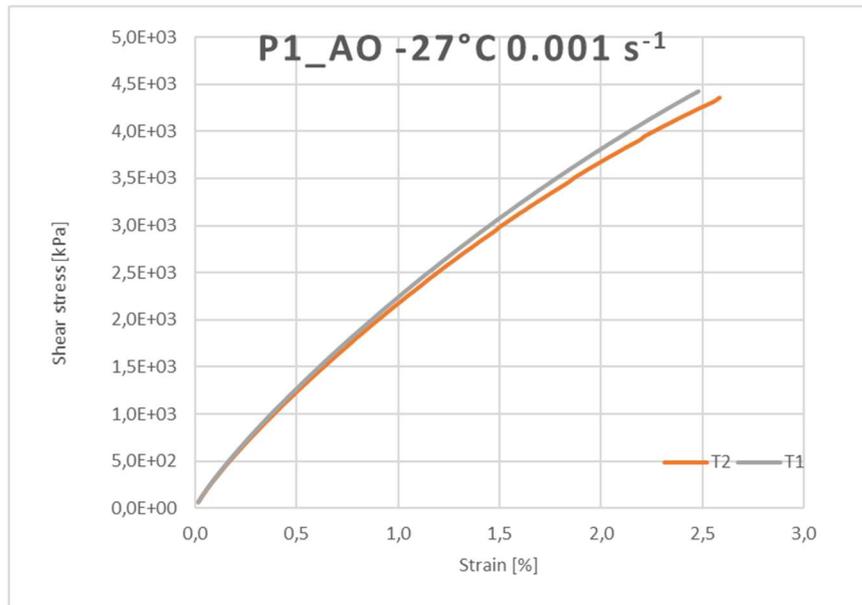


Temperatura - 27°C

t=-27°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	4424,7	2,542	0,97
T2	4357,5	2,642	0,97

t=-27°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	4424,7	2,542	4,28E+08	1,08E+01	0,97
T2	4357,5	2,642	4,16E+08	1,08E+01	0,97

t=-27°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	4391,1	2,592	4,22E+08	1,08E+01	0,97
s	47,518	0,071	8,77E+06	0,008	0,006
CV	0,011	0,027	0,021	0,001	0,006

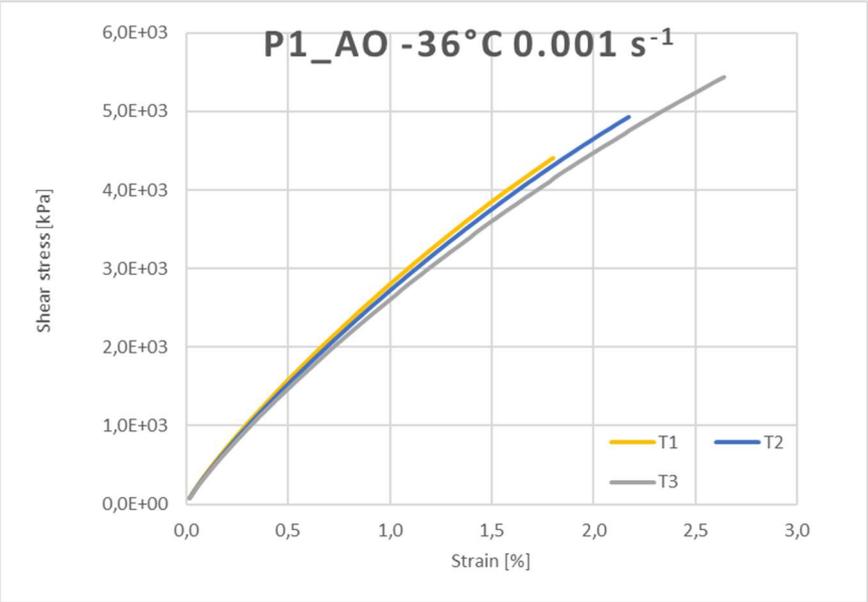


Temperatura - 36°C

t=-36°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	I _B
T1	4407,6	1,867	0,98
T2	4930,3	2,242	0,98
T3	5436,5	2,717	0,97

t=-36°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
T1	4407,6	1,867	5,11E+08	9,81E+00	0,98
T2	4930,3	2,242	4,89E+08	9,59E+00	0,98
T3	5436,5	2,717	4,78E+08	9,96E+00	0,97

t=-36°C	Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	G* a ω=10 rad s ⁻¹	δ a ω=10 rad s ⁻¹	I _B
\bar{x}	4924,8	2,275	4,93E+08	9,79E+00	0,98
s	514,472	0,426	1,70E+07	0,188	0,005
CV	0,104	0,187	0,035	0,019	0,005



Allegato 2: Valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione per i materiali testati alle temperature investigate

- BITUME AN**

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _{\omega=10}$ rad s ⁻¹	$\delta_{\omega=10}$ rad s ⁻¹	I_B
AN	T=-12°C	\bar{x}	3202,267	2,468	3,83E+08	1,36E+01	0,991
		s	423,538	0,344	2,23E+07	1,67E-01	0,002
		CV	0,132	0,139	5,83E-02	1,23E-02	0,002
	T=-9°C	\bar{x}	3164,500	4,025	3,16E+08	1,54E+01	0,967
		s	351,189	0,776	1,90E+07	2,36E-01	0,008
		CV	0,111	0,193	6,03E-02	1,53E-02	0,008
	T=-6°C	\bar{x}	2394,933	4,676	2,42E+08	1,70E+01	0,955
		s	162,104	0,338	8,24E+06	1,15E-01	0,005
		CV	0,068	0,072	3,41E-02	6,77E-03	0,005
	T=-3°C	\bar{x}	2438,200	13,172	2,05E+08	1,89E+01	0,804
		s	140,449	1,743	7,81E+06	1,67E-01	0,031
		CV	0,058	0,132	3,81E-02	8,82E-03	0,038
		CV TOZZI	0,091	0,131	0,012	0,009	-

- BITUME P1**

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _{\omega=10}$ rad s ⁻¹	$\delta_{\omega=10}$ rad s ⁻¹	I_B
P1	T=-36°C	\bar{x}	5106.667	2.592	4.7E+08	9.85E+00	0.963
		s	270.489	0.200	8797331	8.07E-02	0.010
		CV	0.053	0.077	0.01854	8.19E-03	0.011
	T=-18°C	\bar{x}	4621.267	5.284	3.41E+08	1.31E+01	0.898
		s	504.158	0.617	2.62E+07	3.49E-01	0.028
		CV	0.109	0.117	7.68E-02	2.67E-02	0.031
	T=-15°C	\bar{x}	4591.933	10.129	3.04E+08	1.37E+01	0.748
		s	151.611	0.416	4.83E+06	2.46E-01	0.012
		CV	0.033	0.041	1.59E-02	1.79E-02	0.016
	T=-12°C	\bar{x}	3035.500	21.615	2.32E+08	1.61E+01	0.563
		s	222.736	6.136	8.69E+06	2.99E-01	0.039
		CV	0.073	0.284	3.75E-02	1.85E-02	0.070
	T=-6°C	\bar{x}	1911.633	20.397	1.49E+08	1.82E+01	0.589
		s	155.478	2.707	2.35E+06	5.68E-01	0.042
		CV	0.081	0.133	1.57E-02	3.13E-02	0.071
		CV TOZZI	0.091	0.131	0.012	0.009	-

- BITUME AN AO

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
AN AO	T=-12°C	\bar{x}	3377,967	2,558482	3,80E+08	1,32E+01	0,991
		s	149,1892	0,162535	4,72E+06	2,12E-02	0,001
		CV	0,044165	0,063528	1,24E-02	1,61E-03	0,001
	T=-6°C	\bar{x}	2644,500	5,092	2,54E+08	1,69E+01	0,942
		s	153,421	0,498	2,73E+06	6,67E-02	0,012
		CV	0,058	0,098	1,07E-02	3,96E-03	0,013
	T=-3°C	\bar{x}	2328,167	10,653	1,97E+08	1,86E+01	0,836
		s	137,797	2,096	3,77E+06	1,35E-01	0,037
		CV	0,059	0,197	1,91E-02	7,24E-03	0,044
		CV TOZZI	0,091	0,131	0,012	0,009	-

- BITUME P1 AO

			Failure stress [kPa]	Failure strain [%]	$ G^* _a \omega=10$ rad s ⁻¹	$\delta_a \omega=10$ rad s ⁻¹	I_B
P1 AO	T=-36°C	\bar{x}	4924,800	2,275	4,93E+08	9,79E+00	0,978
		s	514,472	0,426	1,70E+07	1,88E-01	0,005
		CV	0,104	0,187	3,45E-02	1,93E-02	0,005
	T=-27°C	\bar{x}	4391,100	2,592	4,22E+08	1,08E+01	0,971
		s	47,518	0,071	8,77E+06	7,78E-03	0,006
		CV	0,011	0,027	2,08E-02	7,20E-04	0,006
	T=-21°C	\bar{x}	4353,467	4,234	3,57E+08	1,25E+01	0,915
		s	282,237	0,150	8,64E+06	3,06E-01	0,008
		CV	0,065	0,035	2,42E-02	2,46E-02	0,008
	T=-18°C	\bar{x}	4181,267	7,710	3,08E+08	1,33E+01	0,785
		s	177,303	1,163	9,10E+06	1,05E-01	0,024
		CV	0,042	0,151	2,96E-02	7,84E-03	0,031
	T=-15°C	\bar{x}	3591,9	13,700	2,72E+08	1,46E+01	0,633
		s	79,730	4,445	4,19E+06	1,40E-01	0,091
		CV	0,022	0,324	1,54E-02	9,58E-03	0,143
		CV TOZZI	0,091	0,131	0,012	0,009	-