# POLITECNICO DI TORINO

I Facoltà di Ingegneria Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile

Tesi di Laurea

# Studio sperimentale sull' indurimento fisico dei leganti bituminosi alle basse temperature



Relatore: Prof. Orazio Baglieri

Correlatori:

Prof. Davide Dalmazzo

Dott.ssa Chiara Tozzi

Candidata: Ilaria Paglialonga

# Ringraziamenti

# Sommario

RI	NGRAZIA	MENTI	I
sc	OMMARIO	D	II
IN	TRODUZ	ONE	4
1	LEGA	NTI BITUMINOSI	6
	1.1	DEFINIZIONI	6
	1.2	USI E TRASFORMAZIONI	7
	1.3	Composizione chimica e struttura dei bitumi	9
	1.4	MODELLO COLLOIDALE E FRAZIONAMENTO	10
	1.5	PRODUZIONE DEL BITUME	13
	1.6	CARATTERIZZAZIONE SHRP	16
	1.6.1	Performance grade (PG)	18
2	REOL	OGIA	.23
	2.1	INTRODUZIONE	23
	2.2	Teoria della Viscoelasticità lineare	24
	2.3	PROVE IN REGIME CONTINUO	25
	2.4	PROVE IN REGIME OSCILLATORIO	27
	2.5	PRINCIPIO DI SOVRAPPOSIZIONE TEMPO-TEMPERATURA	29
	2.5.1	Curve maestre	31
	2.6	Modelli analogici	32
	2.6.1	Il Modello di elasticità lineare (molla di Hooke)	33
	2.6.2	Smorzatore viscoso di Newton	33
	2.6.3	ll Modello di Maxwell (Liquid-Like)	34
	2.6.4	Il Modello di Kelvin-Voigt (Solid-Like)	37
	2.6.5	Modello di Burger	39
	2.6.6	l Modelli generalizzati	40
	2.7	Modelli matematici	42
	2.7.1	Modello di Christensen-Anderson (CA)	42
	2.8	CORRELAZIONE TRA FUNZIONI VISCOELASTICHE	44
3	INDA	GINE BIBLIOGRAFICA	.51
	3.1	INTRODUZIONE	51
	3.2	DEFINIZIONE DEL CONCETTO DI "PHYSICAL HARDENING"	52
	3.3	Modellazione del Physical Hardening	54
	3.3.1	Osservazioni finali	58
4	INDA	GINE SPERIMENTALE	.60

	4.1	OBIETTIVI DELL'INDAGINE SPERIMENTALE	60
	4.2	MATERIALI	60
	4.3	Bending Beam Rheometer (BBR)	64
	4.3.1	Preparazione del campione	66
	4.3.2	Procedura del test	70
	4.3.3	Prove di creep al BBR	71
	4.4	DYNAMIC SHEAR RHEOMETER (DSR)	72
	4.4.1	Preparazione del campione	73
	4.4.2	Programma sperimentale	73
5	ANAI	LISI DEI RISULTATI	75
	5.1	VALUTAZIONE DEL PHYSICAL HARDENING SULLA BASE DELLE PROVE BBR	75
	5.1.1	Metodo 1: Applicazione principio di sovrapposizione tempo temperatura	76
	5.1.2	Metodo 2: Modellazione curve di physical hardening	80
	5.2	VALUTAZIONE DEL PHYSICAL HARDENING SULLE PROVE AL DSR	90
	5.2.1	Sviluppo di una procedura di analisi basata sulle prove al DSR	90
	5.2.2	Applicazione del modello di physical hardening sulle prove al DSR	
	5.3	Osservazioni	102
С	ONCLUSIC	DNI	103
BI	BLIOGRA	FIA	

# **INTRODUZIONE**

L'indurimento fisico alle basse temperature o *physical hardening* è un fenomeno di irrigidimento reversibile che si verifica nei solidi amorfi, se condizionati ad una temperatura al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (*non-equilibrium state*). Tale fenomeno è stato osservato per la prima volta da Struik come conseguenza della riduzione isotermica del volume libero nei polimeri (1978) e studiato successivamente nei leganti bituminosi nell'ambito del progetto SHRP (1992).

L'approccio tradizionale, sviluppato a partire dalle indagini SHRP, per valutare l'effetto di indurimento fisico consiste nell'eseguire prove di *creep* al Bending Beam Rheometer (BBR), a temperatura costante, su un travetto prismatico, con configurazione di prova di flessione su tre punti. Tramite queste prove si è grado di riscontrare un aumento di rigidezza e una riduzione della capacità di rilassamento delle tensioni all'interno del bitume all'aumentare del tempo di condizionamento.

Il lavoro sperimentale, oggetto del presente elaborato, nasce dall'interesse e dalla necessità di caratterizzare il fenomeno di indurimento fisico dei bitumi alle basse temperature, poiché influenza in modo significativo il comportamento meccanico del materiale in opera e di conseguenza la durabilità della pavimentazione.

Lo studio sperimentale, oggetto dell'elaborato, si pone come obiettivo la caratterizzazione del fenomeno, attraverso diversi approcci metodologici e di analisi. In particolare sono state effettuate prove al BBR e al Dynamic Shear Rheometer (DSR). Quest' ultimo è un macchinario versatile, di solito è adoperato per la caratterizzazione prestazionale dei leganti bituminosi alle alte ed intermedie temperature; recentemente il suo utilizzo è stato esteso alle basse temperature tramite l'introduzione di un nuovo sistema di misura di dimensioni inferiori (piatti paralleli di 4 mm di diametro) che consente di ridurre e correggere gli errori strumentali nella misura.

Dopo aver eseguito le prove di al BBR a diverse temperature e diversi tempi di condizionamento, i risultati ottenuti in termini di indurimento fisico sono stati analizzati applicando due metodi differenti: il primo basato sul principio di sovrapposizione tempotemperatura, il secondo sull'utilizzo di un modello meccanico di Kelvin per la determinazione di un parametro in grado di valutare l'indurimento fisico. A tale metodo di analisi sono state apportate delle modifiche per ottenere una modellazione più accurata. Successivamente, è stata sviluppata una metodologia di prova e di analisi che consenta la caratterizzazione del fenomeno di indurimento fisico tramite il DSR, sulla base di quanto studiato attraverso il BBR. Al fine di poter confrontare i risultati provenienti dalle diverse configurazioni di prova, è stata effettuata una valutazione preliminare sulla corrispondenza delle funzioni viscoelastiche lineari in condizioni di equilibrio termico. I risultati sono stati poi presi in considerazione nello sviluppo di una metodologia di prova al DSR e nell'analisi finale dei risultati.

I dati ottenuti dalle prove di *physical hardening* al DSR sono stati, quindi, modellati attraverso il secondo metodo utilizzato per i dati al BBR.

Infine, sono state descritte e commentate le analogie e le differenze tra i risultati ottenuti, sottolineando i limiti dell'analisi e i possibili sviluppi futuri per una maggior conoscenza del fenomeno.

# **1** LEGANTI BITUMINOSI

# 1.1 Definizioni

Il bitume (dal latino *bitū*me(n)) è ottenuto dal residuo della distillazione del petrolio estratto da giacimenti naturali, ovvero ciò che rimane dal processo di raffinazione del petrolio.

I termini "catrame" e "asfalto" sono usati erroneamente come sinonimi del bitume, nonostante abbiano un significato completamente differente. Il primo viene ricavato dalla distillazione del carbon fossile ed è inadatto all'impiego poiché presenta sostanze cancerogene. Con il termine "asfalto" si indica invece una miscela naturale di bitume e sostanze minerali.



Figura 1.1 - Lago di bitume naturale

Il bitume naturale si trova in depositi sotterranei o superficiali, con diversi livelli di purezza e consistenza. Il giacimento di bitume naturale più importante, anche storicamente, è quello del Mar Morto, dove sgorgano sorgenti calde di bitume liquido, che giunge in superficie per densità e si rapprende in masse galleggianti. Dei giacimenti di bitume naturale si trovano anche in Siria ,in Asbeja, nell'alta valle del Giordano, a circa 50 km a Sud di Beirūt (Krishnan & Rajagopal, 2003).

Uno dei più grandi giacimenti di bitume è quello dell'isola di Trinidad, scoperto da Cristoforo Colombo nel 1496. Avvicinandosi all'isola dal lato che guarda il golfo di Paria si vedono sulla sponda, in diversi luoghi, correnti di bitume rappreso, che, simili a ghiacciai neri, raggiungono il mare, il quale, col suo moto ondoso, ne stacca blocchi e frammenti che accumula poi sulla spiaggia.

Un altro lago di bitume, più grande di quello della Trinidad, si trova a Bermúdez, nel Venezuela, 25 miglia a occidente del golfo di Paria e 125 miglia da Trinidad. Anche Cuba esporta elevate quantità di bitume naturale eccellente per la sua purezza.



Figura 1.2 - Trinidad (LaBrea)

### 1.2 Usi e trasformazioni

Nell'antichità, il bitume è stato impiegato per vari utilizzi: come sigillante o adesivo, come malta da costruzione, come incenso e come pigmento decorativo sui vasi, negli edifici o sulla pelle umana. Tale materiale fu molto utile anche per l'impermeabilizzazione di canoe e altri trasporti acquatici, e nel processo di mummificazione, verso la fine del nuovo regno dell'antico Egitto.

Il più antico uso conosciuto di bitume risale al Paleolitico Medio circa 40.000 anni fa, ai tempi dell'uomo di Neanderthal. In siti come la grotta Gura Cheii (Romania) e Hummal e Um el Tlel in Siria, sono state ritrovate delle tracce di bitume su attrezzi di pietra, probabilmente utilizzato per attaccare manici di legno o avorio a strumenti a spigolo vivo. In Mesopotamia, durante gli ultimi periodi Uruk e calcolitico in siti come Hacinebi Tepe in Siria il bitume è stato utilizzato anche per la costruzione di edifici e l'impermeabilizzazione di canneti. Antecedenti simili si trovano negli anni dal 2.500 al 500 a.C. in Babilonia e dal 1.440 al 600 a.C. dagli Assiri; anche citazioni bibliche parlano del suo uso come impermeabilizzante nell'arca di Noè: "Allora Dio disse a Noè: «...fatti

un'arca di legno di cipresso; dividerai l'arca in scompartimenti e la spalmerai di bitume dentro e fuori...»" (Genesi 6, 13)

Degli scavi a TellAsmer, 80 km a nord-est di Baghdad, hanno dimostrato che i sumeri avevano utilizzato un mastice composto da bitume, minerali fini e paglia per l''incollaggio di mattoni nella realizzazione di pavimentazioni interne, per trattamenti superficiali esterni di protezione e come rivestimento impermeabile nei bagni pubblici.

Gli Egiziani avevano trovato un'altra applicazione di bitume, come riempitivo corporeo nella mummificazione, la parola "mummia", infatti, deriva dal latino medievale "*mumia*", una correzione del termine arabo che significa *bitume*. Questa pratica fu estesa fino al 300 a.C.



Figura 1.3 – Pratica di mummificazione (Egitto)

Nel 1595, Sir Walter Raleigh scoprì grandi depositi nell'isola di Trinidad. Infatti, con il bitume di Capo la Brea impermeabilizzò le sue imbarcazioni dopo la lunga navigazione e da quel momento l'uso di bitumi naturali aumentò notevolmente.

Le prime applicazioni del legante per le pavimentazioni stradali invece risalgono al 1802 in Francia, al 1838 negli Stati Uniti e al 1869 in Inghilterra (Krishnan & Rajagopal, 2003)

### 1.3 Composizione chimica e struttura dei bitumi

Il bitume è costituito da un insieme di molecole ad alto peso molecolare di natura principalmente idrocarburica, con piccole quantità di eteroatomi di Zolfo, Ossigeno, Azoto, e di atomi metallici.

In termini di composizione elementare, i bitumi sono composti da:

- carbonio (82 ÷ 88%)
- idrogeno (8 ÷ 11%)
- zolfo (0 ÷ 6%)
- ossigeno (0 ÷ 1,5%)
- azoto (0 ÷ 1%)
- metalli (vanadio, nichel, ferro, magnesio e calcio).

Le caratteristiche chimiche e la struttura interna dei bitumi provenienti dalla raffinazione petrolifera dipendono sia dalla composizione del greggio che dal processo di produzione. Gli idrocarburi all'interno del petrolio possono essere suddivisi in tre classi, in base al tipo di catena presente:

- paraffine (alcani): idrocarburi saturi a catena aperta lineare o ramificata, sono i più numerosi nel petrolio;
- **nafteni** (cicloalcani): idrocarburi saturi a catena chiusa (ciclici);
- aromatici: idrocarburi insaturi a catena chiusa, rappresentano una piccola percentuale degli idrocarburi presenti nel petrolio.

Tra questi le **paraffine**, o cere, rivestono un ruolo di particolare interesse all'interno del bitume in quanto determinano effetti significativi in termini di comportamento reologico. All' interno del legante le cere possono essere suddivise in cere amorfe e cristalline (Lu et al., 2005). A causa delle variazioni di temperatura cui le pavimentazioni sono solitamente soggette durante l'esercizio, nelle cere cristalline avvengono delle transizioni termodinamiche, si originano quindi fenomeni di cristallizzazione/fusione con conseguenti variazioni delle caratteristiche fisiche dell'intero bitume. L'entità di tali effetti macroscopici dipende dall'origine del bitume, ma soprattutto dal quantitativo, dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina delle cere (Edwards, 2005).

### 1.4 Modello colloidale e frazionamento

Una prima interpretazione della struttura del bitume è stata proposta da Nellensteyn nel 1924: un modello, ancora oggi utilizzato per la sua semplicità, in cui il bitume è considerato come un sistema colloidale in cui gli asfalteni si presentano sottoforma di micelle disperse in un mezzo oleoso con peso molecolare inferiore, costituito da idrocarburi saturi ed aromatici.

Le resine, invece, avvolgono gli asfalteni fungendo da agente peptizzante, ovvero favorendo la dispersione degli asfalteni, i quali, essendo costituiti da molecole polari, tenderebbero a flocculare (Figura 1.4)



Figura 1.4 - Modello della microstruttura del bitume (Hofko et al., 2015)

Il comportamento del materiale è funzione quindi della sua composizione interna, definita dalla percentuale di ogni componente presente.

L''**Indice di instabilità colloidale** *Ic*, proposto da Gaestel (Ch. Gaestel et al..) rappresenta un indice sintetico rappresentativo della struttura del materiale ed è definito come il rapporto tra la percentuale di asfalteni e di oli saturi e la percentuale di aromatici e resine:

$$Ic = \frac{As + Sa}{As + Re} \tag{2.1}$$

Al crescere dell'indice il materiale passa da un comportamento di tipo SOL (fase dispersa solida, mezzo disperdente liquido) ad un comportamento di tipo GEL (fase dispersa liquida, mezzo disperdente solido).



Figura 1.5 - Modello struttura colloidale

In particolare, un bitume si dice di tipo **SOL** (Figura 1.5)) se in esso vi è un'elevata quantità di resine ed aromatici con adeguato potere solvente e quindi gli asfalteni risultano essere totalmente peptizzati e le micelle hanno una buona mobilità all'interno del bitume stesso. Questa tipologia di bitume si comporta come un fluido newtoniano alle alte temperature e come un fluido molto viscoso alle basse temperature.



Figura 1.6 - Rappresentazione schematica di una struttura di bitume del tipo SOLS (A) e di tipo GEL (B) (Read and Whiteoak, 2003)

Un bitume si dice di tipo **GEL** (Figura 1.6) se in esso non sono presenti quantità sufficienti di resine ed aromatici tali da impedire l'agglomerazione delle micelle. Questa tipologia di bitume si comporta come un fluido non newtoniano alle alte temperature e come un solido elastico alle basse temperature.

Per studiare i componenti e i rapporti quantitativi tra di essi sono state messi a punto **metodi** differenti **di frazionamento** che consentono di dividere il bitume in gruppi molecolari dalle proprietà simili.

Tali metodi possono essere classificati in tre principali categorie, a seconda del procedimento di separazione impiegato:

- Solventi selettivi: trattamento del bitume con solventi di polarità crescente che precipitano frazioni di polarità decrescente (ASTM D 244; EN 1430, CNR 99);
- Tecniche cromatografiche di adsorbimento e desorbimento;
- Procedure di *precipitazione chimica* (variazioni del metodo analitico sviluppato da Rostler e Sternberg).

Il metodo più diffuso di frazionamento è l'analisi **S.A.R.A**. (Saturi Alifatici Resine Asfalteni) basata sul modello proposto da Corbett, il quale utilizzò la cromatografia liquida ad eluizione (assorbimento in alumina attiva) con solventi che aumentassero il carattere polare e aromatico (Corbett, 1969).

Questa metodologia di prova è ancora oggi di riferimento per la separazione dei Malteni in Saturi, Aromatici e Resine mediante eluizioni rispettivamente in: n-eptano, benzene e doppia eluizione in 50/50 di benzene e metanolo seguita da tricloroetilene.

Tramite l'analisi SARA si possono, quindi, identificare nel bitume tre gruppi chimici principali (Figura 1.7):

- **asfalteni**: una frazione di bitume insolubile non polare, caratterizzata da un peso molecolare elevato, responsabili della consistenza, della resistenza alle sollecitazioni e della viscosità del legante;
- resine: un insieme di composti chimici con elevato peso molecolare (minore di quello degli asfalteni) che attribuiscono al bitume elasticità e duttilità;

• oli maltenici: conferiscono fluidità e permettono lo scorrimento a caldo, essenziali per ricoprire in modo efficace gli aggregati presenti nel conglomerato bituminoso. Esistono due sottogruppi di oli: gli *oli saturi*, idrocarburi aciclici e ciclici non aromatici, privi di gruppi chimici polari e gli *oli aromatici*, idrocarburi con uno o più anelli aromatici e presenza di eteroatomi.

Frazione	Consisit. a 25°C	Peso mol.	Contenuto in peso nei bitumi	Struttura
Asfalteni	solido amorfo	10 <sup>3</sup> + 10 <sup>5</sup>	5 ÷ 25	
Resine	solido/ semisolid o	500 ÷ 5•10 <sup>4</sup>	10 ÷ 30	
Oli aromatici	liquido viscoso	300 + 2000	40 ÷ 70	
Oli saturi	liquido viscoso	300 + 1500	5 ÷ 20	

Figura 1.7 - Frazioni del bitume

## **1.5 Produzione del bitume**

La produzione di bitume nelle industrie petrolifere può avvenire attraverso procedimenti differenti:

Distillazione frazionata: consiste in un frazionamento a pressione atmosferica e 300-350 °C in cui i gas (propano e butano), la nafta (successivamente utilizzata per ottenere benzina), il cherosene e il gasolio sono separati dal petrolio greggio ridotto. Il greggio ridotto è quindi sottoposto a una seconda distillazione sottovuoto (10-100 mm Hg) e 350-400 °C in cui si ottiene una serie di tagli più pesanti che servono come base per la produzione di oli lubrificanti (Figura 1.8). Rimane un residuo

sottovuoto che ha un'alta viscosità e una penetrazione tra 10 e 500 dmm a seconda del petrolio.



Figura 1.8 - Distillazione frazionata

Trattamento termico: processo di raffinazione del petrolio grezzo in cui l'obbiettivo principale è ottenere una maggiore resa di prodotti leggeri con l'impiego di valori di temperatura e pressione molto elevati, tali da dare origine, nei residui della distillazione, a cambiamenti strutturali di tipo chimico per convertire una parte della frazione pesante in prodotti leggeri (Figura 1.9). Uno dei processi termici più diffusi è il metodo visbreaking. L'impianto consta di un forno e da una colonna di frazionamento e le temperature a cui avvengono le reazioni sono comprese tra i 400 ed i 450°C. Il bitume da visbreaking è molto usato per le applicazioni stradali.



Figura 1.9 - Produzione del bitume da visbreaking

Ricostituzione: sono ottenuti dalla miscelazione di residui di propano deasfaltati con estratti aromatici provenienti dalla raffinazione di oli lubrificanti, con solventi selettivi o con residui di distillazione pesanti (Figura 1.10). Ancora una volta, variando le proporzioni relative di ciascuno di essi, è possibile ottenere un'intera gamma di bitumi di diverso indice di penetrazione.



Figura 1.10 - Impianto di deasfaltazione per la produzione di bitume

Ossidazione: sono ottenuti da residui di petrolio greggio ridotto o residui sottovuoto facendo passare un co-flusso d'aria attraverso la loro massa ad alta temperatura (240-320 °C) per un certo periodo di tempo (Figura 1.11). Avvengono reazioni di deidrogenerazione e polimerizzazione, che portano a cambiamenti nella struttura iniziale del bitume, modificandone le proprietà. Oggi sono poco utilizzati per le pavimentazioni stradali e il loro uso è stato limitato all'impermeabilizzazione.



Figura 1.11 - Impianto per la produzione di bitume per ossidazione

## 1.6 Caratterizzazione SHRP

Durante gli anni '70 il traffico pesante aumentò drasticamente e con esso l'importanza di pavimentazioni in conglomerato bituminoso ad alte prestazioni. La necessità di un sistema di caratterizzazione dei leganti diede luogo, nei primi anni '80, allo Strategic Highway Research Program (SHRP). Il risultato fu SuperPave (Superior Performing Asphalt Pave), un sistema per testare, selezionare e classificare i leganti e gli aggregati per i conglomerati, su base prestazionale, incentrato sulle diverse tipologie di degrado della pavimentazione.

Una pavimentazione flessibile può presentare infatti tre differenti tipologie di degrado:

Fessurazione per fatica, che si origina nella parte inferiore della pavimentazione fino a propagarsi in superficie. Spesso si presenta sotto forma di "alligator cracking" (fessurazione a pelle di coccodrillo).



Figura 1.12 - Esempi di degrado per fatica

Fessurazione termica: fessurazione causata dalla contrazione impedita dei materiali che costituiscono la pavimentazione, a seguito di una diminuzione di temperatura. La fessura si viene a formare nel momento in cui le tensioni di trazione dovute alla contrazione impedita diventano maggiori della resistenza a trazione del materiale.



Figura 1.13 - Fessurazione per ritiro termico

Ormaiamento: formazione di depressioni nella pavimentazione, per lo più strette ed allungate, causate dall'accumulo di deformazioni permanenti dovute ai carichi del traffico.



Figura 1.14 - Esempi di ormaiamento

Gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione prestazionale dei leganti bituminosi sono:

- Viscosimetro rotazionale (RV), adottato per misurare la viscosità a temperature intermedie e alte;
- **Dynamic Shear Rheometer (DSR)**, utilizzato per misurare le proprietà dei leganti bituminosi alle alte e intermedie temperature;
- Bending Beam Rheometer (BBR), per determinare la rigidezza dei leganti a basse temperature di pavimentazione;
- **Direct Tension Test (DTT)**, per determinare la resistenza alla trazione dei leganti a basse temperature.

L'invecchiamento del materiale viene invece simulato tramite due metodi:

- **RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test)**, per riprodurre l'invecchiamento durante la miscelazione e la compattazione (invecchiamento a breve termine);
- PAV (Pressurized Aging Vessel), per simulare l'invecchiamento in esercizio (a lungo termine). Viene eseguita a temperature comprese tra 90 °C e 110 °C per 20 ore ad una pressione di 2,1 MPa. La pressione permette all'ossigeno di diffondersi maggiormente nel legante, accelerando l'invecchiamento. I campioni devono essere precedentemente testati con l'RTFOT.

#### 1.6.1 Performance grade (PG)

Il sistema di caratterizzazione SuperPave (Superior Performing Asphalt Pavements), derivante dal progetto di ricerca SHRP, prevede quindi la determinazione su base prestazionale di un Performance Grade (PG). I bitumi vengono quindi distinti in classi prestazionali (PG) con una denominazione del tipo PG XX – YY, in cui:

• XX è la temperatura massima di progetto della pavimentazione ed è valutata come media mobile delle temperature massime su 7 giorni ed a 20 mm al di sotto della superficie dello strato;

• YY è la temperatura minima di progetto della pavimentazione ed è valutata come media dei valori minimi annuali e sulla superficie dello strato.

Come si può osservare in *Tabella A* per determinare le temperature che definiscono il PG e quindi per la classificazione del materiale è necessario determinare G\*/sin $\delta$  (DSR) per bitume tal quale e RTFOT, G\*/sin $\delta$  (DSR) per il residuo PAV e la rigidezza S e l'm-value (BBR) sempre con bitume PAV. Per controllare la fessurazione d'origine termica si impongono delle limitazioni al modulo di rigidezza del bitume e alla pendenza m della curva logS(t) - log(t).

Tabella 3.3			M	SHIO Performance Grav	5		
Max Design Temp.	PG46	PG 52	PG 58	PG 64	PG 70	PG 76	NG 82
Min. Design Temp.	-34 -40 -46	-10 -16 -22 -28 -34 -49 -46	-16 -22 -28 -34 -40	-10 -15 -22 -28 -34 -40	-10 -16 -22 -28 -34 -40	-10 -16 -22 -28 -34 -	-10 -16 -22 -2
Original							
≥230 °C				Flash Point			
53 Pas @ 135 °C				Viscosità rotazio nale			
< 1 00 LD			DSR (	3*/senő (Dynamic Shear)	the ender)		
2100012	46	22	82	64	70	76	8
(Rolling Thin Elu	nOven)RIFO	, Variazione di massa ≤ 1,09 9	*				
1 min.			DSR (	3*/senő (Dynamic Shear)	the ometer)		
21,00 60%	46	22	82	64	70	76	82
(Pressure Aging )	Vassel) PAV						
20ore, 2,10 Mpa	90	90	100	100	100(110)		
			DSR (	3*/senő (Dynamic Shear)	the ender)		
S 200 0 KPa	10 7 4	25 22 19 16 13 10 7	25 22 19 16 13	31 28 25 22 19 16	34 31 28 25 22 19	37 34 31 28 25	40 37 34 31
5 ≤ 300 M pa			BBRS (creep st	iffitess) & m-value (Bendi	ng Beam Rheometer)		
m ≥ 0,300	-24 -30 -36	0 -6 -12 -18 -24 -30 -36	-6 -12 -18 -24 -30	0 -6 -12 -18 -24 -30	0 -6 -12 -18 -24 -30	0 -6 -12 -18 -24	0 -6 -12 -18

Tabella 1. 1 - AASHTO Performance Grade (AASHTO). M320 (2002)

#### 1.6.2 Invecchiamento chimico

I processi di invecchiamento possono alterare la natura chimica (invecchiamento chimico) del legante e di conseguenza il suo comportamento reologico. Le tre principali cause di invecchiamento chimico del bitume:

- L'ossidazione: fenomeno che si verifica quando l'ossigeno libero reagisce con siti attivi del bitume;
- La volatilizzazione: fenomeno che si verifica ad elevate temperature poiché le molecole più leggere tendono ad evaporare;
- La **polimerizzazione**: fenomeno che si verifica quando molecole vicine reagiscono formando lunghe catene polimeriche.

Altre possibili cause chimiche di modifiche di proprietà:

- La segregazione dei polimeri può avvenire in bitumi modificati con polimeri. Le minuscole particelle di polimeri vengono disperse nel legante. Se non sono ben dispersi o se sono chimicamente incompatibili con il legante di base, possono associarsi e inizia un processo di segregazione;
- La **degradazione del polimero** si verifica quando il legante viene riscaldato a temperature alle quali il polimero viene alterato chimicamente.

#### 1.6.3 Invecchiamento fisico (physical aging)

L'invecchiamento "fisico", chiamato così per distinzione con quello chimico, comporta delle modifiche del comportamento reologico del materiale se lasciato a temperatura costante, lasciando inalterata la sua composizione chimica. Questo tipo di invecchiamento è riconducibile alla tissotropia del materiale e può essere classificato in due fenomeni distinti:

- Lo "steric hardening" o indurimento sterico si presenta per temperature alte od intermedia, che consentono alle molecole di riorganizzarsi, con conseguenti modifiche nella risposta del materiale;
- Il physical hardening o indurimento fisico si manifesta con un aumento di rigidezza alle basse temperature. Questo fenomeno, a cui è destinata un'ampia

trattazione nel Capitolo 4, è dovuto essenzialmente alla riduzione del volume libero tra le molecole.

# 2 **Reologia**

# 2.1 Introduzione

La parola "reologia" deriva dal Greco " $\rho \dot{\epsilon} \omega$ ", "scorrere, fluire", e " $\lambda o \gamma \dot{\iota} \alpha$ ", che significa "discorso, espressione, teoria"; letteralmente quindi il termine identifica lo studio di ciò che fluisce. Le basi della reologia furono poste nel 1928 da E.C. Bingham, con l'obiettivo di definire il comportamento di materiali cosiddetti viscoelastici, ovvero che presentano una risposta alle sollecitazioni avente una componente viscosa ed una componente elastica.

Un materiale viene definito elastico quando, sottoposto ad una tensione costante, risponde istantaneamente con una deformazione costante, recuperata istantaneamente alla rimozione del carico. La maggior parte dei materiali elastici sono elastici lineari, ovvero presentano un rapporto costante tra tensione e deformazione.

Un fluido viscoso Newtoniano, invece, risponderà ad una tensione costante applicata con una velocità di deformazione costante, definita dalla sua viscosità.

Alcuni materiali manifestano, invece, una risposta combinata tra questi due comportamenti. Questi materiali sono detti viscoelastici e alcuni esempi sono i polimeri, il legno, le fibre naturali e sintetiche, i bitumi e i metalli ad alte temperature. Dal momento che il tempo rappresenta un importante fattore, questi sono chiamati anche materiali tempo-dipendenti

L'ingegnere francese Louis Vicat notò negli anni 1830 che i cavi di collegamento continuavano ad allungarsi nel tempo anche se sotto carico costante, un fenomeno viscoelastico chiamato Creep. Molti altri ricercatori, come Weber e Boltzmann, studiarono la viscoelasticità per tutto il XIX secolo, ma la vera forza trainante per lo studio venne dopo, l'aumento della domanda di energia elettrica e la conseguente domanda di materiali che resistano a temperature e pressioni che vanno al di là delle esperienze precedenti.

#### 2.2 Teoria della Viscoelasticità lineare

Un materiale è detto viscoelastico lineare quando possiede le seguenti proprietà:

$$\varepsilon[c\sigma(t)] = c\varepsilon[\sigma(t)] \tag{2.1}$$

$$\varepsilon[\sigma_1(t) + \sigma_2(t - t_1)] = \varepsilon[\sigma_1(t)] + \varepsilon[\sigma_2(t - t_1)]$$
(2.2)

in cui  $\varepsilon$  è la deformazione di output,  $\sigma$  è la tensione di input e c è una costante.

La prima equazione definisce che, la risposta in termini di deformazione, a seguito di una sollecitazione  $c \sigma(t)$  deve essere uguale alla deformazione causata da  $\sigma(t)$  moltiplicata per lo scalare c. Il secondo requisito stabilisce che la deformazione dovuta all'applicazione di due tensioni in tempi diversi ( $\sigma_1(t) \in \sigma_2(t - t_1)$ ) è data dalla somma delle due rispettive deformazioni.

La seconda equazione è anche detta principio di sovrapposizione di Boltzmann. I due requisiti di linearità sono rappresentati in Figura 2.1:



Figura 2.1 - Comportamento viscoelastico lineare(W. N. Findley et al, 1978)

La teoria della viscoelasticità lineare fornisce una rappresentazione matematica delle relazioni carico-tempo-deformazione che permette soluzioni ragionevolmente semplici per molti problemi di analisi delle sollecitazioni.

Ci sono alcuni fenomeni comuni a molti materiali viscoelastici, come illustrato in Figura 2.2:

Elasticità istantanea,

- Creep sotto carico costante,
- Rilassamento a deformazione costante,
- Recupero istantaneo,
- ➢ Recupero ritardato,
- Deformazione permanente.



Figura 2.2 - fenomeni comuni tra i materiali viscoelastici (W. N. Findley et al, 1978)

Nella pratica, la storia di deformazione o sollecitazione può coincidere con una di queste descritte o con una loro combinazione, vale a dire, possono avvenire una di seguito all'altro con carico costante, oppure la storia di deformazione e di carico può essere di tipo ciclico o casuale. (W.N. Findley et al. 1978)

## 2.3 Prove in regime continuo

Nelle *prove in regime continuo* la sollecitazione applicata e la conseguente risposta sono funzioni del tempo.

Si definisce *creep* una deformazione lenta e continua di un materiale sottoposto a tensione costante. Esso in generale si sviluppa in tre differenti fasi, illustrate in Figura 2.3. La prima con gradiente di deformazione negativo è chiamato *creep* primario; la seconda fase, detta *creep* secondario, procede secondo un gradiente di deformazione quasi costante e, infine, la terza e ultima fase segue un gradiente di deformazione crescente fino alla rottura



Figura 2.3 - Le tre fasi di creep (W. N. Findley et al, 1978)

La deformazione totale  $\varepsilon$  a qualsiasi tempo *t* in risposta ad una tensione costante, di un materiale viscoelastico lineare è rappresentata quindi dalla somma tra una deformazione elastica istantanea,  $\varepsilon^e$ , e quella di *creep*  $\varepsilon^c$ :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^c \tag{2.3}$$

Il gradiente di deformazione  $\dot{\varepsilon}$  è ottenuto differenziando l'equazione precedente e considerando  $\varepsilon^e$  come costante:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon^c}{dt} = \dot{\varepsilon}$$
(2.4)

Alla rimozione del carico, si osserva il recupero istantaneo della deformazione elastica, seguita da un recupero di una parte di deformazione dovuta al fenomeno del *creep* (recovery). (Figura 2.4)



Figura 2.4 - Creep e recovery (W. N. Findley et al, 1978)

Un altro fenomeno caratteristico dei materiali viscoelastici è il rilassamento (*relaxation*), ovvero una continua decrescita tensionale del materiale sottoposto ad una deformazione costante (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Fenomeno di rilassamento (W. N. Findley et al, 1978)

# 2.4 Prove in regime oscillatorio

Nelle *prove in regime oscillatorio* l'Input (tensionale o deformativo) è di tipo sinusoidale e genera una Risposta anch'essa sinusoidale; tensioni e deformazioni non sono più quindi dipendenti dal tempo ma dalla frequenza. Le due principali funzioni viscoelastiche calcolabili sono: il modulo complesso G\* e l'angolo di fase  $\delta$ , funzioni della temperatura e della frequenza angolare  $\omega$ .

Nelle prove in regime oscillatorio la sollecitazione viene descritta attraverso una legge armonica, che nel caso in cui l'Input è di tipo tensionale può essere scritta nel seguente modo:

$$\tau = \tau_0 \sin\left(\omega t\right) \tag{2.5}$$

con:

 $\tau$  = tensione applicata  $\tau_0$  = ampiezza della tensione  $\omega$  = frequenza angolare

t = tempo di applicazione

La corrispondente deformazione misurata è:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \left(\omega t - \delta\right) \tag{2.6}$$

con:

 $\gamma$  = deformazione misurata  $\gamma_0$  = ampiezza della deformazione  $\delta$  = angolo di fase

La viscoelasticità del materiale porta ad un ritardo della deformazione rispetto alla sollecitazione applicata. Questo ritardo è rappresentato dall'*angolo di fase* che del può assumere valori compresi tra  $0^{\circ}$  (comportamento perfettamente viscoso) e  $90^{\circ}$  (comportamento perfettamente elastico).

Il modulo complesso G<sup>\*</sup> viene definito nel seguente modo (Figura 2.6):

$$G^* = G' + i \ G'' \tag{2.7}$$

dove:

• *G'* è il modulo di restituzione elastica:

$$G' = |G^*| \cos\delta \tag{2.8}$$

• *G*<sup>"</sup> è il modulo di dissipazione viscosa:

$$G'' = |G^*| \sin\delta \tag{2.9}$$

•  $|G^*|$  è la norma del modulo complesso:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \tag{2.10}$$



Figura 2.6 - Scomposizione del modulo complesso

# 2.5 Principio di sovrapposizione tempotemperatura

P. E. Rouse propose una teoria in grado di spiegare le basi del principio di sovrapposizione tempo-temperatura e dedurne le implicazioni. Se si considera infatti il moto di una catena polimerica schematizzata come una collana di masse collegate tra loro da molle (Figura 2.7) e soggette a forze viscose, il problema può essere risolto con lo studio dei modi normali oscillatori.



Figura 2.7 - Modello della catena polimerica

È dimostrato che le rigidezze di tutti i singoli elementi elastici ( $G_i$ ) variano di uno stesso fattore determinato secondo l'equazione seguente:

$$G_i(t) = G_i(t,T) \frac{(T \ \rho)}{T_o \ \rho_o}$$
(2.11)

dove  $\rho$  è la densità del materiale, t è il tempo, T è la temperatura,  $\rho_o$  è la densità dell'elemento zero,  $T_o$  la temperatura di riferimento.

La dipendenza dalla temperatura può essere espressa nell' espressione del modulo di rilassamento del modello di Maxwell generalizzato:

$$G_i(t,T) = \frac{(T \ \rho)}{T_o \ \rho_o} \sum_{i=1}^n G_i(T_o) e^{\frac{t}{a_T \lambda_i(T_o)}}$$
(2.12)

In cui  $a_T$  è un coefficiente che tiene conto della temperatura e  $\lambda_i$  sono i tempi di rilassamento.

Da cui si determinano il modulo complesso ridotto  $G_r(t)$  e il tempo ridotto  $t_r$ :

$$G_r(t) = G_i(t,T) \frac{(T_o \rho_o)}{T \rho}$$
(2.13)

$$t_r = \frac{t}{a_T} \tag{2.14}$$

Si esprime l'andamento del modulo ridotto nel dominio del tempo ridotto in un'equazione contenente la dipendenza sia dal tempo e che dalla temperatura:

$$G_{i}(t_{r}) = \sum_{i=1}^{n} G_{i}(T_{o}) e^{\frac{t_{r}}{\lambda_{i}(T_{o})}}$$
(2.15)

Ne consegue che  $G_i(t, T)$  e tutte le altre grandezze viscoelastiche dipendenti sia dal tempo che della temperatura, possono essere determinate come funzioni di un'unica variabile, ovvero il tempo ridotto.

#### 2.5.1 Curve maestre

Quando il comportamento di in materiale deve essere rappresentato in un ampio intervallo di temperature e di tempi di carico è invece conveniente costruire le cosiddette *curve maestre*, che evidenziano l'andamento di una grandezza, lungo un intervallo utile di frequenze ad un'unica temperatura di riferimento T<sub>0</sub>. Quando non si hanno i dati in un intervallo ampio, a causa delle limitazioni tecnologiche o delle tempistiche, la via più immediata per ottenere la curva maestra è quella di sfruttare il *principio di equivalenza tempo-temperatura*.

La temperatura di riferimento è quella alla quale si vogliono conoscere determinate caratteristiche del materiale in funzione del tempo di carico.

La curva maestra della norma del modulo complesso (Figura 2.8) presenta una concavità rivolta verso il basso ed è delimitata da una bilatera: l'asintoto orizzontale, detto vetroso, stabilisce la condizione limite di materiale elastico e si raggiunge per alte frequenze o brevi tempi di applicazione del carico. L'asintoto obliquo a 45 °, invece, definisce la condizione limite di fluido viscoso, ed è raggiunta viceversa per basse frequenze e valori elevati del tempo di carico.

Per ottenere la curva maestra si effettua una traslazione in orizzontale (detta "*shifting*") delle curve relative a temperature diverse da quella di riferimento, l'entità di questa traslazione è definita dai cosiddetti "*shift factors*" a(T<sub>i</sub>), funzioni esclusivamente della temperatura. In ascissa si ha il tempo di carico, calcolato a partire dagli *shift factors*, detto *tempo ridotto* ed il metodo grafico descritto e prende il nome di *metodo delle variabili ridotte*.

Di solito un grafico di a(T) in funzione della temperatura accompagna il grafico della curva maestra. La legge che regola la variazione degli shift factors con la temperatura può essere ottenuta con l'analisi dei dati sperimentali e descritta analiticamente.

Due delle funzioni più utilizzate per la rappresentazione analitica degli shift factor sono l'equazione di Willimas-Landel-Ferry (WLF):

$$\log(a_T) = -\frac{C1(T_1 - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$
(2.16)

dove C1 e C2 sono due costanti di modello che dipendono dal materiale,

e la legge di Arrehnius:

$$\log(a_T) = -\frac{E_f}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)$$
(2.17)

In cui  $E_f$  è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas.

L'utilizzo della legge WLF o di quella di Arrhenius dipende solitamente dalle condizioni esterne ed in particolar modo dalla differenza di temperatura di prova rispetto a quella di transizione vetrosa del materiale. Per  $T < T_g$  si ha in genere è valida la legge di Arrhenius mentre l'equazione WLF è applicabile per  $T > T_g$ .



Figura 2.8 - Curva maestra e shift factors

## 2.6 Modelli analogici

Il comportamento dei materiali viscoelastici lineari può essere modellato attraverso modelli meccanici, che sono combinazione dei due sistemi elementari: la molla, che descrive la risposta elastica lineare e il dissipatore, che rappresenta la risposta di un fluido viscoso Newtoniano.

#### 2.6.1 Il Modello di elasticità lineare (molla di Hooke)

Il modello di Hooke, rappresentato da una molla, descrive il comportamento di un elemento perfettamente elastico. La molla sotto l'azione del carico manifesta una deformazione elastica istantanea, che si mantiene costante fino al momento di rimozione della sollecitazione. (Figura 2.9).

Nella molla la deformazione è direttamente proporzionale alla tensione applicata, e viene descritta dalla legge di Hooke:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \tag{2.18}$$

in cui  $\sigma$  è la tensione applicata, *E* il modulo di elasticità di Young ed  $\varepsilon$  rappresenta la deformazione.



Figura 2.9 - Il comportamento della molla elastica (W. N. Findley et al, 1978)

#### 2.6.2 Smorzatore viscoso di Newton

L'equazione tensione-deformazione nel caso di uno smorzatore viscoso lineare si presenta come di seguito:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \dot{\varepsilon} \tag{2.19}$$

in cui  $\eta$  è la costante di viscosità dinamica.

La relazione definisce che il *gradiente di scorrimento,*  $\dot{\varepsilon}$ , è proporzionale alla tensione applicata, ovvero lo smorzatore si deforma in modo lineare se soggetto ad una certa tensione costante, come riportato in Figura 2.10.

Alla rimozione del carico la deformazione non sarà restituita in quanto l'energia viene completamente dissipata (si avrà quindi una deformazione permanente).



Figura 2.10 - Comportamento di uno smorzatore (W. N. Findley et al, 1978)

D'altra parte, nel caso di una deformazione costante applicata si avrà un valore istantaneo di tensione infinito, che raggiungerà lo zero per t= 0+. Questo comportamento può essere descritto dalla funzione di Dirac  $\delta(t)$ , dove  $\delta(t) = 0$  pe t  $\neq 0$ ,  $\delta(t) = \infty$  per t = 0. La risposta in termini tensionali, per una deformazione  $\varepsilon_0$  applicata, sarà quindi:

$$\sigma(t) = \eta \,\varepsilon_0 \delta(t) \tag{2.20}$$

Nella realtà è impossibile avere una sollecitazione infinita, quindi sarà impossibile imporre a uno smorzatore una deformazione istantanea e definita.

#### 2.6.3 Il Modello di Maxwell (Liquid-Like)

Il modello di Maxwell è composto dalla combinazione di due elementi in serie: una molla perfettamente elastica, con costante elastica E, e uno smorzatore con viscosità  $\eta$  (Figura 2.11).

L'energia spesa per ottenere la deformazione viene in parte restituita (quella della molla) ed in parte dissipata (la parte che riguarda lo smorzatore).

La velocità di deformazione del modello di Maxwell è data dalla somma dal gradiente di deformazione della molla e dello smorzatore, essendo i due elementi collegati in serie:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{Maxwell} = \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{Hooke} + \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{Newton}$$
(2.21)

Dalle leggi di Hooke e Newton si ottengono le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{Hooke} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt}$$
(2.22)

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{Newton} = \frac{\sigma}{\eta} \tag{2.23}$$

e quindi la relazione differenziale fra sforzo e deformazione del modello è data:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$
(2.24)

Il rapporto fra la viscosità  $\eta$  dello smorzatore e la rigidezza della molla definisce il *tempo di rilassamento*  $\lambda$  del modello.

Per capire il significato di questa grandezza si immagini di applicare lo sforzo  $\sigma_0$  al tempo t=0, il sistema si deforma immediatamente di una certa quantità,  $\varepsilon$ , mantenuta poi costante, e si misura il decadimento della sollecitazione nel tempo.

Dato che  $d\varepsilon/dt = 0$  per t > 0, si ottiene:

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = e^{\left(-\frac{t}{\lambda}\right)} \tag{2.25}$$
Quest'equazione definisce che la tensione si annulla in un tempo sufficientemente lungo, durante il quale la deformazione diventa permanente. Se la deformazione è costante, lo sforzo è proporzionale al modulo secondo la legge di Hooke. In particolare, si ha:

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{E(t)}{E}$$
(2.26)

Dove E è la rigidezza della molla, e E(t) è il modulo del modello deformato, detto *modulo di rilassamento*. Si può pertanto scrivere:

$$\frac{E(t)}{E} = e^{\left(-\frac{t}{\lambda}\right)} \tag{2.27}$$

Il tempo di rilassamento del sistema è dunque quello per il quale lo sforzo ed il modulo sono ridotti ad un valore 1/e dei valori iniziali. Si ottiene:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left(\frac{t}{\eta} + \frac{1}{E}\right) \tag{2.28}$$

in cui il termine in parentesi è la deformabilità D(t) del modello.

Risolvendo l'equazione differenziale (2.24) si possono ricavare diverse relazioni tempodeformazione sotto diverse condizioni di sollecitazione e relazioni tempo-sollecitazione a determinati input di deformazione.

Per esempio, applicando una tensione costante  $\sigma = \sigma_0$  a t = 0 si ottiene un allungamento dell'elemento di Hooke, a questa deformazione istantanea  $\frac{\sigma_0}{E}$  della molla si aggiunge quella dell'elemento viscoso. Si ha un'equazione differenziale del primo ordine di  $\varepsilon$ :

$$\frac{\sigma_0}{\eta} + \frac{\sigma_0}{E} = \varepsilon(t) \tag{2.29}$$



Figura 2.11 - Comportamento del modello di Maxwell (W. N. Findley et al, 1978)

Ciò che si ottiene è mostrato in figura 2.11. Se la tensione è rimossa dal modello al tempo  $t_1$ , la deformazione elastica  $\frac{\sigma_0}{E}$  nella molla ritorna a zero nell'istante in cui la sollecitazione è rimossa, mentre  $\left(\frac{\sigma_0}{\eta}\right)t_1$  rappresenta una deformazione permanente.

#### 2.6.4 Il Modello di Kelvin-Voigt (Solid-Like)

Il modello di Kelvin-Voigt è composto da una molla di modulo E e uno smorzatore, di viscosità  $\eta$ , in parallelo (Figura 3.9), caratterizzati dalle seguenti relazioni tensione-deformazione:

(2.30)  

$$\sigma_{1} = \sigma_{Hooke} = E \varepsilon$$

$$\sigma_{2} = \sigma_{Newton} = \eta \dot{\varepsilon}$$

Dal momento che i due elementi sono connessi in parallelo, la tensione totale sarà ripartita tra la molla e lo smorzatore:

$$\sigma = \sigma_{Voigt} = \sigma_{Hooke} + \sigma_{Newton} \tag{2.32}$$

Inserendo quindi le Equazioni 2.31 e 2.32 nell'Equazione 2.33 si può ottenere la seguente relazione differenziale:

$$\sigma = E \varepsilon + \eta \dot{\varepsilon} \tag{2.33}$$

La grandezza  $\eta/E = \lambda$  è chiamata *tempo di ritardo del sistema*.

In una prova di creep, cioè imponendo a t=0 una tensione  $\sigma_0$  costante, si ha:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left[ 1 - e^{\left(-\frac{t}{\lambda}\right)} \right]$$
(2.34)

Rimuovendo la tensione  $\sigma_0$  al tempo t<sub>0</sub>, quando la deformazione ha raggiunto il valore  $\varepsilon_0$ , si ottiene:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[ e^{\left( -\frac{t-t_0}{\lambda} \right)} \right] \tag{2.35}$$

Si può notare che un tempo sufficientemente lungo, la deformazione si annulla, il modello di Kelvin-Voigt non genera deformazioni permanenti e rappresenta un corpo ad elasticità ritardata (Figura 2.12).



Figura 2.12 - Comportamento di un modello di Kelvin (W. N. Findley et al, 1978)

#### 2.6.5 Modello di Burger

Il modello di Burger è costituito da due molle di modulo  $E_1$  e  $E_2$  e da due smorzatori con coefficienti  $\eta_1 e \eta_2$ . Utilizzando il principio di sovrapposizione degli effetti per gli elementi collegati in serie, è possibile scrivere l'equazione del sistema nella forma seguente:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t + \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} \right)$$
(2.36)

Se si confrontano le equazioni (2.28) e (2.34) con la (2.6) si nota come il modello di Burger sia la somma del comportamento di *creep* dei modelli di Maxwell e di Kelvin. La comprensione del modello passa attraverso l'analisi del suo comportamento sotto carico. Nel momento in cui si applica il carico si genera una deformazione elastica istantanea,  $\frac{\sigma_0}{E_0}$ , e inizia contemporaneamente a manifestarsi la deformazione viscosa. Successivamente si ha una deformazione elastica ritardata che, una volta esauritasi, lascia spazio alla fase viscosa (Figura 2.13).

Al cessare del carico si ha un recupero elastico, poi un recupero elastico ritardato fino al raggiungimento del grado di deformazione irreversibile (condizione di stabilità). (W.N. Findley et al. 1978)



Figura 2.13 - Comportamento di un modello di Burger (W. N. Findley et al, 1978)

#### 2.6.6 I Modelli generalizzati

Esistono i modelli cosiddetti generalizzati che considerano l'intero spettro del tempo di rilassamento o del tempo di ritardo.

Essi sono ricavati collegando in parallelo un certo numero di modelli di Maxwell, o in serie alcuni modelli di Kelvin-Voigt. In questo modo si ottengono le distribuzioni discrete rispettivamente dei tempi di rilassamento e di ritardo.

Per n modelli di Maxwell in serie l'equazione costitutiva può avere la seguente forma:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\sigma} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{E_i} + \sigma \sum_{i=1}^{N} 1/\eta_1$$
(2.37)

Questa equazione è equivalente alla (3.24) e descrive lo stesso comportamento meccanico.

Se più modelli Kelvin sono collegati in parallelo, non mostrano alcun tipo di comportamento diverso da un modello Kelvin equivalente:

$$\sigma = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} E_i + \dot{\varepsilon} \sum_{i=1}^{N} \eta_1$$
(2.38)

Per n modelli di Maxwell in parallelo (Figura 2.14), il modulo di rilassamento E(t) è rappresentato da:



Figura 2.14 - Modello di Maxwell generalizzato in parallelo (W. N. Findley et al, 1978)

Considerando n modelli di Kelvin-Voigt posti in serie (Figura 2.15) la deformabilità D(t) è data da:



Figura 2.15 - Modello di Kelvin generalizzato in serie (W. N. Findley et al, 1978)

Per n molto grande, si avrà la seguente rappresentazione integrale della risposta:

$$E(t) = E_e + \int_0^\infty E(\lambda) e^{\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right)} d\lambda$$
(2.41)

$$D(t) = \frac{t}{\eta} + \int_0^\infty D(\lambda) \, e^{\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right)} d\lambda \tag{2.42}$$

dove  $E_e$  e t/ $\eta$  tengono conto, rispettivamente, di un'eventuale componente elastica o viscosa indipendente (W.N. Findley et al. 1978).

In generale, più elementi si hanno, più un modello sarà accurato nel descrivere la risposta del materiale; più complesso è il modello, d'altra parte, più saranno i parametri da valutare su base sperimentale.

## 2.7 Modelli matematici

A partire da i dati sperimentali sono stati sviluppati diversi modelli matematici per ottenere dei parametri in grado di comprendere e prevedere il comportamento viscoelastico lineare del legante bituminoso a diverse temperature e tempi di condizionamento e carico.

#### 2.7.1 Modello di Christensen-Anderson (CA)

Il motivo CA, elaborato presso la Pennsylvania State University (PSU), riproduce, per un range di temperature e frequenze, il comportamento del bitume sottoposto a prove di *creep* o a prove in regime oscillatorio.

Il modello CA (1992) mette in relazione la norma del modulo complesso  $|G^*(\omega)|$  con il modulo vetroso  $G_g$ , la frequenza di crossover  $\omega_c$  e l'indice reologico R (Figura 2.16).



Figura 2.16 - Modulo complesso rispetto alla frequenza ridotta (Christiansen, D.W., 1992)

Di seguito di definiscono i parametri caratteristici delle curve maestre nel modello CA:

Il modulo vetroso o glassy modulus G<sub>g</sub> rappresenta quel valore dell'asintoto orizzontale al quale tende alla norma del modulo complesso |G<sup>\*</sup>(ω)| a basse temperature (o a elevate frequenze di carico). Tale parametro può essere assunto costante per ogni tipologia di bitume (1GPa). L'angolo di fase δ sarà uguale a 0° quando il bitume raggiungerà l'asintoto vetroso;

- Asintoto viscoso: definisce il comportamento limite del materiale alle alte temperature (o alle basse frequenze). In corrispondenza dell'asintoto viscoso si definisce la viscosità dello stato stazionario η<sub>0</sub> = lim<sub>ω→0</sub> |G<sup>\*|</sup>/<sub>ω</sub>
- La frequenza di crossover  $\omega_c$  coincide con l'intersezione tra l'asintoto vetroso e l'asintoto viscoso. L'inverso di tale grandezza è detto tempo di crossover.
- L'indice reologico **R** è dato dalla differenza tra il modulo  $G_g$  e  $|G^*(\omega)|$  in corrispondenza della frequenza di crossover. Definisce l'andamento della curva maestra di un materiale, ed è dipendente dal tipo di legante bituminoso ed indipendente dalla temperatura. (Christiansen, D.W., 1992)

Il modello CA trae le sue origini nella funzione di Weibul utilizzata per definire lo spettro di rilassamento (Anderson, 2008):

$$F(x) = \frac{m}{b} \exp\left\{\frac{x-a}{b}\right\} \left[1 + \left\{\frac{x-a}{b}\right\}\right]^{-(m+1)}$$
(2.44)

Dove:

- F(x) = funzione di densità di probabilità (*PDF*),
- m =parametro asimmetrico,
- x = parametro indipendente,
- b =parametro di scala,
- a = parametro di distribuzione.

Integrando la funzione precedente si ottiene di distribuzione cumulativa (CDF):

$$P(x) = 1 - \left[1 - \left\{\frac{x-a}{b}\right\}^b\right]^{-m}$$
(2.45)

Oppure:

$$1 - P(x) = \left[1 + \left\{\frac{x - a}{b}\right\}^{b}\right]^{-m}$$
(2.46)

Sostituendo i parametri reologici nella precedente formula:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[ 1 + \left\{ \frac{\omega}{\omega_c} \right\}^{\left(\frac{\log 2}{R}\right)} \right]^{-\left(\frac{R}{\log 2}\right)}$$
(2.47)

In cui:

- $|G^*(\omega)| =$  norma del modulo complesso;
- *R* = Indice reologico (fattore di forma);
- $\omega$  = Frequenza di prova;
- $\omega_c$  = Frequenza di crossover (fattore di distribuzione);

Allo stesso modo si possono definire l'angolo di fase:

$$\delta(\omega) = \frac{90}{\left[1 + \left\{\frac{\omega}{\omega_c}\right\}^{\left(\frac{\log 2}{R}\right)}\right]}$$
(2.48)

E l'indice reologico:

$$R = \frac{\log 2 \, \log\left(\frac{|G^*|}{G_g}\right)}{\log\left(1 - \frac{\delta}{90}\right)} \tag{2.49}$$

## 2.8 Correlazione tra funzioni viscoelastiche

La risposta di un materiale viscoelastico lineare (LVE) è, come spiegato in precedenza, fortemente dipendente dal tempo: la risposta (R) non è soltanto funzione dell'Input (I) ma anche della storia di carico. La relazione I-R può essere quindi espressa tramite il seguente integrale di convoluzione:

$$R = \int_0^t R_H(t-\tau) \frac{dI}{d\tau} d\tau$$
(2.50)

#### Dove:

- I = Input;
- R = Risposta del materiale;
- t = intervallo di tempo su cu è calcolata la risposta del materiale
- $\tau$  = tempo di riferimento

La risposta del materiale può essere quindi ricavata data  $R_H$ .

Le funzioni unitarie di risposta in LVE sono il modulo di deformabilità J(t), il modulo di rilassamento G(t) e le rispettive grandezze in oscillatorio,  $J^*(\omega)$  e  $G^*(\omega)$ .

Poiché le diverse grandezze descrivono il comportamento dello stesso materiale, esse sono matematicamente correlate (*Interconversion*).

L'*interconversion* tra funzioni in campo LVE risulta utile quando la risposta del materiale in determinate condizioni è inaccessibile tramite prova sperimentale oppure quando una funzione non può essere determinata su tutto il suo dominio. L'esatta *Interconversion* risulta semplice in oscillatorio poiché  $J^*(\omega)G^*(\omega) = 1$ ; ma matematicamente complessa per le grandezze in continuo a causa della risoluzione dell'integrale di convoluzione. Per questo motivo vengono utilizzati dei metodi approssimati che possono essere di tipo empirico o numerico.

Indicando con S(t) la "*stiffness*", termine coniato da Van der Poel (1954), pari all'inverso della *creep compliace* D(t):

$$S(t) = \frac{1}{D(t)} \tag{2.51}$$

Si è soliti accettare la seguente approssimazione nello studio del comportamento del bitume:

$$S(t) \approx E^*(\omega) \qquad t \to 1/\omega$$
 (2.52)

Il modulo di rigidezza. S(t), al tempo t è paragonabile al modulo complesso uniassiale,  $E^*(\omega)$ , alla frequenza  $\omega = 1/t$ . (SHRP -A- 369, 1994) Generalizzando si può trovare una relazione tra creep copliance J(t) e modulo dinamico  $G^*(\omega)$ , sforzo di taglio:

$$J(t) = 1/G^*(\omega) \qquad t \to 1/\omega \qquad (2.53)$$

In flessione:

$$D(t) = 1/E^*(\omega) \qquad t \to 1/\omega \qquad (2.54)$$

Considerando un coefficiente di Poisson pari a 0.5 il rapporto tra i moduli di rilassamento in due campi deformativi differenti è quindi:

$$E(t) = [2(1+\mu)] G(t) = 3 G(t) \qquad \mu = 0,5 \qquad (2.55)$$

Allo stesso modo, in termini di creep comliance si ha:

$$D(t) = J(t) / [2(1 + \mu)] = 3 G(t)$$
(2.56)

Questa relazione, insieme al concetto di rigidezza precedentemente definito, porta ad una formula approssimata (SHRP -A- 369, 1994):

$$S(t) = 3/J(t)$$
 (2.57)

$$S(t) = 3 G^*(\omega) \qquad t \to 1/\omega \qquad (2.58)$$

Sebbene questo metodo per convertire le proprietà di taglio in quelle uniassiale sia approssimato, in molti casi è sufficientemente preciso per i calcoli ingegneristici. Si considera che il massimo errore possibile sia inferiore al 7% (Christiansen et al, 1992.)

Esistono delle formule di *interconversion* più accurate, come ad esempio quelle di Ninomiya e Ferry (1959), Ferry (1980), Tschoegl(1989). I primi formularono un'equazione di interconversione tra i dati di modulo dinamico e la *creep compliance*.

L' espressione empirica molto utilizzata per la conversione dall'oscillatorio al continuo è quella di Ninomiya e Ferry (1959):

$$J(t) \approx J'(\omega) + 0.40 \ J''(0.40\omega) - 0.014 \ J''(10\omega)$$
(2.59)

dove:

- J(t) =Creep compliance al tempo t;
- $J'(\omega)$  = Storage Compliance alla frequenza  $\omega$ ;
- $J''(0,40\omega) =$ Loss Compliance alla frequenza di 0,40 $\omega$ ;
- $f'(10\omega) = \text{Loss Compliance alla frequenza } 10\omega$ .

L'equazione è abbastanza accurata ma richiede i dati sperimentali a tre frequenze ( $\omega$ , 0,4  $\omega$ , e 10  $\omega$ ) per il calcolo della *creep compliance*. Alternativamente a questa espressione è stata ricavata una formula in accordo con l'approssimazione di Ninomiya e Ferry per i bitumi alle basse e intermedie temperature. Tale metodo empirico richiede esclusivamente il modulo complesso e l'angolo di fase ed è stata verificata in più casi l'esatta corrispondenza con l'equazione precedente.

In termini di *stiffness* la relazione empirica proposta nel corso del progetto SHRP (1994) è espressa nel seguente modo:

$$1/J(t) \approx \frac{|G^*(\omega)|}{[1+0.2\sin(2\delta)]} \qquad t \to 1/\omega$$
 (2.60)

dove:

- $J(t) = Creep \ compliance \ al \ tempo \ t;$
- $|G^*(\omega)| =$  Norma del modulo complesso alla frequenza  $\omega$ ;
- $\delta$  = angolo di fase alla frequenza  $\omega$ ;

Uno dei metodi numerici più utilizzati è quello che coinvolge l'utilizzo delle serie di Prony, tale rappresentazione si fonda sulla teoria dei modelli meccanici generalizzati per la risoluzione dell'integrale di convoluzione.

La formulazione in serie delle diverse grandezze in continuo risulta quindi la seguente:

$$J(t) = J_q + \sum_{m=1}^{M} J_m \left( 1 - e^{-(t/\tau_m)} \right)$$
(2.61)

dove:

- J(t) =modulo di *creep*;
- $J_q =$  il modulo di creep per t che tende ad infinito;
- $J_M$ ,  $\tau_M$  = coefficienti di Prony;
- N = numero dei coefficienti di Prony.

Nel dominio della frequenza avremo invece le seguenti espressioni:

$$J'(\omega) = J_g + \sum_{m=1}^{M} \frac{J_m}{\omega^2 \tau_m^2 + 1}$$
(2.62)

$$J''(\omega) = \frac{1}{\eta_0 \omega} + \sum_{m=1}^{M} \frac{\omega J_m}{\omega^2 \tau_m^2 + 1}$$
(2.63)

Una volta determinati quindi i coefficienti di Prony, tutte le funzioni di risposta unitaria del materiale possono essere ricavate.

Uno dei metodi utilizzati per ricavare questi coefficienti è il Collocation Method, sviluppato da Schapery (1961). (Schapery, 1961)

A partire dai dati misurati in oscillatorio, nel caso della creep compliance, si può imporre la seguente relazione:

$$J'(\omega) = J_g + \sum_{m=1}^{M} \frac{J_m}{\omega^2 \tau_m^2 + 1} = J'_{measured}(\omega)$$
(2.64)

Si otterrà quindi un'espressione matriciale con incognite  $J_m$  e  $\tau_m$ , ovvero gli M coefficienti di Prony. Il metodo prevede di fissare  $\tau_m$ , in modo da avere un sistema di M equazioni in M incognite, si calcola  $J_m$ , nel seguente modo:

$$\tau_m = 1/\omega_i \tag{2.65}$$

$$J_m = [A_{mi}]^{-1} \times \left\{ J'_i - J_g \right\}_{measured}$$

$$(2.66)$$

Dove

- $J_g = creep \ compliance$  alla temperatura di transizione vetrosa;
- $[A_{mi}]$  = matrice per il calcolo dei coefficienti di Prony;
- $J'_i$  = valori di *creep compliance* misurati.

La matrice  $A_{mi}$ , rappresentata in Tabella 2.1 è una matrice di colonne  $\omega_i$  e righe  $\tau_m$ , e ogni sua cella è definita secondo la seguente espressione:

$$A_{mi} = \frac{\omega_i^2 \tau_m^2}{\omega_i^2 \tau_m^2 + 1}$$
(2.67)

In cui:

- $\omega_i$  = frequenze stabilite, rad/s;
- $\tau_m = \text{coefficienti di Prony, s.}$

Α	$ au_m$ [s]						
$\omega_i$ [rad/s]	$ au_1$		$ au_M$				
ω <sub>1</sub>	$=\frac{\omega_1^2\tau_1^2}{\omega_1^2\tau_1^2+1}$		$=\frac{\omega_1^2\tau_M^2}{\omega_1^2\tau_M^2+1}$				
$\omega_n$	$\frac{\omega_n^2 \tau_1^2}{\omega_n^2 \tau_1^2 + 1}$		$\frac{\omega_n^2 \tau_{\rm M}^2}{\omega_n^2 \tau_{\rm M}^2 + 1}$				

Tabella 2. 1 Matrice A per il calcolo dei coefficienti di Prony

Avendo ricavato così m coppie di  $J_m$  e  $\tau_m$ , possono essere computate tutte le grandezze LVE.

I valori di J(t) ottenuti tramite il modello di Prony possono essere successivamente divisi per una quantità numerica che tenga conto del coefficiente di Poisson (v=0,5) per ricavare la corrispettiva grandezza per sollecitazioni assiali D(t).

# **3 INDAGINE BIBLIOGRAFICA**

## 3.1 Introduzione

L'indurimento tempo-dipendente dei leganti bituminosi è stato riconosciuto e studiato fin dagli anni '30. Traxler (Traxler RN.;1936) ha studiato il fenomeno a temperature intermedie, chiamandolo indurimento da tempo. Egli ha descritto il fenomeno come: "indurimento progressivo reversibile del bitume nel tempo, che "varia" in base al tipo e all'origine del legante" (Traxler RN. ;1936). Brown (Brown et al.;1957) ha ulteriormente studiato l'indurimento fisico del bitume a temperatura ambiente, riferendosi al fenomeno come "steric hardening" e attribuendolo alla formazione di strutture interne nella frazione di asfalteni del legante.

Struik (Struik LCE.; 1978) osservò per la prima volta sui materiali polimerici un fenomeno di indurimento alle basse temperature, strettamente legato al collasso del volume libero durante il raffreddamento e lo definì "*Physical Hardening*", ovvero indurimento fisico.

Durante il progetto SHRP è stato osservato che tale fenomeno si verifica nei bitumi intorno alla temperatura di transizione vetrosa (Anderson D et al.; 1994).

È stato dimostrato, infatti, che il legante presenta un irrigidimento reversibile se tenuto a temperatura costante, per temperature al di sotto della transizione vetrosa (Bahia HU et al.; 1991).

Lo studio del physical hardening durante il programma SHRP è stato analizzato tramite delle prove al Bending Beam Rheometer (BBR) a 1ora e a 24 ore (AASHTO Provisional Standards; 2002). Sebbene questo requisito non sia stato implementato nello standard di caratterizzazione dei leganti, il recente lavoro di Hesp e Subramani (Hesp et al.; 2009) ha dimostrato che trascurare il fenomeno in fase di laboratorio risulta essere significativo in termini di performance in opera. L'importanza del considerare dell'indurimento fisico è stata discussa anche da Basu (Basu A et al.; 2003), secondo il quale l'assunzione Superpave dell'applicabilità generale di un C fattore di spostamento di sovrapposizione tempo-temperatura di 10° C, non risulta accurata. Uno dei motivi principali per cui è stato trascurato l'indurimento fisico è l'assenza di una procedura semplice e affidabile per stimare i cambiamenti delle proprietà (ad esempio, *stiffness* e *m-value*) dei leganti. Ricercatori come Shenoy (Shenoy A.et al.; 2002) hanno sostenuto che il *rilassamento (stress relaxation)* nelle miscele può bilanciare l'effetto dell'indurimento fisico, in modo che il fenomeno non influisca in termini di importanza ingegneristica.

Altri ricercatori, come Cannone Falchetto e Evans (Evans et al.; 2011, Cannone Falchetto et al.; 2011), hanno misurato l'aumento della rigidezza sia in campioni di legante che di miscele al BBR, mostrando che il modello semi-empirico di Hirsch può essere usato per prevedere l'indurimento dei provini di miscele a partire dall'indurimento nel bitume vergine. Questi ricercatori hanno ritenuto che i risultati inconcludenti relativi all'importanza dell'indurimento fisico nelle prestazioni delle miscele fosse dovuto a carenze e complessità del metodo di prova TSRST (Thermal Stress Restrained Specimen Test) utilizzato per le valutazioni delle prestazioni a bassa temperatura nelle miscele.

## 3.2 Definizione del concetto di "Physical Hardening"

Nei bitumi e in molti polimeri amorfi, l'indurimento fisico è un processo reversibile che si verifica a basse temperature. Questo fenomeno si verifica come conseguenza della riduzione isotermica del volume libero (*free volume*) per temperature prossime alla temperatura di transizione vetrosa, come indicato nella Figura 3.1, e si manifesta come un aumento di *stiffness* e una riduzione della capacità di rilassamento delle tensioni interne (Struik, LCE.;1978). L'effetto di l'indurimento fisico svanisce completamente quando il materiale viene riscaldato a temperatura ambiente (Bahia H.U.; 1991).



Figura 3.1 - Rappresentazione del volume specifico rispetto alla temperatura

La teoria del "*free volume*" considera il volume totale del materiale costituito da una frazione di volume occupato e una frazione di volume libero, a causa dell'irregolarità nell' impacchettamento molecolare.

Come si deduce dalla Figura 3.1, durante il raffreddamento dalle alte temperature, molto al di sopra della  $T_g$ , la riduzione di volume segue la retta di equilibrio termodinamico poiché gli aggiustamenti molecolari sono molto rapidi. Quando si raggiunge la zona di transizione vetrosa, tuttavia, tali aggiustamenti diventano più lenti e, se non avviene la cristallizzazione, ad una determinata temperatura il materiale inizia a deviare dalla condizione di equilibrio.

Se il materiale viene mantenuto in condizioni isotermiche per un lungo periodo di tempo, il suo comportamento tenderà alla condizione di equilibrio. Questa deviazione dalla linearità genera cambiamenti significativi nelle proprietà meccaniche del materiale; tale fenomeno è stato chiamato indurimento fisico (*physical hardening*) (Struik LCE.; 1978). Si noti che nella regione di transizione vetrosa, il legante bituminoso è in uno stato metastabile: le proprietà del primo ordine, come l'entropia, si mantengono quindi continue, mentre le proprietà del secondo ordine, come i coefficienti di dilatazione/contrazione termica o la capacità termica, sono discontinue (Brandrup et al.;2003).

Tabatabaee, Velasquez e Anderson hanno condotto degli studi per capire come l'indurimento fisico sia influenzato da parametri come la temperatura, il tempo di condizionamento, la modificazione, la storia termica e la transizione vetrosa.

Bahia e Anderson hanno comprovato che l'approccio usato per tenere conto dell'effetto delle variazioni di temperatura nei materiali viscoelastici (cioè il principio di

sovrapposizione tempo-temperatura) può essere applicato all'effetto di irrigidimento dell'indurimento fisico dei leganti bituminosi con il tempo di condizionamento utilizzando un fattore di spostamento sulla scala temporale. Essi hanno riferito che le curve di scorrimento ottenute alla stessa temperatura ma in tempi di condizionamento diversi possono essere sovrapposte in una curva maestra di indurimento (Bahia et al, 1991).

Ulteriori studi hanno riportato che il tasso di indurimento dipende dalla composizione chimica del legante, ad esempio dalla lunghezza delle catene molecolari o dal contenuto di paraffine (Claudy et al.; 1992). Inoltre, Kriz et al. (Kriz et al.; 2008) hanno dimostrato che l'indurimento fisico può ancora verificarsi a temperature ben al di sopra di Tg a causa della parziale cristallizzazione di alcuni componenti del bitume.

Lu e Isacsson (Lu et al.; 2000) hanno studiato il tasso di indurimento fisico per cinque bitumi non modificati e 35 modificati con polimeri. Hanno notato che l'indice di indurimento non è sempre aumentato con la diminuzione della temperatura di stoccaggio. Hanno anche concluso che la cinetica dell'indurimento fisico nei leganti modificati sembra dipendere in larga misura dai leganti di base

Anderson e Marasteanu (Anderson et al.;1999) hanno dimostrato che l'indurimento fisico nei bitumi si verifica sia al di sopra che al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, a differenza dei polimeri amorfi, per i quali l'indurimento fisico avviene solo al di sotto del Tg.

## 3.3 Modellazione del Physical Hardening

La modellazione del fenomeno del Physical Hardening nasce dalla necessità di predire il comportamento del materiale, in un vasto range di temperature e tempi di condizionamento, evitando lunghi tempi sperimentali. Un modello in grado di descrivere il fenomeno è stato sviluppato da Tabatabaee, Bahia e Anderson (Tabatabaee et al.;2012). Il modello si basa sulla descrizione tramite modelli analogici del comportamento del materiale. Se si osserva il fenomeno di *creep* (Paragrafo 2.5.1) il volume libero diminuisce gradualmente nel tempo, causando un aumento della rigidezza. Il modello di Burger è spesso utilizzato per modello il comportamento di *creep* nel bitume, l'equazione del modelo è di seguito richiamata:

$$\gamma(t) = \frac{\tau}{G_0} + \frac{\tau}{G_1} \left( 1 - e^{\left( -\frac{t}{\eta_1} \right)} \right) + \frac{\tau}{\eta_2}$$
(3.1)

dove  $\gamma$  è la deformazione risultante,  $\tau$  è la tensione applicata, *t* è il tempo di carico e  $G_0$ ,  $G_1$ ,  $\eta_1$  e  $\eta_2$  sono le costanti del materiale.

A temperature più basse l'effetto del fenomeno può essere descritto dal modello Kelvin:

$$\gamma(t) = \frac{\tau}{G_1} \left( 1 - e^{\left(-\frac{G_1}{\eta_1}\right)} \right)$$
(3.2)

Il comportamento di creep può essere paragonato a quello di physical hardening. La proprietà di base che cambia durante l'indurimento fisico è la mobilità molecolare dovuta alla riduzione del volume libero, che è direttamente correlata alla deformazione sotto carico (Doolittle et al.;1957). La velocità di variazione di volume, che aumenta man mano che la temperatura si avvicina alla temperatura di transizione vetrosa per poi diminuire, è responsabile del *physical hardening rate*.

Questo concetto spiega il meccanismo alla base della tendenza osservata nell'aumento di indurimento fisico al diminuire della temperatura. Nel modello proposto da Tabateebaee si ipotizza che la deformazione sia uniassiale, quindi coincidente con la variazione relativa di deflessione (cioè,  $\frac{\Delta l}{l_0}$ ), la quale può essere sostituita da una variazione relativa del volume,  $\frac{\Delta V}{V_0}$ . Quest' ultima a sua volta è considerata direttamente proporzionale alla variazione relativa della rigidezza o al *physical hardening rate* ( $\frac{\Delta S}{S_0}$ ) per la teoria del volume libero.

$$\gamma \approx \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta S}{S_0} = PHR$$
(3.3)

La velocità di indurimento può essere misurata in laboratorio con il BBR e quindi utilizzata come input nel modello. La variazione di rigidezza ( $\Delta$ S) è calcolata come differenza tra *S*(*60*), *stiffness* a 60 secondi di carico, al momento  $t_i$  e al momento  $t_0$ , prendendo 1 h come tempo di riferimento.

Il *creep* è di solito indotto da una sollecitazione, che nel caso del fenomeno dell'indurimento fisico può esse intesa come l'eccesso di energia interna dovuto alla deviazione del materiale dall'equilibrio termodinamico nella regione di transizione vetrosa. Quindi per il modello è stato previsto un parametro di "stress", $\tau_T$ , basato sulla temperatura di transizione vetrosa,  $T_0$ , sulla temperatura di prova, T, e sulla lunghezza della regione di transizione vetrosa, 2x (Equazione 3.3). Il *physical hardening rate,* quindi, ha un picco in corrispondenza di una certa temperatura,  $T_0$ , e diminuisce fino ad annullarsi man mano che la temperatura raggiunge gli estremi della regione di transizione vetrosa (Figura 3.2).

 $\tau_T = e^{\Lambda \frac{-9(T-T_0)^2}{(2x)^2}}$ (3.4)

Figura 3.2 - Andamento dell'energia interna (τ) rispetto la temperatura (Η. Α. Tabatabaee et al., 2012)

Dai dati sperimentali dello studio di Tabatabaee, Velasquez, e Bahia è stato osservato che la variazione di energia interna ( $\tau_T$ ) intorno a temperatura  $T_0$  non è completamente simmetrica, ma per semplicità è stata adottata una formulazione simmetrica. Inoltre, il tempo di carico del modello di Kelvin è stato sostituito con il tempo di condizionamento. L'equazione finale del modello è la seguente:

$$\gamma = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{\left(1 - e^{\left(-\frac{t_c G}{\eta_1}\right)}\right)}{G} e^{\sqrt{\frac{-9(T - T_0)^2}{(2x)^2}}}$$
(3.5)

In cui:

 $\frac{\Delta S}{S_0}$  = variazione di rigidezza rispetto alla rigidezza misurata dopo 1 ora di condizionamento (Physical Hardening Rate);

 $T_0$  = temperatura di picco per la velocità di indurimento, assunta come Tg;

T = temperatura di condizionamento;

 $t_c$  = tempo di condizionamento;

2x = ampiezza della regione di transizione vetrosa;

*G*,  $\eta = \text{costanti del modello.}$ 

Il modello viene quindi adattato ai dati sperimentali utilizzando la somma dei minimi quadrati, sostituendo a  $T_0$  la temperatura di transizione vetrosa misurata con il metodo dilatometrico.

Dato che  $G e \eta$  sono parametri indipendenti dalla temperatura e dal condizionamento tempo, adattando il modello ai dati sperimentali di soli tre punti a una sola temperatura si possono usare tali parametri per prevedere l'indurimento fisico a qualsiasi altra temperatura o tempo di condizionamento.

I risultati ottenuti sulla base di una valutazione di un esteso database di materiali vengono mostrati in Figura 3.3.



Figura 3.3 - Confronto tra i dati sperimentali e il modello descritto (H. A. Tabatabaee et al., 2012)

#### 3.3.1 Osservazioni finali

- L'indurimento fisico dei bitumi comporta variazioni significative nelle proprietà meccaniche e di conseguenza nella loro risposta alle sollecitazioni. Questo fenomeno può essere caratterizzato da una traslazione orizzontale della risposta del materiale rispetto il tempo di carico. Lo spostamento orizzontale indica che l'influenza dell'indurimento fisico è simile all'influenza dell'abbassamento della temperatura nei materiali semplici termo-reologicamente semplici.
- Il physical hardening rate non aumenta indefinitamente al diminuire della temperatura, ha dei picchi ad una temperatura specifica (che può essere assunta pari alla temperatura di transizione vetrosa), e si avvicina allo zero quando la temperatura aumenta o diminuisce verso gli estremi della regione di transizione vetrosa.
- E stato dimostrato che un modello di *creep* modificato è in grado di riflettere la variazione di *physical hardening rate* con il tempo e la temperatura di condizionamento. I parametri del modello, G e  $\eta$ , sono unici per ogni materiale e costanti in tutti i tempi e le temperature di condizionamento. Così, adattando il modello a tre valori di *p.h. rate* per un'unica temperatura, e, nota la Tg, si può prevedere l'indurimento fisico a qualsiasi altra temperatura o tempo di condizionamento.

- Il modello sviluppato può anche essere utilizzato per stimare il Tg utilizzando i risultati di prove di indurimento fisico a partire da 3 o più temperature.
- Come per qualsiasi modello non lineare, quanto più i dati di input sono vicini tra loro o quanto più brevi sono i tempi di condizionamento utilizzati tanto minore è la precisione dell'estrapolazione del modello a tempi di condizionamento molto più lunghi.

## **4 INDAGINE SPERIMENTALE**

## 4.1 Obiettivi dell'indagine sperimentale

Il lavoro sperimentale, oggetto del presente elaborato, nasce dall'interesse di caratterizzare il fenomeno di indurimento fisico alle basse temperature dei leganti bituminosi; il fenomeno infatti, attualmente non considerato nella caratterizzazione di laboratorio del materiale, risulta significativo in termini di performance del materiale in opera.

La valutazione della natura complessa dell'indurimento fisico è stata realizzata mediante diversi approcci metodologici, prendendo come punto di partenza l'analisi dello stato dell'arte.

Basandosi sugli studi presenti in letteratura sulla caratterizzazione classica del fenomeno, sono state eseguite delle prove di creep al Bending Beam Rheometer (BBR) a diverse temperature e tempi di condizionamento.

Sono state poi sviluppate prove di physical hardening al Dynamic Shear Rheometer (DSR), strumento più versatile, già utilizzato per la caratterizzazione dei leganti alle alte ed intermedie temperature. La valutazione sperimentale alle basse temperature è stata effettuata attraverso l'utilizzo di un sistema di misura di dimensioni inferiori (diametro 4 mm) che consente di ridurre e correggere gli errori strumentali nella misura.

I risultati ottenuti da entrambi gli strumenti sono stati analizzati e modellati.

## 4.2 Materiali

L'indagine sperimentale è stata effettuata su due bitumi, non modificati e non invecchiati, definiti A e B (Tabella 4.1).

I bitumi possono essere classificati in base al loro grado di penetrazione, effettuando delle prove di penetrazione standardizzate (norma UNI EN 1426), misurando, quindi, la penetrazione dell'ago nel bitume analizzato in dmm. Il materiale A risulta avere un valore pari a 49 1/10 mm (classe 40/60), mentre il bitume B pari a 80 1/10 mm (classe 70/100).

Materiale A	Bitume 40/60			
Materiale B	Bitume Azalt 70/100			

Tabella 4.1 - Materiali analizzati

Grazie a indagini sperimentali precedentemente condotte presso il laboratorio di Materiali Stradali del DIATI (Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture) si hanno a disposizione le misurazione della temperatura di transizione vetrosa per enrambi i materiali in analisi:

	Materiale A	Materiale B
Tg [°C]	-21,70	-22,30

Tabella 4.2 - Temperatura di transizione vetrosa per i materiali analizzata

Riguardo la caratterizzazione viscoelastica lineare, sono state effettuate per ciascun materiale delle *Frequency Sweep*, prove in regime oscillatorio a differenti frequenze di carico e differenti temperature.

Una rappresentazione preliminare dei dati, prima di ogni tipo di analisi e elaborazione, può essere effettuata tramite il piano di Cole Cole e il diagramma di Black. Il primo è una rappresentazione grafica del modulo complesso e prevede la costruzione di un diagramma che ha in ascissa G' e in ordinata G''. Il diagramma di Black, invece, rappresenta ogni coppia  $\delta - |G *|$  è valutata ad una frequenza e una temperatura, sulle ascisse si ha l'angolo di fase in scala lineare, sulle ordinate la norma del modulo complesso in scala logaritmica. La curva continua sul piano di Black (Figura 4.1, (a)) indica la validità del principio di sovrapposizione tempo-temperatura, il poter considerare quindi il materiale reologicamente semplice e la buona consistenza dei dati sperimentali.

Osservando i grafici di Cole- Cole (Figura 4.1 (b)) si nota che, lasciando costante il modulo complesso, il materiale B risulti avere un angolo di fase minore di quello A. Tale angolo può assumere valori compresi tra 0 e  $\pi/2$  e misura il rapporto tra le componenti reversibili e viscose. Al valore 0 corrisponde una condizione di perfetta elasticità mentre in corrispondenza di  $\delta=\pi/2$  il materiale si comporta come un fluido viscoso ideale. In

questo caso quindi il materiale B si avvicina maggiormente verso comportamento viscoso.



Figura 4.1 -(a) Diagramma di Black (Materiali A e B); (b) Diagramma Cole-Cole (Materiali A e B)

Un'altra rappresentazione è quella delle curve maestre, o *master curves*, le quali sono ottenute mediante la traslazione dei dati misurati per le diverse temperature di prova e definiscono l'andamento della funzione viscoelastica in questione in un dominio più esteso rispetto a quello delle singole curve iniziali e nel quale sono presenti sia gli effetti del tempo che della temperatura, come detto nel paragrafo 2.5.1.



Figura 4.2 - Curva maestra materiali A (a) e B (b)

Dalla figura 4.2 si osseva che per gli stessi valori di frequenze ridotte il materiale B presenta valori della norma del modulo complesso, |G\*|, più elevati, in particolar modo all'aumentare della frequenza.

## 4.3 Bending Beam Rheometer (BBR)

Il Bending Beam Rheometer (BBR) è stato introdotto durante il progetto SHRP, per valutare le proprietà dei leganti alle basse temperature (rigidezze dai 30 MPa a 1 GPa), per le quali il DSR si presentava inadatto, a causa di significativi errori strumentali. Il BBR (Figura 4.3) è un sistema a trave inflessa usato per ricavare l'andamento nel tempo della rigidezza flessionale dei bitumi a basse temperature.

L'apparecchiatura di prova è costituita da tre componenti principali (Figura 4.3):

- un reometro;
- un bagno a temperatura controllata;
- un sistema di acquisizione dati collegato ad un computer.



Figura 4.3 - Sistema BBR

Il reometro è costituito da un albero di carico, ovvero un'unità di carico a pistone pneumatico su cuscinetti ad aria, un telaio di carico e due supporti per il campione. Il carico, applicato a metà della distanza tra i supporti del campione, è controllato da una cella di carico posta sotto uno dei supporti mentre la deflessione è misurata da un Trasformatore Differenziale Variabile Lineare (LVDT). collegato all'albero di carico.



Figura 4.4 - BBR utilizzato nell'indagine sperimentale

Il gas pressurizzato è usato per controllare l'unità di carico, attraverso due regolatori di pressione. Il primo regolatore regola la pressione in modo che il carico di contatto con il provino sia di  $35 \pm 10$  mN. Il secondo regolatore di pressione viene utilizzato per applicare il carico di prova, che deve essere pari a  $980 \pm 50$  mN all'inizio della prova. Dopo 5 secondi dall'inizio della prova, il carico non deve differire di oltre  $\pm 10$  mN.



Figura 4.5 -Sistema di carico

La temperatura del campione è controllata con precisione dal bagno di alcol in cui è immersa la parte inferiore del telaio di carico e può essere compresa tra -36 °C a 0 °C. La temperatura non deve variare di più di  $\pm$  0,1 °C durante la prova e di  $\pm$ 0,2 °C durante il periodo di condizionamento del provino.



Figura 4.6 - Bagno con fluido (BBR)

La cella di carico e l'LVDT (Figura 4.4) sono collegati ad un computer ed il software restituisce il valore di rigidezza ai tempi di carico scelti (generalmente 8, 15, 30, 60, 120 e 240 secondi). La durata totale di ogni prova è di 240 secondi.

Prima dell'uso dello strumento, è indispensabile eseguire la calibrazione (Figura 4.7), necessaria per la generazione dei coefficienti fondamentali per la conversione dei segnali inviati dal LVDT in valori di forza e di deflessione, espressi rispettivamente in N e in mm.



Figura 4.7 - Strumenti per la calibrazione (BBR)

### 4.3.1 Preparazione del campione

Le dimensioni dei campioni indicate nella normativa AASHTO T313 tengono conto di due aspetti importanti:

 la distribuzione delle sollecitazioni e delle deformazioni all'interno del provino deve essere omogenea; • la preparazione dei provini non deve provocare tensioni o deformazioni residue.

Gli stampi sono dimensionati in modo che i provini abbiano uno spessore di  $6,35 \pm 0,05$  mm per  $12,70 \pm 0,05$  mm di larghezza e  $127,0 \pm 2,0$  mm di lunghezza (Figura 4.8).



Figura 4.8 - Componenti di uno stampo e dimensioni del provino

Tecniche di preparazione inadeguate possono compromettere i risultati dei test. Per questo motivo, gli stampi devono essere puliti prima dell'uso. Sebbene siano disponibili stampi in silicone, si è scelto di utilizzare stampi in alluminio come prevede la normativa europea (EN 14771:2012). (Figura 4.9)



Figura 4.9 - Componenti di uno stampo in metallo

Quando lo stampo e le strisce di plastica sono stati assemblati, il legante precedentemente riscaldato a 150 °C per 40-60 minuti, può essere versato negli stampi. La colata deve essere effettuata con cura per evitare che i vuoti d'aria siano intrappolati e per assicurare

che gli angoli siano riempiti. La superficie del provino di bitume deve essere leggermente al di sopra della parte superiore dello stampo.



Figura 4.10 - Provini all'interno degli stampi dopo la colatura del bitume

Una volta che il bitume è stato versato, si aspettano 15 minuti per rasare il campione con un movimento deciso da un'estremità all'altra per evitare che si stacchino dei frammenti di bitume. La rasatura del campione può essere eseguita mediante una spatola adeguatamente preriscaldata, al fine di evitare che il bitume vi aderisca. Questa operazione è preceduta da un'altra fase detta *buttering* ovvero spalmatura, che consiste nel livellare la superficie di bitume in eccesso, con una spatola riscaldata, per diminuire la resistenza incontrata durante la rasatura (Figura 4.11). Successivamente lo stampo viene mantenuto a temperatura ambiente per 40 minuti.



Figura 4.11 - Butering e Rasatura

Il passaggio successivo è la scasseratura, (Figura 4.12), bitume deve essere sufficientemente rigido durante questa operazione per evitare deformazioni e

danneggiamenti. A tal fine, lo stampo è messo in un congelatore per 10 minuti prima di essere rimosso.



Figura 4.12 - Diverse fasi della scasseratura di un provino

#### 4.3.2 Procedura del test

Prima dell'inizio del test, la macchina deve essere regolata in modo da mantenere il carico di contatto a  $35 \pm 10$  mN, il carico di prova a  $980 \pm 50$  mN e la temperatura sia costante  $(T_{test} \pm 0,1 \,^{\circ}C)$ . Il provino viene posizionato nel bagno e condizionato; al termine del tempo di condizionamento sarà testato. La procedura di prova si basa sulla misurazione delle deflessioni nel tempo di un campione prismatico, nella configurazione di flessione su tre punti, durante l'applicazione di un carico costante, noto (figura 4.13). Pertanto, è possibile calcolare la rigidezza flessionale (S(t)) come segue:

$$S(t)_{max} = \frac{P_{max}L^3}{4bh^3\delta(t)_{max}}$$
(4.1)

In cui:

 $P_{max}$  = carico massimo di prova misurato, N; L = distanza tra i supporti, mm;

h = spessore del provino, mm;

b =larghezza del provino, mm;

 $\delta(t)_{max}$  = deflessione massima del provino al tempo t, mm.

Tutti i termini dell'espressione (4.1) sono costanti durante il test, tranne la deflessione  $\delta$  che aumenta con il tempo di carico.

La pendenza della curva di S(t) rappresenta il parametro *m*, che definisce la capacità di rilassamento del materiale.



Figura 4.13 - Prove di creep al BBR (Rowe et al, 2001)

#### 4.3.3 Prove di creep al BBR

Sono state quindi eseguite delle prove di *creep* al BBR a tre temperature differenti (-24 °C, -18 °C, -12 °C) e sei tempi di condizionamento di breve e lunga durata (1h, 4h, 24h, 72h, 92h, 98h). Le temperature di prova sono state scelte basandosi sulla regione di transizione vetrosa, includendo una temperatura (-18 °C) intorno alla T<sub>g</sub>, misurata in precedenza, e altre due temperature che fossero agli estremi di tale regione ( $T_g \pm 6$  °C). Di seguito, in Tabella 4.3 sono riassunte le prove svolte per ciascun materiale, temperatura e tempo di condizionamento, indicando con "*n*x" il numero di ripetizioni effettuate. Il controllo è stato effettuato sui valori della rigidezza S ottenuti per ciascuna ripetizione (ciascuna compresa nel range di accettabilità del 7,2 %, previsto dalla normativa).

BBR Creep Test			t cond [h]				
Materiali	T [°C]	1	4	24	72	92	98
Α	-12	2x	4x	2x	2x	4x	6x
	-18	2x	2x	4x	6x	/	/
	-24	2x	4x	2x	2x	4x	6x
В	-12	2x	4x	2x	2x	4x	6х
	-18	2x	2x	4x	6x	/	/
	-24	2x	4x	2x	2x	4x	6x

Tabella 4.3 - Programma sperimentale prove al BBR
### 4.4 Dynamic Shear Rheometer (DSR)

Il DSR (Figura 4.14) è uno strumento utile per caratterizzare le proprietà elastiche, viscoelastiche e viscose di materiali, compresi i bitumi, in un'ampia gamma di temperature e frequenze (o tempi di carico).



Figura 4.14 - DSR utilizzato nell'indagine sperimentale

Uno dei principali vantaggi offerti dal DSR è la versatilità, ovvero la possibilità di variare, su uno stesso strumento, il sistema di misura in funzione del tipo di indagine che si vuole eseguire.

Durante le prove al DSR si possono usare piatti paralleli di varie dimensioni ed in generale il diametro diminuisce all'aumentare della rigidezza del materiale. (Goodrich, 1988).

Inoltre, si possono eseguire prove in regime continuo e in regime oscillatorio e si può operare sia in controllo di tensione (*control stress*) che di deformazione (*control strain*). La configurazione adottata in questa indagine è rappresentata dalla coppia piatto-piatto di 4 mm (Figura 4.15) e distanza (*gap*) tra i piatti di 1,75mm. Il sistema di misura utilizzato in tutte le prove è l'unico in grado di limitare gli errori strumentali dovute alle tensioni elevate che si originano nel provino a temperature di test molto basse.



Figura 4.15 - Strumentazione PP04

#### 4.4.1 Preparazione del campione

Il campione viene preparato nel seguente modo:

- Il piatto inferiore viene scaldato fino alla temperatura di 45°C;
- Si trasferisce sul piatto inferiore una piccola quantità di materiale (0,06 g);
- Si porta il piatto superiore al gap desiderato, maggiore di quello di test (PP04: 1,75 mm (gap di test) + 0,120 mm= 1,87 mm);
- Si esegue un'accurata rasatura del materiale in eccesso;
- Viene impostata, infine, la temperatura di 30°C e viene abbassata la cappa;
- Si diminuisce il gap fino a 1,75 mm e si dà inizio alla prova.

#### 4.4.2 Programma sperimentale

Le prove DSR sono condotte con una deformazione (o tensione) che consenta di rimanere in campo LVE, in modo che la risposta non sia funzione della sollecitazione applicata. Sono state impostate 3 differenti tipologie di test: delle Frequency Sweep e delle prove di Creep, utilizzate per valutare la corrispondenza delle misure DSR con quelle BBR, e delle prove di Physical Hardening, nel la norma del modulo complesso è stata monitorata nel tempo, a temperatura costante. I dettagli sperimentali sono riassunti in Tabella Tabella4.4 - Dettagli sperimentali prove al DSR

TEST	Frequenza [rad/s]	Temperatura [°C]
Frequency sweep	Da 1 a 100	0, -6, -12, -18, -24, -30
Creep	-	-18
Physical Hardening	6,18	-+18, -12, -18, -24, -30

Tabella4.4 - Dettagli sperimentali prove al DSR

Le impostazioni di prova per la valutazione del Physical Hardening sono frutto di diversi tentativi e il protocollo definitivo utilizzato è il seguente:

- 1. Raffreddamento da 20 °C a 4 °C (2 °C al minuto);
- 2. Raffreddamento da 4 °C a T<sub>test</sub> (1 °C al minuto);
- Registrazione 20 punti alla T<sub>test</sub> ogni 0,5 min (necessario per calcolare tempo di equilibrio);
- 4. Condizionamento a T<sub>test</sub> per 5 minuti;
- 5. Applicazione deformazione  $\gamma = 0.05$  % e frequenza di 1Hz con acquisizione di un punto;
- I punti 4 e 5 vengono ripetuti per il tempo di condizionamento totale scelto (4h e 25h).

Lo sforzo normale è stato mantenuto nullo durante le fasi di condizionamento, in modo da equilibrare l'eventuale innescarsi di elevate tensioni di trazione a causa della contrazione termica impedita.

## **5** ANALISI DEI RISULTATI

# 5.1 Valutazione del physical hardening sulla base delle prove BBR

Dalle prove di *creep* effettuate al *Bending Beam Rheometer* a diversi tempi di carico, di condizionamento e a differenti temperature, come descritto nel capitolo precedente, si sono ottenuti i valori di D(t), che consentono la valutazione del Physical Hardening tramite diverse metodologie.

Osservando i dati sperimentali, prima di qualsiasi analisi, si osserva che l'indurimento fisico agisce per una stessa temperatura a diversi tempi di condizionamento( $t_c$ ) traslando verticalmente le curve di creep compliance, al crescere di  $t_c$  si hanno valori maggiori di rigidezza, quindi minori di D(t). Questo comportamento è mostrato nella figura 5.1 per il materiale A alla temperatura di -18 °C, tuttavia, è analogo per materiale B e per qualsiasi temperatura di prova.



Figura 5.1 - Dati sperimentali alla temperatura di -18°C a diversi tempi di condizionamento (Materiale A)

## 5.1.1 Metodo 1: Applicazione principio di sovrapposizione tempo temperatura

Sulla base dei dati sperimentali, sono state costruite le curve maestre di D(t) in funzione del tempo di carico, utilizzando il modello CA, descritto nel paragrafo 2.7.1. I parametri del modello e gli shift factors sono stati ricavati sulla base dei dati sperimentali tramite il metodo dei minimi quadrati.

La curva è stata modellata considerando tutte le temperature ed i tempi di condizionamento disponibili e prendendo -18 °C ed 1 h come temperatura e tempo di riferimento. Gli shift factors riguardanti temperature e tempi di condizionamento sono stati valutati in modo distinto; in particolare ad ogni temperatura è stato associato un valore di shift a(T), e ad ogni coppia temperatura-tempo di condizionamento un valore  $a(t_c)$ . È stato osservato infatti che lo stesso tempo di condizionamento presenta uno shift factor differente per ogni temperatura. I valori di shift factors ottenuti sono presentati nelle tabelle 5.1 e 5.2., mentre le curve sono riportate nella figura 5.2 per il bitume A e nella 5.3 per il bitume B.

La curva di riferimento è quella a tempo di condizionamento di 1h e temperatura -18°C, rispetto alla quale vengono traslate tutte le altre curve a differenti tempi e temperature. È stato scelto come tempo di condizionamento di riferimento 1h perché è lo stesso tempo scelto nel modello di *physical hardening* (paragrafo 3.3), secondo il quale prima di questo to = 1h non si ha indurimento fisico del campione di bitume. Mentre, la scelta della temperatura di riferimento è stata arbitraria, la stessa costruzione delle curve maestre potrebbe essere fatta indifferentemente a qualsiasi temperatura di prova.







Figura 5.3 - Curva maestra (Materiale B)

	log (a <sub>T</sub> )		
T [°C]	Α	В	
-12	-1,24	-1,26	
-18	0,00	0,00	
-24	1,01	1,22	

Tabella 5.1 - Shift factors rispetto alla temperatura

		log (	a <sub>tc</sub> )
T [°C]	tc [h]	Α	В
	1	0,00	0,00
	4	-0,23	-0,06
10	24	-0,39	-0,10
-12	72	-0,46	-0,17
	92	-0,49	-0,17
	99	-0,51	-0,16
	1	0,00	0,00
-18	4	-0,31	-0,02
	24	-0,54	-0,12
	72	-0,69	-0,20
	1	0,00	0,00
-24	4	-0,28	-0,05
	24	-0,36	-0,12
	72	-0,76	-0,14
	92	-0,79	-0,20

Tabella 5.2 - Shift factors rispetto al tempo di condizionamento

Tramite la valutazione degli shift factors  $a_{tc}$ , ottenuti per i diversi tempi di condizionamento, può essere effettuata una prima analisi del fenomeno di Physical Hardening.

Come parametro di valutazione può essere calcolato uno "Shift Factor Rate",  $\Delta a$ , funzione del tempo di condizionamento, nel modo seguente:

$$\Delta a = \left| \log \left( a_{tc} - a_{tc,0} \right) \right| \tag{5.1}$$

In cui:

 $a_{tc}$  = shift factor per un certo tempo di condizionamento  $t_c$ ;

 $a_{tc,0}$  = shift factor per un tempo di condizionamento di riferimento  $t_{c,0}$ ;

 $t_0$  = tempo di riferimento.

Di conseguenza, un valore maggiore di  $\dot{a}$  corrisponderà ad un indurimento maggiore. Le curve dei parametri calcolati, per i due materiali sono rappresentate nelle figure Figura 5.4 e Figura 5.5.



Figura 5.4 - Rappresentazione shift factors a diverse temperature (Bitume A)



Figura 5.5 - Rappresentazione shift factors a diverse temperature (Bitume B)

Il bitume A presenta numericamente dei valori minori rispetto al bitume B, indicando una suscettibilità minore alla temperatura. Inoltre, entrambi i materiali mostrano un irrigidimento maggiore per la temperatura di -24 °C, mentre si riscontrano i valori minori alla temperatura di -12 °C per il materiale A, a -18°C per il materiale B.

#### 5.1.2 Metodo 2: Modellazione curve di physical hardening

A partire dai dati sperimentali ottenuti può essere calcolato il *physical hardening rate* (3.5). I valori ottenuti vengono riportati nei grafici seguenti, per entrambi i materiali.



Figura 5.6- Rappresentazione dati sperimentali di physical hardening rate (Bitume A)



Figura 5.7 - Rappresentazione dati sperimentali di physical hardening rate (Bitume B)

Dalla figura 5.6 si può notare che per il materiale A, la temperatura alla quale si raggiungono i massimi valori sperimentali di *physical hardening rate* è -18 °C, prossima, quindi, alla Tg misurata (-21,72 °C). Mentre, per il materiale B la temperatura di picco è rappresentata da -12 °C, ben lontana dalla temperatura di transizione vetrosa, -22 °C, come si osserva dalla figura 5.7. L'andamento del fenomeno risulta coerente con quello analizzato tramite shift factors, come si può notare nelle figure 5.8 e 5.9, in cui sono riportati i valori di PHR rispetto agli shift factors, in particolare si ha un R<sup>2</sup> di 0,88 per il materiale A e di 0,77 per il materiale B.



Figura 5.8 - Physical Hardening Rate e shift factors (Materiale A)



Figura 5.9 - Physical Hardening Rate e shift factors rate (Materiale B)

Come mostrato nelle figure 5.6 e 5.7 di PHR misurato e come ribadito nelle rappresentazioni di stress a diverse temperature, figure 5.10 e 5.11, le temperature di picco di indurimento si hanno a -18 °C e -12 °C, rispettivamente per il bitume A e il bitume B.

In particolare, l'andamento di *physical hardening rate* alla temperatura di prova di -12°C potrebbe essere dovuto ad una sovrapposizione di diversi fenomeni di indurimento nelle zone di confine della regione di transizione vetrosa.

Data la complessità sperimentalmente nel distinguere tali fenomeni e nel definire i limiti di limite, ossia stabilire fino a quale temperatura interviene il physical hardening e in base a quale criterio, nella modellazione del fenomeno la Tg è stata inserita come parametro e non più come dato misurato. Questa viene quindi non più intesa come temperatura di transizione vetrosa, ma come temperatura di picco del PHR, valutata sperimentalmente.



Figura 5.10 – PHR in funzione della temperatura di condizionamento (Materiale A)



Figura 5.11 - PHR in funzione della temperatura di condizionamento (Materiale B)

È stato applicato ai dati sperimentali il modello descritto nel paragrafo 3.3 (Equazione 3.5). Per tarare la modellazione sono state inseriti le medie pesate, in base al numero di ripetizioni effettuate, di tutti i dati a disposizione, considerando tutte le temperature di prova ed escludendo quei valori a  $t_0$  (1h di condizionamento).

Si è deciso di includere il valore della temperatura di transizione vetrosa, Tg, tra i parametri di modello che sono, quindi, quattro: *G*,  $\eta$ , *Tg*, *2x*. È stato utilizzato il Risolutore di Excel per minimizzare la differenza tra la curva di *physical hardening rate* sperimentale e quella del modello.

I risultati ottenuti sono rappresentati per entrambi i materiali nella figura 5.12 e 5.13 ed i parametri determinati sono riportati nella Tabella 5.3.

	A	В
G	1,61	4,01
η	7,93	46,60
Тø	-15,35	-8,85
2x	27,07	45,34

Tabella 5.3 - Parametri di modello (Materiali A e B)



Figura 5.12 - Rappresentazione dati sperimentali BBR e curve di modello standard (Bitume A)



Figura 5.13 - Rappresentazione dati sperimentali BBR e curve di modello standard (Bitume B)

Osservando i risultati si nota chiaramente che il modello non si adatta bene ai dati sperimentali, in particolar modo per lunghi tempi di condizionamento.

Il modello sviluppato sulla base del modello di Kelvin si presenta, quindi, inadatto come strumento predittivo del fenomeno del *physical hardening*. A breve termine il modello prevede un irrigidimento elevato, la pendenza della curva in corrispondenza del primo tratto è superiore a quella che avrebbe una curva sperimentale. Invece, a lungo termine la modellazione stabilisce l'esaurimento dell'indurimento fisico a partire dalle 20 ore, sottostima, quindi, l'asintoto, ossia il valore massimo di *physical hardening rate* che potrebbe essere raggiunto da ciascun materiale.

#### 6.1.2.1 Introduzione modello modificato

Per ottenere una soluzione più accurata, si è deciso di modificare il modello tramite l'inserimento di un altro elemento di Kelvin in serie, ai parametri, quindi, considerati in precedenza si aggiungono  $G_2 e \eta_2$  del secondo elemento. Tale soluzione ha permesso di modellare con maggior precisione l'andamento del *physical hardening rate*, sia per tempi di condizionamento brevi che lunghi.



Figura 5. 14 - Modello meccanico con due elementi di Kelvin in serie

L'implementazione di questo modello, definito *modello a due elementi*, è stata possibile attraverso lo sviluppo di una nuova equazione, ottenuta dall' espressione di *PHR* del modello a un elemento. Ricordando quanto detto sui modelli generalizzati, paragrafo 2.6.6, e introducendo i parametri del secondo elemento in serie,  $G_2 e \eta_2$ , si può scrivere la seguente equazione:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \left(\frac{\left(1 - e^{\left(-\frac{(t_c - t_0)G_1}{\eta_1}\right)}\right)}{G_1} + \frac{\left(1 - e^{\left(-\frac{(t_c - t_0)G_2}{\eta_2}\right)}\right)}{G_2}\right) e^{\sqrt{\frac{-9(T - T_0)^2}{(2x)^2}}}$$
(5.2)

In cui:

 $\frac{\Delta S}{S_0} = PHR;$   $T_0 = \text{temperatura di picco per per il PHR};$  T = temperatura di condizionamento; $t_c = \text{tempo di condizionamento};$ 

 $t_0$  = tempo di condizionamento di riferimento;

2x = ampiezza della regione di transizione vetrosa;

 $G_1$ ,  $\eta_1$  = parametri del primo elemento del modello;

 $G_2$ ,  $\eta_2$  = parametri del secondo elemento del modello.

La metodologia utilizzata è stata la stessa del precedente modello.

In tabella Tabella 5.4 e nelle figure Figura 5.16 e 5.16 sono riportati per ciascun materiale i risultati ottenuti.

	Α	В
$G_1$	4,03	19,95
$\eta_1$	1,06	1,00
$G_2$	2,13	4,79
$\eta_2$	48,73	200,57
Τø	-17,35	-14,01
2x	35,10	34,60

Tabella 5.4 - Parametri di modello per i materiali A e B



Figura 5.15 - Rappresentazione dati sperimentali BBR e curve di modello modificato (Bitume A)



Figura 5.16 - Rappresentazione dati sperimentali BBR e curve di modello modificato (Bitume B)

Pr valutare la bontà dei risultati ottenuti di PHR, è stato calcolato il valore di  $R^2$  del modello, esso è aumentato rispetto al modello a un elemento, per il materiale A si è passati da 0,76 a 0,98, mentre per il materiale B da 0,91 a 0,98.

Tuttavia, l'aumento del numero di parametri di modello rispetto alla soluzione del precedente paragrafo ha portato a una difficoltà maggiore nell'utilizzo del Risolutore di Excel. La determinazione dei sei parametri è stata macchinosa avendo a disposizione un numero esiguo di dati sperimentali.

Sono mostrate nelle figure 5.17 e 5.18 per entrambi i materiali la misura della Tg al DSR e la curva a campana che descrive l'andamento del *physical hardening rate*, rappresentato dal termine di amplificazione  $\tau$ , *stress*, rispetto a diverse temperature di prova. Come spiegato nel paragrafo 3.3 il PHR ha un picco in corrispondenza di una certa temperatura,  $T_0$ , e diminuisce fino ad annullarsi man mano che la temperatura raggiunge gli estremi della regione di transizione vetrosa.

Si osserva che la temperatura di picco di indurimento fisico,  $T_0$ , differisce dalla temperatura di transizione vetrosa, Tg, misurata al DSR, si riscontrano per entrambi i

materiali temperature di qualche grado più elevato rispetto alla Tg, ciò può essere dovuto alla diversità di strumentazioni e a i tempi e i modi di condizionamento.



Figura 5. 17 - Rappresentazione di τ rispetto a diverse temperature di prova e della Tg misurata al DSR (Materiale A)



Figura 5. 18 - Rappresentazione di τ rispetto a diverse temperature di prova e della Tg misurata al DSR per la determinazione della Tg (Materiale B)

# 5.2 Valutazione del physical hardening sulle prove al DSR

L'analisi dei dati ottenuti dalle prove al DSR è stata sviluppata in due parti, nella prima si è scelto di studiare una funzione viscoelastica, D(t), mettendo a confronto i valori ottenute da diverse tipologie di prove, Frequency swepp, Creep test al DSR e al BBR, per valutare le differenze e analogie tra strumentazioni e prove differenti. Nella seconda parte è stato applicato il modello modificato precedentemente ai dati delle prove di physical hardening e sono stati commentati tenendo conto dei risultati ottenuti prima al BBR e delle considerazioni fatte nella prima parte.

#### 5.2.1 Sviluppo di una procedura di analisi basata sulle prove al DSR

È stata proposta una comparazione tra i risultati delle due diverse configurazioni di prova al fine di impostare una prova adeguata al DSR, che consenta di valutare in modo coerente lo stesso fenomeno di indurimento osservato al BBR, e di sviluppare una metodologia di analisi. La valutazione è stata effettuata in condizioni di equilibrio termico, senza considerare il fenomeno del Physical Hardening.

Sono stati quindi confrontati i dati sperimentali delle prove di creep al BBR con quelli ottenuti al DSR, sia dalle *prove di creep* che da quelle di *frequency sweep*.

La funzione di creep, D(t), è stata ricavata dai dati in oscillatorio delle frequency sweep tramite conversione matematica, dal dominio della frequenza a quello del tempo (descritti nel paragrafo 3.4.2).

Per completezza di trattazione, sono stati analizzati tre differenti metodi di conversione. Il primo metodo utilizzato è basato sull'equazione (2.58) ed è chiamato nel presente elaborato *Metodo 1*, si tratta di un metodo semplificato che approssima il comportamento del materiale alle basse temperature come elastico. Il secondo metodo applicato, *Metodo* 2, è quello descritto dall'equazione (2.60), ovvero un metodo empirico sviluppato durante il progetto di ricerca SHRP sulla base dell'espressione di Ferry. Per ultimo, è stato applicato il metodo numerico che si basa sulle serie di Prony (Equazione 2.59). Per confrontare i risultati ottenuti al DSR con quelli del BBR, è stato ipotizzato un coefficiente di Poisson costante, pari a 0,5.

Sono riportati i grafici che rappresentano le curve di D(t) in funzione del tempo ottenute con i tre metodi di *interconversion* per ciascun materiale.



Figura 5.19 - Confronto curve D(t) derivanti da metodi differenti di interconversion (Materiale A)



Figura 5.10 - Confronto curve D(t) derivanti da metodi differenti di interconversion (Materiale B)

Sono state, inoltre, calcolate le variazioni percentuali in valore assoluto di D(t) ad un tempo di 60s per ogni metodo di *interconversion* rispetto alla creep compliance a 60s ottenuta dai dati al BBR. Dalla figura 5.21 si osserva che la percentuale minore è stata ottenuta con il *metodo 2*, per il materiale A, con il metodo numerico per il materiale B, nel primo caso i valori di *creep comliance* si distanziano del 7,59%, mentre nel secondo del 3,59%.



Figura 5. 21 - Variazione in percentuale di D(t) a 60 s con i metodi di *interconversion* rispetto a D(t) a 60 s Prony

Se si prende come riferimento la curva di *creep compliance* ottenuta con le serie di Prony, ossia il metodo che rappresenta per definizione la miglior soluzione ottenibile dalle Frequency sweep, si osserva che per il materiale A la curva ricavata dal *metodo 2* non si distanzia eccessivamente da quella del metodo numerico (Figura 5.22), mentre per il materiale B è la curva del *metodo 1* quella più vicina ai valori derivante dalle serie di Prony (Figura 5.23).

Di seguito sono riportati i grafici che rappresentano le curve di *creep compliance*, D(t), ricavate tramite i tre metodi di *interconversion* e quelle derivanti dalle prove di *creep* al BBR e al DSR, presentate nel paragrafo precedente.



Figura 5.22 - Confronto curve D(t) (Materiale A)



Figura 5.23 - Confronto curve D(t) (Materiale B)

Se si osservano la curva *Creep Test\_BBR* e quella D(t)\_*Prony*, miglior soluzione di *interconversion*, si nota una piccola distanza tra di esse per tempi elevati; questo *shift* può essere attribuito ai diversi tempi di condizionamento, alle differenti dimensioni dei provini tra BBR e DSR, e, in generale, all' utilizzo di due tipologie di strumentazioni con metodologie di prova diverse.

Inoltre, le prove di Creep eseguite al DSR sono un mezzo di confronto sia per le curve ottenute da *interconversion* sia per le rappresentazioni delle prove di *creep* al BBR, si ha una sovrapposizione tra queste solo per alcuni intervalli di tempo. Come è mostrato nel grafico permane una differenza tra i risultati ottenuti ai diversi macchinari o tra tipologie di prove differenti. La funzione viscoelastica D(t), anche se ricavata da vari metodi dovrebbe dare gli stessi risultati, tuttavia nella pratica sottoporre un campione a una prova flessionale (BBR) o sollecitarlo con un'azione di taglio in continuo (Creep Test al DSR) o in oscillatorio (Frequency Sweep al DSR) determina differenze non trascurabili.

Nella figura 5.24 sono state calcolate le variazioni percentuali in valore assoluto di D(t) ad un tempo di 60s per la prova di creep al BBR. e quella al DSR rispetto al valore della funzione viscoelastica in esame a 60s derivata dalla prova di Frequency Sweep con il metodo numerico con le serie di Prony. Si osserva che la percentuale minore è stata ottenuta con la prova di creep al DSR, per il materiale B, con quella al BBR per il materiale A, nel primo caso i valori di *creep comliance* si distanziano del 2,6%, mentre nel secondo del 9,92%.



Figura 5. 24 - Variazione in percentuale di D(t) a 60 s per le prove di creep rispetto a D(t) a 60s con metodo di Prony

## 5.2.2 Applicazione del modello di physical hardening sulle prove al DSR

In analogia con quanto sviluppato nell'analisi dei dati al BBR, è stato calcolato un PH Rate per ciascun punto misurato. È stato necessario, quindi, fissare per ogni prova un tempo di condizionamento di riferimento zero, nel BBR pari a quello che nelle prove al BBR era 1h ora di condizionamento. Per decidere a partire da quale istante, detto tempo di equilibrio, si potesse calcolare il physical hardening rate sono presi in esame i primi venti punti misurati.

Sono stati calcolati la media per ogni cinque valori consecutivi di norma di modulo complesso,  $|G^*|$ , registrato e la deviazione standard di tale numero ottenuto dal valore puntuale di  $|G^*|$ . Infine, sono stati ricavati i tempi come rapporto tra la media di cinque punti consecutivi deviazione standard e la corrispondente media di valori di modulo

dinamico  $|G^*|$ . Questo procedimento è stato ripetuto per tutti e venti i punti misurati e si è scelto come *tempo di equilibrio* (t<sub>0</sub>) il primo valore che fosse minore o uguale a 1, mentre il corrispondente *dynamic shear modulus* è stato preso come termine di riferimento, un modulo dinamico iniziale, rispetto al quale determinare il *physical hardening rate*.

Il PHR può essere quindi calcolato come:

$$\frac{\Delta |G^*|}{|G_0^*|} = \frac{|G_i^*| - |G_0^*|}{|G_0^*|}$$
(5.2)

In cui:

 $\Delta |G^*|$  = variazione di norma del modulo complesso rispetto al valore di rifermento;

 $|G_0^*|$  = norma del modulo complesso al tempo di equilibrio termico;

 $|G_i^*|$  = norma del modulo complesso misurato all'istante i-esimo

Dopo aver calcolato il *physical hardening rate* per ogni temperatura di prova e tempo di condizionamento, è stato applicato il *modello a 2 elementi*, ottenuto dalla modifica del modello standard e utilizzato in precedenza per prevedere l'indurimento fisico a partire dai risultati delle prove al BBR. La riduzione dei tempi di test e la facilità di esecuzione delle prove, rispetto a quelle al BBR, hanno garantito un maggior numero di dati, si hanno misure a cinque temperature differenti e punti registrati in continuo, un punto ogni 5 minuti per 4 o 25 ore di condizionamento.

Per tarare il *modello a 2 elementi* sono stati scelti i dati misurati a tre temperature tra le cinque disponibili, -12 °C, -18 °C, -24 °C, e a diversi tempi, brevi e lungi, in maniera tale che ricoprissero omogeneamente l'arco temporale di tutta la durata della prova. Includendo la Tg tra i parametri liberi, è stato utilizzato il Risolutore di Excel per minimizzare la differenza tra la curva sperimentale di PHR e i valori di modello. I parametri di modello, Tg, 2x,  $G_1$ ,  $\eta_1$ ,  $G_2$ ,  $\eta_2$ , sono stati ricavati, quindi, imponendo come cella obiettivo del Risolutore la somma delle differenze ai minimi quadrati tra i dati misurati di *physical hardening rate* e quelli ottenuti dalla modellazione.

I valori di R<sup>2</sup> ottenuti per il materiale A e il materiale B sono rispettivamente 0,98 e 0,93.

Sono riportati per ciascun materiale i grafici che mettono a confronto la curva sperimentale di *physical hardening rate* con quella di modello e le tabelle con i parametri ottenuti (Figure 5.25 e 5.26, Tabelle 5.5 e 5.6).



Figura 5.25 - Rappresentazione dati sperimentali DSR e curve di modello (Bitume A)

PARAMETRI	DSR	BBR
t <sub>R1</sub> [h]	0,50	0,26
t <sub>R2</sub> [h]	7,66	22,88
Tg [°C]	-15,37	-17,35
2x [°C]	53,81	35,10

Tabella 5.5 – Confronto parametri ottenuti dalla modellazione (Bitume A)



Figura 5.26 - Rappresentazione dati sperimentali DSR e curve di modello (Bitume B)



Figura 5. 27 - Curve sperimentali e di modello di Physical hardening alle temperature di verifica (Materiale A)



Figura 5. 28 - Curve sperimentali e di modello di Physical hardening alle temperature di verifica (Materiale B)

PARAMETRI	DSR	BBR
t <sub>R1</sub> [h]	0,09	0,05
t <sub>R2</sub> [h]	7,49	34,60
Tg [°C]	-9,17	-14,01
2x [°C]	50,42	39,77

Tabella 5.5 - Confronto parametri ottenuti dalla modellazione (Bitume B)

Dalle tabelle 5.5 e 5.6 si può notare come per entrambi i materiali i tempi di ritardo al BBR siano maggiori rispetto a quelli del DSR, in particolare il termine  $t_{R2}$  indica quando si ha il valore massimo di *physical hardening*, ossia è raggiunto il valore asintotico. La differenza tra i due termini è da attribuirsi alle differenti strumentazioni e modalità e tempi di condizionamento dei provini al BBR e al DSR.

Nella tabella 5.7 sono presentati i massimi valori raggiungibili di *physical hardening rate* per ogni materiale in base al macchinario utilizzato e alla temperatura di prova, quanto più questa è vicina alla temperatura Tg ottenuta con il modello tanto più il PHR sarà maggiore. Ad esempio, per il bitume A la Tg al BBR ricavata dalla modellazione è -17,35 (

Tabella 5.5), pertanto il physical hardening rate massimo si riscontra a -18 °C.

Inoltre, si osserva che la temperatura di transizione vetrosa da modellazione presenta valori differenti rispetto a quelli di riferimento, in particolare si tratta di valori più elevati. Analizzando la Tg sulla base della tipologia di strumenti adoperati, non si riscontrano differenze consistenti tra le temperature di transizione ottenute, differenze del tutto accettabili se si considera che le metodologie di prova, ossia tempi di condizionamento e di prova, tra BBR e DSR e, quindi, tutti i risultati ottenuti dovrebbero essere confrontati tramite un termine di paragone per ricondursi a una medesima scala.

P.H.R <sub>max</sub>				
	1	A	]	B
T [°C]	DSR	BBR	DSR	BBR
-12	0,34	0,58	0,16	0,25
-18	0,32	0,72	0,12	0,23
-24	0,24	0,52	0,07	0,12

Tabella 5.6 - Valori massimi ottenibili di physical hardening rate

Da sottolineare anche un altro aspetto nell'analisi dei risultati di physical hardening rate, si riscontrano valori sperimentali elevati in corrispondenza di temperature lontane dalla Tg e ai limiti della regione di transizione vetrosa, come mostrato nel Figura 5.29 la curva sperimentale a -30 °C è traslata più in alto rispetto a quella di modello, ciò significa che potrebbero essere presenti fenomeni diversi dal physical hardening che causano un indurimento del materiale. Anche i dati alla temperatura di +18°C (Figure 5.27 e 5.28), temperatura al di fuori del range di studio sperimentale alle basse temperature, ribadisce il concetto appena esposto, qui interverranno fenomeni di mobilità molecolare, steric hardening, che influenzano fortemente il comportamento del materiale. Come già accennato in precedenza, è difficile stabilire il confine di azione del physical hardening, la semplificazione da modello della simmetria della regione di transizione vetrosa potrebbe non essere adeguata e necessiterebbe di ulteriori approfondimenti.

Le figure 5.29 e 5.30 mostrano il comportamento del physical hardening rate rispetto alla temperatura, la curva a campana del DSR presenta una traslazione verso destra rispetto a quella relativa al BBR. Le motivazioni potrebbero essere ricondotte al tempo di equilibrio

termico, che per le prove al BBR è stato considerato pari a 1h, mentre per quelle al DSR è stato calcolato volta per volta ottenendo risultati inferiori o uguali a 7 minuti, i quali potrebbero essere una sottostima rispetto al tempo reale di equilibrio. Ipotizzando che al DSR venga raggiunto in pochi minuti un equilibrio termico, l'indurimento fisico, quindi, ha inizio a una temperatura maggiore, ciò spiega perché la curva di *stress* relativa al DSR sia traslata rispetto a quella del BBR.



Figura 5.29 - Rappresentazione di τ rispetto a diverse temperature di prova e della Tg misurata al DSR (Materiale A)



Figura 5.30 – Rappresentazione di τ rispetto a diverse temperature di prova e della Tg misurata al DSR (Materiale B)

#### 5.3 Osservazioni

Dall' analisi dei dati sperimentali ottenuti dai due diversi macchinari e dalla modellazione delle curve di physical hardening si è osservato che:

- il physical hardening rate ha dei picchi ad una temperatura specifica, che dovrebbe essere rappresentata dalla temperatura di transizione vetrosa, tuttavia si necessita di numerose prove per definire la regione di azione del fenome di indurimento fisico;
- il numero elevato di parametri del modello modificato rende macchinoso il procedimento tramite Risolutore di Excel, ciò influisce sul raggiungimento di una soluzione accurata ed univoca. Un modo per semplificare la modellazione potrebbe essere eliminare alcuni parametri liberi tramite un vincolo tra alcuni di essi;
- i dati sperimentali per tarare il modello, in particolar modo al BBR, devono essere ampliati, occorrono più valori di *physical hardening rate* a diversi tempi di condizionamento e a un numero maggiore di temperature per ottenere soluzioni più precise;
- la scelta di nuove temperature di prove deve essere basata sulle osservazioni fatte riguardo l'ampiezza della regione di transizione vetrosa, per verificare i limiti ipotetici della regione di azione del *physical hardening*.

## CONCLUSIONI

L'indagine sperimentale, presentata in questo elaborato, riguarda lo studio del fenomeno dell'indurimento fisico alle basse temperature (*physical hardening*) a cui sono soggetti i bitumi stradali nelle normali condizioni di impiego.

Sono stati analizzati due materiali tal quali, non invecchiati e non modificati, con differenti gradi di penetrazione, utilizzando due differenti macchinari: il *Bending Beam Rheometer* (BBR) e il *Dynamic Shear Rheometer* (DSR).

In primo luogo, sono state quindi effettuate delle prove di creep al BBR, a diverse temperature e tempi di condizionamento. I risultati sono stati analizzati attraverso due diverse metodologie: l'applicazione del principio di equivalenza tempo-temperatura (Metodo 1) e la modellazione delle curve di *physical hardening rate* PHR (Metodo 2).

Il primo metodo si basa sulla validità del principio di equivalenza tempo-temperatura e la valutazione del fenomeno è stata effettuata tramite l'analisi degli shift factors ottenuti dalla modellazione. Per il secondo metodo sono stati calcolati sperimentalmente i valori di PHR in funzione del tempo di condizionamento e le risultati curve sono state modellate attraverso un modello, presente in letteratura, basato sul modello meccanico di Kelvin.

Il modello così composto si è dimostrato inadatto alla valutazione del fenomeno sui materiali testati, ed è stato quindi modificato, attraverso l'inserimento di un secondo elemento di Kelvin collegato in serie. L'analisi è stata poi effettuata considerando i parametri del modello. I due metodi di analisi si sono dimostrati quindi coerenti ed in grado di valutare il fenomeno di indurimento fisico sulla base delle prove al BBR.

A seguito della recente introduzione di un nuovo sistema di misura che consente di utilizzare il DSR alle basse temperature, è stato deciso di sviluppare un piano sperimentale ed una conseguente metodologia di analisi, sulla base di quanto ottenuto con le prove al BBR, utilizzando il DSR.

È stata quindi necessaria una prima valutazione sulla corrispondenza delle funzioni viscoelastiche lineari in condizioni di equilibrio termico, risultanti dalle misure effettuate attraverso i due macchinari. L'analisi è stata svolta utilizzando come parametro la funzione di creep D(t): sono stati confrontati quindi i valori di D(t) provenienti da prove di creep al BBR con quelli ricavati da prove di creep al DSR.

È stato infine scelto di aggiungere alla valutazione i valori di D(t) ricavati tramite conversione numerica da delle prove in oscillatorio al DSR.

I risultati hanno mostrato come le funzioni D(t), ricavate tramite diverse metodologie di prova, presentino delle differenze che devono essere tenute in considerazione nell'analisi. È stata infine proposta una nuova metodologia di prova per valutare il *physical hardening* al DSR che consente una registrazione del modulo in continuo, permettendo, rispetto alle prove standard al BBR, si infittire le curve di PHR e diminuire i tempi sperimentali. Il modello considerato nel Metodo 2 è stato quindi applicato alle prove DSR, utilizzando la stessa metodologia usata per il BBR. I parametri del modello sono stati quindi analizzati e confrontati con quelli ottenuti al BBR.

In particolare, è stato osservato che dalle misure al DSR si ottiene un PHR massimo inferiore rispetto a quello ottenuto dal BBR e viene raggiunto in un tempo minore.

Per entrambi è stato osservato come la temperatura di picco del PHR fosse maggiore rispetto alla temperatura di transizione vetrosa.

Sono necessarie quindi indagini più approfondite, per completare quanto proposto e osservato in questo elaborato che si pone come punto di partenza di un'indagine più ampia.

## Bibliografia

- American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO). (2002) M320: standard specification for performance-graded asphalt binder. Washington DC: AASHTO Provisional Standards.
- American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO). (2005). Standard T313–05: Standard method of test for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the Bending Beam Rheometer (BBR). Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. 25th ed.
- Anderson DA, Marasteanu MO. (1999). Physical hardening of asphalt binders relative to their glass transition temperatures. *Transport Res Rec: J Transport Res Board*;1661:27–34.
- Anderson, D.A. (2008). Why Characterize Binder Rheology With Mathematical Models. Models – What Is Needed . 1–17.
- Anderson D, Christensen D, Bahia HU, Dongre R, Sharma M, Antle C et al. (1994). Binder characterization and evaluation. Physical characterization, *SHRP A-369*. (vol. 3).
- Bahia HU, Anderson DA. (1993) Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders. *J Assoc Asphalt Paving Technol*;62:93–129.
- Bahia HU, Anderson DA. (1991). Low-temperature physical hardening of asphalt cements. Proceeding of the international symposium for chemistry of bitumen. Rome.
- Bahia HU, Anderson DA (1992). Physical hardening of asphalt binders and relation to compositional parameters. *Preprints of the 204th American Chemical Society (ACS) national meeting.* vol. 37(3 and 4).
- Basu A, Marasteanu M, Hesp SAM. (2003). Time-temperature superposition and physical

hardening effects in low-temperature asphalt binder grading. *Transport Res Rec: J Transport Res Board*,1829(1):1–7.

- Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA. Polymer handbook.(2003).4th ed. New York: Wiley-Interscience.
- Brown AB, Sparks JW, Smith FM. (1957). Steric hardening of asphalts. *Proc Assoc Asphalt Paving Technol*, 26:486–94.
- Cannone Falchetto A, Mugurel T, Ki Hoon M, Marasteanu MO, Dongre RN. (2011). Physical hardening: from binders to mixtures. *Proceedings of the 90th annual meeting of the transportation research board. Washington (DC).*
- Ch. Gaestel, R. Smadia, K. A. L. (n.d.). Contribution à la connaissence des propriétés des bitumes routiers.
- Christiansen, D.W., Anderson D. A. (1992). Interpretation of dynamic mechanical test data for paving gradea sphalth cement.
- Claudy PM, Letoffe JM, Rondelez F, Germanaud L, King G, Planche JP.(1992). A new interpretation of time-dependant physical hardening in asphalt based on DSC and Optical Thermoanalysis. 204th ACS Meeting Division of Fuel. Chemistry; p. 1408–26.
- Corbett L.W. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphaltening, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Anal Chem*;41:576-9.
- Doolittle AK, Doolittle DB. (1957). Studies in newtonian flow V: further verification of the free space viscosity equation. *J Appl Phys* ;28(8):901.
- Edwards Y. (2005). Influence of waxes on bitumen and asphalt concrete mixtures performance. Ph.D Theisis, KTH Architecture and the Built Environment.

- Evans M, Marchildon R, Hesp SAM.(2011). Effects of physical hardening on stress relaxation in asphalt cements – implications for pavement performance. *Transport Res Rec: J Transport Res Board*;2207:34–42.
- Ferry JD. (1980). Viscoelastic properties of polymers. 3rd ed. New York, NY: Wiley;
- Hesp SAM, Terlouw T, Vonk WC. (2000). Low-temperature performance of SBSmodified asphalt. *J Assoc Asphalt Paving Technol*;69:540–73.
- Hesp SAM, Subramani S. (2009). Another look at the bending beam rheometer for 61 specification grading of asphalt cements. In: Torino, Italy: proceedings of 6th MAIREPAV conference.
- Hofko, B., Blab, R., Eberhardsteiner, L., Fussl, J., Grothe, H., Handle, F., Hospodka, M., et al.. *Microstructure and rheology of bitumen*, 5–10.
- Krishnan, J. M., & Rajagopal, K. R. (2003). Review of the uses and modeling of bitumen from ancient to modern times. *Applied Mechanics Reviews*, *56*(2), 149–214.
- Kriz, P., Stastna, J. and Zanzotto, (2008). L."Glass Transition and Phase Stability in Asphalt Binders. 3rd EATA conference Lyon, France, April 14-15<sup>th</sup>.
- Lu X, Isacsson U. (2000). Laboratory study on the low temperature physical hardening of conventional and polymer modified bitumens. *Constr Build Mater*;14:79–88.
- Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P. (2005). Wax morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*, Vol.40, 2005.
- Marasteanu M. (2004). Role of bending beam rheometer parameters in thermal stress calculations. Transport Res Rec: *J Transport Res Board*. 1875:9–13.
- Schapery, R. A. (1961). A Simple Collocation Method for Fitting Viscoelastic, (February 1962), 15.
- Shenoy A. (2002). Stress relaxation can perturb and prevent physical hardening in a constrained binder at low temperatures. *Road Mater Pavement Des*;3(1):87–94.
- Struik LCE.(1978.) Physical aging in amorphous polymers and other materials. *Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.*
- Tabatabaee, H. A., Velasquez, R., & Bahia, H. U. (2012). Predicting low temperature physical hardening in asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 34, 162–169. Elsevier Ltd. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.039
- Tabatabaee HA, Velasquez RA, Bahia HU., (2012.)Modeling thermal stress in asphalt mixtures undergoing glass transition and physical hardening. *Proceedings of the 91st annual transportation research board meeting. Washington (DC);* January 22–26.
- Traxler RN.(1936). The physical chemistry of asphaltic bitumen. *Chem Rev*;19(2):119–43. RN,Coombs CE. (1936). The colloidal nature of asphalt as shown by its flow properties. *J Phys Chem*, 40:1133–47.
- Williams ML, Landel RF, Ferry JD. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J Am Chem Soc*;77:3701–6.
- William N. Findley; James S Lai; Kasif Onaran. (1978). Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials. Polymer (Vol. 19).