Strade, Ferrovie ed Aeroporti - ICAR/04

### Francesco Petretto

# Le reologia dei leganti bituminosi stradali: studio delle proprietà meccaniche a seguito di processi di "aging" in laboratorio



Tutor: Prof. Ing. Giulio Dondi

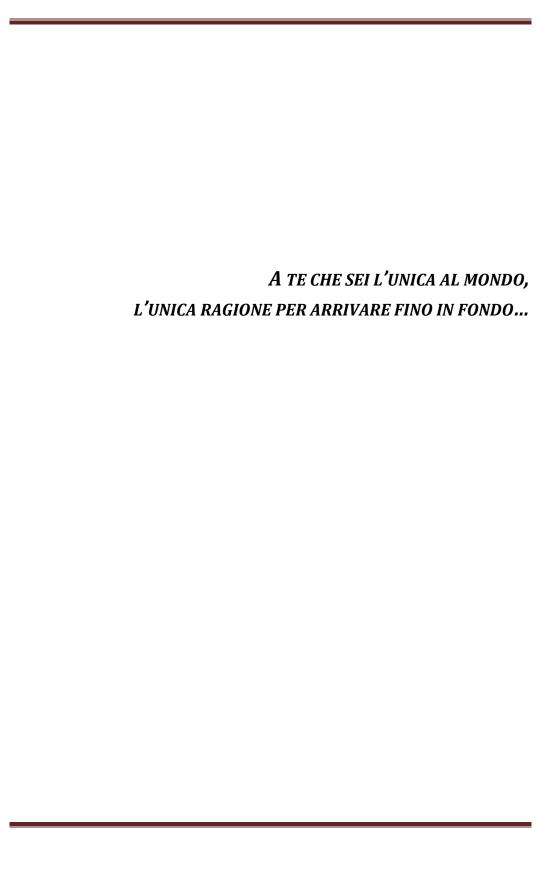
Coordinatore del Dottorato: Prof. Ing. Gabriele Bitelli

# **Titolo:**

Le reologia dei leganti bituminosi stradali: studio delle proprietà meccaniche a seguito di processi di "aging" in laboratorio



Francesco Petretto



## **INDICE**

#### Sommario

INTROD	UZIONE	12
CAPITO	LO 1 – IL LEGANTE BITUMINOSO	16
1.1	IL BITUME E LE SUE CARATTERISTICE	17
1.2	PROCESSI PRODUTTIVI DEI BITUMI TRADIZIONALI	20
1.2.1	La distillazione frazionata	20
1.2.2	Trattamento termico dei residui	22
1.2.3	Produzione per sintesi o ricostruzione	23
1.2.4	L'ossidazione	24
1.3	COSTITUZIONE CHIMICA	25
1.3.1	Composizione elementare e classi dei composti	25
1.3.2	Metodi di frazionamento	29
1.3.3	Il frazionamento SARA	31
1.3	3.3.1 Gli Asfalteni	32
1.3	3.3.2 Le resine	34
1.3	3.3.3 Gli oli	34
1.3	3.3.4 Paraffine	35
1.3.4	Proprietà e funzioni dei componenti del bitume	36
1.3.5	Struttura e comportamento del bitume	37
1.3	3.5.1 Il modello DPF – "Dispersed Polar Fluid"	39
1.3.6	L'impiego del parametro di solvatazione	40
1.4	L'INVECCHIAMENTO DEL BITUME	42
1.4.1	Effetti dell'invecchiamento sulla chimica del bitume	43
1.4.2	Effetti dell'invecchiamento sulla reologia del bitume	44
CAPITO	LO 2 – LA REOLOGIA	48
21	LE BASI DELLA TEORIA DELLA VISCOELASTICITÀ	49

2.1.1	Il solido elastico	50
2.1.2	Il fluido viscoso	50
2.1.	Fluidi pseudoplastici (shear thinning)	53
2.1.	2.2 Fludi dilatanti (shear thickening)	54
2.1.	2.3 Fluidi visco-plastici	54
2.1.	2.4 Fluidi tissotropici	54
2.1.3	Il Numero di Deborah	55
2.2 M	ODELLI MECCANICI VISCOELASTICI	56
2.2.1	Il Modello di Hooke	57
2.2.2	Il Modello di Viscosità Lineare	58
2.2.3	Il Modello Viscoelastico Lineare di Maxwell	59
2.2.4	Il Modello Viscoelastico Lineare di Kelvin-Voigt	60
2.2.5	Il Modello di Burger	62
2.2.6	I Modelli generalizzati	62
2.2.7	Il modello di Huet	63
2.3 L	E GRANDEZZE REOLOGICHE DEI LEGANTI BITUMINOSI	64
2.3.1	Prove in regime oscillatorio	65
2.3.2	Rappresentazione delle prove in regime oscillatorio	66
2.3.	2.1 Piano di Black	66
2.3.	2.2 Piano di Cole-Cole	67
2.3.3	Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)	68
2.3.4	Master Curves	70
2.4 M	ODELLI EMPIRICI	72
2.4.1	Christensen and Anderson (CA) Model	72
2.4.2	Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM) Model	74
2.4.3	Modified Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM)(CAM)	74
2.4.4	Modello sigmoidale	76
2.4.5	Modello di Al-Qadi	77
2.5 II	SISTEMA DI CLASSIFICAZIONE SHRP – SUPERPAVE®	78
2.5.1	Il Performance Grade – PG	79
2.5.	1.1 Il Danno per Fatica "Cracking"	83
2.5.	1.2 Il Danno per Ormaiamento "Rutting"	83

CAPIT	TOLO 3 – CERE	E POLIMERI NEI BITUMI	87
3.1	L'ADDITIVA	ZIONE CON CERE SINTETICHE (WARM BINDER)	88
3.2	COMPORTA	MENTO MECCANICO DEI BITUMI ADDITIVATI	90
3.3	TECNICHE P	PRODUTTIVE DEL BITUME ADDITIVATO	93
3.4	LE CERE SIN	TETICHE	94
3.4	.1 Il proce	esso produttivo Fischer-Tropsch	95
3.5	LE MODIFIC	HE POLIMERICHE	95
3.5	.1 Polime	ri utilizzati per la modifica del bitume	97
3.6	L'ELASTOM	ERO SBS	106
3.6	.1 Definiz	ione e struttura	106
3.6	.2 Produz	ione dell'SBS	107
3.7	I LEGANTI M	IODIFICATI CON SBS	109
3.7	.1 Tecnicl	ne produttive del bitume modificato	110
3.7		ristiche del bitume modificato con SBS	
CAPIT	TOLO 4 – LA SP	ERIMENTAZIONE	118
4.1	LA SPERIME	NTAZIONE	118
4.1	.1 Gli Obi	ettivi – la Flow Chart	119
4.2	LA STRUME	NTAZIONE IMPIEGATA	121
4.2	.1 Prove T	Fradizionali	121
	4.2.1.1 La	a Penetrazione	121
	4.2.1.2 Il	Punto di Rammollimento	123
4.2	.2 Prove I	Dinamiche	124
	4.2.2.1 Il	Viscosimetro Rotazionale RV	126
	4.2.2.2 Il	Dynamic Shear Rheometer DSR	127
	4.2.2.3 Il	Bending Beam Rheometer BBR	130
4.2	.3 Il Direc	t Tension Tester	132
4.2	.4 La Spet	trometria all'infrarosso FT – IR	133
	4.2.4.1 Lo	o spettrometro FTIR	134

	4.2.4.2	Esecuzione della prova	135
4.	2.5	Prove di Invecchiamento	137
	4.2.5.1	RTFOT Rolling Thin Film Oven Test	137
	4.2.5.2	PAV Pressure Aging Vessel	139
4.3	I MA'	ΓERIALI TESTATI	140
4.	3.1	Preparazione dei leganti modificati ed additivati	141
4.	3.2	Il Bitume Base – "Neat"	142
4.	3.3	I Bitumi Additivati – "Wax Binder"	143
4.	3.4	I Bitumi Modificati – "PmB"	145
4.	3.5	I Bitumi Modificati ed Additivati "Wax – PmB"	147
CAPI	TOLO 5	- L'INVECCHIAMENTO PRIMARIO	152
5.1	LA PI	ROVA RTFOT EN 12607-1	153
5.2	LA T	EMPERATURA DI MISCELAZIONE E STESA	153
5.	2.1	Background e Sviluppo del concetto di equiviscosità	154
5.	2.2	La T <sub>mix∁</sub> nel caso di Bitumi Modificati	156
5.	2.3	Effetti della temperatura sul degrado del legante	157
5.	2.4	Recenti Proposte per la Determinazione della T <sub>mix∁</sub>	159
	5.2.4.1	Zero Shear Viscosity	159
	5.2.4.2	"High Shear Rate Viscosity"	161
	5.2.4.3	"Steady Shear Rate Viscosity"	164
	5.2.4.4	"Phase Angle Method"	165
5.3	DEFI	NIZIONE DELLA T <sub>MIXING</sub> E DELLA T <sub>COMPACTION</sub>	168
5.	3.1	Il metodo dell'equiviscosità	168
5.	3.2	Il "Phase Angle Method"	170
5.	3.3	Il metodo "Steady Shear Flow"	173
5.	3.4	Confronto delle temperature di Mixing	179
5.4	INVE	CCHIAMENTO PRIMARIO - RTFOT	181
5.	4.1	Confronto dei risultati delle prove tradizionali	181
5.	4.2	Confronto dei risultati delle prove dinamiche	183
	5.4.2.1	Le viscosità dinamiche	183
	5.4.2.2	Le Master Curve	185

5.4.3	L'aging index	189
5.5 NUO	OVE PROPOSTE DI SHORT TERM AGING	191
5.5.1	Requisiti per la procedura di invecchiamento ideale	193
5.5.2	Materiali di riferimento nel Progetto NCHRP 9-36: leganti e aggregati	196
5.5.3	Metodi Post-SHRP usati per l'invecchiamento	196
5.5.3.1	"Tecnologia a microonde" (Microwave Technology)	197
5.5.3.2	"Pellicole sottili" (Thin Films)	197
5.5.3.3	"Aria soffiata" (Air Blowing)	198
5.5.3.4	"German Rotating Flask" (GRF)	199
5.5.3.5	"Rotating Cylinder Aging Test" (RCAT)	200
5.5.4	Il metodo SAFT	202
5.5.5	Il sistema MGRF	210
5.6 Bibl	IOGRAFIA	214
BIBLIOGRAI	FIA	217
RINGRAZIA	MENTI	226

#### **INTRODUZIONE**

Lo seguente ricerca, si basa sullo studio di materiali stradali che combinino elevati standard prestazionali alla riduzione dell'impatto ambientale in fase realizzativa e manutentiva. In particolare il seguente lavoro si occupa dello studio di sette leganti modificati con polimeri ed additivati con cere. I primi infatti conferiscono alla miscela maggiore elastoplasticità, incrementandone la durabilità e la resistenza a fatica. Nei secondi la presenza del materiale paraffinico contribuisce a ridurre la viscosità del bitume, consentendo un notevole abbassamento della temperatura di produzione e stesa della miscela.

Numerosi studi hanno dimostrato che le caratteristiche meccaniche della pavimentazione sono fortemente influenzate dal grado di ossidazione delle componenti organiche del bitume, ovvero dal fenomeno dell'invecchiamento o aging. Pertanto allo studio reologico del bitume, si sono affiancate prove di simulazione dell' invecchiamento nel breve termine.

Il bitume è un legante organico composto da una miscela di idrocarburi e loro derivati, ricavati come sottoprodotto della distillazione del petrolio. Le prestazioni in opera del bitume dipendono dalle sue proprietà reologiche e fisiche, le quali sono legate alla composizione chimica e strutturale del bitume stesso. La variazione delle sue proprietà chimico-fisiche è la causa della modifica delle proprietà meccaniche. Il bitume è soggetto ad un fenomeno di invecchiamento con conseguente declino delle sue caratteristiche. Può avvenire a causa dell'ossidazione dell'aria o per un'esposizione continua ad agenti atmosferici, come per esempio gli sbalzi termici, ma anche a causa del traffico che circola sull'infrastruttura. Quando il bitume invecchia si ossidano le sostanze oleose e le resine asfaltiche, questo fa si che aumenti la concentrazione degli asfalteni: il bitume diventa più duro e meno elastico, quindi più fragile. Per cui le prestazioni in esercizio e la vita utile pavimentazioni stradali flessibili sono notevolmente condizionate dalle caratteristiche prestazionali e dalla durabilità del legante bituminoso. Di essenziale importanza è quindi la valutazione e lo studio degli aspetti riguardanti i parametri responsabili dell'invecchiamento del bitume che ne misurano la suscettibilità all'invecchiamento dello stesso, ossia la sua capacità di mutare le proprietà chimiche, fisiche e reologiche nelle diverse fasi di impiego: riscaldamento per prelievo, scarico e carico del legante, stazionamento in cisterna, miscelazione con inerti ad alta temperatura, trasporto e stesa del conglomerato. In questo processo, l'invecchiamento, valutabile in genere come aumento della consistenza del bitume, è imputabile al processo di ossidazione accelerato alle alte temperature a cui il bitume è sottoposto nelle fasi sopracitate ed in minima parte alla perdita delle frazioni voltatili. La conservazione e il mantenimento dei materiali che costituiscono la pavimentazione stradale è un grosso problema che ha rilevanza economica, sociale ed ambientale. Le sovrastrutture stradali sono sottoposte all'azione ammalorativa causata dal traffico e dal degrado ambientale. Ciò si ripercuote negativamente causando deformazioni permanenti, fratture e danneggiamento

generalizzato delle pavimentazioni flessibili. Il comportamento delle sovrastrutture stradali è influenzato dalla distribuzione granulometrica, dalle caratteristiche degli aggregati, dalle condizioni di mix design e, in particolar modo, dalle proprietà del legante. Proprio per questo motivo lo studio reologico dei bitumi è da tempo oggetto di analisi e di ricerca da parte della comunità scientifica dell'ingegneria stradale.

Da quanto detto, si evince che è molto importante studiare il comportamento del bitume. Per la valutazione in laboratorio dell'invecchiamento di tale materiale, esistono due procedure tradizionali, una a breve termine chiamata "Rollin Thin Film Oven Test" (RTFOT) e una a lungo termine chiamata "Pressure Aging Vessel" (PAV), utilizzate in tutto il mondo oramai da molto tempo. La prima procedura simula l'invecchiamento primario, ovvero in fase di produzione e stesa del conglomerato, mentre la seconda simula l'invecchiamento secondario, cioè quello che si verifica nella pavimentazione in opera, dopo alcuni anni di esercizio della stessa.

Tuttavia si è visto che l'RTFOT presenta alcuni problemi rilevanti connessi all'uso dei leganti modificati o additivati, ovvero leganti in cui vengono introdotti dei polimeri o degli additivi per migliorarne le prestazioni in opera.

Negli USA sono stati quindi sviluppati due metodi di prova innovativi, chiamati "Modified German Rotating Flask" (MGRF) e "Stirred Air Flow Test" (SAFT) aventi lo scopo di sostituire l'RTFOT e fornire ottimi risultati nelle simulazioni dell'invecchiamento sia utilizzando leganti tradizionali che modificati.

Inoltre è stato considerato anche un altro aspetto fondamentale per quanto riguarda i leganti tradizionali e modificati o additivati, ovvero le temperature di miscelazione e compattazione. Si è constatato che ogni legante ha una propria temperatura di riferimento in fase di miscelazione e compattazione e questa cambia significativamente da legante a legante, per cui non è possibile stabilirne una singola che sia soddisfacente per tutti i tipi di leganti. Si è reso quindi necessario lo sviluppo di una procedura semplice, affidabile ed accurata per la determinazione di tali temperature, che sia applicabile ad entrambi i tipi di leganti, tradizionali e modificati/additivati.

In fase di ricerca sperimentale si sono analizzati i leganti modificati ed additivati secondo la teoria della viscoelasticità, simulando le reali condizioni di carico ed invecchiamento alle quali il bitume è sottoposto. Tutte le prove di caratterizzazione reologica avanzata sono state effettuate mediante l'utilizzo del DSR (Dynamic Shear Rheometer -UNI EN 14770 ) in varie configurazioni di prova e l'invecchiamento a breve termine è stato simulato mediante RTFOT (Rolling thin film oven test -UNI EN 12607-1). Si è proposto inoltre una nuova procedura di aging invecchiando il bitume alla temperatura di equiviscosità o Twork , ovvero a quel valore della temperatura tale per cui, in fase di messa in opera, si avrà una distribuzione molecolare omogenea del modificante all'interno del bitume. Sono state quindi effettuate ulteriori prove reologiche sui leganti invecchiati a tale temperatura.

# CAP. 1: IL LEGANTE BITUMINOSO

- **✓** BITUME
- ✓ ASFALTENI
- **✓** MALTENI

Parole Chiave

15

#### CAPITOLO 1 – IL LEGANTE BITUMINOSO

"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.

assodato come il petrolio sia il componente che ha rivoluzionato il modo di produrre e costruire dell'uomo, e non sono poche le applicazioni che sfruttano i prodotti e le derivazioni del cosiddetto "oro nero". Secondo differenti modalità produttive è possibile suddividere, o in gergo tecnico *frazionare*, il petrolio in diverse materie prime aventi peso molecolare differente. Ciò che rimane dal frazionamento, è il bitume. Infatti paradossalmente il legante, bene pregiato che incide fortemente sul costo realizzativo di una infrastruttura, nel processo di raffinazione è un prodotto di scarto. Solo alcune raffinerie reimpiegano il bitume come combustibile per la produzione interna di energia, ma con forti ripercussioni ambientali (Paolini, 2003).

Nel linguaggio comune termini come "bitume", "catrame" o "asfalto" sono spesso usati indifferentemente, ma essi hanno significati diversi e devono essere usati con precisione. Un ulteriore, se non il principale, motivo di confusione è dovuto al fatto che, fra i diversi Paesi, esistono differenze sostanziali nel significato attribuito allo stesso termine. Per esempio, il bitume da petrolio è chiamato "asphalt" negli USA, mentre in Europa "asfalto" è la miscela di bitume e inerti (conglomerato bituminoso) usata per la pavimentazione stradale. In Italia, seguiremo ovviamente l'uso europeo (Read, 2003).

Le differenze tra bitume e catrame sono molteplice, il che rendono i due materiali simili ma diversi. Il bitume è un materiale di colore bruno o nerastro, solido o semi solido a temperatura ambiente, con comportamento visco-elasto-termoplastico. Si ottiene dalla lavorazione del petrolio grezzo, e chimicamente è una combinazione complessa di

composti organici ad alto peso molecolare, con prevalenza di idrocarburi con numero di atomi di carbonio maggiore di C25 e alto valore del rapporto C/H. Oltre a piccole quantità di zolfo, azoto e ossigeno, contiene inoltre tracce di metalli quali nikel, ferro e vanadio. È praticamente non volatile a temperatura ambiente, insolubile in acqua e solubile in alcuni solventi (Read, 2003).

Il catrame invece è un materiale con aspetto simile al bitume, ma del tutto diverso per origine e composizione. È ottenuto industrialmente dalla distillazione distruttiva del carbon fossile e si presenta alla temperatura ambiente come un liquido, più o meno viscoso, di colore variabile fra bruno e nero. Le sostanze organiche presenti in maggiore quantità sono gli idrocarburi alifatici e i composti aromatici e, in proporzioni minori, altre sostanze contenenti zolfo, ossigeno e azoto. La sua composizione comunque varia, entro certi limiti, a seconda del carbone usato e dalle modalità di distillazione (Girelli, 1969).

Approfondendo le proprietà, questo materiale rispetto al bitume, mostra un contenuto molto più elevato di idrocarburi policiclici aromatici, oltre che numerosi altri composti contenenti ossigeno, azoto e zolfo, quindi il catrame contiene principalmente idrocarburi aromatici mentre il bitume idrocarburi paraffinici. Tra questi idrocarburi aromatici si ricordano il benzene, il toluene, la naftalina, l'antracene, composti ossigenati come fenolo, cresoli, ilenoli, naftoli e composti azotati come piridina, picolina e clinoline. La presenza di queste sostanze rende il catrame, e conseguentemente il suo impiego, cancerogeno.

#### 1.1 IL BITUME E LE SUE CARATTERISTICE

Il bitume è un materiale conosciuto fin dai tempi più remoti ed è stato utilizzato dall'uomo, nel corso dell'evoluzione tecnologica, per risolvere i più svariati problemi sia nel campo delle costruzioni stradali, sia nell'altrettanto importante settore delle impermeabilizzazioni. Pur esistendo anche allo stato naturale, oggi viene soprattutto ottenuto quale residuo della lavorazione del petrolio.

Oltre ai bitumi derivanti da processi di raffinazione del greggio di petrolio, detti anche industriali o bitumi di petrolio, esistono dei bitumi, denominati naturali che, in forma più o meno pura e in diversi stati di consistenza, si presentano come ammassi sotterranei o a cielo aperto o come componenti impregnanti formazioni rocciose o sabbiose. Si citano a tal proposito le formazioni di gilsonite, bitume praticamente puro allo stato vetroso estratto nello stato americano dello Utah, il bitume del lago Trinidad e di quello di Selenizza (Albania), le rocce asfaltiche della Sicilia e dell'Abruzzo e le cosiddette "tar sands" canadesi (Fig. 1.1).



Fig. 1.1 Bitume Naturale.

Storicamente il bitume è stato il primo prodotto petrolifero utilizzato dall'uomo grazie al suo elevato potere adesivo ed impermeabilizzante. Presente in forma naturale vicino ai corsi d'acqua, il bitume, fu usato dai Fenici, dagli Egizi, dagli antichi Romani e dai Greci. Furono quest'ultimi a battezzare quel misto di rocce e bitume, con il nome di *"asphaltos"*, indicando così qualcosa di 'sicuro'. Se si esclude la parentesi dei Babilonesi, i primi ad aver costruito una strada con questo materiale nel 600 a.C. circa, la storia del bitume come materiale leader per la viabilità comincia solo nella seconda metà dell'Ottocento prima in Francia e poi negli Stati Uniti. Prima dell'arrivo del bitume prodotto a partire dal petrolio, la cui produzione venne sostenuta e accelerata dall'avvento delle automobili e dal crescente bisogno di nuove strade e di nuovo materiale, il conglomerato era prodotto con bitume naturale. Ne abbondavano alcune zone come i "pitch-lakes" a Trinidad (Fig. 1.2) ed in Venezuela, esclusivi fornitori di materia prima fino agli inizi del ventesimo secolo. Fu sempre con il bitume naturale che il chimico De Smedt pavimentò prima la zona di fronte al municipio di Newark e poi la Pennsylvania Avenue a Washington DC, mettendo così fine all'era delle strade di ciottoli solcate dal continuo passaggio di carrozze e cavalli.



Fig. 1.2 Pitch-lakes a Trinidad.

Nel tempo la diffusione dei bitumi naturali è andata tuttavia scemando con lo sviluppo e l'affinamento delle tecniche di raffinazione, in grado di fornire bitumi in notevoli quantità a un prezzo via via più competitivo: essi sono tuttora utilizzati ma contribuiscono con una percentuale praticamente trascurabile alla produzione mondiale annua di bitume. Depositi di bitume nativo sono presenti in tutto il mondo, in zone con caratteristiche geologiche adeguate, nelle quali l'alta permeabilità delle formazioni rocciose ha permesso un processo di frazionamento naturale del petrolio greggio.

La ASTM International (American Society for Testing and Materials) definisce bitumi quella classe di materiali, composti prevalentemente da idrocarburi ad alto peso molecolare, solubili in disolfuro di carbonio (CS<sub>2</sub>). Tale definizione è accettata anche dall'AIPCR (Associatione Internazionale Permanente des Congrés de la Route) e dall'API (American Petroleum Institute). Il CNR, Consiglio Nazionale delle Ricerche italiano, ha adottato la seguente definizione di bitume: "prodotto completamente solubile in solfuro di carbonio, costituito da idrocarburi o da miscele di idrocarburi di origine naturale o derivati da petroli o da rocce (esclusi i combustibili fossili) anche se accompagnati dai loro derivati non metallici, con spiccate proprietà leganti" (CNR, 1969).

È un composto organico eterogeneo, generalmente ricavato dai processi di distillazione del greggio di petrolio. Essendo costituito dalle frazioni a più elevato punto di ebollizione di quest'ultimo, il bitume viene tradizionalmente ottenuto come prodotto di fondo della torre di distillazione sotto vuoto, preposta alla lavorazione del residuo di una prima distillazione a pressione atmosferica (Fig. 1.3). Il materiale così ottenuto può essere direttamente impiegato, previa classificazione, per diverse applicazioni dell'ingegneria civile ed edile, che vanno dalla realizzazione di guaine di impermeabilizzazione alla produzione delle più svariate miscele per sovrastrutture stradali. Quando necessario, il residuo di distillazione viene inoltre sottoposto a processi di ossidazione, estrazione con solventi e/o miscelazione con altri bitumi che variano notevolmente a seconda dello schema di produzione di ciascuna raffineria e che hanno il comune scopo di modificarne opportunamente le caratteristiche chimiche e reologiche.

Il bitume è un materiale viscoelastico quindi se è sottoposto a brevi tempi di carico si ha una deformazione di tipo elastico, al contrario se è soggetto a lunghi tempi di carico si comporta come una sostanza viscosa dando origine a deformazioni irreversibili. È un materiale termoplastico per cui si presenta in uno stato solido-fragile alle basse temperature, in uno stato solido-semisolido alla temperatura ambiente, e allo stato liquido alle alte temperature.

Ciò deriva dalla sua struttura macromolecolare, nella quale una molteplicità di famiglie di molecole caratterizzate da funzionalità e polarità differenti danno luogo a interazioni di intensità variabile. Ecco quindi che il complesso comportamento meccanico che deriva da tale struttura può essere solo parzialmente colto interpretando i risultati derivanti dalle classiche prove di caratterizzazione comunemente incluse nei sistemi normativi e di accettazione (Petretto et al., 2011).

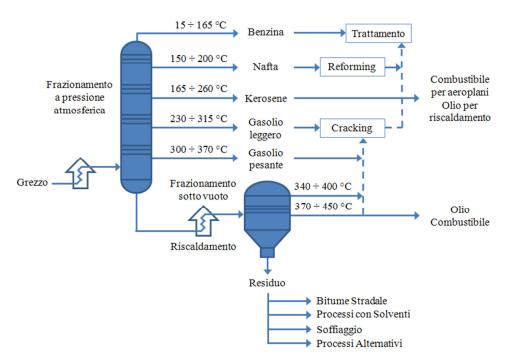


Fig. 1.3 - Schema di frazionamento del greggio da petrolio.

#### 1.2 PROCESSI PRODUTTIVI DEI BITUMI TRADIZIONALI

Oggi la quasi totalità dei bitumi presenti sul mercato provengono dalla lavorazione del petrolio grezzo nelle raffinerie, ma non tutti i grezzi sono adatti alla produzione del bitume. È lecito affermare che esistono grezzi particolarmente idonei per la loro resa in bitume, denominati *asfaltici*, alla cui categoria appartengono alcuni grezzi venezuelani e messicani. Esistono poi i grezzi *semi-asfaltici*, quali quelli provenienti principalmente dal Medio-Oriente, che danno rese accettabili in bitume. I grezzi libici ed alcuni nigeriani vengono invece definiti *non-asfaltici* e pertanto raramente impiegati per la produzione del bitume. I procedimenti trattati sono principalmente i seguenti:

- distillazione frazionata:
- trattamento termico;
- produzione per sintesi o ricostruzione;
- ossidazione.

#### 1.2.1 La distillazione frazionata

Nell'ambito delle tecniche di produzione dei bitumi, la distillazione frazionata è da considerarsi un processo primario. Il procedimento è concettualmente semplice: il grezzo viene riscaldato ad una temperatura di circa 400°C ed immesso nella colonna di frazionamento a pressione atmosferica, dove i suoi componenti a più basso punto di ebollizione cominciano ad evaporare salendo lungo la colonna. A questo punto i vapori

entrano in contatto, in corrispondenza di speciali dispositivi posti lungo l'altezza della colonna, detti *piatti di frazionamento*, con una corrente fredda discendente detta *riflusso*.

Lo scambio termico che ne consegue produce, su ogni piatto, la condensazione delle frazioni meno volatili dei vapori caldi e l'evaporazione di quelle più volatili del riflusso. È chiaro, quindi, che questo processo determina la presenza delle frazioni più volatili sui piatti posti più in alto nella colonna e, di conseguenza, il deposito delle frazioni meno volatili sui piatti a livello più basso.

Le frazioni poste sul fondo della colonna prendono il nome di *residuo atmosferico* e possono essere impiegate per la preparazione degli oli combustibili oppure, nel caso di grezzi asfaltici, possono essere utilizzate come base per la produzione di bitume (Madella, 2001).

La presenza di oli idrocarburici nel residuo atmosferico rende, però, necessario un successivo frazionamento all'interno di una seconda colonna, a pressione inferiore all'atmosferica e, quindi, in condizioni di *sotto vuoto*. L'estrazione delle frazioni più leggere viene agevolata dall'impiego di vapore acqueo introdotto dal fondo della colonna. Il bitume viene infine estratto dal fondo della colonna sottovuoto, tradizionalmente denominata *colonna vacuum*. Questo bitume si indica come "straight run". Nella figura 1.4 viene riportato lo schema della distillazione frazionata a due stadi.

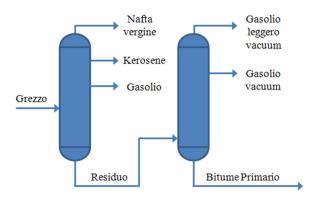


Fig. 1.4 - Distillazione frazionata.

È evidente che la gradazione del bitume prodotto dipende essenzialmente dalle condizioni in cui viene esercito l'impianto. Le principali variabili che regolano il funzionamento del processo a due stadi sono le seguenti:

- grado di vuoto applicato;
- caratteristiche, portata e temperatura del residuo atmosferico in entrata;
- temperatura del fondo colonna;
- portata e temperatura del vapore acqueo;
- condizioni di riflusso.

Combinando opportunamente queste variabili operative si otterranno bitumi a differenti gradi di penetrazione. Molte volte per motivi di convenienza economica, di

disponibilità sul mercato o più semplicemente produttivi, vengono inviati alla colonna vacuum miscele di residui atmosferici provenienti dalla distillazione di grezzi diversi.

In tal caso è evidente che la resa del bitume e le sue caratteristiche saranno di tipo intermedio, rispetto a quelle ottenibili da una sola carica di petrolio grezzo (Madella, 2001).

#### 1.2.2 Trattamento termico dei residui

Il termine trattamento termico si applica a quei processi di raffinazione del petrolio grezzo in cui l'obbiettivo primario è ottenere una maggiore resa di prodotti leggeri. I processi termici sono di vario tipo ma l'elemento che li accomuna tutti è l'impiego di valori di temperatura e pressione molto elevati, tali da determinare, nei residui della distillazione, cambiamenti strutturali di tipo chimico, più o meno rilevanti a seconda del grado di severità scelto per la produzione, per convertire una parte della frazione pesante in distillati leggeri. Il residuo di questi processi viene spesso impiegato nella produzione di bitumi in numerosi paesi europei (Read, 2003).

È evidente che più il processo è severo più il residuo si presenta duro e, di conseguenza, il bitume che ne deriva ha le caratteristiche di un materiale più suscettibile alla temperatura, con un comportamento reologico che da visco-elastico tende al fragile. Uno dei processi termici più diffusi ancorché poco severo è il processo *visbreaking*, largamente utilizzato nell'ambito delle raffinerie italiane. L'impianto, costituito da un forno e da una colonna di frazionamento, è in realtà parte di uno schema più complesso riportato nella figura 1.5.

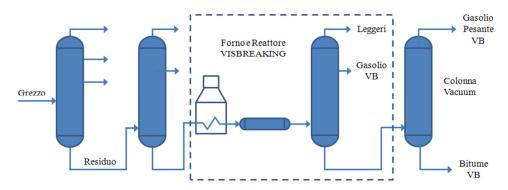


Fig. 1.5 - Produzione bitumi da visbreaking.

Le temperature a cui avvengono le reazioni sono comprese tra i 400 ed i 450°C, mentre il grado di severità del processo viene misurato in funzione della stabilità degli asfalteni, diluiti con solvente paraffinico. Il bitume da visbreaking, specie se proveniente da processi poco severi, è usato comunemente per le applicazioni stradali e si è dimostrato particolarmente adatto per la produzione di membrane bituminose.

L'ampia diffusione sul mercato italiano dei bitumi da visbreaking, accompagnata dall'esperienza applicativa maturata nel corso di circa due decenni, consente un utilizzo ottimale di questi prodotti, purché inseriti nel quadro generale di un'applicazione sorretta da adeguati studi formulativi, come, peraltro, la buona pratica delle costruzioni stradali suggerisce di fare in tutti i casi a prescindere dal reale livello qualitativo dei materiali da utilizzare. Per quanto attiene le differenze con i bitumi *straight-run* esse si evidenziano, in funzione della severità del processo di produzione, sia nel campo della suscettibilità termica sia in quello dell'ossidabilità (Madella, 2001).

#### 1.2.3 Produzione per sintesi o ricostruzione

Uno dei metodi di produzione dei bitumi è la miscelazione di componenti idrocarburici di natura asfaltica: asfalteni, resine ed oli. I componenti della sintesi si ottengono prevalentemente dai processi utilizzati per la *deasfaltazione* delle frazioni lubrificanti di greggi paraffinici, naftenici oppure misti, non particolarmente adatti a produrre bitume in senso tradizionale.

Occorre rimarcare che i composti asfaltici derivati da un processo pro-lubrificanti sono per loro natura differenti dagli analoghi gruppi che si trovano naturalmente nel petrolio grezzo o nei residui atmosferici. Nella figura 1.6 è riportato lo schema di produzione del bitume da un impianto di deasfaltazione. Per la deasfaltazione viene utilizzato un solvente in grado di far *precipitare*, ovvero separare i composti asfaltici dalle altre frazioni idrocarburiche. Il solvente è generalmente propano liquefatto o più raramente una miscela di propano e butano liquefatti. Per questo motivo i composti asfaltici utilizzati per la sintesi prendono il nome di "asfalto al propano"; la loro consistenza spazia da valori di penetrazione molto bassi (1-5 dmm) fino a valori decisamente più alti (40-50 dmm).

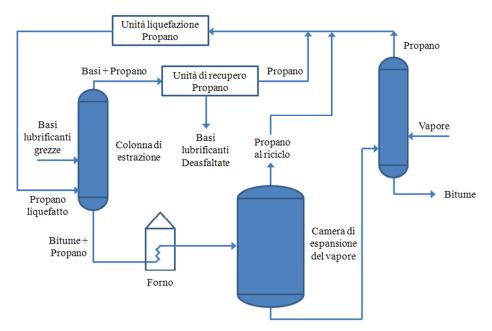


Fig. 1.6 – Produzione bitume da impianto di deasfaltazione basi lubrificanti.

Dal punto di vista tecnico i bitumi sintetici presentano rispetto agli *straight-run* alcuni vantaggi:

- Minore contenuto in paraffine, tipico dell'asfalto al propano
- Maggiore presenza di acidi organici, il che rende i sintetici più facilmente emulsionabili

In generale la qualità dei bitumi sintetici è da ritenersi allineata con quella degli straight-run, fatta eccezione per valori della viscosità dinamica a 60°C inferiori ed, in alcuni casi, l'indice di penetrazione negativo dovuto prevalentemente a valori del punto di rammollimento bassi, posti ai limiti minimi delle specifiche ufficiali (Madella, 2001).

#### 1.2.4 L'ossidazione

Uno dei metodi alternativi per produrre bitume è quello di ossidare i residui della distillazione primaria mediante la soffiatura con aria in condizioni controllate ad alta temperatura (230-280°C) e per un certo periodo di tempo. È bene precisare che l'ossidazione non ha nulla a che vedere con i tradizionali processi produttivi del bitume, in quanto è piuttosto da considerarsi come una conversione chimica degli idrocarburi. Infatti, per effetto dell'ossigeno si hanno le seguenti trasformazioni:

- alcuni idrocarburi, a struttura molecolare non complessa, appartenenti agli oli maltenici tendono ad acquistare la struttura macromolecolare delle resine;
- alcune resine tendono a trasformarsi in asfalteni leggeri;
- gli asfalteni leggeri si trasformano in asfalteni pesanti.

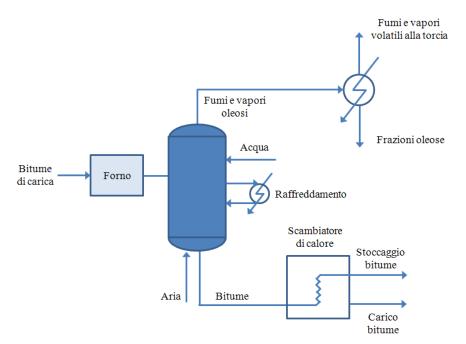


Fig. 1.7 - Schema di un impianto di ossidazione.

Queste trasformazioni, cioè l'aumento delle resine e degli asfalteni pesanti e leggeri, sono tipiche di un'ossidazione leggera. Aumentando la severità del processo si ottiene un progressivo aumento dei soli asfalteni. Di seguito è riportato lo schema di un impianto di ossidazione (Fig. 1.7).

È altresì evidente che le caratteristiche fisiche del bitume di base subiscono profonde modifiche che, più precisamente, si riflettono sulla consistenza dello stesso e sulle altre caratteristiche ad essa connesse.

In particolare si osserva:

- diminuzione della penetrazione, come primo effetto dell'indurimento;
- aumento sensibile del punto di rammollimento;
- aumento verso il campo dei valori positivi dell'indice di penetrazione, a testimonianza di una riduzione della suscettibilità termica dell'ossidato rispetto al bitume di base:
- aumento dei valori di viscosità.

Attraverso l'esercizio delle condizioni operative dell'impianto di ossidazione è possibile ottenere varie gradazioni dei bitumi ossidati. La ridotta suscettibilità termica di questi prodotti li rende particolarmente idonei per usi diversi da quelli stradali e, cioè, nel campo delle impermeabilizzazioni, nelle opere idrauliche e nelle coibentazioni termiche ed elettriche. Inoltre i bitumi ossidati vengono anche utilizzati nella produzione delle vernici bituminose (Madella, 2001).

#### 1.3 COSTITUZIONE CHIMICA

La differente provenienza del greggio, nonché le svariate metodologie viste in precedenza per la raffinazione, rendono le caratteristiche dei bitumi fortemente aleatorie. Nonostante che i tipi di processo di produzione possano risultare ammissibili (pur con le differenze congenite nei diversi impianti di produzione), la composizione della sostanza primaria risulta variabile, non solo tra le diverse zone di produzione, ma perfino nell'ambito della stessa zona. Poiché il bitume viene commercializzato con valori di specifica che sono essenzialmente di tipo fisico e non chimico, la produzione viene indirizzata al raggiungimento di tali valori.

#### 1.3.1 Composizione elementare e classi dei composti

Per quanto detto, le prestazioni in opera di un legante dipendono direttamente dalle proprietà fisiche e reologiche del materiale, le quali a loro volta dipendono dalla composizione chimica e strutturale del bitume. Analizzando la composizione elementare, è lecito assentire che i bitumi ottenuti da un processo di raffinazione siano così composti:

- Carbonio (81÷88%)
- Idrogeno (8÷10%)
- Zolfo (1÷6%)

- Ossigeno (0÷3%)
- Azoto (0÷1%)
- Metalli vari: vanadio, nikel, ferro, magnesio e calcio che si presentano sotto forma di sali inorganici ed ossidi o in strutture porfiriche (~2000 ppm).

Bisogna sottolineare che le percentuali sopra indicate possono variare a seconda del greggio di origine e/o dal processo produttivo del bitume utilizzato, ma risultano generalmente essere comprese in questi range. Gli atomi di zolfo, ossigeno e azoto sono detti eteroatomi, in particolare lo zolfo tende a reagire con l'ossigeno molto più facilmente del carbonio e dell'idrogeno, dando luogo a processi di ossidazione, che rappresenta la parte primaria del fenomeno dell'invecchiamento del bitume. Altri contributi all'invecchiamento sono dati dalla perdita di composti leggeri (volatilizzazione) e dalla fotodegradazione. In figura 1.8 è possibile vedere un analizzatore automatico, che definisce le quantità dei componenti del derivato del petrolio.



Fig. 1.8 – Apparecchiatura per determinare il contenuto di C – H – N nei prodotti petroliferi.

Lo studio della chimica del bitume è stato condotto a partire dagli anni '80 negli Stati Uniti, all'interno dello *Strategic Highway Research Program* (SHRP). La complessità dell'analisi chimica del bitume risiede nella sua composizione interna identificata in una miscela di idrocarburi. Tali composti chimici sono formati esclusivamente da carbonio e idrogeno e, in base alle proporzioni tra questi due elementi e alla struttura molecolare che formano, si dividono in diverse serie. Gli idrocarburi che compongono il petrolio si possono dividere a seconda del tipo di catene in essi prevalenti (Fig. 1.9):

Paraffine (alcani): questi idrocarburi sono detti anche saturi in quanto le loro molecole sono incapaci di incorporare altri atomi di idrogeno dal momento che la natura dei loro legami è di tipo semplice. Ha una forma a catena aperta (aciclici) lineare o ramificata, aventi formula generale C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>; sono gli idrocarburi più comuni presenti nel petrolio. La più semplice delle paraffine è il metano (CH<sub>4</sub>) che

è il principale gas naturale, ma vi è anche l'etano  $(C_2H_6)$ , il propano  $(C_3H_8)$  e il butano  $(C_4H_{10})$ . Il propano e il butano possono essere liquefatti a basse pressioni e vanno a formare quello che è chiamato GPL (Gas Pressure Low) o LNG. Le paraffine con molecole contenenti da 5 a 15 atomi di carbonio sono liquide a pressioni e temperature ambiente. Al di sopra di 15 atomi sono estremamente viscose se non addirittura solide; si conoscono delle paraffine con oltre 40 atomi di carbonio ;

- *Nafteni (cicloalcani)*: idrocarburi saturi a catena chiusa (ciclici), aventi formula generale C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>;
- *Aromatici*: idrocarburi insaturi a catena chiusa, aventi formula generale C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>; generalmente costituiscono solo una piccola percentuale dei petroli;
- *Resine e Asfalteni*: sono chiamati anche composti NSO poiché nella molecola sono presenti uno o più eteroatomi, ossia atomi diversi dal carbonio e dall'idrogeno, e solitamente sono Azoto (N), Zolfo (S) o Ossigeno (O).

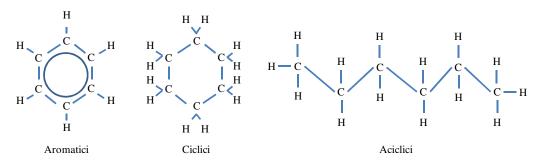


Fig. 1.9 - Classificazione degli idrocarburi.

È importante definire una struttura del bitume in quanto, ogni prodotto immesso nel mercato mondiale ha caratteristiche e proprietà totalmente differenti tra loro. Ad esempio, i bitumi venezuelani sono generalmente noti come naftenico-bitumi. Quanto detto evidenzia come la composizione elementare di un bitume derivi dalla sorgente d'estrazione anche se è molto difficile fare una generalizzazione geografica. I dati in tabella 1.1 illustrano quanto detto, mostrando come materiali provenienti dagli Stati Uniti o dal Canada possono avere composizioni molto diverse (Lesueur, 2009).

Come descritto nella tabella seguente, l'elemento maggiormente presente nel bitume è il carbonio, tipicamente presente tra l'80-88% in peso, quindi l' idrogeno presente tra l'8-12% in peso. La presenza di idrocarburi è di conseguenza superiore al 90% in peso con un rapporto H/C pari a circa 1,5. Il rapporto H/C assume valori intermedi tra quelli delle strutture aromatiche con un H/C = 1, e quella dei saturi ed alcani aventi un H/C $\sim$ 2. All'interno del bitume sono presenti inoltre, eteroatomi come zolfo tra 0-9% in peso, azoto tra 0-2% in peso, ed ossigeno tra 0-2% in peso.

	Canada AAA-1	USA AAB-1	Canada AAC-1	USA AAD-1	USA AAF-1	USA AAG-1	Venez. AAK-1	USA AAM-1
C [wt.%]	83.9	82.3	86.5	81.6	84.5	85.6	83.7	86.8
H [wt.%]	10.0	10.6	11.3	10.8	10.4	10.5	10.2	11.2
H + C [wt.%]	93.9	92.9	97.8	92.4	94.9	96.1	93.9	98.0
H/C [Molar]	1.43	1.55	1.57	1.59	1.48	1.47	1.46	1.55
O [wt.%]	0.60	0.80	0.90	0.90	1.10	1.10	0.80	0.50
N [wt.%]	0.50	0.50	0.70	0.80	0.60	1.10	0.70	0.60
S [wt.%]	5.50	4.70	1.90	6.90	3.40	1.30	6.40	1.20
V [ppm]	174	22.0	146	310	87.0	37.0	1480	58.0
Ni [ppm]	86	56.0	63	145	35.0	95	142	36.0
Mn [g/mol]	790	840	870	700	840	710	860	1300

*Tab.* 1.1 – Analisi elementare di bitume estratto da petrolio avente origine differenti.

Generalmente vi sono anche tracce di metalli, i più numerosi sono il vanadio, fino a 2000 parti per milione (ppm) e il nichel fino a 200 ppm. Lo zolfo è generalmente l'atomo polare più presente, risulta sotto forma di solfuri, tioli e, in misura minore, solfossidi. L'ossigeno è tipicamente presente in forma di chetoni, fenoli ed in misura minore, di acidi carbossilici. L'azoto forma tipicamente strutture con anelli pirrolici e piridinici e forma anche specie anfotere come 2-chinoloni (Fig. 1.10). A livello molecolare, gli idrocarburi aromatici contengono gli anelli benzenici detti *Asfalteni*, che danno compattezza al bitume, inoltre forniscono viscosità e sono responsabili dell'invecchiamento subito dal legante (Lesueur, 2009).

I legami chimici che uniscono tra di loro le molecole sono relativamente deboli e possono essere facilmente rotti mediante riscaldamento o applicando azioni tangenziali. Questo fatto spiega la natura visco-elasto-termoplastica del bitume. È di indubbia importanza sottolineare il fatto che nel momenti in cui si spezzano i legami mediante riscaldamento, questi si riformano durante il raffreddamento del bitume. Tale effetto fa si che la struttura riformatasi sia differente da quella che il legame aveva prima di subire il riscaldamento.

Tutte le molecole possono venire classificate in due categorie funzionali:

- Polari
- Non polari

Fig. 1.10 Gruppi funzionali presenti nel bitume (Lesueur, 2009).

Le molecole polari formano una rete e forniscono al bitume le proprietà elastiche, invece quelle non polari costituiscono un corpo continuo, disposto intorno alla rete, che conferisce al materiale le caratteristiche viscose. Dal rapporto tra queste due classi di molecole dipendono anche le proprietà del legante in esercizio, infatti bitumi aventi grandi quantità di molecole non polari di elevato peso molecolare, manifestano un comportamento troppo fragile alle basse temperature.

#### 1.3.2 Metodi di frazionamento

Il bitume, come visto, è una sostanza formata da svariati composti chimici differenti (300÷2000, con valore medio di 500-700 composti), aventi pesi molecolari variabili. Tale complessità rende inutile una analisi chimica dettagliata. Per quanto detto, i rapporti quantitativi tra i vari componenti vengono corrispondentemente determinati mediante metodi di frazionamento meno complessi; ma che consentono di dividere il bitume in pochi gruppi di molecole aventi proprietà simili e che possono essere inquadrati nella schematizzazione colloidale.

Nel 1836, Boussingualt separò mediante distillazione a 270°C due componenti principali del bitume proveniente dalla città di Bechelbronn in Alsazia, Francia. La frazione più consistente, l'85% la chiamò "Petrolene" mentre la restante parte solida, "Asphaltene" (Boussingualt, 1837).

Essi possono essere classificati in tre principali categorie, a seconda dello schema di separazione impiegato:

- solventi selettivi:
- tecniche cromatografiche di adsorbimento e desorbimento;
- procedure di precipitazione chimica.

Sia le normative Americane (ASTM D 244), che Europee ed Italiane (EN 1430, CNR 99) prevedono i metodi che utilizzano *solventi selettivi*, anche se tuttavia non sono

frequentemente impiegati. Essi prevedono il trattamento sequenziale del bitume con solventi di polarità crescente che precipitano frazioni di polarità decrescente. Sebbene con tali metodi si eviti il contatto del bitume con supporti o adsorbimenti reattivi e con componenti che lo possano alterare irrimediabilmente, essi isolano delle frazioni che in genere non sono sufficientemente diverse tra loro (Fig. 1.11).

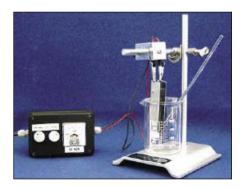


Fig. 1.11 - Apparecchio per determinare la polarità delle particelle di bitume (Tecnotest).

Le tecniche cromatografiche di adsorbimento e desorbimento selettivo hanno invece avuto una notevole diffusione soprattutto nel settore della ricerca. L'operazione preliminare comune a questi metodi è la separazione mediante precipitazione in un solvente paraffinico non polare dei componenti maggiormente polari e meno solubili, detti Asfalteni. La soluzione ottenuta viene successivamente introdotta in una colonna cromatografica nella quale i componenti vengono prima adsorbiti dal supporto in allumina e poi desorbiti usando solventi di crescente polarità che consentono di isolare frazioni di polarità via via crescente: i saturi, gli aromatici naftenici e gli aromatici saturi.

Le varie tecniche si differenziano tra loro, oltre che per i solventi impiegati, per il tipo di supporto poroso e per la tecnica di valutazione della quantità relativa di ciascuna frazione (Fig. 1.12).



Fig.1.12 - Colonna cromatografica

I metodi di *precipitazione chimica* sono quasi tutti ottenuti come variazioni del metodo analitico sviluppato da Rostler e Sternberg. Tramite questo metodo si riescono ad individuare due gruppi principali costituenti il bitume: gli Asfalteni e i Malteni. Alcune classificazioni tradizionali considerano anche la presenza di due gruppi minori, i Carbeni e i Carboidi, ma che non risultano influire direttamente sul comportamento del legante per

quanto concerne l'ambito stradale. Come esempio il metodo di Richardson prevede le quattro frazioni in base alla solubilità in determinati solventi:

- *Carboidi*: elementi insolubili in solfuro di carbonio (CS<sub>2</sub>);
- *Carbeni*: elementi insolubili in tetracloruro di carbonio (CCl<sub>4</sub>);
- Asfalteni: elementi insolubili in alcano basso bollente;
- Malteni: elementi solubili negli alcani basso bollenti, e possono a loro volta essere suddivisi con procedimenti cromatografici di adsorbimento ed eluizione.

#### 1.3.3 Il frazionamento SARA

L'ulteriore suddivisione dei Malteni in frazioni, Resine ed Oli, risulta di importanza pratica per l'equilibrio colloidale del bitume. Grazie all'avvento delle tecniche cromatografiche, la prima applicazione pratica risale al 1908 (Rostler, 1965). Corbet successivamente propose la cromatografia liquida ad eluizione – assorbimento in alumina attiva, con solventi che aumentassero la polarità e l'aromaticità; questa metodologia di prova è tuttora di riferimento per la separazione dei Malteni in Saturi, Aromatici e Resine mediante eluizioni rispettivamente in: n-eptano, benzene e doppia eluizioni in 50/50 di benzene e metanolo seguita da tricloroetilene. È da sottolineare che Corbett non usò come termini Aromatici e Resine, ma bensì "naphtene aromatics" e "polar aromatics" (Corbett, 1969). Tale classificazione da origine al nome SARA, acronimo di Saturi – Aromatici – Resine – Asfalteni, la determinazione quantitativa delle frazioni indicate permette di mettere in relazione, anche se non del tutto coerentemente, le componenti microscopiche del legante con l'effettivo comportamento macroscopico (Madella, 2001).

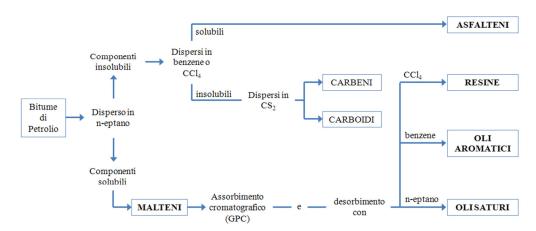


Fig. 1.13 - Schema di frazionamento

La prima separazione è quella degli Asfalteni per precipitazione in n-pentano, la residua soluzione di Malteni viene trattata con soluzioni via via più concentrate di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e infine con fumi di acido solforico contenente il 30% di SO<sub>3</sub> (anidride solforica). Ciò consente la precipitazione e quindi la valutazione quantitativa di altre tre

classi molecolari aventi reattività via via inferiore, denominate basi azotate. Infine, i costituenti dei Malteni che non reagiscono con i fumi di acido solforico vengono denominati paraffine (Read, 2003).

I Malteni vengono fatti adsorbire su gel di silice e si procede quindi alla eluizione: eluendo rispettivamente con esano, toluolo, cloruro di metilene/metanolo si separano oli saturi, oli aromatici e resine.

Quindi riassumendo il bitume è costituito da (Fig. 1.13):

- Asfalteni;
- Resine;
- Oli aromatici;
- Oli saturi.

Un metodo alternativo per il frazionamento del bitume largamente usata nel campo stradale (Ecker, 1989; Leroy, 2001) è la cromatografia su strato sottile con fiamma ionizzante (IATROSCAN) che impiega lo stesso settaggio dei solventi dato dalla norma Americana ASTM D-4124.



Fig. 1.14 - Iatroscan TLC

#### 1.3.3.1 Gli Asfalteni

Gli Asfalteni sono solidi amorfi costituiti da miscele complesse di idrocarburi, hanno una struttura aromatica, cioè ciclica non satura, sono di colore nero o marrone ed insolubili in n-eptano. La caratteristica che li contraddistingue è l'elevata polarità, la quale traduce la presenza di molecole in cui i legami polari individuali non sono collocati in modo perfettamente simmetrico e dunque non in equilibrio (Fig. 1.15).

I pesi molecolari sono altamente variabili, compresi tra 600 e 300000; il peso molecolare delle molecole asfalteniche è in effetti uno degli aspetti più controversi degli studi sui materiali bituminosi, perché le diverse tecniche forniscono risultati che variano anche di più ordini di grandezza in funzione della metodologia utilizzata. Questo è dovuto al fatto che le tecniche richiedono la diluizione del composto in appositi solventi, che in

qualche modo ne alterano la morfologia, causando la dissoluzione delle molecole più pesanti o l'aggregazione di quelle più polari in nuove strutture. Comunque la maggior parte dei dati sperimentali indica un peso molecolare compreso tra 1000 e 100000.

Gli Asfalteni hanno un grande effetto sulle caratteristiche del bitume anche se sono presenti nel bitume solo tra il 5% ed il 25% in peso (Sirota, 2004). L'aumento del contenuto di Asfalteni determina un bitume più duro e più viscoso, con un valore di penetrazione più basso ed un punto di rammollimento più alto (Redelius, 2006).

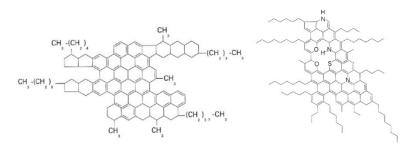


Fig. 1.15 -Esempio di strutture di Asfalteni differenti.

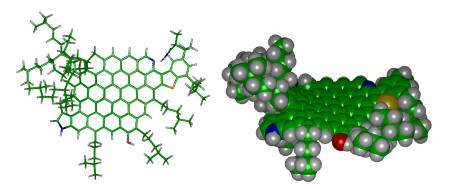


Fig. 1.16 -Ricostruzione 3D di Asfalteni di bitume Venezuelano (Priyanto, 2001).

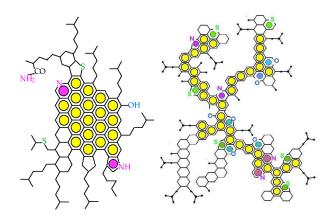


Fig. 1.17 –Struttura molecolare di Asfalteni di bitume Messicano (a) e Venezuelano (b) (Priyanto, 2001).

In figura 1.16 e 1.17 (a,b) si denota come la struttura molecolare degli Asfalteni possano essere profondamente differenti, in base al luogo di provenienza del greggio d'origine.

#### 1.3.3.2 Le resine

Le *resine* sono composti solubili in n-eptano, strutturalmente molto simili agli Asfalteni, di colore marrone scuro e consistenza solida o semisolida, circa uguale alla consistenza dell'intero bitume. Le resine sono di natura polare ed hanno notevoli proprietà adesive, svolgono la funzione di agenti disperdenti o peptizzanti per le strutture macromolecolari asfaltiche. Sono dei co-solventi per Oli ed Asfalteni, mutuamente insolubili se non sono presenti in concentrazioni adeguate. Quando il bitume si ossida le Resine acquisiscono molecole di ossigeno ed assumono una struttura simile agli Asfalteni, quindi la proporzione tra resine ed Asfalteni governa, in larga misura, il carattere del bitume. Costituiscono dal 10% al 25% in peso del bitume, ed hanno un peso molecolare variabile tra 500 e 50000 (Fig. 1.18).

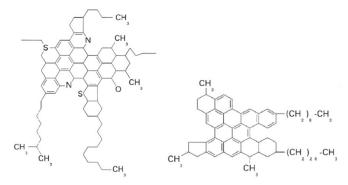


Fig. 1.18 -Esempio di strutture di Resine.

#### 1.3.3.3 Gli oli

Gli *oli maltenici* si suddividono in due classi: oli aromatici e oli saturi, in relazione al tipo di legami chimici prevalenti nella struttura. Gli *oli aromatici* sono rappresentabili come un liquido viscoso, di colore marrone scuro, contenente numerosi composti a basso peso molecolare con anelli aromatici. Essi sono costituiti da catene di C non polari in cui dominano i sistemi di anelli insaturi (aromatici) ed hanno un alto potere solvente nei confronti degli altri idrocarburi ad elevato peso molecolare. Gli aromatici costituiscono la frazione maggiore del bitume, dal 40% al 60% in peso, e rappresentano la gran parte del mezzo di dispersione degli Asfalteni peptizzati. Il loro peso molecolare è compreso tra 300 e 2000 (figura 1.19).

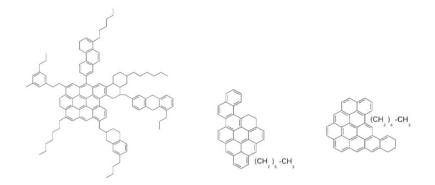


Fig. 1.19 -Esempio di Oli Aromatici.

Gli *oli saturi* sono un liquido viscoso, di colore bianco giallastro, costituito essenzialmente da idrocarburi saturi a lunga catena, alcuni dei quali con ramificazioni, e da nafteni. Essi sono composti di tipo non polare, di peso molecolare simile a quello degli aromatici, compreso tra 300 e 1500, e corrispondono ad una percentuale tra il 5% ed il 20% in peso del bitume (Fig. 1.20). I saturi contengono la maggior parte delle cere presenti nei bitumi, le quali si presentano in forma paraffinica. Gli oli saturi e gli aromatici possono essere considerati gli agenti elasticizzanti del bitume.

$$(CH_{2})_{3}-CH_{3}-C$$

Fig. 1.20 -Esempio di Esempio di Oli Saturi.

#### 1.3.3.4 Paraffine

Le paraffine costituiscono una parte della frazione dei saturi di particolare interesse per l'utilizzo del bitume nelle costruzioni stradali. Le cere paraffiniche all'interno del bitume hanno specifici effetti sul comportamento reologico del legante in conseguenza dei processi di cristallizzazione/fusione che, nelle cere paraffiniche a basso e medio peso molecolare avvengono in un ristretto range di temperature, in genere interno a quello di esercizio dei leganti su strada.

Occorre considerare che il concetto stesso di cera non è univoco e che diversi composti chimici quali idrocarburi, alcoli, acidi, esteri, presenti all'interno di materiali cerosi naturali, vengono di norma inclusi nella definizione stessa di cere (Warth, 1956).

Per quanto concerne il campo petrolifero, si osserva che le cere, anche se in quantità variabili a seconda dell'origine dei greggi, sono tipici componenti costituiti prevalentemente da n-alcani a lunga catena che si ritrovano conseguentemente anche nei bitumi, all'interno dei quali però non rappresentano gli unici componenti cristallizzanti. Si considera che le cere contenute nel bitume siano differenziabili entro tre categorie: cere macrocristalline (paraffine, <C<sub>40</sub>), cere microcristalline (>C<sub>40</sub>) e cere amorfe.

Sono state condotte diverse indagini con varie tecniche di microspia su diversi bitumi contenenti cere allo scopo di definire la morfologia dei cristalli, le modalità di formazione degli stessi e confermare la qualifica delle cere nelle tre classi (Lu et al., 2005). Per quanto concerne gli effetti macroscopici si osserva che, mentre le cere amorfe sembrano ricoprire un ruolo marginale, entrambe le cere di tipo cristallino, oltre che gli altri composti cristallizzanti, debbano essere considerati di particolare interesse nell'ambito degli impieghi stradali del bitume. In conseguenza delle variazioni di temperatura cui le pavimentazioni stradali sono tipicamente soggette durante l'esercizio, nelle cere cristalline si verificano transizioni termodinamiche che si traducono in fenomeni di cristallizzazione-fusione cui corrispondono variazioni delle caratteristiche fisiche dell'intero bitume. Le cere quindi possono produrre effetti macroscopici sulle prestazioni delle pavimentazioni stradali, la cui entità dipende dall'origine e dalla reologia del bitume, ma che certamente scaturiscono dal quantitativo, dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina delle cere (Edwards, 2005).

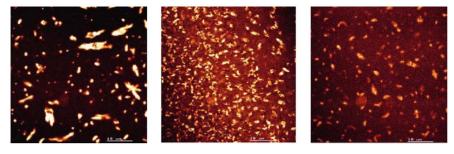


Fig. 1.21 – Esempio di morfologia dei cristalli di paraffina presenti in percentuali differenti (Lu et al., 2005)

Pertanto sia la determinazione del contenuto di cere nei bitumi che gli effetti sulla reologia dei bitumi ad esse riconducibili sono da sempre oggetto di studio ed in generale si prescrive che in un bitume destinato alle costruzioni stradali il contenuto in peso non debba superare il 3% (Fig. 1.21).

#### 1.3.4 Proprietà e funzioni dei componenti del bitume

Gli Oli maltenici, le Resine e gli Asfalteni svolgono funzioni specifiche nel quadro del comportamento fisico del bitume. È importante sia la loro qualità o tipo, sia la rispettiva concentrazione, sia le rispettive interazioni chimiche e fisiche dovute a strutture molecolari.

Gli Asfalteni sono i principali responsabili del comportamento viscoso del bitume, della sua elasticità o plasticità in funzione della temperatura, della capacità di resistere a sollecitazioni meccaniche e di depositarsi rapidamente se versato caldo su qualsiasi superficie formando una pellicola molto adesiva. Per carenza di Asfalteni il bitume mostra una consistenza ridotta, è maggiormente suscettibile alle deformazioni indotte da sollecitazioni meccaniche o termiche e perde gran parte delle sue proprietà adesive.

Le resine sono i composti che disperdono gli Asfalteni e nello stesso tempo anche i Malteni. Per questo la loro presenza e la loro qualità, intesa come reattività chimico-fisica assumono un'importanza fondamentale nell'equilibrio dei costituenti del bitume: le resine forniscono elasticità, flessibilità, rendono il bitume duttile e adesivo. Per carenza di Resine il bitume si dimostra instabile, cioè tende a separare gli Asfalteni sotto forma di agglomerato lasciando affiorare gli Oli.

Gli Oli maltenici sono il componente più fluido del bitume, quindi influiscono sul suo comportamento a caldo, conferendo scorrevolezza e quindi bagnabilità delle superfici da trattare. Per carenza di Oli maltenici il bitume perde le caratteristiche di fluidità anche a temperature medio-alte, risultando troppo duro e appiccicoso per essere lavorato e senza capacità di scorrimento.

### 1.3.5 Struttura e comportamento del bitume

Le particolari proprietà del bitume nei confronti delle sollecitazioni meccaniche hanno portato ad attribuire al bitume una struttura colloidale (Nellensteyn, 1923), una struttura che risponde alle deformazioni in funzione delle modalità e del tempo di applicazione della sollecitazione meccanica.

Tale comportamento è opposto a quello tipico dei fluidi newtoniani, ed è presente solo nei bitumi che contengono Asfalteni; si è quindi associata la natura colloidale dei bitumi alla presenza di Asfalteni, o più dettagliatamente alla presenza di nuclei Asfaltenici circondati da componenti aromatici ad alto peso molecolare, le resine. Si può immaginare che ogni Asfaltene sia al centro di una struttura, definita "micella", circondato dalle resine (il cui carattere polare diminuisce tanto più sono lontane dall'Asfaltene); le resine interagiscono con gli aromatici che costituiscono il confine della struttura, e possono interfacciarsi con i saturi, la fase non polare in cui si trova immersa la micella.

In presenza di sufficienti quantità di resine, gli Asfalteni sono totalmente solvatati o peptizzati, quindi le micelle hanno buona mobilità nel bitume e a ciò corrisponde un comportamento di tipo liquido newtoniano alle alte temperature e di fluido molto viscoso ma non elastico alle basse temperature. Un bitume avente tali caratteristiche viene definito di tipo **sol** (Fig. 1.22-sx).

Nel caso opposto, in carenza di resine, gli Asfalteni si aggregano tra loro fino a formare una rete continua dove i componenti più leggeri si limitano a riempire i vuoti intermicellari. Si ha un comportamento di tipo fluido non newtoniano alle alte temperature e di un solido elastico alle basse temperature, tale bitume viene definito di tipo *gel* (Fig. 1.22-dx).

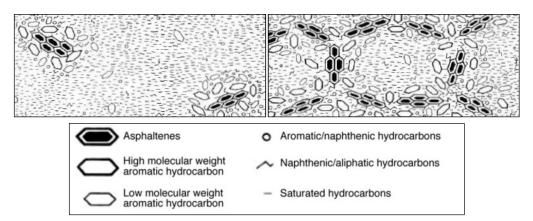


Fig. 1.22 – Il modello colloidale: struttura Sol (sx) and Gel (dx) del bitume

Nella pratica la maggior parte dei bitumi hanno caratteristiche intermedie tra queste due strutture estreme. Il comportamento del bitume, che sia viscoelastico, newtoniano o intermedio, è funzione della temperatura, ma è anche direttamente dipendente dallo stato di aggregazione delle micelle, cioè dal rapporto tra asfalteni, resine, aromatici e saturi. La tabella 1.2 associa la struttura alla costituzione del bitume. I bitumi di tipo intermedio hanno elasticità e proprietà meccaniche migliori dei sol, mentre i bitumi di tipo gel hanno la migliore resistenza meccanica ma non hanno proprietà elastiche.

Struttura	Asfalteni [%]	Resine [%]	Malteni [%]
Gel	>25	<24	>50
Sol	<18	>36	<48
Intermedio	21 ÷ 23	30 ÷ 34	45 ÷ 49

Tab. 1.2 – Differenti percentuali delle frazioni in base al modello Sol/Gel.

Il carattere di un bitume dipende anche dalla frazione degli oli saturi perché questi fanno calare il potere solvente dei malteni nei confronti degli asfalteni, quindi alti contenuti di saturi possono portare ad una flocculazione degli asfalteni, con conseguente crescita del carattere gel. Se gli asfalteni sono molto ramificati, la loro interazione con le resine è maggiore, e quindi risentono meno dell'effetto destabilizzante dei saturi.

Dal punto di vista qualitativo le proprietà reologiche dei bitumi dipendono in un certo qual modo dal contenuto di asfalteni. Si può quindi considerare che a temperatura costante la viscosità di un bitume tende a crescere al crescere della concentrazione di asfalteni. Ma se gli asfalteni fossero entità sferiche insolute, l'aumento di viscosità sarebbe più grande di ciò che ci si aspetterebbe e ciò suggerisce che ci sia una interazione degli asfalteni tra di loro e con il mezzo solvente. Questi legami si rompono ad alta temperatura e la viscosità di conseguenza diminuisce all'aumentare della temperatura. Si può quindi affermare che alle basse ed intermedie temperature, la reologia dei bitumi è dominata dal grado di

associazione degli agglomerati asfaltenici e dalla relativa presenza nel sistema di altre specie che favoriscono tali associazioni.

Si assume poi che, a parità di asfalteni, aumentando il contenuto di aromatici e mantenendo costante il rapporto saturi/resine si ha uno scarso effetto sulla reologia e solo una minima riduzione della deformabilità. Al contrario mantenendo costante il rapporto resine/aromatici e aumentando i saturi il bitume diventa più morbido. In generale si assume che aumentando il contenuto di resine aumenti la durezza del bitume, ovvero si riducano indice di penetrazione e deformabilità a taglio e aumenti la viscosità. Siccome il comportamento globale del bitume è determinato dalla compatibilità e dalle interazioni tra i diversi componenti nella miscela piuttosto che dalla quantità relativa di questo o di quel componente, sono stati proposti diversi parametri sintetici di composizione da correlare con il comportamento reologico.

È il caso del cosiddetto *indice di instabilità colloidale I<sub>c</sub>*, proposto da Gaestel (1971) e definito come:

$$I_c = \frac{As + Sa}{Ar + Re} \tag{1.1}$$

E dal *rapporto di compatibilità*  $R_c$  espresso dalla formula:

$$R_c = \frac{Basi\ azotate}{Paraffine}$$
 [1.2]

Al numeratore dell'equazione [1.1] compare la percentuale di quell'insieme di molecole che danno corpo al bitume (asfalteni) e degli agenti flocculanti (oli saturi), mentre al denominatore viene riportata la somma delle percentuali di solventi (oli aromatici) e degli agenti peptizzanti (resine): al crescere di tale rapporto viene cosi seguita la transizione da un sistema disperso di tipo sol a uno flocculato di tipo gel. Nell'equazione [1.2] del rapporto di compatibilità vengono invece messi in relazione i componenti più reattivi e i meno reattivi; valori superiori a 0,5 vengono in genere considerati accettabili.

#### 1.3.5.1 Il modello DPF - "Dispersed Polar Fluid"

Molti ricercatori, tra cui alcuni dei quali facenti parte del programma SHRP, sono giunti alla conclusione che il bitume sia un fluido omogeneo (Petersen et al., 1994). Tale modellazione prende il nome di: "Dispersed Polar Fluid – DPF", (Christensen & Anderson, 1991). I motivi per cui il sistema colloidale è stato scartato si basano su una serie di argomentazioni, alcune valide come l'inesistenza del plateau elastico per i bitumi gel ed altre meramente filosofiche che si rimandano alle ricerche condotte da Petersen e Christensen. Tuttavia, molte recenti ricerche hanno affermato che il bitume sia una sostanza eterogenea mediante l'analisi della microstruttura ai raggi x (Storm, 1985; Bodan, 1993).

# 1.3.6 L'impiego del parametro di solvatazione

Come detto in precedenza, le Resine hanno il compito di stabilizzare gli Asfalteni, tale affermazione è stata confermata sia per il bitume che per il greggio. Le Resine agiscono in maniera similare ad un tensioattivo, che porta alla creazione del cosiddetto "Solvatation Layer", strato di solvatazione, il quale contribuisce al mantenimento della sospensione (Fig. 1.23). Questo fenomeno è stato ampiamente trattato e analizzato da Storm (1993), il quale ha definito il parametro K al fine di quantificare l'aumento della frazione solida dovuta all'assorbimento creato dalle Resine. La formula [1.3] mette in relazione il quantitativo di Asfalteni ( $X_{asph}$ ) rispetto all'effettivo volume della parte solida ( $\Phi_{eff}$ ):



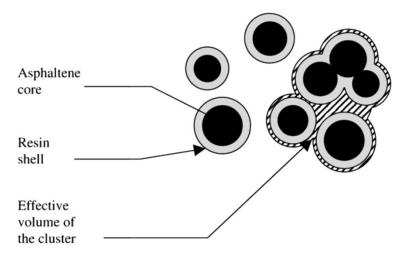


Fig. 1.23 – Visione semplificata della struttura colloidale del bitume: le micelle Asfalteniche ed il concetto di strato di solvatazione (Resin Shell).La dispersione oleosa maltenica (Lesueur, 2009).

L'interpretazione fisica del concetto di *"Solvatation Layer"* va trattato con cura ed il parametro K non è l'unica variabile da analizzare per la definizione dello strato di solvatazione infatti:

- il reale contenuto di Asfalteni, inteso come quantitativo di particelle solide, è
  probabile che sia diverso da quello ottenuto per precipitazioni da n-eptano;
- la frazione volumetrica effettiva è solitamente determinata mediante misure reologiche e deve quindi tener conto del solvente intrappolato tra le micelle Asfalteniche;
- la probabilità di avere cluster di Asfalteni solvatati invece di cluster di micelle Asfalteniche;
- sulla stessa linea di ragionamento, la frazione di volume utile deve inoltre tener conto del solvente intrappolato all'interno aperto delle micelle Asfalteniche come illustrato nella figura 1.24;

- la costante di solvatazione da sola non può essere determinata tramite misure reologiche, ha più senso il rapporto  $K/\Phi_m$ , in cui  $\Phi_m$  è la frazione di volume a massima *packing* delle micelle Asfalteniche, come verrà analizzato in dettagliato successivamente;
- vengono trascurati gli effetti transitori; tuttavia, è molto probabile che le micelle Asfalteniche abbiano una durata definita, ma ovviamente molto più breve del tempo di osservazione in che si ha negli esperimenti condotti con il "Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)" ed il "Small Angles Neutrons Scattering (SANS)".

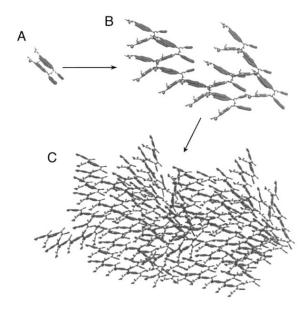


Fig. 1.24 – Modellazione del processo di aggregazione Asfaltenica: (B)molecola di Asfalteni, (B) micella di Asfalteni, 3 – 4nm, (C)aggregazione di Asfalteni12 – 15 nm.

Al momento attuale è difficile separare il differente contributo di ciascuno di questi fenomeni sulla costante di solvatazione. Eppure, consente di affermare che il contenuto di Asfalteni misurato dalla precipitazione in n-eptano, si presuma possa essere proporzionale al volume effettivo della fase solida nel bitume (Lesueur, 2009).

La costante di proporzionalità introdotta precedentemente è definita costante di solvatazione ( $K/\Phi_m$ ), ha un range di valori pari a  $3 \div 8$  ad una temperatura di 60°C, un tipico valore è di 5.5. Questo parametro dipende dalla temperatura, ha una energia di attivazione dell'ordine di pochi kJ/mol. In tabella 1.3 sono riportati i valori di alcuni bitumi proveniente da differenti luoghi geografici. Risulta singolare il caso del bitume proveniente dal Black Sea, in quanto è l'unico ad avere un valore di parametro di solvatazione molto alto (12.8) che coincide con un ridotto contenuto di Asfalteni (5%). Pertanto, il valore tipico del parametro solvatazione (5,5) sembra essere adatto solo per i bitumi aventi contenuto di Asfalteni da n-eptano compresi nel range  $7 \div 25\%$ . Per contenuti di Asfalteni inferiori, il parametro solvatazione aumenta significativamente (Lesueur, 1996).

Origine	$K/\Phi_{m}$	Ea [kJ/mol]	T Range [°C]
Ratawi	3.1	7.5	25÷400
Venezuela 1	5.1	4.0	35÷100
Arabia Saudita	5.6	2.7	45 ÷ 49
Francia	6.5	3.0	65÷135
Venezuela 2	7.8	3.0	65÷135
Mexico	5.2	2.0	65÷135
Kuwait	8.0	6.0	65÷135
Blac Sea	12.8	4.1	65÷135

*Tab.* 1.3 – *Valori tipici della costante di solvatazione K/\Phi\_m (Lesueur, 1996).* 

Il modello colloidale moderno differisce essenzialmente da quello precedente (Fig. 1.22), nel senso che tutti i bitumi sono pensati per avere la stessa struttura ma l'unica differenza tra la forma sol da quella gel è data dalla quantità di Asfalteni solvatati, cioè la frazione di volume della fase solida dispersa (Lesueur, 2009).

#### 1.4 L'INVECCHIAMENTO DEL BITUME

L'invecchiamento del legante rappresenta uno dei fattori chiave che determinano la vita utile di una miscela di conglomerato bituminoso. Il processo di "aging" è fortemente legato alla suscettibilità termica del bitume in quanto la sua struttura è piuttosto complessa. Si evolve con processi termo-dipendenti derivanti dal riassestamento molecolare che tutt'ora non sono stati completamente capiti e studiati. In aggiunta le molecole possono subire delle evoluzioni irreversibili dovute all'invecchiamento chimico, che generalmente è considerato la somma di ossidazione e reazioni di polimerizzazione, ed in misura minore, la volatilizzazione di sostanze più leggere. In ogni caso, si deve tenere presente che la suscettibilità di un bitume all'invecchiamento chimico dipende principalmente da due fattori predominanti: dal greggio di origine e del processo produttivo (Read, 2003).

A prescindere dal processo con il quale il bitume viene prodotto, il fenomeno dell'*aging* può essere suddiviso in due tipi differenti, in quanto avvengono in momenti diversi:

#### • Invecchiamento primario o a breve termine:

- Nella fase di produzione dei conglomerati bituminosi;
- Durante la fase di stesa dei conglomerati bituminosi.

### • Invecchiamento secondario o di lungo termine:

- Durante l'esercizio della pavimentazione.

L'invecchiamento primario, chiamato in gergo anglofono "Short-Term Aging – STA" avviene ad una temperatura variabile, dipendente dal tipo di bitume impiegato, un valore tipico è 160°C. Il processo è di breve durata temporale, se paragonato a quello a lungo

termine, si genera durante la fase di miscelazione del legante con gli inerti ed il processo di stesa e compattazione.

Lo Short-Term Aging viene riprodotto in laboratorio tramite la prova "Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT" (EN 12607 – ASTM D2872), che sarà oggetto di studio nei capitoli successivi. La prova consiste nel sottoporre un sottile strato di bitume,  $\sim 1.25$  mm, ad un getto d'aria calda (163°C) per 75 minuti.

L'invecchiamento secondario, definito in questo caso "Long-Term Aging – LTA", è un processo che può avere una durata di decenni, in quanto si sviluppa durante tutto l'arco di vita utile della strada. Il grado di invecchiamento dipende da un insieme di fattori che concorrono simultaneamente e sono delle volte difficilmente scindibili. La posizione dello strato nella struttura della pavimentazione influisce notevolmente, quelli superficiali risultano essere maggiormente soggetti ad invecchiamento rispetto agli strati profondi. In relazione a quanto appena detto, un fattore determinante è rappresentato dalle condizioni climatiche poiché i raggi UV e/o le rigide temperature invernali influiscono considerevolmente sull'evoluzione dell'aging. In aggiunta a questo le caratteristiche fisiche dello strato, il mix design e conseguentemente la porosità, sono parametri da tener conto durante lo studio del Long-Term Aging.

La riproduzione in laboratorio di questo tipo di invecchiamento è molto complessa, la prova maggiormente utilizzata è la "Pressure Aging Vessel Test – PAV" (EN 14769 – ASTM D6521), in cui il bitume viene messo in pressione e sottoposto ad un getto d'aria ad una temperatura variabile a seconda della massima raggiungibile in situ. L'obbiettivo è riprodurre un invecchiamento che potrebbe subire il legante nell'arco di circa 4 – 8 anni.

#### 1.4.1 Effetti dell'invecchiamento sulla chimica del bitume

Dal punto di vista chimico il bitume in seguito all'invecchiamento subisce una modifica nel quantitativo di frazioni che lo compongono. L'aging provoca una diminuzione del contenuto di Aromatici e conseguentemente un aumento del contenuto di Resine ed un valore maggiore di Asfalteni. A questo avviso è accettato che gli Aromatici generino Resine che a loro volta producono Asfalteni mentre i Saturi rimangono pressoché invariati, questo è dovuto alla loro bassa reattività termica (Wright, 1965). Quanto detto è riportato in figura 1.25, in cui sono paragonati 4 bitumi differenti provenienti da luoghi diversi, i grafici mostrano come variano le percentuali SARA pre e post invecchiamento mediante RTFOT eseguito per 85 minuti e 340 minuti (Farcas, 1998).

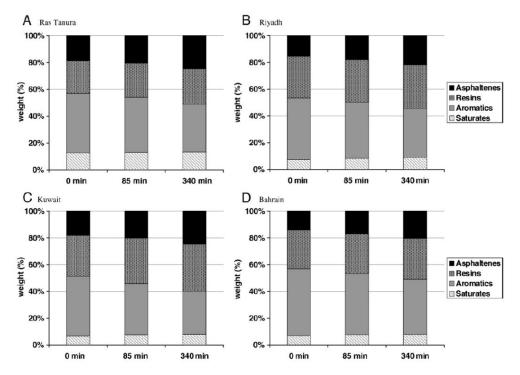


Fig. 1.25 - Variazione delle frazioni SARA pre e post RTFOT (Farcas, 1998).

# 1.4.2 Effetti dell'invecchiamento sulla reologia del bitume

L'invecchiamento del legante ha effetti, oltre che sulla composizione chimica della struttura, anche sul comportamento reologico del bitume; di conseguenza tutti gli indici reologici sono utilizzati per studiare il problema dell'aging. Un parametro molto diffuso è dato dall'indice di invecchiamento (aging index) che si basa sulla variazione della viscosità.

$$AI = \frac{\eta_r}{\eta_o} \tag{1.4}$$

Tale parametro mette in relazione la viscosità del bitume estratto rispetto alla viscosità del bitume originale. In figura 1.26 si osserva sperimentalmente come l'effetto principale si esaurisca durante la fase primaria, in seguito all'accelerazione dei fenomeni di ossidazione conseguente alle elevate temperature richieste per la miscelazione di bitume ed aggregati lapidei in impianto. Oltre che con riferimento alle proprietà meccaniche è possibile definire gli effetti dell'invecchiamento sulla base di variazioni che avvengono nella costituzione chimica (Montepara e Giuliani, 1998).

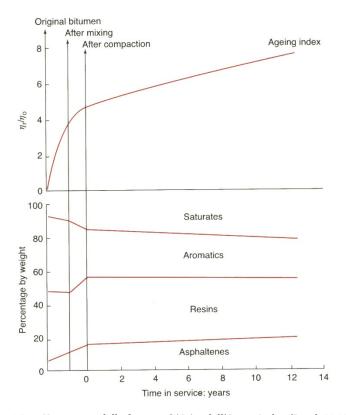


Fig. 1.26 - Variazione delle frazioni SARA e dell'Aging Index (Read, 2003).

Si osserva in questo caso come la tendenza generale sia quella crescente della frazione Asfaltenica e conseguentemente decrescente quella delle altre frazioni. L'andamento medio rispecchia quello atteso in relazione all'aumento della viscosità, pertanto gli effetti dell'aging provocano un indurimento del bitume. Si può inoltre osservare che durante l'invecchiamento primario si esauriscono la maggior parte delle variazioni delle singole frazioni.

# CAP. 2: LA REOLOGIA

- ✓ VISCOSITÀ
- ✓ REGIME OSCILLATORIO
- ✓ MASTER CURVES

# Parole Chiave

# CAPITOLO 2 – LA REOLOGIA

"Non si può discendere due volte nel medesimo fiume e non si può toccare due volte una sostanza mortale nel medesimo stato, ma a causa dell'impetuosità e della velocità del mutamento essa si disperde e si raccoglie, viene e va."

**Eraclito** 

l filosofo greco Simplicio non avrebbe mai immaginato che una delle sue più celebri citazioni, «...panta rhei...», tradotto dal greco in "tutto scorre", potesse divenire nel tempo uno dei principali moti degli studiosi di reologia nel mondo. Coniato nel 1920, il termine "reologia" prende il nome dalle parole greche "rei", che significa flusso, e "logia", studio. Il primo scienziato che si interessò a questa materia fu l'inglese Isaac Newton, il quale ha originato il concetto di viscosità. Prendiamo, per esempio, un barattolo di nutella: quando viene spalmata sul pane, la crema ha una consistenza tale che sia scorrevole agevolmente, mentre capovolgendo il barattolo la crema non cola verso l'esterno. Traducendo in parametri reologici, la nutella è un materiale in cui la viscosità è fortemente dipendente dallo sforzo applicato, che rientra nei fluidi non newtoniani.

Tuttavia la reologia nella sua definizione più rigorosa nasce agli inizi del ventesimo secolo, precisamente nel 1929, quando fu dato il nome alla scienza antica che si era occupata nel corso dei secoli (Eraclito, Hook, Newton) di studiare la deformazione ed il flusso della materia. Il nome reologia fu proposto da J.R. Crawford e scelto dal comitato, composto da nomi illustri tra cui E.C. Bingham, W.H. Herschel, S.E. Sheppard, W. Ostwald, M. Reiner e molti altri, ricordati oggi come i fondatori della moderna reologia. Fu lo stesso Bingham a definire la reologia come "la scienza che studia la deformazione e il flusso di un

materiale", descrivendo il comportamento meccanico di materiali che non obbedivano alle classiche leggi della viscosità e dell'elasticità introdotte da Newton e Hooke nel diciottesimo secolo. Tale scienza si è fortemente sviluppata in tempi brevi e si è rapidamente diffusa a livello mondiale, trovando impiego principalmente nei settori industriali grazie ad un'ampia varietà di materiali sintetici nati dal ramo petrolchimico.

Il bitume utilizzato per la pavimentazione stradale, grazie alle sue caratteristiche, rientra nell'ambito di studio di questi materiali, per la sua caratterizzazione reologica sono quindi state messe a punto una serie di procedure di prova grazie alle quali è possibile ottenere una mescola adatta alla stesa ed allo stesso tempo in grado di resistere alle sollecitazioni del traffico stradale.

# 2.1 LE BASI DELLA TEORIA DELLA VISCOELASTICITÀ

La teoria della viscoelasticità lineare costituisce il fondamento necessario per la comprensione del comportamento reologico dei materiali bituminosi. Si definisce viscoelastico un qualunque corpo che presenta proprietà intermedie tra quelle di un solido e di un fluido. L'interazione delle due fasi, la solida-elastica e la liquidaviscosa, fa si che vi sia una dissipazione di energia interna e quindi una deviazione della risposta tensione-deformazione rispetto ad uno stato perfettamente elastico. Infatti una risposta perfettamente elastica esigerebbe che l'energia potenziale acquisita nel corso della deformazione venisse restituita totalmente in modo da rispettare la perfetta reversibilità della trasformazione dal punto di vista termodinamico. La maggiore o minore influenza della matrice solida su quella liquida determina un'infinita varietà di risposte viscoelastiche, i cui limiti estremi sono rappresentati dagli stati ideali corrispondenti al solido puramente elastico e al fluido perfettamente viscoso. Nel caso dei leganti bituminosi queste situazioni limite possono essere raggiunte variando la temperatura o il tempo di carico (Barnes et al, 1989).

Nel seguito, dopo aver chiarito le nozioni base inerenti elasticità e viscosità, verranno illustrate le principali relazioni viscoelastiche, di cui si fa ampio uso nelle analisi reologiche dei materiali. È importante precisare che per poter istituire leggi rappresentative di fenomeni in modo semplice ed espressivo, è indispensabile identificare il materiale reale con un modello di corpo continuo, omogeneo ed isotropo. In realtà tutti i materiali, ed in particolar modo i sistemi polifase come i bitumi, sono composti da un grandissimo numero di elementi discreti, le singole molecole, e le loro proprietà complessive costituiscono la media del comportamento di gruppi di elementi. L'aggregazione delle varie particelle dà luogo ad una specifica tipologia di gruppo dalla quale il gruppo stesso viene caratterizzato, e nei riguardi della risposta complessiva assumono una maggiore importanza le leggi costitutive di legame tra le singole particelle piuttosto delle proprietà intrinseche alle particelle stesse. Appare chiaro come l'influenza dei singoli elementi costituenti il gruppo sulle proprietà meccaniche del gruppo stesso tenderà a diminuire col crescere del numero degli elementi lasciando sempre più importanza all'aspetto costituivo e realizzando una situazione sempre più prossima all'ipotesi di continuità del mezzo (Reiner, 1949).

#### 2.1.1 Il solido elastico

Quando un corpo sotto l'effetto di una forza si deforma e al cessare della sollecitazione riassume la configurazione iniziale viene definito solido elastico. A livello microscopico la deformazione elastica generata è una distorsione ordinata reversibile dei vari atomi costituenti il materiale. Prendendo in considerazione un provino di dimensioni l x d, sottoposto ad una forza verticale, si osserva sperimentalmente che l'accorciamento relativo, o deformazione, è pari a:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{N}{A} \cdot \frac{1}{E} \tag{2.1}$$

E = modulo elastico di Young [N/mm<sup>2</sup>];

 $\Delta l = accorciamento verticale;$ 

N = forza verticale;

A = superficie del provino.

Nel caso in cui esista proporzionalità diretta tra tensione e deformazione unitaria si parla di elasticità lineare e la [2.1] prende il nome di legge di Hooke. Nei corpi elastici il lavoro speso nel processo deformativo viene totalmente recuperato quando la sollecitazione viene rimossa e si ritorna nelle iniziali condizioni indeformate.

# 2.1.2 Il fluido viscoso

Un corpo si definisce fluido viscoso quando durante un processo deformativo l'energia meccanica applicata è tutta o in parte dissipata in maniera irreversibile sotto forma di calore. Nel caso in cui l'energia meccanica fosse completamente convertita in calore si parlerà di flusso puramente viscoso (Scott Blair, 1944). La grandezza fondamentale che caratterizza il flusso viscoso è la viscosità, definita come la resistenza allo scorrimento che incontra il materiale sotto l'azione di un determinato sforzo. Si ritiene che il comportamento viscoso sia originato da un moto laminare degli elementi componenti il mezzo, detto flusso. Tale fenomeno può assumere genericamente quattro diverse configurazioni, che vengono qui di seguito riportate:

• *flusso tra due piani paralleli*: avviene tra due piani di cui uno è fisso ed uno in movimento. Lo spessore delle due piastre non è influente sul moto ed il flusso che si genera è per piani paralleli alle due superfici in movimento (Fig. 2.1);

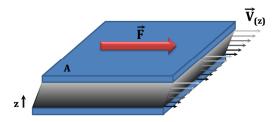


Fig. 2.1 Flusso tra piani paralleli

 flusso rotazionale tra cilindri coassiali: avviene per un fluido contenuto nell'intercapedine formata da due cilindri coassiali. Uno dei due cilindri è fisso e l'altro ruota trascinando con se in moto relativo strati successivi di fluido (Fig. 2.2);

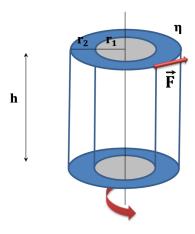


Fig. 2.2 Flusso tra cilindri coassiali

- flusso capillare: si realizza nel fluido che scorre in un tubo o in un elemento sottile, soggetto a una differenza di pressione tra l'ingresso e l'uscita; nel moto capillare il profilo delle velocità assume un andamento parabolico;
- *flusso tra una piastra ed un cono*: in questo caso la piastra costituisce l'elemento fisso mentre il cono ruota. Il fluido presente tra i due elementi assume un moto di tipo circolare che avviene su strati paralleli.

Il concetto di flusso viscoso e viscosità sono legati dalla legge di Newton:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{2.2}$$

 $\tau$  = sforzo di scorrimento (shear stress);

 $\dot{\gamma}$  = gradiente velocità di scorrimento (shear rate);

η = viscosità dinamica [Pa·s].

Se  $\eta$  è costante, il fluido è detto newtoniano e la viscosità varia solamente al variare della temperatura. Oltre alla viscosità dinamica esiste la viscosità cinematica  $\nu$ ; essa viene misurata per mezzo di strumenti particolari detti viscosimetri ed è definita dimensionalmente in base a grandezze cinematiche quali la lunghezza ed il tempo, al contrario della viscosità dinamica per la quale occorre valutare anche l'intensità della forza che la determina. La relazione che lega viscosità cinematica e dinamica è la seguente:

$$v = \frac{\eta}{\rho} \tag{2.3}$$

v = viscosità cinematica [mm<sup>2</sup>/s];

η = viscosità dinamica;

 $\rho$  = densità.

Per un fluido newtoniano il diagramma dello sforzo tangenziale applicato in funzione del gradiente di velocità di scorrimento è rappresentato da una retta, il cui coefficiente angolare definisce proprio la viscosità (Fig. 2.3).

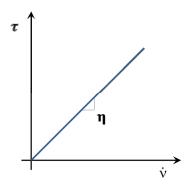


Fig. 2.3 - Curva di flusso per un fluido newtoniano

Quei fluidi per i quali non vale la legge di proporzionalità tra tensione e gradiente di deformazione sono genericamente detti non-newtoniani; per tali materiali la viscosità non dipende unicamente dalla temperatura ma è anche funzione della velocità di scorrimento. In questi casi si parla di viscosità apparente  $\eta_{app}$  e la legge di Newton diventa:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \tag{2.4}$$

Come mostrato nella figura 2.4, la non linearità di comportamento si può manifestare in molteplici forme, a seconda della legge di variazione  $\eta = f(d\gamma/dt)$ . Nel seguito si fornisce una breve descrizione delle principali caratteristiche dei fluidi non-newtoniani.

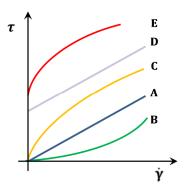


Figura 2.4 - Curve di flusso nei casi di fluidi non-newtoniani

# 2.1.2.1 Fluidi pseudoplastici (shear thinning)

Sono detti pseudoplastici quei fluidi la cui viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di scorrimento. Si tratta tipicamente di sistemi eterofasici come emulsioni, sospensioni e dispersioni oppure di sistemi polimerici fusi o in soluzione. La diminuzione di viscosità di questi fluidi può essere spiegata sulla base di modifiche strutturali che hanno luogo per effetto del flusso. Nel caso dei sistemi eterogenei si considera che, in stato di quiete, esistano delle aggregazioni reversibili tra le particelle disperse che portano ad un aumento di volume dei corpi dispersi. Le eterogeneità interferiscono con il flusso del liquido e conferiscono elevata viscosità. Con l'aumentare della velocità di scorrimento si giunge ad una soglia oltre alla quale gli aggregati si sfaldano per l'effetto meccanico del flusso. La disaggregazione aumenta con l'intensificarsi della velocità di flusso, facendo diminuire la viscosità, fino al limite di ottenere una sospensione che contiene disperse le singole particelle. Da questo punto in poi la viscosità non varia più con l'aumentare della velocità di scorrimento ed il liquido torna ad avere un comportamento Newtoniano. Un modello analogo spiega il comportamento pseudoplastico dei polimeri e delle loro soluzioni. Le lunghe catene polimeriche in stato di quiete generano grovigli molecolari che si oppongono allo scorrimento del liquido e conferiscono quindi elevata viscosità. All'aumentare della velocità di scorrimento le singole macromolecole tendono ad orientarsi lungo la direzione del moto e, superata una certa velocità di scorrimento, riducono l'entità dei grovigli molecolari e tendono a separarsi l'una dall'altra. La viscosità del sistema continua a ridursi fino al punto in cui le molecole si orientano parallele le une alle altre riducendo al massimo l'interazione fisica. Da questo punto in poi, aumentando ancora la velocità di flusso, non si hanno più significative variazioni di viscosità. L'andamento della viscosità apparente dei fluidi pseudoplastici è quello rappresentato nella figura 2.4, dove si vede che a basse e ad alte velocità di flusso il fluido tende ad avere un comportamento Newtoniano. Il plateau ad alti valori di gradiente è osservato sperimentalmente nel caso di soluzioni polimeriche e raramente nel caso dei polimeri fusi; le velocità di scorrimento richieste per avere orientamento delle catene nel caso dei polimeri fusi sono talmente elevate che a queste velocità le catene sarebbero sottoposte a sforzi superiori alla resistenza dei legami chimici e darebbero degradazione del polimero per rottura dei legami stessi (Macosko, 1994).

# 2.1.2.2 Fludi dilatanti (shear thickening)

Si tratta di fluidi la cui viscosità aumenta al crescere del gradiente di scorrimento. Il comportamento dilatante è tipico delle sospensioni di solidi in liquidi quando la concentrazione di solido è molto alta. Il fenomeno viene interpretato considerando che aumentando la velocità di scorrimento il liquido non riesce più a bagnare tutta la superficie delle particelle e di conseguenza aumenta l'attrito tra di esse ed aumenta la viscosità. Nel caso dei polimeri allo stato fuso il comportamento dilatante può essere conseguenza della cristallizzazione in condizioni di flusso indotta dall'orientamento molecolare. Il fenomeno non è molto diffuso e, poiché non è tecnologicamente favorevole, in genere si cerca di modificare la composizione della sospensione o la temperatura del processo in modo da eliminarlo (Macosko, 1994).

# 2.1.2.3 Fluidi visco-plastici

Si definiscono plastici quei fluidi che presentano una soglia di sforzo minimo per lo scorrimento (yield point). I liquidi con questa caratteristica sono al confine tra i solidi ed i liquidi e si possono considerare un caso limite dei fluidi tissotropici, cioè il caso in cui il gel occupa l'intero volume del fluido. Si tratta di dispersioni che, in quiete, sono costituite da un reticolo tridimensionale di particelle disperse nel liquido matrice e collegate tra loro da forze attrattive inter-particellari di tipo polare cosicché la mobilità relativa è impedita e la viscosità risulta così elevata da far comportare il sistema come se fosse solido. Se gli sforzi applicati al sistema superano le forze di legame interparticellare allora le particelle possono muoversi una rispetto all'altra ed il sistema assume il comportamento di un liquido. Per questi fluidi la curva di flusso non inizia a sforzo zero ma in corrispondenza di un valore  $\tau_0$ . Se, raggiunta la soglia di flusso, il rapporto tra la tensione di taglio e il gradiente è costante, l'equazione costitutiva può essere scritta come segue:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \tag{2.5}$$

altrimenti:

$$\tau = \tau_0 + \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \tag{2.6}$$

# 2.1.2.4 Fluidi tissotropici

La tissotropia è un fenomeno di tempo-dipendenza oggetto di studi fin dagli anni '20. Esso consiste nel continuo evolvere di stadi di equilibrio termodinamico provvisori; si manifesta, oltre che in materiali viscoelastici come il bitume, anche in liquidi semplici ma, in quel caso, il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio è generalmente trascurabile se paragonato ai tempi di osservazione. A differenza dei fenomeni di invecchiamento, che

sono il risultato di reazioni chimiche, questo effetto è reversibile e la configurazione iniziale può essere ripristinata con un'opportuna storia deformativa. Un elemento che, per via di un'azione esterna abbandona il minimo di potenziale, necessita di un arco temporale per raggiungere nuovamente una situazione di equilibrio con gli elementi attigui. Si assisterà, quindi, ad una progressiva diminuzione del minimo di potenziale, risultante da un lento riarrangiamento della configurazione molecolare, sotto la duplice azione dell'agitazione termica e delle forze di legame. L'effetto di questi fenomeni è osservabile sulla viscosità apparente, che segue un'evoluzione dipendente dai continui processi di ristrutturazione e destrutturazione. Il modo più semplice per tenere conto della tissotropia (Macosko, 1994) è introdurre una dipendenza tra lo sforzo di taglio e un generico parametro  $\lambda$  associato alla configurazione dei legami instaurati e rappresentante il minimo di potenziale. Genericamente, indicando con  $\tau$  lo sforzo di taglio e con  $\gamma$  la deformazione possiamo definire l'equazione costitutiva della tissotropia come segue:

$$\tau = g(\gamma) + h(\dot{\gamma}) \tag{2.7}$$

dove g e h, che più specificatamente in un solido viscoelastico possono essere sostitute rispettivamente dal modulo di elasticità tangenziale e dalla viscosità, crescono entrambe all'incrementarsi del parametro  $\lambda$ . Un tipico approccio alla descrizione dell'evoluzione del parametro consiste nel valutare il suo gradiente nel tempo per mezzo di una funzione  $k^*$ .

$$\frac{d\lambda}{dt} = k^*(\lambda, \dot{\gamma}) \tag{2.8}$$

Il comportamento reologico una volta raggiunto lo stato di equilibrio è ottenuto ponendo:

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0 ag{2.9}$$

In letteratura sono presenti diverse forme del parametro  $k^*$ , la più semplice e comune è basata sull'assunzione che la variazione del parametro  $\lambda$  nel tempo sia il risultato di due effetti antagonisti: uno strutturante, che tende a far tornare il sistema alla sua condizione di equilibrio, l'altro destrutturante come risultato degli effetti di flusso.

#### 2.1.3 Il Numero di Deborah

Come precedentemente osservato le idee di solido e liquido sono direttamente correlate ai concetti di elasticità e viscosità, concetti che spesso convivono in uno stesso materiale o si manifestano alternativamente a seconda delle condizioni esterne. Durata, entità e modo di carico così come temperatura ed altre condizioni fisiche influenzano i parametri meccanici anche in modo determinante rendendo inadeguata una univoca

definizione di solido e liquido che, in linea di principio, non esiste (Barnes et al., 1989). Ciononostante, ragionando in termini di condizioni esterne di stress e temperatura fissate, ci si può riferire ad una scala reologica dei tempi ed allora è possibile affermare che ogni materiale scorre e mostra caratteristiche viscose a condizione che il carico permanga per un tempo sufficientemente lungo. La definizione di solido e liquido viene allora rimandata alla definizione del numero di Deborah o 'Deborah number' introdotto da Reiner.

$$De = \frac{\tau}{T} \tag{2.10}$$

dove T è il tempo caratteristico del processo di deformazione e  $\tau$  è il tempo caratteristico del materiale. Il tempo  $\tau$  è infinito per il solido elastico di Hooke e vale zero per il fluido viscose di Newton. Per tutti i casi reali,  $\tau$  è un valore finito e positive, da cui discende che l'assegnazione ad una dato materiale del comportamento di solido o di liquido dipende dal suo tempo caratteristico e da quello del processo di deformazione T. Sulla base del concetto teorico espresso dall'equazione 1.28 è possibile quindi in generale assegnare l'idea di solido alle situazioni in cui il numero di Deborah assume valori elevati, al contrario un numero di Deborah ridotto identifica un materiale che in quella determinata condizione può considerarsi liquido. Da quanto affermato rimane quindi definito che un materiale in quanto tale non può essere qualificato come solido e liquido, concetti che per essere esplicitati richiedono anche l'identificazione di una condizione di tempo. Ne è prova il fatto che in una scala geologica del tempo anche le rocce possono scorrere e deformarsi in modo viscoso dando origine a differenti fenomeni geomorfologici quali pieghe sinclinali ed anticlinali (Castiglioni, 1980, Pipkin, 1986).

Stressa condizione esiste per i materiali essenzialmente viscoelastici, tra cui i bitumi, che si comportano pertanto come solidi elastici quando soggetti a deformazioni e tensioni che si sviluppano in tempi assolutamente brevi, al contrario riflettono caratteristiche essenzialmente viscose quando il processo di deformazione è lungo. Solidi viscoelastici possono essere allora considerati quei materiali che nella prefissata scala temporale non varia in modo continuo la sua forma quando soggetto ad un determinato livello di stress, ovvero ad un valore di tensione corrisponde una fissata deformazione finale, che può essere o meno raggiunta in modo istantaneo.

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

#### 2.2 MODELLI MECCANICI VISCOELASTICI

Sia per i materiali elastici ideali (solido di Hooke) che per i fluidi viscosi ideali (fluido di Newton) valgono relazioni lineari fra lo sforzo e la deformazione o tra lo sforzo e la velocità di deformazione: i coefficienti di proporzionalità (moduli e viscosità) sono, cioè, indipendenti dalle condizioni di sollecitazione. Quando questo concetto vale anche per i materiali viscoelastici, cioè per quei materiali che manifestano contemporaneamente la

natura di solidi elastici e di liquidi viscosi, si può parlare di viscoelasticità lineare. Il comportamento meccanico di un corpo viscoelastico può essere rappresentato mediante modelli, detti analogici, composti da elementi a comportamento meccanico semplice, quali molle, pattini e smorzatori. Ogni comportamento reale può essere descritto tramite un particolare modello, ottenuto combinando gli elementi base. I modelli più noti sono quelli di Maxwell e quello di Kelvin-Voigt, che descrivono, classicamente, i due fenomeni della elasticità ritardata e dello scorrimento viscoso. In generale questi due aspetti sono contemporaneamente presenti nei bitumi, per cui il comportamento completo viscoelastico si può ottenere per sovrapposizione degli effetti.

#### 2.2.1 Il Modello di Hooke

Il modello di Hooke, rappresentato da una molla, descrive il comportamento di un elemento perfettamente elastico, ossia capace di raggiungere istantaneamente la configurazione deformata sotto l'azione del carico e la capacità di riprendere istantaneamente la configurazione non deformata dopo la cessazione dell'azione sollecitante. In termini energetici l'area isteretica è nulla. La caratterizzazione del materiale può essere fatta per mezzo di due parametri: il modulo di elasticità o di Young (E) ed il coefficiente di Poisson (v). Nel caso di materiali omogenei ed isotropi, proprietà alla base della teoria dell'elasticità, la legge di Hooke nelle tre direzioni cardinali x,y,z assume la formulazione che segue:

$$\varepsilon_{x} = \frac{1}{E} [\sigma_{x} - \nu(\sigma_{y} + \sigma_{z})]$$

$$\varepsilon_{y} = \frac{1}{E} [\sigma_{y} - \nu(\sigma_{x} + \sigma_{z})]$$

$$\varepsilon_{z} = \frac{1}{E} [\sigma_{z} - \nu(\sigma_{x} + \sigma_{y})]$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G}$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{G}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\tau_{zx}}{G}$$

$$(2.11)$$

Dove G è il modulo di elasticità tangenziale, che può essere espresso in funzione delle due costanti indipendenti nel modo seguente:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{2.12}$$

Nel caso di sollecitazione armonica, il modello di Hooke può essere rappresentato da una molla collegata ad una manovella, che è trascinata da un elemento in rotazione con velocità angolare ω. Conoscendo l'equazione della deformazione imposta si ricava l'andamento della tensione:

$$\gamma = \gamma_0 sen(\omega \cdot t)$$

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

$$\gamma = G \cdot \gamma_0 sen(\omega \cdot t)$$
[2.13]

La molla dà una risposta in deformazione perfettamente in fase con la sollecitazione, ovvero l'angolo di fase tra tensione e deformazione è  $\delta$ = 0°(Macosko, 1994).

#### 2.2.2 Il Modello di Viscosità Lineare

In un corpo viscoso ideale la deformazione è direttamente proporzionale al tempo di applicazione della tensione secondo un coefficiente η, detto di viscosità dinamica. Se la tensione viene rimossa la deformazione sperimentata non sarà restituita, ovvero l'energia spesa nel processo deformativo viene completamente dissipata. Lo smorzatore viscoso (Fig. 2.5) obbedisce alla legge di Newton:



Fig. 2.5 - Smorzatore viscoso di Newton

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

$$\sigma = \lambda \cdot \dot{\varepsilon}$$
[2.14]

η = viscosità dinamica [Pa s];

 $\lambda$  = viscosità elongazionale.

Nel caso di prova in regime oscillatorio la schematizzazione può essere fatta, come illustrato in figura 3.4, per mezzo di uno smorzatore collegato ad una manovella, che è trascinato da un elemento in rotazione con velocità angolare  $\omega$ . L'equazione della tensione può esser ricavata da quella della deformazione:

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

$$\tau = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 cos(\omega \cdot t)$$

Si dimostra così che lo smorzatore dà una risposta in deformazione in quadratura di fase con la sollecitazione, ossia vi è un angolo di fase  $\delta = 90^{\circ}$  (Macosko, 1994).

#### 2.2.3 Il Modello Viscoelastico Lineare di Maxwell

È il più semplice modello viscoelastico, costituito dalla combinazione in serie di una molla di rigidezza G e da un ammortizzatore contenente un fluido ideale di viscosità η (Fig. 2.6). Come già specificato in precedenza, il modello di Maxwell descrive il comportamento di un liquido viscoelastico. La velocità di deformazione del sistema è data dalla somma delle velocità di deformazione della molla e del dissipatore:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{tot} = \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{molla} + \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{dissipatore}$$
 [2.16]

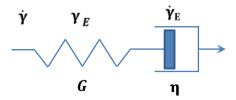


Fig. 2.6 - Modello viscoelastico lineare di Maxwell

Dalle leggi di Hooke e Newton derivano le seguenti:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{molla} = \frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt} 
\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{dissipatore} = \frac{\tau}{\eta}$$
[2.17]

da cui l'equazione differenziale che regola il modello:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{tot} = \frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}$$
 [2.18]

Il rapporto fra la viscosità  $\eta$  dello smorzatore e la rigidità G della molla è definito tempo di rilassamento  $\lambda^c$ . Per comprendere il significato di questa nuova grandezza si immagini di condurre il seguente esperimento: si applichi uno sforzo  $\tau 0$  al tempo t=0 e si mantenga costante la deformazione  $\gamma$  che si realizza istantaneamente; si misura quindi il decadimento dello sforzo nel tempo. Poiché  $d\gamma/dt=0$  per t>0, si ottiene:

$$\frac{\tau(t)}{\tau_0} = e^{-(t/\lambda)} \tag{2.18}$$

La [2.18] mostra che lo sforzo si annulla in un tempo sufficientemente lungo, al termine del quale deformazione imposta permane in modo irreversibile. Inoltre, se la deformazione è mantenuta costante, in base alla legge di Hooke si ha:

$$\frac{\tau(t)}{\tau_0} = \frac{G(t)}{G} \tag{2.19}$$

dove G è la costante elastica della molla e G(t) è il modulo del sistema deformato, detto modulo di rilassamento. Si può pertanto scrivere:

$$\frac{G(t)}{G} = e^{-(t/\lambda)} \tag{2.20}$$

Se applichiamo, invece, al modello di Maxwell una forza  $\tau_0$  al tempo t=0 si ottiene una deformazione istantanea  $\gamma_0=\tau_0/G$  dovuta all'allungamento dell'elemento di Hooke; mantenendo costante nel tempo  $\tau_0$ , all'allungamento dell'elemento elastico si aggiunge la deformazione dell'elemento viscoso. Integrando la [2.18] si ottiene:

$$\gamma(t) = \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta}\right) \cdot \tau_0 \tag{2.21}$$

Nel caso in cui si applichi una deformazione periodica al modello di Maxwell l'equazione si ricava esplicitando l'equazione di stato e risolvendo l'equazione differenziale:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}e + \dot{\gamma}v$$

$$\omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) = \frac{1}{G}\frac{\partial \tau}{\partial t} + \frac{\tau}{\eta}$$

$$\tau = \frac{G \cdot \eta^2 \cdot \omega^2}{1 + \eta^2 \cdot \omega^2} \operatorname{sen}(\omega t) + \cos(\omega t)$$
[2.22]

#### 2.2.4 Il Modello Viscoelastico Lineare di Kelvin-Voigt

È costituito da una molla di rigidezza G=1/J e da uno smorzatore di costante η posti in parallelo (Fig. 2.7). Il modello di Kelvin-Voigt descrive il comportamento di un solido viscoelastico. In questo caso lo sforzo globale che insiste sul sistema viene ripartito fra molla e smorzatore:

$$\tau_{tot} = \tau_{molla} + \tau_{dissipatore}$$
 [2.23]

dove:

$$\tau_{molla} = G \cdot \gamma = \frac{\gamma}{J}$$

$$\tau_{dissipatore} = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$
[2.24]

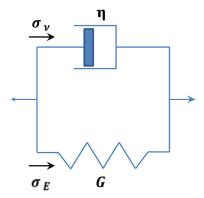


Fig. 2.7 - Modello viscoelastico lineare di Kelvin - Voigt

La relazione differenziale fra sforzo e deformazione è pertanto data da:

$$\tau = \frac{\gamma}{I} + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$
 [2.25]

Nel modello di Kelvin-Voigt la grandezza  $\eta J=\lambda$  viene chiamata tempo di ritardo del sistema. Ipotizzando di eseguire una prova di creep, cioè imponendo al tempo t=0 una sollecitazione  $\tau 0$  che viene mantenuta costante nel tempo si ha:

$$\gamma = J \cdot \tau_0 \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\lambda}\right)}\right] \tag{2.26}$$

Questo risultato mette in evidenza che il modello di Kelvin-Voigt si comporta come un solido elastico ideale solo a tempi infinitamente lunghi. Dal confronto con la legge Hooke si deduce la seguente:

$$J(t) = J[1 - e^{-\left(\frac{t}{\lambda}\right)}]$$
 [2.27]

in cui  $\lambda$  costituisce una misura del ritardo con il quale la cedevolezza diventa indipendente dal tempo. Rimuovendo lo sforzo  $\tau_0$  al tempo  $t_0$ , quando la deformazione ha raggiunto il valore  $\gamma_0$ , si ottiene:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{\left(\frac{-t - t_0}{\lambda}\right)} \tag{2.28}$$

la quale mostra che, in un tempo sufficientemente lungo, la deformazione si annulla; il modello di Kelvin-Voigt pertanto non dà luogo a deformazioni permanenti e rappresenta un corpo a elasticità ritardata. Nel caso in cui la sollecitazione vari periodicamente secondo la legge  $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$ , si ottengono le seguenti espressioni per le componenti reale ed immaginaria della deformabilità complessa J\*:

$$J'(\omega) = \frac{J_0}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$

$$J''(\omega) = \frac{J_0 \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$
[2.29]

# 2.2.5 Il Modello di Burger

Come già evidenziato in precedenza, i modelli di Maxwell e di Kelvin-Voigt si rivelano inadeguati a descrivere il comportamento viscoelastico reale dei materiali, se non in particolari condizioni al contorno. Nel caso specifico dei leganti bituminosi ciò si può ritenere realizzato per tempi di carico molto brevi e/o basse temperature (solido viscoelastico), oppure per tempi di carico molto lunghi e/o alte temperature (liquido-viscoelastico). Per descrivere, invece, gli andamenti di G(t) in prove di rilassamento degli sforzi e di J(t) in prove di creep condotti su un'ampia scala dei tempi e di temperature, è opportuno ricorrere modelli più complessi. Il modello più semplice che viene tradizionalmente considerato è quello di Burger; esso è costituito da due molle di modulo  $G_0$  e  $G_1$  e da due smorzatori con coefficienti  $\eta_0$  ed  $\eta_1$ . Utilizzando il principio di sovrapposizione degli effetti per gli elementi collegati in serie, è possibile scrivere l'equazione del sistema nella forma seguente:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta_0} t + \frac{\tau_0}{G_0} + \frac{\tau_0}{G_1} (1 - e^{-t_{\lambda_1}})$$
 [2.30]

La comprensione del modello passa attraverso l'analisi passo passo del suo comportamento sotto carico. Nel momento in cui si applica il carico si verifica una deformazione elastica istantanea ( $\tau_0/G_0$ ) e comincia contemporaneamente a manifestarsi la deformazione viscosa; subito dopo segue (con continuità della tangente) una deformazione elastica ritardata la quale, una volta esauritasi, cede il passo alla fase viscosa (sempre con continuità della tangente). Al cessare del carico si ha dapprima un recupero elastico, poi un recupero elastico ritardato fino al raggiungimento del grado di deformazione irreversibile che rappresenta la condizione di stabilità (Fig. 2.8).

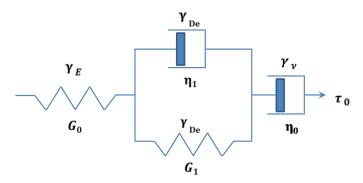


Fig. 2.8 - Modello di Burger

# 2.2.6 I Modelli generalizzati

I materiali come il bitume hanno un comportamento viscoelastico che è molto più complesso di quello definito dal modello di Burger. Il comportamento non può essere descritto semplicemente facendo riferimento ad un tempo di rilassamento o ad un tempo di ritardo, ma occorre considerare lo spettro di tali grandezze. Nel caso in cui non sia

sufficiente riferirsi ad un solo tempo di rilassamento, ovvero un solo sistema con molla e smorzatore in parallelo, si considerano molteplici tempi di ritardo: nasce l'estensione del modello di Kelvin-Voigt (Fig. 2.9).

Nel caso in cui si osserva che la deformazione elastica e viscosa non siano caratterizzabili con una sola costante elastica ed un solo smorzatore viscoso, si fa riferimento a molteplici sistemi del tipo di Maxwell interagenti tra loro, quindi collegati in parallelo: nasce l'estensione del modello di Maxwell (Fig. 2.10). Nel caso, ad esempio, di un modello generalizzato con n elementi di Kelvin-Voigt in serie, la deformazione conseguente all'applicazione di una tensione tangenziale costante  $\tau 0$  varia con la seguente legge:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_0} \left( 1 + \frac{t}{\lambda_0} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\tau_0}{G_i} \left[ 1 - \exp\left( -\frac{t}{\lambda_i} \right) \right]$$
 [2.31]

dove  $G_0$  e  $\lambda_0$ , rappresentano le costanti del primo elemento di Maxwell (molla più dissipatore in serie).

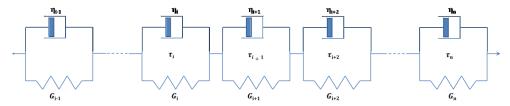


Fig. 2.9 - Modello generalizzato di Kelvin - Voigt

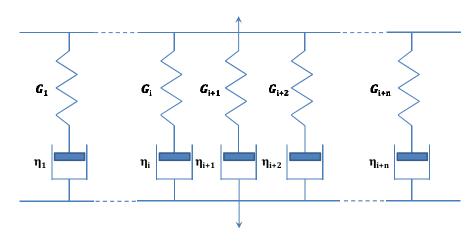


Fig. 2.10 - Modello generalizzato di Maxwell

#### 2.2.7 Il modello di Huet

Il modello di Huet è stato concepito inizialmente per essere rappresentativo del comportamento sia dei bitumi che delle miscele di conglomerato bituminoso. Il modello è

costituito da una combinazione di una molla e da due elementi parabolici (k ed h) in serie come illustrato in figura 2.11.

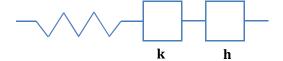


Fig. 2.11 - Modello di Huet

In accordo con quanto studiato da Olard e Di Benedetto, l'elemento parabolico è un modello analogico avente una funzione di creep parabolica con una equazione per la creep compliance e per il modulo complesso:

$$J(t) = a \left(\frac{t}{\tau}\right)^{h}$$

$$G^* = \frac{(i\omega\tau)^{h}}{a\Gamma(h+1)}$$
[2.32]

J(t) rappresenta la funzione di creep, in cui h è un parametro variabile tra 0 < h < 1, a è una costante adimensionale, t il tempo di carico,  $\tau$  il tempo caratteristico il cui valore varia solo in funzione della temperatura e  $\omega$  la frequenza angolare.

Una delle caratteristiche di questo modello è il suo spettro continuo, grazie al quale può essere rappresentato come un infinito numero di modelli di Kelvin-Voigt in serie o di Maxwell se fossero in parallelo. L'espressione analitica del modulo può essere espressa con la seguente formula:

$$G^* = \frac{G_{\infty}}{1 + o(i\omega\tau)^{-k} + (i\omega\tau)^{-h}}$$
 [2.33]

L'equazione di WLF è stata usata da Huet per descrivere la termo dipendenza del bitume; il modello non rappresenta bene il comportamento meccanico dei bitumi modificati ed inoltre paragonandolo al modello di Burger visto in precedenza, manca lo smorzatore viscoso che simula l'accumulo delle deformazioni permanenti.

#### 2.3 LE GRANDEZZE REOLOGICHE DEI LEGANTI BITUMINOSI

I concetti delle viscoelasticità presentati nel precedente paragrafo, rappresentano la base teorica su cui si fondano le prove reologiche eseguite sui bitumi. L'insieme delle problematiche connesse alla esecuzione di tali prove, alla definizione dei protocolli operativi, al trattamento, elaborazione e interpretazione dei risultati sperimentali, costituiscono materia della reometria. Questa può essere, pertanto, definita come la branca della reologia che riguarda la misura delle grandezze reologiche (18). Lo studio e la comprensione di tali grandezze assume notevole importanza nell'ottica prestazionale dei leganti; un legante che sotto l'applicazione di un carico manifesta elevate deformazioni

potrebbe generare nel conglomerato fenomeni di ormaiamento, al contrario un bitume molto rigido potrebbe conferire alla pavimentazione maggiore sensibilità a fatica. E' per questo che risulta fondamentale investigare il materiale nelle più svariate condizioni, che possono essere combinate dando luogo ad un numero di tipologie di prove potenzialmente illimitato. Ad oggi le proprietà reologiche dei leganti vengono solitamente determinate utilizzando apparecchiature che operano in regime oscillatorio, tra cui il DSR (Dyanamic Shear Reometer), grazie al quale è possibile studiare le proprietà elastiche, viscose e viscoelastiche del bitume in una vasta gamma di temperature e frequenze di carico. In questa tipologia di prove la forzante non si mantiene costante nel tempo, ma varia secondo una legge predefinita usualmente di tipo sinuisoidale. Per forzante si intende, in generale, la sollecitazione, la deformazione o il gradiente di deformazione che viene imposto durante la prova e che rappresenta pertanto la variabile indipendente.

#### 2.3.1 Prove in regime oscillatorio

Le prove in regime oscillatorio consistono nel sottoporre il campione ad una sollecitazione o ad una deformazione che varia nel tempo secondo una legge armonica. Facendo riferimento, ad esempio, alla sollecitazione, questa può essere descritta secondo la formula:

$$\tau = \tau_0 \cdot sen(\omega t) \tag{2.34}$$

 $\tau_0$  = ampiezza di oscillazione della tensione;

 $\omega$  = pulsazione (pari alla frequenza a meno del fattore  $2\pi$ ).

La corrispondente deformazione misurata è:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot sen(\omega t - \delta) \tag{2.35}$$

 $y_0$  = ampiezza della deformazione;

 $\delta$ = angolo di fase.

La natura viscoelastica del bitume fa sì che la deformazione oscilli con la stessa frequenza della sollecitazione, ma che sia in ritardo rispetto a questa. L'entità del ritardo è rappresentato dall'angolo di fase  $\delta$ ; esso può assumere valori compresi nell'intervallo 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. Nota la sollecitazione applicata e misurata la deformazione (controlled stress) si è in grado di determinare il modulo complesso  $G^*$ :

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$
 [2.36]

Il modulo G\* è detto complesso poiché viene rappresentato come un numero complesso:

$$G^* = G' + iG^{"} [2.37]$$

G' è detto modulo di modulo di restituzione elastica o di immagazzinamento (storage modulus) e costituisce la componente in fase alla sollecitazione del modulo complesso, G" è detto modulo di dissipazione viscosa e costituisce la componente in opposizione di fase (loss modulus). Nel grafico di figura 2.12 sono riprodotte le due componenti nel piano complesso.

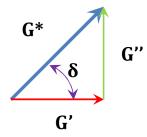


Fig. 2.12 - Modulo complesso ed angolo di fase

Si ha:

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

$$G'' = G^* sen \delta$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$
[2.38]

Le medesime considerazioni possono essere svolte se si opera in controllo di deformazione (controlled strain). Uno dei principali vantaggi derivanti dall'impiego del regime oscillatorio consiste nella fatto di poter effettuare un'analisi dinamica del comportamento del bitume, in modo da simulare il transito veicolare.

#### 2.3.2 Rappresentazione delle prove in regime oscillatorio

Le prove eseguite in regime oscillatorio, test in cui il carico applicato è di tipo sinusoidale e per le quali vi è uno sfasamento tra sollecitazione applicata e deformazione registrata, possono essere rappresentate impiegando differenti coppie di variabili come si vedrà in seguito. Ovviamente il tipo di rappresentazione scelta avrà lo scopo di rappresentare in maniera adeguata il fenomeno sperimentale investigato (Christensen et al, 1992).

#### 2.3.2.1 Piano di Black

Una possibile rappresentazione dei dati provenienti da prove in regime oscillatorio sinusoidale, alternativa alla rappresentazione delle funzioni viscoelastiche nel dominio delle frequenze è costituita dal piano di Black (Fig. 2.13), nel quale ogni coppia  $\delta$ -G\* è rappresentativa di una frequenza e di una temperatura.

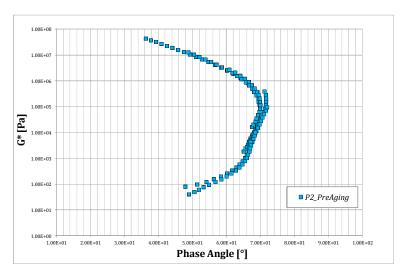


Fig. 2.13 - Rappresentazione dati piano di Black

#### 2.3.2.2 Piano di Cole-Cole

Una differente rappresentazione dei dati provenienti da prove in regime oscillatorio sinusoidale è possibile nel piano di Cole-Cole, dove le funzioni do origine sono il modulo di immagazzinamento G' ed il modulo di dissipazione G". Con riferimento ai modelli meccanici equivalenti di base è possibile schematizzarne il comportamento per mezzo di curve nel piano di Cole-Cole (Fig. 2.14).

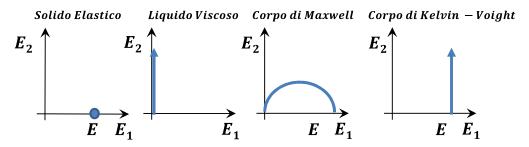


Fig. 2.14 - Modelli reologici elementari, di Maxwell e di Kelvin-Voight nel piano di Cole-Cole

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

ed il modulo tende ad infinito per valori elevati della frequenza, mentre è nullo per frequenza nulla.

#### 2.3.3 Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)

Le proprietà viscoelastiche sono spesso fortemente dipendenti dalla temperatura. Diversi studi hanno dimostrato che i moduli G' e G" registrati a temperature diverse possono essere riuniti insieme in un'unica curva, detta curva maestra (master curve), per mezzo del principio di equivalenza tempo-temperatura, noto anche come principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS). Il principio implica che la stessa variazione di una grandezza meccanica, quale il modulo complesso G\*, ottenuta variando la temperatura a frequenza fissata può essere ottenuta variando la frequenza e tenendo fissa la temperatura (Fig. 2.15). Immediata conseguenza è la possibile visualizzazione su una singola curva del comportamento viscoelastico del materiale in esame in un range di frequenze decisamente più vasto di quello accessibile all'apparato sperimentale a temperatura fissata. I materiali il cui comportamento si può visualizzare in tal modo si dicono termoreologicamente semplici. Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura prevede quindi che una variazione di temperatura cambi tutti i tempi di rilassamento di uno stesso fattore detto shift factor (Fig. 2.15). Se cioè  $\tau_1$  ( $T_0$ ),  $\tau_2$  ( $T_0$ ),  $\tau_3$  ( $T_0$ ),... sono i tempi di rilassamento ad una temperatura di riferimento To allora l'effetto di variare la temperatura ad un valore differente T sarà quello di cambiare questi tempi in:  $\tau_1(aT)$ ,  $\tau_2(aT)$ ,  $\tau_3(aT)$  dove aT è lo shift factor, funzione di T. Tale fattore vale 1 per T= $T_0$ . Quindi:

$$\tau_1(T) = a_T \cdot \tau_1(T_o) \tag{2.39}$$

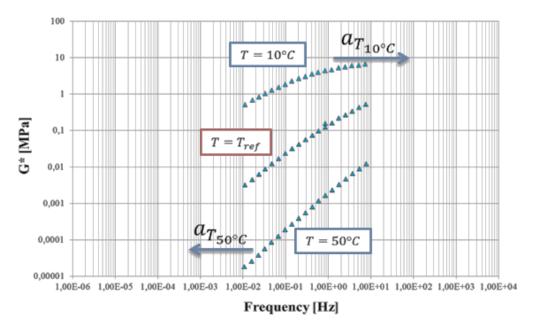


Fig. 2.15 – Costruzione master curve con principio TTS alla temperatura di riferimento di 25°C

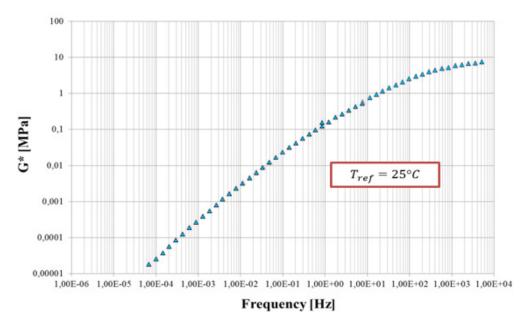


Fig. 2.16 – Costruzione master curve con principio TTS alla temperatura di riferimento di 25°C

P. E. Rouse propose una teoria in grado di spiegare le origini e dedurre le implicazioni del principio di sovrapposizione tempo-temperatura []. Essa prende in esame il moto di una catena polimerica schematizzata come una collana di masse collegate da molle (Fig. 2.17). Le masse subiscono poi l'effetto di forze viscose. Il problema è studiato ricercando i modi normali di oscillazione. I risultati prevedono il principio di sovrapposizione tempo-temperatura.

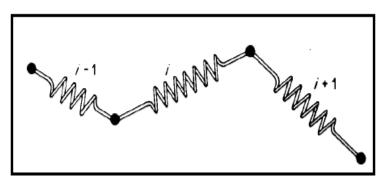


Fig. 2.17 - Modello di Rouse: catena di masse e molle

Si dimostra che le rigidezze di tutti i singoli elementi molla  $G_i$  varino di un identico fattore determinato secondo l'equazione seguente dove  $\rho$  è la densità del materiale:

$$G_i(T) = G_i(T_o) \frac{T \cdot \rho}{T_o \cdot \rho_0}$$
 [2.40]

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

$$G_i(t,T) = \frac{T \cdot \rho}{T_o \cdot \rho_0} \cdot \sum_{i=1}^n G_i(T_0) e^{\frac{t}{a_T \cdot \lambda_i(T_0)}}$$
 [2.41]

Definiti il modulo di rilassamento ridotto:

$$G_r(t) = G_i(t, T) \frac{T_0 \cdot \rho_0}{T \cdot \rho}$$
 [2.42]

ed il tempo ridotto:

$$t_r = \frac{t}{a_T} \tag{2.43}$$

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

$$G_r(t_r) = \sum_{i=1}^n G_i(T_0) e^{\frac{t_r}{\lambda_i(T_0)}}$$
 [2.44]

Ne risulta che G(t,T), così come le altre grandezze viscoelastiche, direttamente dipendenti sia dal tempo che della temperatura, possono essere espresse come funzioni di un'unica variabile, il tempo ridotto. La legge di variazione dei fattori di traslazione aT con la temperatura viene costruita tramite l'analisi dei dati sperimentali e generalmente è descritta dall'equazione di Willimas-Landel-Ferry (WLF):

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T_1 - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$
 [2.45]

dove C1 e C2 sono due costanti di fitting che dipendono dal materiale, o dalla legge di Arrehnius:

$$\log(a_T) = \frac{E_f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$
 [2.46]

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

#### 2.3.4 Master Curves

Il principio TTS si concretizza nello sviluppo delle master curves, curve ottenute dalla traslazione dei dati misurati per diverse temperature di prova che stabiliscono l'andamento della funzione viscoelastica in esame, in un nuovo dominio, più esteso rispetto a quello delle singole curve iniziali, e nel quale effetti del tempo e della temperatura coesistono. Le master curves possono così essere utilizzate per rappresentare il comportamento del materiale in un ampio intervallo di tempi o frequenze di carico dove l'andamento sperimentale determinato dall'unica curva racchiude entrambi gli effetti del tempo e della temperatura. L'entità della traslazione delle singole curve definisce i fattori di traslazione. Per alcuni materiali termo – reologicamente semplici la sovrapposizione delle curve avviene richiedendo solo traslazioni orizzontali. In questo caso i fattori di traslazione coincidono con i soli horizontal shift factors  $a_T$ , definiti al paragrafo precedente. Nel caso di dati riconducibili ad analisi in regime oscillatorio sinusoidale si ottiene la traslazione dei dati secondo la determinazione delle frequenze ridotte:

$$\omega_r(T_0) = a_T \omega(T)$$

$$a_T = \frac{\omega_r(T_0)}{\omega(T)}$$
[2.47]

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

$$b_r = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \tag{2.48}$$

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

- asintoto vetroso, definisce il comportamento limite del materiale a basse T ed alte frequenze. Il valore di G\* in corrispondenza dell'asintoto vetroso è detto modulo vetroso ed indicato con Gg.
- asintoto viscoso, definisce il comportamento limite del materiale ad alte T e basse frequenze. In corrispondenza dell'asintoto viscoso si definisce la viscosità dello stato stazionario  $\eta_{ss} = \lim_{\omega \to 0} \frac{G^*}{\omega}$ ; per piccole ampiezze di oscillazione si può poi porre  $\eta_{ss} = \eta_0$ .
- frequenza di crossover  $\omega$ c: frequenza di oscillazione in corrispondenza della quale ad una data temperatura si ha tan $\delta$  = 1, ovvero  $\delta$  =  $\pi/4$  e G' = G''.
- indice reologico R: differenza fra il modulo vetroso ed il modulo complesso alla frequenza di crossover,  $R = G_{gg} G^*(\omega_c)$ . R indica la "velocità" con cui la curva raggiunge l'asintoto vetroso.

#### 2.4 MODELLI EMPIRICI

Verranno di seguito illustrati una serie di modelli ricavati su base empirica. Tutti i modelli descritti stimano le proprietà reologiche dei bitumi all'interno dl campo di viscoelasticità lineare (LVE). Tali proprietà sono normalmente rappresentate in termini di master curves ed andamento dell' angolo di fase  $\delta$  ad una particolare temperatura di riferimento. In generale, tutti i modelli esposti sono in grado di prevedere le proprietà reologiche del bitume (LVE) e verranno elaborati nei capitoli successivi al fine di dare supporto analitico ai dati raccolti empiricamente.

# 2.4.1 Christensen and Anderson (CA) Model

Il modello viscoelastico lineare, elaborato presso la Pennsylvania State University (PSU), è un modello matematico che riproduce, per tutte le temperature e le frequenze di interesse di una pavimentazione stradale, il comportamento del bitume sottoposto a prove di creep e a prove in regime oscillatorio. Il modello consta di due insiemi di relazioni elaborate da Christensen e Anderson: una per la zona viscosa, l'altra per il resto del campo delle frequenze. In figura 2.18 sono indicati i parametri di caratterizzazione di una master curve :

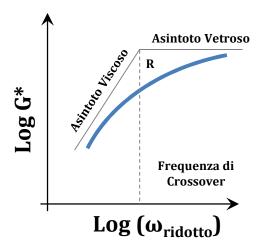


Fig. 2.18 - Parametri caratteristici della master curve nel modello CA

- Limite di viscolasticità-lineare per definizione, si è in campo di viscoelasticità-lineare (LVE )se il rapporto sforzo-deformazioni,  $\tau/\gamma$ , si mantiene costante in ogni punto. Il modello determina il limite lineare sulla curva frequenza-modulo elastico definendo il limite nel punto in cui il modulo scende al 95% del valore massimo ottenuto. Viene, inoltre suggerito di eseguire le prove con tensione non superiore al 75% di quella del limite lineare;
- Il modulo vetroso (glassy modulus) valore dell'asintoto orizzontale al quale il modulo complesso tende a basse temperature e ad elevata frequenza di carico. È

- un valore costante per ogni tipo di bitume ed è circa pari a 1 GPa. L'angolo di fase, quando il bitume si avvicina al modulo vetroso, tende a  $\delta$  = 0°.
- La zona di viscosità stazionaria la zona di viscosità newtoniana raggiunta ad alte temperature e a basse frequenze di carico; è detta anche asintoto viscoso ed è rappresentata da una retta con coefficiente angolare pari a 1. L'angolo di fase è molto prossimo a  $\delta = 90^{\circ}$ .
- La frequenza di "crossover" definita come la frequenza che sul diagramma della curva maestra, corrisponde all'intersezione tra l'asintoto vetroso e l'asintoto viscoso. Il suo inverso è detto "crossover time". Questo valore indica il passaggio dalla zona viscosa alla zona viscoelastica, per cui è un indicatore della consistenza e della durezza del materiale.
- L'indice reologico definito come la differenza tra il modulo vetroso ed il modulo complesso dinamico ottenuto alla frequenza di crossover. È un parametro importantissimo perché è direttamente proporzionale all'ampiezza dello spettro di rilassamento, il che gli conferisce la proprietà di essere un ottimo indicatore del tipo reologico del materiale; in pratica, caratterizza l'andamento delle curve reologiche. Èindipendente dalla temperatura di riferimento ma non dal tipo di bitume.

Sono riportate di seguito le equazioni che descrivono il modulo complesso  $|G^{*}|$  e l'angolo di fase  $\delta$ , in funzione dei parametri descritti in precedenza:

$$\begin{aligned} |G^*| &= G_g \left[ 1 + \left( \frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\frac{(\log 2)}{R}} \right]^{-\frac{R}{\log 2}} \\ \delta &= \frac{90}{\left[ 1 + \frac{\omega}{\omega_c} \right]^{\frac{(\log 2)}{R}}} \\ R &= \frac{\log 2 \times \log \left( \frac{|G^*|}{G_g} \right)}{\log \left( 1 - \frac{\delta}{90} \right)} \end{aligned}$$
[2.49]

Gg = modulo vetroso;

 $\eta_{ss}$  = viscosità nello stato stazionario;

 $\omega_c$  = frequenza di crossover [rad/s];

R = indice reologico.

# 2.4.2 Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM) Model

Il modello CAM nasce dallo studio reologico eseguito sui bitumi modificati, e rispetto al modello CA descrive con maggiore precisione il comportamento di tali leganti alle basse ed alte frequenze. Si riportano di seguito le equazioni proposte dai ricercatori:

$$|G^*| = G_g \left[ 1 + \left( \frac{\omega_c}{\omega} \right)^v \right]^{-\frac{w}{v}}$$
 [2.50]

con v = log 2/R, e R l'indice reologico descritto in precedenza. L'angolo di fase  $\delta$  viene così descritto:

$$\delta = \frac{90}{\left[1 + \frac{\omega_c}{\alpha}\right]^{\nu}} \tag{2.51}$$

Il parametro  $\omega$  descrive la velocità con cui il modulo  $|G^*|$  tende ad i due asintoti orizzontali (asintoto viscoso a 45° ed asintoto vetroso Gg). Durante i loro studi Christensen, Anderson e Marasteanu, analizzando 35 bitumi modificati ed additivati, e confrontando i due modelli (CA-CAM) hanno riscontrato valori del modulo che differivano di circa il 10-35% . Tale dato è spiegabile dalla presenza più o meno elevata di cere ed asfalteni, che influenzano il comportamento teermoreolicamente – semplice dei leganti. Pur apportando notevoli miglioramenti rispetto al modello CA, il modello illustrato presenta alcune lacune soprattutto alle alte temperature.

# 2.4.3 Modified Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM)

Il modello descritto di seguito fu proposto da Zeng, ed è stato sviluppato a seguito di prove dinamiche in regime oscillatorio eseguite su 9 bitumi modificati. Tutti i sono stati testati con il Dynamic Shear Rheometer simulando una vasta gamma di frequenze di carico, e temperature. Il modello è valido sia per i leganti che per i conglomerati bituminosi. In particolare modella il comportamento del bitume come un fluido viscoelastico, quello della miscela come un solido viscoelastico. Generalizzando il modello CAM, il modulo complesso viene descritto dalla seguente formulazione:

$$|G^*| = G_e + \frac{G_g - G_e}{\left[1 + \left(\frac{f_c}{f'_c}\right)^k\right]^{\frac{m_e}{k}}}$$
 [2.52]

η = viscosità dinamica [Pa s];

 $\lambda$  = viscosità elongazionale

Ge =  $|G^*|$  per f che tende a 0, nullo nei leganti;

 $Gg = |G^*|$  per f che tende a  $\infty$ , modulo vetroso;

f<sub>c</sub> = parametro di posizione con dimensioni di una frequenza;

f'c = frequenza ridotta.

La frequenza ridotta è funzione sia della temperatura che della deformazione, ed è uguale a:

$$f_c' = f_c \left(\frac{G_e}{G_q}\right)^{\frac{1}{m_e}}$$
 [2.53]

con k ed me parametri di forma, adimensionali e stimabili in fase di calibrazione dl modello attraverso una regressione lineare. Il termine fc , è paragonabile alla frequenza di crossover dei modelli CA e CAM. La figura 2.19 riproduce i parametri del modello, e attraverso l'andamento della master curve è immediato notare come come Gg e Ge siano i due asintoti orizzontali quando la frequenza tende rispettivamente ad infinito e zero. Il terzo asintoto visibile in figura ha pendenza me, e la sua intersezione con gli asintoti Gg e Ge, individua sull'asse delle ascisse la frequenza di crossover fc e la frequenza ridotta f'c. Considerando una decade logaritmica come unità, la distanza tra Gg(fc) e Gg è data da:

$$R = \log \frac{2^{\frac{m_e}{k}}}{1 + \left(2^{\frac{m_e}{k}} - 1\right) \frac{G_e}{G_q}}$$
 [2.54]

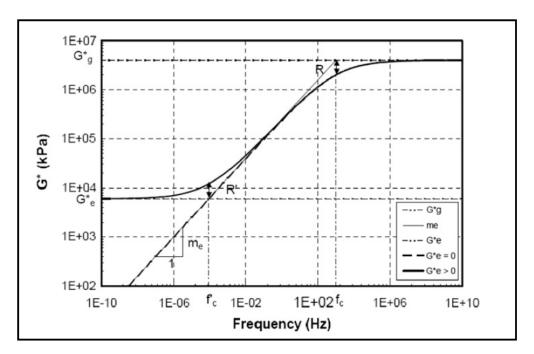


Fig. 2.19 - Parametri caratteristici della master curve nel modello CAM modificato

$$\delta = 90I - (90I - \delta_m) \left\{ 1 + \left[ \frac{\log(\frac{f_d}{f_c'})}{R_d} \right]^2 \right\}^{\frac{m_d}{2}}$$
 [2.55]

 $\eta = viscosità dinamica [Pa·s];$ 

 $\lambda$  = viscosità elongazionale

 $\delta_m$  = angolo di fase in corrispondenza della frequenza  $f_d$ ;

f<sub>d</sub> = frequenza del punto di inflessione del bitume;

Rd e md = parametri di forma.

Zeng non ha esplicitato il parametro I, tuttavia ha dimostrato che I = 0 se f > fd ed I = 1 se f < fd. Inoltre la funzione dell'angolo di fase  $\delta$  soddisfa l'intervallo tra 90° e 0°. Al pari di altri cercatori lo stesso Zeng ha utilizzato le equazioni WLF (descritte nel precedente paragrafo) per individuare lo shift factor o in alternativa la formulazione di Arrheenius per traslare le frequenze alle basse temperature di prova. Nel corso dei sui studi l'autore ha riscontrato che i valori del modulo  $|G^*|$  ricavati dal modello seguivano l'andamento dei moduli ricavati empiricamente. Per quel che concerne l'angolo di fase, al contrario, non è rispettata tale biunivocità, probabilmente a causa di alcuni errori di misura ed analisi (Christensen et al, 1994; Petersen et al, 1994; Anderson et al, 1994).

## 2.4.4 Modello sigmoidale

La funzione del modulo dinamico ricavata dal modello sigmoidale, è stata introdotta nella Mechanistic-Empirical Pavement Design Guide (MEPDG), sviluppata nel corso del National Cooperative Highway Research Program (NCHRP), project A-37° (Harrigan et al, 1994; Hicks et al, 1994).

Matematicamente il modello assume la forma seguente (Fig. 2.20):

$$log|G^*| = v + \frac{\alpha}{1 + e^{\beta + \gamma \{log(\omega)\}}}$$
 [2.56]

 $log(\omega) = logaritmo della frequenza ridotta;$ 

v = e' l'asintoto più basso;

β e γ = fattori di forma locale.

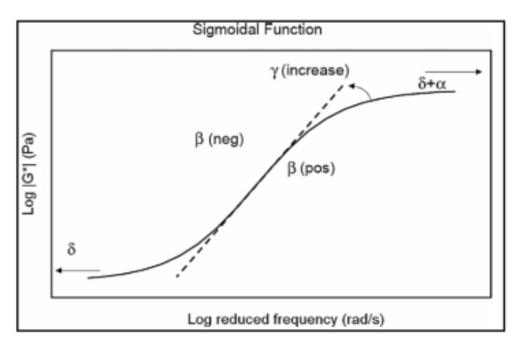


Fig. 2.20 - Parametri caratteristici della master curve nel modello sigmoidale

Nel modello sigmoidale lo shift factor a T è calcolato in funzione della viscosità del bitume, al fine di avere una correlazione con l'invecchiamento della pavimentazione. In questo modello la costruzione della master curve riferita al modulo non può prescindere dall'andamento dell'angolo di fase. Normalmente nei bitumi modificati con polimeri si assumono valori di Gg = 1GPa.

Bonaquist e Christensen hanno proposto una modifica del modello sigmoidale secondo questa relazione:

$$\log|G^*| = v + \frac{Max - v}{1 + e^{\beta + \gamma \{\log(\omega)\}}}$$
 [2.57]

Max = valore limite del modulo complesso.

# 2.4.5 Modello di Al-Qadi

Al-Qadi e i suoi ricercatori hanno sviluppato, nell'ambito delle loro ricerche su bitumi modificati e non, un modello che ben rappresentasse il comportamento del modulo  $|G^*|$  e dell'angolo di fase  $\delta$  nella regione viscoelastica lineare. Il modello è basato su prove di laboratorio eseguite con il DSR in configurazione piatti paralleli con un range di frequenza tra i 0.01 Hz e i 30 Hz, in un campo di temperature compreso tra i 5° e i 75°C. Il modello di  $|G^*|$  è:

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

$$\delta = \frac{90}{\left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^v \right]^W}$$
[2.58]

In cui  $\omega_0$  è il parametro di scala che definisce la posizione della traslazione sull'asse delle frequenze, mentre  $\upsilon$  e w sono parametri adimensionali del modello. L'equazione WLF è stata usata per relazionare la termo dipendenza dei bitumi. Al-Qadi ha trovato che questo modello fitta in maniera adeguata i dati misurati del modulo  $|G^*|$  mentre sono state registrate alcune anomalie nei bitumi modificati, in quanto non simula il plateau della master curve dell'angolo di fase (Al-Qadi et al., 2002).

## 2.5 IL SISTEMA DI CLASSIFICAZIONE SHRP - SUPERPAVE®

La maggior parte delle sperimentazioni di laboratorio correntemente effettuate sui leganti bituminosi modificati è tesa a definire criteri di selezione e di impiego, nonché a valutare preventivamente i vantaggi conseguibili rispetto ai bitumi di tipo tradizionale. Gli studi più aggiornati riguardante il settore stradale che soddisfano entrambe queste esigenze sono imperniati sulla misura diretta delle proprietà reologiche ed a frattura dei leganti e sulla loro tendenza a conservarle nel tempo sotto l'azione degli agenti aggressivi ambientali. Ciò è stato reso possibile dalla messa a punto e dalla diffusione di apparecchiature che consentono di superare le limitazioni proprie delle prove di caratterizzazione tradizionali (penetrazione, palla e anello, Fraass), sviluppate ed impiegate per decenni per lo studio di leganti non modificati e, dunque, poco adatte per una valutazione prestazionale dei bitumi modificati (Christensen et al, 1994; Petersen et al, 1994; Anderson et al, 1994; Leahy et al, 1994). Sebbene la letteratura internazionale sia ricca di contributi che testimoniano questa nuova tendenza nell'analisi sperimentale dei leganti, merita una particolare menzione proprio il progetto di ricerca americano SHRP (Strategic Highway Research Program) che ha portato alla definizione di nuove apparecchiature, di protocolli di prova e di criteri di selezione dei leganti bituminosi basati sulle loro prestazioni attese in opera (Kennedy, 1994). Si osservi inoltre che le prescrizioni SHRP non distinguono tra prodotti modificati e non, in quanto le correlazioni utilizzate per la loro definizione prescindono dalla composizione e dalla tipologia dei leganti.

In Italia l'impiego di questo tipo di approccio sperimentale è stato per ora limitato all'ambito della ricerca (Santagata et al., 1995/96) ma si prevede che nel prossimo futuro i vari capitolati possano includere, sia per i bitumi tradizionali sia per quelli modificati, vincoli prestazionali derivanti dalla misura diretta di parametri reologici. In tal senso si segnalano ancora una volta le nuove Norme Tecniche di Appalto per la costruzione e manutenzione delle pavimentazioni della Società Autostrade che prevedono l'esecuzione

di alcune prove previste dal sistema SHRP per l'accettazione di bitumi modificati di tipo "hard".

Le prove reologiche vengono effettuate sottoponendo un campione di bitume a regimi di sollecitazione o di deformazione noti con la lettura della corrispondente risposta deformativa o tensionale. A seconda delle modalità di applicazione della forzante si distinguono le prove in regime oscillatorio e quelle di tipo continuo; inoltre, a seconda degli strumenti utilizzati è possibile prendere in esame il comportamento in scorrimento od in regime di sollecitazioni normali.

Gli strumenti attualmente più diffusi per lo studio dei bitumi sono:

- i reometri rotazionali, che operano in regime oscillatorio e/o continuo con sollecitazioni di taglio puro;
- i reometri flessionali, quali il Bending Beam Rheometer (BBR), che operano a carico costante, inducendo in un travetto di bitume essenzialmente sollecitazioni normali.

# 2.5.1 Il Performance Grade - PG

Il programma di ricerca SHRP ha portato un notevole contributo all'evoluzione dei classici metodi di caratterizzazione sperimentale dei leganti, proponendo nuove apparecchiature, nuovi protocolli di prova e inediti criteri di selezione dei leganti basati sulle loro prestazioni attese in opera. La vita di un legante è suddivisa schematicamente in tre fasi critiche: i test svolti sul bitume intatto ricercano le caratteristiche dello stesso relativamente alla prima fase del trasporto, dello stoccaggio e della movimentazione; la seconda fase critica della vita è rappresentata dalle modificazioni che un legante subisce durante la produzione dei conglomerati e la costruzione della sovrastruttura; la terza fase critica simula i mutamenti che avvengono nei leganti quando essi invecchiano per molto tempo come parte del conglomerato bituminoso all'interno della sovrastruttura. La seconda fase critica della vita di un legante è simulata tramite un invecchiamento, detto "di breve periodo", in forno (Rolling Thin Film Oven Test), mentre la terza è riprodotta tramite il Pressure Aging Vessel Test. La successiva tabella 2.1 segnala le relazioni intercorrenti tra i test di laboratorio e le caratteristiche prestazionali che essi permettono di valutare.

Test	Proprietà Misurata	Ammaloramento				
Bending Beam Rheometer	Modulo di Rigidezza S(t) Pendenza della curva (m)	Fratture basse temperature				
Dynamic Shear Rheometer	Modulo complesso Angolo di fase	Deformazioni permanenti Fessurazione a fatica				
Rotational Viscometer	Viscosità (Pa·s) alle varie temperature	Deformazioni permanenti Fessurazione a fatica				
<b>Direct Tension Test</b>	Tensione di rottura	Rotture basse temperature				

Tab. 2.1 – Corrispondenza tra test, proprietà misurata e ammaloramento connesso.

Le specifiche sono state elaborate classificando i leganti per fasce di temperature, corrispondenti a diverse condizioni climatiche, funzione della zona geografica in cui viene inserita la pavimentazione. Esiste una differenza sostanziale tra le norme correnti e quelle SHRP: mentre le prime prescrivono che le prove vengano effettuate nelle stesse condizioni, facendo variare i requisiti da ottenere in base alla classe del bitume, le seconde fissano un livello minimo di requisiti valido per tutti i tipi di bitume, facendo invece variare le condizioni (temperature) in cui tale livello deve essere raggiunto. È questa la differenza, in sostanza, tra un sistema di tipo prescrittivo ed uno di tipo prestazionale.

Sulla base di quanto detto, ciascun legante bituminoso viene classificato attribuendogli una classe prestazionale (Performance Grade, PG), contraddistinta da una sigla che definisce un intervallo di temperatura rappresentativo dell'intervallo di temperature di progetto della pavimentazione stradale, entro il quale vengono garantite prestazioni soddisfacenti. Questo è l'intervallo in cui il legante è in grado di sopportare, in esercizio, le sollecitazioni dinamiche che simulano il suo comportamento su strada. La normativa individua sette classi, ciascuna suddivisa a sua volta in sottoclassi. Tutte le classi sono equivalenti dal punto di vista delle prestazioni; questo vuol dire che il livello delle prestazioni richieste è uguale in tutti i casi ma ciò che contraddistingue ciascuna classe è la severità di condizioni in corrispondenza delle quali tale livello deve essere garantito, e ciò rende un materiale più "prestazionale" di un altro. Un bitume, ad esempio, classificabile come PG 64-28, può essere impiegato, senza incorrere in ammaloramenti dovuti a carenze prestazionali del legante, per un intervallo di temperature di progetto compreso tra 64°C e -28°C. La logica che sta alla base di tale criterio è quella di fornire all'utilizzatore diverse mappe territoriali, suddivise in aree climatiche, all'interno di ciascuna delle quali si prescrive un determinato Performance Grade del legante, sempre subordinato all'importanza della strada. In ordine alle condizioni ambientali, il territorio viene suddiviso in zone climatiche in base alle temperature minima e massima di progetto della pavimentazione, che viene determinata sulla base di opportuni modelli sviluppati proprio nell'ambito SHRP (Tab. 2.2).

In base all'insieme delle informazioni a sua disposizione, l'utilizzatore può individuare quale tipo di legante deve impiegare: nei climi caldi vengono suggeriti leganti che soddisfino le specifiche in un ampio intervallo di temperature, per esempio tra  $70^{\circ}\text{C}$  e –  $22^{\circ}\text{C}$  (PG 70-22), mentre nelle zone fredde si suggeriscono leganti con intervallo di prestazioni più spostato verso le basse temperature, per esempio tra  $46^{\circ}\text{C}$  e  $-34^{\circ}\text{C}$  (PG 46-34).

Limiti		Cop	pie di	tempe	erature	e [°]		
Temperature minime [°]	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-46	
Temperature massime [°]	+46	+52	+58	+64	+70	+76	+82	

Tab. 2.2 – Temperature massime e minime di progetto che definiscono le classi prestazionali.

I requisiti, comuni a tutte le classi, che i leganti devono possedere sono:

- bitume non invecchiato:
  - un valore massimo di 3 Pa . s = 30 P (dove 1P, poise = 10-1 Pa . s) per la viscosità a 135 °C;
  - un valore minimo di 1.0 kPa per il parametro reologico  $G^*/\sin$  alla temperatura massima di progetto: alti valori di  $G^*$  e bassi valori di  $\sin\delta$  (sfasamento basso).
- bitume invecchiato mediante Rolling Thin Film Oven:
  - un valore minimo di 2.2 kPa per il parametro reologico G\*/sin alla temperatura massima di progetto, legato alla componente viscosa del materiale, misurato alla temperatura di progetto massima della sovrastruttura: ciò per limitare il contributo del legante alle deformazioni permanenti.
- bitume invecchiato mediante Pressure Aging Vessel
  - un modulo di rigidezza (creep stiffness S) ad una temperatura minima prossima a quella di progetto non superiore a 300 MPa unito ad un valore maggiore di 0,300 del coefficiente angolare (m) della tangente al punto corrispondente a 60 secondi nella curva modulo di rigidezza - tempo, al fine di limitare le fratture alle basse temperature; (misura la tendenza al rilassamento).
  - un valore massimo di 5000 kPa per il parametro reologico G\*sin , detto modulo di dissipazione viscoso, al fine utilizzare solo leganti con buona predisposizione a contrastare le rotture per fatica; (G\* e sin : "bassi" sono preferibili).
  - una valore minimo dell'1% della deformazione specifica di rottura determinata alla temperatura minima di progetto mediante il Direct Tension Test.

In figura 2.21 sono riportate le specifiche per la classificazione "prestazionale" del legante. Vediamo infine come trasformare le temperature dell'aria, rilevate dalle locali stazioni meteorologiche, in temperature di progetto della pavimentazione, massime e minima, indispensabili per la scelta del legante. Per strati superficiali, Superpave riferisce la più alta temperatura di progetto ad una profondità di 20 mm sotto la superficie della pavimentazione, e la minima temperatura di progetto della pavimentazione alla superficie della stessa. Utilizzando analisi teoriche delle attuali condizioni derivate da modelli del flusso di calore e bilanci energetici, e assumendo valori tipici per l'assorbimento solare (0.90), per la trasmissione delle radiazioni attraverso l'aria (0.81), per le radiazioni atmosferiche (0.70), e per la velocità del vento (4.5 m/s), è stata sviluppata la seguente equazione per la determinazione della massima temperatura di progetto:

$$T_{20mm} = (T_{air} - 0.00618Lat^2 + 0.2289Lat + 42.2)$$
$$\cdot (0.9545) - 17.78$$

 $T_{20mm}$  = max temp di progetto ad una profondità di 20 mm; [2.59]

T<sub>air</sub> = media delle temp dei sette giorni più caldi dell'anno;

Lat = latitudine geografica, in gradi, del luogo di progetto.

BEDEODMANGE	I	PG 46	-			P	G 52	!-				F	PG 58	}-				PG	64-		
PERFORMANCE GRADE	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40
Average 7-day Maximum Pavement Design Temperature, °C²	<46					<52			<58					<64							
Minimum Pavement Design Temperature, °C <sup>a</sup>	> -34	> -40	> -46	>-10	>-16	> -22	> -28	> -34	> -40	> -46	>-16	> -22	> -28	> -34	> -40	>-10	>-16	> -22	> -28	> -34	> -40
						or	IGIN	IAL	BIN	DER											
Flash Point Temp, T48: Minimum °C											230										
Viscosity, ASTM D4402b: Maximum, 3 Pa·s, Test Temp, °C											135										
Dynamic Shear, TP5°: G*/sinô, Minimum, 1.00 kPa Test Temp @ 10 rad/s, °C		46					52						58					6	4		
ROL	LING	G TH	IN F	LM	ovi	EN (	Γ240	OR	тн	IN F	ILM	OVI	EN R	ESIL	UE (	T17	9)				
Mass Loss, Maximum, percent											1.00										
Dynamic Shear, TP5: G*/sinō, Minimum, 2.20 kPa Test Temp @ 10 rad/s, °C	46 52 58 64																				
		P	RES	SURI	E A(	SINC	VE	SSE	L (P	4V)	RES	DUE	E (PP	1)							
PAV Aging Temperature, °Cd		90					90					100					100				
Dynamic Shear, TP5: G*sinô, Maximum, 5000 kPa Test Temp @ 10 rad/s, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13	31	28	25	22	19	16
Physical Hardening <sup>e</sup>	Report																				
Creep Stiffness, TP1: <sup>f</sup> S, Maximum, 300 MPa, m - value, Minimum, 0.300 Test Temp @ 60s, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30
Direct Tension, TP3: <sup>f</sup> Failure Strain, Minimum, 1.0% Test Temp @ 1.0 mm/min, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30

Fig. 2.21 - Specifiche per la classificazione "prestazionale" del legante.

Ci sono, infine, due metodi per determinare la temperatura minima di progetto nel metodo Superpave. Il primo consiste nell'assumere come tale la temperatura del giorno più freddo dell'anno. Questa assunzione, pur non corretta a rigore, è in ogni caso a favore di sicurezza in quanto la temperatura superficiale della pavimentazione è in genere più calda di quella dell'aria. Il secondo metodo utilizza un'equazione, di natura sperimentale, sviluppata dai ricercatori canadesi del progetto SHRP:

$$T_{min} = (0.89 \cdot T_{air} + 1.7^{\circ}C$$

 $T_{min}$  = minima temp di progetto della pavimentazione in °C; [2.60]

T<sub>air</sub> = minima temperatura dell'aria, in °C.

# 2.5.1.1 Il Danno per Fatica "Cracking"

In conseguenza del continuo passaggio dei veicoli, la pavimentazione subisce dei cicli di carico che si susseguono generando nella struttura l'alternanza di stati di tensioni di trazione e compressione. In questo modo si creano all'interno del materiale degli spostamenti relativi e si formano, di conseguenza, delle micro-fessure che tendono a propagarsi per ogni successivo passaggio; a seguito del meccanismo di propagazione lo strato intero tende a fessurarsi, interrompendo così la continuità del materiale e riducendo le sue caratteristiche tenso-deformative. Il fenomeno della fessurazione a fatica si manifesta con una tipica forma a ragnatela sulla superficie stradale. Viene proposto, nel sistema SHRP, come parametro reologico per il controllo della resistenza a fatica la grandezza G\*·sinδ. Essa rappresenta la componente dissipativa del modulo complesso ed è una misura dell'energia spesa in maniera irreversibile dal materiale nel processo deformativo di tipo ciclico. Si impone pertanto che G\*·sinδ assuma un valore minore di un limite prestabilito, posto pari a 5000 kPa per una frequenza di oscillazione di 10 Hz. Tenendo conto del fatto che la fessurazione a fatica è un fenomeno intrinsecamente a lungo termine e che ad essa contribuiscono tutti gli stati deformativi, la norma impone che la prova venga eseguita ad una temperatura intermedia tra quella minima e massima di progetto (aumentata di 4°C per tener conto del maggiore traffico diurno rispetto a quello notturno) e sul bitume trattato con l'apparecchiatura Pressure Aging Vessel (PAV), che sottopone il bitume ad un energico invecchiamento grazie all'imposizione di una elevata temperatura e pressione (2,1 MPa a T≅100°C, per 20 ore su campioni di bitume già sottoposti al RTFOT), in modo da simulare i processi di degrado che avvengono per una esposizione ambientale compresa tra 5 e 10 anni.

# 2.5.1.2 Il Danno per Ormaiamento "Rutting"

La comparsa di ormaie sulla superficie stradale deriva da un eccessivo accumulo di deformazione nei vari strati costituenti la pavimentazione; tale fenomeno interessa maggiormente le aree più battute dai pneumatici dei veicoli, ragione per la quale le ormaie si caratterizzano da uno sviluppo longitudinale. I fattori che possono determinare tale tipologia di dissesto sono vari, tra i quali si possono citare principalmente:

- eccessiva presenza di vuoti nel conglomerato bituminoso, che vengono progressivamente ridotti dal passaggio dei veicoli;
- conglomerato bituminoso troppo chiuso, con conseguente verificarsi dell'effetto squeezing (flusso plastico della fase legante);
- il bitume non presenta caratteristiche reologiche idonee a prevenire le ormaie, in quanto dà luogo a eccessive deformazioni a volume costante che avvengono in maniera irreversibile;
- l'accumulo di deformazione avviene nei vari strati della pavimentazione e può interessare anche gli strati non legati, quali fondazione e sottofondo.

Emerge che l'ormaiamento coinvolge non solo il bitume, ma è certamente conseguente ad un concorso di fattori strettamente attinenti il progetto della sovrastruttura e delle miscele bituminose: individuazione della curva granulometrica, forma e natura degli aggregati lapidei, energia di compattazione. È indubbio, tuttavia, che le proprietà reologiche del legante svolgono un ruolo preminente in quanto condizionano il comportamento viscoelastico complessivo dei conglomerati bituminosi.

Per qualificare un bitume nei confronti del rutting, il sistema SHRP impone il controllo del parametro viscoelastico  $G^*/\sin\delta$ , imponendo che questo sia maggiore di un valore minimo. Il significato del parametro è evidente: massimizzando il rapporto tra il modulo complesso e l'angolo di fase, si vuole garantire una sufficiente rigidezza (basse deformazioni) ed un accettabile grado di elasticità (basso valore di  $\delta$ ). La prova va eseguita imponendo una frequenza di applicazione del carico pari a 10 Hz. La diminuzione del modulo complesso  $G^*$  e l'aumento dell'angolo di fase al crescere della temperatura, fanno sì che imporre un limite inferiore equivalga all'individuazione di una temperatura massima di progetto; tale limite è pari ad 1 kPa nel caso dei bitumi originali, mentre sale a 2,2 kPa per i bitumi invecchiati al RTFOT. La scelta di riferire la specifica ad una condizione di bitume non invecchiato od invecchiato a breve termine è dettato dal criterio della massima conservatività: tale condizione infatti è la più gravosa per il tipo di dissesto analizzato.

Il Dynamic Shear Rheometer (DSR) è lo strumento attraverso il quale occorre determinare i parametri viscoelastici del bitume, controllando perfettamente la cinematica del flusso del legante, sottoposto a condizioni di carico e di temperatura esattamente determinate. La configurazione di prova tipica è quella di campione sottoposto a puro sforzo di taglio secondo uno schema reometrico di tipo piatto-piatto o piatto-cono, sia in controllo di sforzo applicato (CS mode) che in controllo di deformazione (CR mode).

# CAP. 3: CERE E POLIMERI NEI BITUMI

- ✓ SASOBIT®
- ✓ SBS
- **✓ PRESTAZIONI**

Parole Chiave

# CAPITOLO 3 - CERE E POLIMERI NEI BITUMI

"Non si può discendere due volte nel medesimo fiume e non si può toccare due volte una sostanza mortale nel medesimo stato, ma a causa dell'impetuosità e della velocità del mutamento essa si disperde e si raccoglie, viene e va."

**Eraclito** 

l deterioramento delle pavimentazioni stradali dovuto a fenomeni di fessurazione da fatica o di ormaiamento è nel settore infrastrutturale uno dei principali oggetti di studio ed approfondimento. Da quando il bitume è stato introdotto su larga scala per la realizzazione della rete infrastrutturale mondiale, il traffico ha subito un profondo cambiamento, sia per tipologia, aumento esponenziale del trasporto merci su gomma, che in termini di volumi, l'autoveicolo rappresenta ormai il principale mezzo di trasporto per la maggior parte della popolazione mondiale. Se si aggiunge a queste problematiche l'impatto ambientale di una infrastruttura viaria, risulta evidente l'interesse nel campo della ricerca riguardo lo studio di leganti bituminosi maggiormente prestazionali sia dal punto di vista meccanico che da quello relativo all'ambiente. Per far fronte a queste problematiche sono di uso comune i bitumi modificati con polimero o gomma e gli additivati, sostanze in grado di aumentare le prestazioni del pacchetto stradale, oltre a ridurne gli effetti negativi sull'ambiente.

I bitumi modificati con polimeri, chiamati dalla comunità scientifica internazionale *Polymer Modified Bitumens PmB* o *Polymer Modified Asphalts PmA*, secondo la nomenclatura canadese e statunitense, sono leganti bituminosi ottenuti miscelando un bitume tradizionale ed un polimero. La componente polimerica, benché aggiunta in percentuale solitamente compresa fra il 2 ed il 10 % in peso, è in grado di modificare sostanzialmente il comportamento reomeccanico del bitume, migliorandone notevolmente

alcune importanti caratteristiche prestazionali. Oltre ad allungare la vita utile del manto stradale, la modifica con polimeri ha inoltre consentito anche la realizzazione di conglomerati bituminosi di tipo "aperto" ossia ad elevato grado di porosità (fino al 18% contro un massimo del 5% consentito da un manto tradizionale) aventi ottime proprietà drenanti e fonoassorbenti. È interessante sottolineare che per il PmB si parla di bitume modificato (e non additivato) in quanto l'aggiunta del componente polimerico influenza il comportamento reologico e la suscettività termica del bitume al punto da renderli prossimi ai propri piuttosto che a quelli del bitume di partenza. I primi tentativi di "modificare" il bitume risalgono all'inizio del secolo ed erano relativi all'impiego di gomma naturale sotto forma di lattice, ma il problema è stato affrontato in modo sistematico solo negli ultimi trenta anni, grazie soprattutto alla ampia gamma di polimeri sintetici sviluppati e resi disponibili dall'industria petrolchimica.

Per quel che concerne i bitumi additivati, la loro nascita è da ricercare nelle problematiche legate al consumo di risorse naturali non rinnovabili quali carburanti, combustibili ed energia elettrica, in fase di messa in opera del manto stradale. Gli additivanti organici e le cere, infatti, diminuendo la viscosità del bitume e conseguentemente la temperatura di stesa, hanno consentito di creare conglomerati bituminosi ecocompatibili come le miscele "tiepide" o a "bassa energia" denominate War Mix Asphalt. Grazie a tali soluzioni la ridotta temperatura di miscelazione e stesa consente di contenere notevolmente l'emissione di fumi nocivi nell'atmosfera, come si vedrà in seguito, e allo stesso tempo la migliore lavorabilità data dalla riduzione della viscosità del legante consente di ottenere proprietà fisiche della miscela compattata ottimali. Infatti è appurato che il raggiungimento del corretto contenuto di vuoti nel conglomerato bituminoso sarà garanzia per una lunga durata della miscela nel tempo.

# 3.1 L'ADDITIVAZIONE CON CERE SINTETICHE (Warm Binder)

Come visto nel capitolo precedente il bitume è un materiale viscoelastico, alle basse temperature si comporta come un solido elastico per poi diventare un fluido viscoso alle alte. È facile dedurre che per il confezionamento dei conglomerati bituminosi è necessario raggiungere temperature elevate in impianto. In tal modo il legante presenterà l'adeguata viscosità al fine di miscelare bitume ed aggregati lapidei in modo completo ed omogeneo e permettere di mantenere una adeguata lavorabilità al momento della stesa in situ.

Al momento della miscelazione del legante con gli inerti, il bitume produce fumi cancerogeni ed inquinanti i quali sono allo stesso tempo sintomo di ammaloramento del materiale. Infatti il necessario riscaldamento del legante instaura dei processi irreversibili di invecchiamento che saranno la causa di una riduzione delle performance meccaniche del conglomerato bituminoso prodotto. Per ovviare a questi problemi la comunità scientifica ha introdotto da alcuni anni l'uso di additivi organici che, a parità di temperatura, riducono la viscosità del bitume. Nell'ottica di una riduzione delle emissioni in atmosfera e dell'impatto ambientale, si è cominciato quindi a ritenere indispensabile il contenimento delle temperature di produzione (Fig. 3.1, 3.2). Le tecniche "Warm Mix Asphalt" (WMA)

sono delle soluzioni tecnologiche che propongono la riduzione delle temperature necessarie al confezionamento ed alla posa in opera dei conglomerati bituminosi, senza limitarne le prestazioni in esercizio.



Figura 3.1 – Fumi prodotti alla stesa di un Hot Mix Asphalt



Figura 3.2 – Riduzione della produzione di fumi durante la stesa di un Warm Mix Asphalt

Per raggiungere tali obiettivi sono state elaborate varie tecniche: tra queste, l'utilizzo delle cere sintetiche. Le cere nei bitumi si dividono in tre classi:

- macrocristalline:
- microcristalline;
- amorfe.

Gli effetti che inducono nei bitumi si differenziano al variare della composizione specifica e della struttura. In conseguenza delle variazioni di temperatura delle pavimentazioni stradali, nelle cere cristalline si verificano transizioni termodinamiche che portano a fenomeni di cristallizzazione/fusione cui corrispondono variazioni delle caratteristiche fisiche dell'intero bitume. Le cere possono produrre effetti macroscopici sulle prestazioni delle pavimentazioni che dipendono dall'origine e dalla reologia del bitume, ma anche dal quantitativo, dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina delle cere stesse.

Nel caso specifico di questa ricerca sono state usate cere sintetiche di tipo Fischer-Tropsch (FT), le quali sono un prodotto secondario dell'omonimo processo il cui obiettivo principale è individuato dalla produzione di idrocarburi liquidi per sintesi di carbone o gas naturale. Tali cere mostrano un punto di fusione superiore ai 90÷100°C, utile per favorire la diminuzione della viscosità del bitume proprio alle temperature tipicamente raggiunte nei processi di confezionamento e di posa in opera dei conglomerati. Per il corretto impiego delle cere nella formulazione dei Warm Asphalt bisogna considerare che l'ottenimento di un'effettiva riduzione della viscosità non deve compromettere un decadimento delle resistenze meccaniche alle temperature di esercizio. Tale postulato è alla base del lavoro di ricerca condotto nella seguente tesi.

#### 3.2 COMPORTAMENTO MECCANICO DEI BITUMI ADDITIVATI

L'obiettivo principale dell'additivo, cera sintetica nel caso di questa ricerca, è quello di produrre un cambiamento reologico del legante in un determinato range di temperature, in particolare quello corrispondente alla temperatura di miscelazione e stesa del conglomerato bituminoso.

L'additivo ideale per il bitume stradale deve avere sostanzialmente una elevata consistenza per temperature inferiori a quella di stesa ( $T_{lay}$ ), mentre comportarsi come un fluido a temperature superiori (Fig. 3.3).

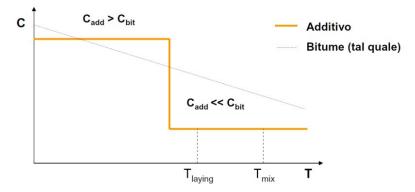


Figura 3.3 – Consistenza dell'additivo "ideale" al variare della Temperatura.

L'additivo agisce reologicamente direttamente sulla dipendenza della viscosità del legante in relazione alla variazione di temperatura. In figura 3.4 è visibile come il fluidificante crei un "salto" in corrispondenza del suo punto di fusione, che rappresenta la transizione tra lo stato semisolido e quello fluido.

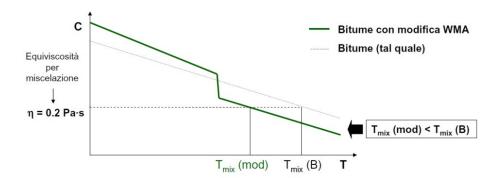


Figura 3.4 - Consistenza del bitume additivato al variare della Temperatura.

Il Warm Binder mostra valori di consistenza superiori alle basse e medio temperature, corrispondenti a quelle classiche di esercizio di una pavimentazione stradale, infatti come si vedrà in seguito i bitumi warm posseggono valori superiori di G\* corrispondenti ad un indurimento del legante. Mentre superata la soglia di fusione della cera, si genera un repentino cambiamento del comportamento meccanico (consistenza) che consente la riduzione della temperatura di miscelazione e stesa a parità di valore di viscosità prefissato. È da notare come un ridotto valore della consistenza del bitume (riduzione della viscosità e aumento della fluidità) consenta una elevata riduzione della temperatura.

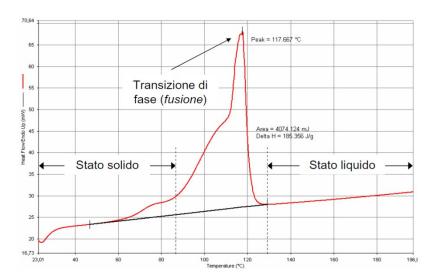


Figura 3.5 - Differential Scanning Calorimetry DSC.

La prova DSC, Differential Scanning Calorimetry, consente di valutare direttamente il punto e la modalità in cui avviene la fusione del materiale. In figura 3.5 è visibile come la cera sino ad una temperatura di circa  $60 \div 80^{\circ}$ C abbia una consistenza solida, superato tale punto inizia la fusione, oltre tale soglia possiede un comportamento totalmente liquido. Nella figura successiva (Fig. 3.6), è possibile vedere come dai dati sperimentali la viscosità dell'additivo si avvicini molto al comportamento di quello definito ideale, con una transizione dallo stato solido a quello liquido in un determinato valore di temperatura.

Tuttavia l'additivazione dei leganti bituminosi con cere sintetiche provoca un cambiamento nel comportamento reologico del bitume rispetto ad uno tradizionale.

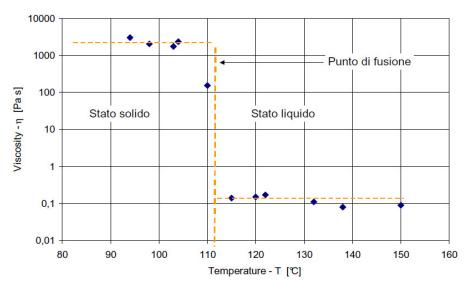


Figura 3.6 – Consistenza dell'additivo reale al variare della temperatura.

Generalmente i bitumi tradizionali hanno un comportamento termoreolgicamente semplice in cui vale il principio di sovrapposizione Tempo – Temperatura che consente di esprime il modulo di resistenza al taglio G\* in funzione di un ampio range di frequenze. Tale funzione si ottiene eseguendo delle singole prove a temperature differenti e ad un prestabilito range di frequenze, traslandole orizzontalmente mediante semplici shift factors.

Questo non risulta valido per quei materiali definiti termoreologicamente complessi o *complex materials*, in quanto una unica traslazione lungo l'asse delle ascisse non consente di ottenere contemporaneamente un andamento omogeneo sia del modulo complesso che dell'angolo di fase.

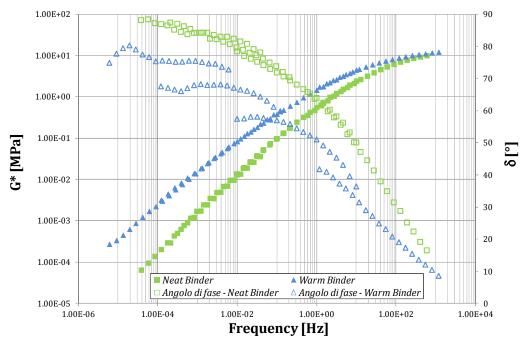


Figura 3.7 – Confronto tra bitume tradizionale e bitume di tipo Warm.

In figura 3.7 risulta ben visibile il confronto tra due bitumi, uno tradizionale ed uno additivato con cere. Come detto le sostanziali differenze si possono riscontrare nell'andamento dell'angolo di fase a salti e nei valori del G\* nettamente superiori per il warm binder dovuti all'irrigidimento dato dalla cera nel legante.

## 3.3 TECNICHE PRODUTTIVE DEL BITUME ADDITIVATO

Gli additi vanti o fluidificanti vengono addizionati in una percentuale inferiore al 4 % in peso al bitume prima della miscelazione con gli inerti, un contenuto maggiore sarebbe economicamente svantaggioso (Fig. 3.8), si tratta quindi di un processo molto simile a quello per la modifica dei bitumi. Questo evidenzia il fatto che, in questo caso, non è necessaria una modifica dell'impianto di produzione dei conglomerati caldi per ottenere conglomerati tiepidi. Tutt'ora si sta valutando di produrre i bitumi direttamente in impianto con le cere al fine di ridurre il risparmio energetico e contenere l'emissione di fumi. Le cere vengono sciolte nel bitume caldo a circa 110 – 120°C, tramite un'azione di agitazione meccanica applicata per circa due ore rende il sistema omogeneo e monofasico, ottenendo così un abbassamento della viscosità. Possono essere addizionati alla miscela o al bitume forniscono una riduzione della temperatura di messa in opera tra i 20 e i 30°C.





Figura 3.8 - Bitume e Cera Sintetica Fischer-Tropsch

## 3.4 LE CERE SINTETICHE

Nell'ambito dello sviluppo dei nuovi processi WMA, si pone l'attenzione sul processo di produzione di bitumi mediante l'utilizzo di cere sintetiche come il Sasobit® usata nella seguente ricerca, cera paraffinica ottenuta mediante un processo Fischer-Tropsch. Il Sasobit® può essere mescolato al legante in forma fusa in quanto è completamente solubile nel bitume ad una temperatura maggiore di 115°, o può essere aggiunto assieme all'inerte nel conglomerato bituminoso. Si presenta in forma solida sottoforma sferica con un diametro che varia tra 1 mm e 5 mm (Fig. 3.9).



Figura 3.9 - Sasobit® in granuli

Il suo impiego deve essere previsto in fase di progettazione della miscela e un corretto mix design, mediante l'utilizzo della prova con pressa giratoria (SHRP - Superpave), evidenzia che accanto all'utilizzo di Sasobit® deve corrispondere una diminuzione della percentuale di legante. Inoltre mediante la stessa tipologia di prova, si è dimostrato che il legante così modificato aumenta la sua viscosità senza compromettere il valore del modulo di rigidezza che rimane invariato assieme alle caratteristiche meccaniche del bitume stesso. L'utilizzo di questa particolare cera paraffinica consente di diminuire le temperature di miscelazione e compattazione del conglomerato di circa il 20% rispetto a quelle tradizionali. Tra gli altri vantaggi una volta raffreddato, il Sasobit forma un reticolo cristallino uniforme (Fig. 3.10) migliorando le prestazioni del binder. Infine l'utilizzo di Sasobit® risulta essere uno strumento efficace per ridurre i costi del carburante e le emissioni di gas inquinanti, oltre a consentire rapidi interventi di messa in opera del conglomerato e quindi un'immediata riapertura al traffico.



Figura 3.10 - Legante pre e post additivazione

# 3.4.1 Il processo produttivo Fischer-Tropsch

Nel processo di sintesi Fisher-Tropsch l'idrogeno e il monossido di carbonio, in presenza dei metalli dell'VIII gruppo (in particolare ferro, cobalto e rutenio), reagiscono dando luogo alla formazione di paraffine, olefine e prodotti ossigenati. Inoltre, data la presenza del vapor d'acqua come prodotto di reazione, si può instaurare la reazione di shift conversion. Le reazioni di Fischer-Tropsch per la sintesi di paraffine e olefine, possono essere riassunte dalle relazioni seguenti:

$$\left(2 + \frac{1}{n}\right) H_2 + CO \leftrightarrow \frac{1}{n} C_n H_{2n+2} + H_2 O$$

$$2H_2 + CO \leftrightarrow \frac{1}{n} C_n H_{2n} + H_2 O$$
[2.60]

Come è evidenziato nelle reazioni 2.60, il processo utilizza syngas ( $H_2 + CO$ ) e catalizzatori a base di Fe o Co per ottenere idrocarburi nel range da C1 a C100 . Il syngas è normalmente ottenuto dalla gassificazione del carbone o degli idrocarburi, ma può anche essere prodotto dalla gassificazione di biomasse ottenendo in questo modo un biocombustibile, ovvero il bio syngas, caratterizzato da un rapporto  $H_2/CO$  vicino a 1:1 e da una certa quantità di  $CO_2$ .

## 3.5 LE MODIFICHE POLIMERICHE

Con il termine bitume modificato si intende un bitume che viene modificato in modo chimico-fisico con idonei polimeri. I polimeri sono macromolecole costituite da unità ripetitive unite a catena attraverso un legame covalente: possono essere naturali (gomma naturale e cellulosa) o prodotti di sintesi, principalmente della petrolchimica. La modifica con percentuali variabili di polimeri permette di abbassare la suscettività termica, di migliorare la coesione dell'asfalto e di modificarne in vario modo le caratteristiche reologiche, a seconda della temperatura di utilizzo, della percentuale e del tipo di polimero utilizzato. È necessario valutare la compatibilità tra il bitume e l'agente modificante. Quest'ultimo deve, infatti, impartire levate prestazioni al bitume invertendone la fase: da una matrice di bitume in cui sono disperse le molecole del polimero si passa a una fase polimerica continua nella quale risultano intrappolate le molecole degli asfalteni.

I plastomeri e gli elastomeri formano generalmente una struttura reticolata che ingloba la fase bituminosa: la rete costituita dal polimero si rigonfia ma mantiene le sue caratteristiche, che si riflettono sulle proprietà del bitume. Il prodotto così ottenuto, pur conservando tutte le proprietà leganti della fase bituminosa, acquisisce le caratteristiche reologiche e prestazionali del polimero.

La modifica del bitume permette di ottenere i seguenti vantaggi:

- maggiore flessibilità alle basse temperature operative;
- maggiore rigidezza alle alte temperature operative;
- più ampio intervallo di elastoplasticità (maggiore ampiezza del campo di T di impiego);
- migliore correlazione tra viscosità e temperatura con riduzione della suscettività termica;
- maggiore resistenza ai carichi ed alla fatica;
- più elevato recupero elastico;
- maggiore coesione ed adesione agli inerti lapidei;
- maggiore resistenza all'invecchiamento (maggiore durata nel tempo del conglomerato);

La modificazione polimerica può rappresentare la miglior soluzione per potenziare le proprietà del bitume, ma è opportuno evidenziare alcune problematiche relative a tale tipo di lavorazione:

- bassa compatibilità polimero-bitume, che influenza la stabilità del sistema;
- più alte viscosità durante la lavorazione e l'applicazione;
- costi più alti di produzione.

Per produrre i bitumi modificati sono state sviluppate differenti procedure, che di volta in volta devono tener conto dei principali fattori che influenzano la velocità di dispersione del polimero nel bitume:

- peso molecolare medio, percentuale e grandezza delle particelle di polimero modificatore;
- condizioni di miscelamento (sforzo di taglio, temperatura e tempo di miscelazione)
- caratteristiche composizionali di bitume e polimero.

Durante la miscelazione il bitume viene gradualmente inglobato nella fase polimerica che lentamente rigonfia, assorbendo preferenzialmente i composti maltenici ed aumentando di volume. Il processo viene generalmente spinto sino alla cosiddetta "inversione di fase" che si verifica quando la fase polimerica diviene la fase continua ed il bitume la fase dispersa. In pratica, nonostante la percentuale in peso di polimero sia piuttosto modesta, la fase polimerica (ovvero polimero + bitume assorbito) diviene quella

che predomina volumetricamente, nonché quella che determina le proprietà chimico-fisiche della miscela.

Ecco perché il bitume cambia completamente comportamento reo-meccanico, giustificando così il termine "bitume modificato". E' possibile realizzare l'inversione di fase quando, a parità delle altre condizioni, il tenore di polimero supera un valore, detto di soglia, che dipende dal tipo di polimero, dal suo peso molecolare e non ultimo dal tipo di bitume impiegato. Attualmente vengono prodotti PmB impiegando molti tipi sia di bitumi che di polimeri e destinando il prodotto ad altre applicazioni oltre che quelle stradali. Ad esempio le poliolefine e i loro copolimeri sono particolarmente adatti alla produzione di membrane impermeabilizzanti perché aumentano la durezza e la consistenza del bitume, mentre gli elastomeri termoplastici come i copolimeri stirenici a blocchi, grazie alle loro proprietà elastomeriche trovano ampia applicazione in campo stradale perché aumentano il recupero elastico e la viscosità alle alte temperature.

# 3.5.1 Polimeri utilizzati per la modifica del bitume

Moderne tecniche analitiche permettono di determinare la natura chimica prevalente di un bitume, proveniente da un qualsiasi greggio. Su questa base è altrettanto possibile scegliere il polimero che mostrerà maggiore affinità e, di conseguenza, garantirà più facile compatibilità e maggiore omogeneità nel tempo alla miscela. La conoscenza della natura dei componenti (bitume e polimero) permetterà la scelta di impianti e di condizioni adeguate capaci di garantire la miscelazione nella forma più intima possibile, nel tempo più breve e con il minimo dispendio energetico.

I polimeri sono composti chimici complessi le cui molecole derivano dall'unione di più molecole semplici, dette monomeri, a catena lunga o reticolare. Se questi ultimi sono presenti nelle molecole in due o più tipi diversi, il polimero è detto copolimero. Al contrario, molecole composte di monomeri uguali tra loro prendono il nome di omopolimero. I polimeri solitamente esibiscono forti legami covalenti lungo le catene polimeriche, ma legami secondari più deboli con le catene adiacenti. Molti polimeri sono semplici composti di idrogeno e carbonio; altri contengono ossigeno (acrilici), azoto (nylon), fluoro (fluoroplastiche) e silicio (siliconi).

I polimeri termoplastici diventano più cedevoli se riscaldati a causa dell'agitazione termica dei deboli legami secondari tra le molecole lineari adiacenti. Essi includono i polimeri ingegneristici (candidati a sostituire i metalli, con buoni livelli di rigidezza e resistenza fino ai 150-175 °C) e gli elastomeri termoplastici, materiali simili alla gomma che possono essere riciclati e prodotti con le tecniche tradizionali dei termoplastici (i più recenti sono essenzialmente compositi di domini di elastomeri rigidi in una matrice relativamente morbida di un polimero termoplastico cristallino). La plasticità a temperature elevate è dovuta alla capacità delle molecole di scorrere una sull'altra. Aumentano la duttilità a temperature elevate (deformazione per creep a 100°C) e la riducono mediante il raffreddamento.

I polimeri termoindurenti sono strutture reticolari che si formano per riscaldamento con conseguente aumento della rigidezza; includono i tradizionali elastomeri vulcanizzati. Diventano duri e rigidi quando vengono riscaldati: questo fenomeno non svanisce per effetto del raffreddamento in quanto caratteristica delle strutture molecolari reticolari che si formano mediante il meccanismo della polimerizzazione a stadi. I polimeri termoindurenti sono suddivisi in due categorie: termoindurenti propriamente detti ed elastomeri. I polimeri termoplastici vengono prodotti mediante stampaggio a iniezione, stampaggio per estrusione o stampaggio mediante soffiatura. I polimeri termoindurenti comunemente vengono formati mediante stampaggio a compressione o stampaggio a trasferimento (William, Smith and Hashem, 2008).

Categoria	Processo	Struttura Molecolare	Effetto Meccanico			
	Additivo	Ramificazione	Resistenza e rigidezza migliori			
	Vulcanizzazione	Reticolazione	Aumento della resistenza e della rigidezza Aumento della resistenza e della rigidezza			
Polimeri Termoplastici	Cristallizzazione	Maggiore Cristallinità				
	Plasticizzante	Riduzione del peso molecolare	Riduzione della resistenza e della rigidezza			
	Carica	Mobilità ridotta delle catene	Aumento della resistenza e della rigidezza			
Polimeri	Indurimento a	Formazione di	Rigido (permane dopo il			
Termoindurenti	temperature elevate	reticolo	raffredamento)			

Tab. 3.1 – Classificazione polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti.

Per i termoplastici, lo stampaggio a iniezione e lo stampaggio per estrusione sono i processi più utilizzati. La prima delle dei due tecnologie prevede la fusione della polvere del polimero prima dell'iniezione. Entrambe le modalità sono simili al processo metallurgico, con la differenza che vengono effettuati a temperature relativamente basse. Lo stampaggio mediante soffiatura è molto simile a quello della formazione del vetro, in cui getti d'aria danno forma all'elemento nello stampo, a temperature sostanzialmente basse.

Lo stampaggio a compressione e a trasferimento sono i processi più importanti per i polimeri termoindurenti. Il primo di questi, in generale, non è praticabile per i termoplastici perchè lo stampo dovrebbe essere raffreddato per garantire che la parte non perda la sua forma dopo l'estrazione dal calco. Nello stampaggio a trasferimento, un materiale parzialmente polimerizzato viene forzato in uno stampo chiuso, mentre la reticolazione finale avviene a temperature e pressione elevate. (William et al., 2008).

I polimeri adottati per la modifica del bitume possono essere classificati in tre grandi categorie:

- elastomeri termoplastici: costituiscono circa il 75% dei modificanti presenti sul mercato; i più diffusi sono SBS (Stirene-Butadiene-Stirene) e SIS (Stirene-Isoprene-Stirene), (Tab. 3.2);
- *plastomeri:* rappresentano circa il 15% dei modificanti presenti sul mercato, (Tab. 3.3);
- materiali di varia natura (resine termoindurenti, granuli di gomma vulcanizzata, ecc.), sfruttati in percentuali minori (Garbin et al., ).

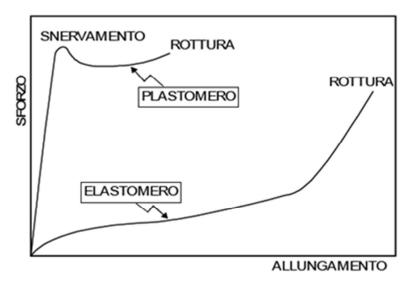


Figura 3.11 - Rappresentazione delle curve sforzo/deformazione di un plastomero e di un elastomero

Gli elastomeri si distinguono, sulla base del comportamento reologico, in due classi:

- polimeri non reticolati, in emulsione acquosa o allo stato solido (gomma naturale, SBR);
- *polimeri con reticolato chimico*, come SBS e SIS (reticolato fisico), polverino di gomma (pre-reticolati), SBR (reticolati in situ).

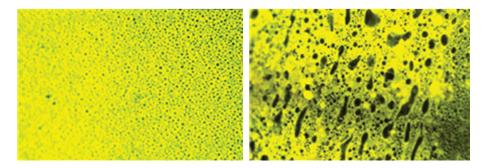


Figura 3.12 – Micrografia di bitume modificato con elastomero(sx) e un plastomero (dx)

I plastomeri, sulla base del comportamento reologico, possono vantare una cristallinità medio alta (HDPE - Polietilene alta densità) oppure una cristallinità medio bassa (EVA, EMA). È opportuno analizzare in dettaglio alcuni dei principali modificanti:

Stirene-Butadiene-Stirene (SBS) è un copolimero a blocchi (Becker et al., 2001). Il suo scheletro è costituito da tre segmenti: il primo è una lunga catena di polistirene, la parte centrale è polibutadiene e l'ultimo tratto è un'altra lunga frazione di polistirene (Fig. 3.13). Il polistirene è una plastica tenace e resistente, e conferisce al polimero SBS la sua durabilità, mentre il polibutadiene è un materiale gommoso. L'SBS ha, dunque, una struttura bifasica costituita da microdomini ricchi di blocchi polistirenici interconnessi mediante segmenti polibutadienici. A temperature ordinarie i domini polistirenici si trovano sotto la loro temperatura di transizione vetrosa (circa 100 °C), mentre la fase disperdente butadienica è nello stato flessibile ed è quella che consente al materiale di deformarsi in maniera significativa. Ne risulta una struttura con reticolazione di tipo fisico che conferisce al polimero caratteristiche tipiche dei materiali elastomerici. Quando l'SBS viene a contatto ad alta temperatura con il bitume, quest'ultimo "rigonfia" il polimero e diffonde al suo interno. È considerato il polimero più appropriato per la realizzazione del bitume modificato (Becker, 2001), nonostante i limiti economici, tecnici e meccanici, tra cui la scarsa capacità di movimento. Presenta una bassa duttilità alle differenti temperature. La miscela è prodotta ad elevata temperatura (>180°), seguendo il processo mostrato nel seguente diagramma riassuntivo Dallo stoccaggio del bitume nell'apposita cisterna, si passa al serbatoio per il riscaldamento; con l'aggiunta del polimero (tra il 3 e l'8 % in peso) si ottiene la miscela, che entra prima nel serbatoio, dove si verifica la reazione completa, e in seguito nel serbatoio di stoccaggio.

$$\begin{array}{c|c} - CH_2 - CH_{-} \\ \hline \\ C = C \\ \hline \\ H \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \hline \\ C = C \\ \hline \\ H \end{array} \begin{array}{c} CH_2 - CH_{-} \\ \hline \\ \\ H \end{array}$$

Fig. 3.13 – Stirene-Butadiene-Stirene (SBS)

• Stirene-Butadiene-Gomma (SBR) è stato ampiamente impiegato quale modificante per leganti. La duttilità a bassa temperatura (consentendo alla pavimentazione una migliore flessibilità e maggiore resistenza a rottura a basse temperature, con valore di transizione vetrosa di -60°C - Florida Department of Transportation) (Roque R, Birgisson B, Tia M, Kim B, Cui Z., 2004), le ottimali proprietà dielettriche, l'aumento di viscosità, il recupero elastico, le proprietà di aderenza e coesione delle pavimentazioni sono alcuni tra i principali benefici. Il lattice garantisce particelle di gomma estremamente piccole e regolari. Nella fase

di miscelazione, le macromolecole si disperdono rapidamente e uniformemente nella matrice del materiale, formando una struttura a rete di rinforzo. Nonostante il largo impiego, il copolimero SBS ha sostituito SBR in quanto conferisce maggiore resistenza allo sforzo e presenta una migliore adattabilità alle differenti tipologie di leganti. I bitumi modificati con SBR garantiscono un'alta duttilità a tutte le temperature, mentre quelli con SBS tendono ad avere una bassa duttilità. (King G et al,1999)

Il Crumb rubber modifier, ovvero l'utilizzo come modificante di gomma polverizzata (CRM), e il connubio asphalt-rubber, quale combinazione di gomma riciclata e asfalto da pavimentazione, sono tecniche innovative. Le caratteristiche di questo rivoluzionario sistema dipendono dal tipo di gomma, dalla composizione del bitume, dalla dimensione dei polverini di gomma, dal tempo e dalla temperatura di reazione (King G et al,1999). Comunemente la gomma viene riciclata dagli inutilizzati pneumatici automobilistici (tyre rubber), con il doppio vantaggio di recuperare spazio nelle discariche, altrimenti sommerse da tali rifiuti , e ridurre i costi (King G et al,1999)-(Becker Y, Méndez MP, Rodriguez Y, 2001). Il bitume modificato con gomma naturale presenta una migliore resistenza al rutting ed elevata duttilità, ma l'agente risulta sensibile alle decomposizione e all'assimilazione di ossigeno. A causa dell'elevato peso molecolare, presentano problemi di bassa compatibilità. La gomma riciclata dai pneumatici riduce i fenomeni di cracking e di rutting, che limitano la durabilità del legante a lungo termine(Becker Y, Méndez MP, Rodriguez Y, 2001), ma necessita di elevate temperature di miscelazione e di lunghi intervalli di tempo per realizzare la dispersione nel bitume, al fine di evitare la separazione del composto.



Fig. 3.14 - Polverino di Gomma.

Polimero	Vantaggi	Svantaggi	Impieghi
	Maggiore elasticità a basse temperature	Alto costo	Applicazioni Stradali
Stirene-	Migliore resistenza alla deformazione e alla dilatazione alle alte temperature	Resistenza alla penetrazione ridotta	Impermeabilizzazioni
Butadiene- Stirene (SBS) Stirene-	Elasticità molto buona	Maggiore viscosità alle temperature di processo	
Isoprene- Stirene (SIS)	Incremento della resistenza al rutting	Resistenza al calore e all'ossidazione	
	Maggiore adesività bitume-aggregato Buona stabilità della miscela quando usata in basse percentuali	Il bitume base deve avere un alto contenuto di aromatici e basso contenuto di asfalteni	
	Buona stabilità all'invecchiamento.	Scarsa resistenza ad ossigeno, ozono, radiazioni UV ed agenti ossidanti	Applicazioni Stradali
Stirene- Butadiene- Gomma (SBR)	Ottima stabilità nei confronti di sostanze quali olii minerali, grassi e idrocarburi, acidi e basi organiche ed inorganiche.	Incompatibilità con olii minerali, vegetali ed animali, idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati	Impermeabilizzazioni
	Migliore resistenza alla deformazione permanente, alla fatica, alla lacerazione, all'usura.	Temperature d'esercizio comprese tra i -45 e i +100°C	
Terpolimero	Maggiore capacità di Dispersione	Non facile miscibilità con il bitume	Impermeabilizzazioni
etilene- propilene (EPDM)	Necessarie alte percentuali per avere miglioramenti apprezzabili delle performance	A volte è necessario l'air blowing	
Gomma naturale (NR)	Maggiore resistenza al rutting	Sensibile alla decomposizione e all'assorbimento di ossigeno	Applicazioni Stradali
	Maggiore duttilità Maggiore elasticità	Alto peso molecolare (bassa compatibilità)	

Tab. 3.2 – Caratteristiche degli elastomeri termoplastici (Garbin et al.,)

Polimero	Vantaggi	Svantaggi	Impieghi
	Resistenza alle alte temperature	Difficile da disperdere nel bitume	Usi industriali
	Resistenza all'invecchiamento	Problemi d'instabilità	Applicazioni stradali
Polietilene (PE)	Basso costo	Sono necessarie alte percentuali di polimero per raggiungere migliori proprietà No recupero elastico	
	Basso incremento di viscosità	Problemi di separazione	
Polipropilene	Alta T di rammollimento Bassa penetrazione	Nessun miglioramento in elasticità o proprietà meccaniche	Impermeabilizzazioni
(PP)	Allarga il range di plasticità e migliora la resistenza di carico della miscela	Bassa resistenza alla fatica indotta da escursioni termiche	
	Notevole compatibilità e adesività	Nessun miglioramento nel recupero elastico	Applicazioni stradali
Etilene vinilacetato	Cambiamenti di viscosità minimi		Impermeabilizzazioni
(EVA) Etilene metacrilato	Termicamente stabile alle normali temperature di miscelamento e di		
(EMA)	trattamento  Bassi costi rispetto i polimeri a blocchi		

Tab. 3.3 - Caratteristiche dei plastomeri (Garbin et al.,)

# 3.5.2 Determinazione della dispersione del polimero nel bitumi modificati

La Norma Europea EN 13632 individua un metodo per determinare la dispersione del polimero in un bitume modificato, tramite l'impiego di un microscopio a fluorescenza. Si sfrutta la caratteristica di molti polimeri di rimettere luce nel campo del visibile se sottoposti a luce UV e del bitume di presentarsi nero o bruno scuro. Il metodo è applicabile alla maggior parte dei polimeri di uso commerciale, ma prima dell'adozione è opportuno esaminare se la prova è idonea al polimero effettivamente utilizzato. La preparazione e il trattamento del campione hanno una grande influenza sugli esiti della prova ed è essenziale seguire rigorosamente la procedura descritta per conseguire risultati compatibili.

L'apparecchiatura necessaria per determinare la dispersione è composta da: un microscopio a fluorescenza (eccitazione a luce incidente), con un'appropriata sorgente di luce e dei sistemi di filtri; un freezer o del diossido di carbonio solido; uno strumento tagliente; un contenitore in alluminio, monouso, approssimativamente di altezza pari a 35 mm e di diametro pari a 70 mm; un evaporatore in porcellana, con diametro di 150 mm e altezza di 63 mm (volume approssimato: 600 ml); dell'aggregato fine (sabbia); un bagno di sabbia a temperatura regolata. Si deve analizzare ogni campione di bitume modificato, sfruttando un minimo di 3 superfici, preparate separatamente, valutando l'intera area prima di raccogliere la caratteristica immagine. Quest'ultima può essere ottenuta e memorizzata con sistemi fotografici o elettronici. E' necessario esporre la morfologia del legante con un'immagine o con una cifra o con una combinazione di lettere caratteristiche sulla base della nomenclatura contenuta nell'Allegato della Norma. Se non sono percepite emissioni fluorescenti e il campione appare tutto nero, si indica lo stato con "O". Le miscele di bitume modificato con polimeri sono sistemi multifase. Le condizioni principali sono due:

- nel primo caso, il polimero è più o meno disperso nella matrice bituminosa. Dipendendo dalla composizione chimica dei materiali, dalla loro compatibilità e dall'immissione di energia di dispersione, oltre che da fattori come il peso molecolare e la polarità, il sistema risulta omogeneo oltre un certo periodo di tempo. Il livello di distribuzione della fase polimerica ha un'importante influenza sulle proprietà fisiche del sistema legante.
- Nel secondo caso, la frazione polimerica diviene la fase continua in cui il bitume è
  più o meno distintamente disperso, con la funzione di plastificante o elasticizzante.
  Qui la distribuzione del bitume nella frazione polimerica è importante per le
  proprietà fisiche del sistema.

Accanto alle due principali casistiche, ci sono miscele dove si verifica l'inversione di fase ed entrambi i sistemi sono visibili nello stesso istante. Tale fenomeno dipende anche dalla temperatura e dal tempistica.

Un modo per stimare l'omogeneità della miscela è osservarla mediante un microscopio a fluorescenza, sfruttando la luce UV: la maggior parte dei polimeri produce una fluorescenza gialla mentre il bitume rimane scuro. La grandezza e la distribuzione delle particelle possono essere verificate sotto differenti ingrandimenti. La distribuzione della frazione polimerica o del bitume può essere valutata dalla misura della grandezza e dalla ripartizione delle particelle, o dalla comparazione con immagini standard. Compatibilità, stabilità e conformità possono tutte essere verificate dal microscopio a fluorescenza. Tale apparecchiatura non è in grado di fornire una valutazione qualitativa finale o indicazioni sulla prestazione del legante: esso stabilisce importanti informazioni per determinare il sistema e i parametri che dovrebbero avere importanza sulla qualità finale.

Un esempio di sorgente di luce e sistema di filtri è il seguente:

- Sorgente di luce: Lampada allo xeno al alta pressione, 75 W;
- Filtro di eccitazione: BP 420/490 (trasmette lunghezze d'onda da 420 nm a 490 nm);
- Filtri in fasci frazionari: RKP 510 (riflettono lunghezze d'onda più corte di 510 nm e trasmettono raggi luminosi con lunghezza d'onda maggiore);
- Filtro di barriera: LP 515 (trasmette lunghezze d'onda più lunghe di 515 nm).

Dalla sorgente, la luce colpisce il filtro di eccitazione, che trasmette raggi da 420 nm a 490 nm. La luce con questa lunghezza d'onda giunge alla superficie del campione. La luce eccitante non assorbita e quella emessa vengono riflesse sui filtri in fasci frazionari cromatici, che a loro volta riflettono raggi più corti di 510 nm e trasmettono quelli con maggiore lunghezza d'onda. In conformità con la legge di Stokes, la luce emessa avrà una lunghezza d'onda maggiore della luce eccitante: da qui i filtri in fasci frazionari riflettono effettivamente la luce e trasmettono quella emessa, separando in questo modo le due componenti. Per eliminare ogni eventuale residuo di luce eccitante, la luce emessa/trasmessa con lunghezze d'onda maggiori di 510 nm colpisce il filtro di barriera, che ha un'alta trasmissione per lunghezze d'onda superiori ai 515 nm.

Le successive immagini mostrano alcune classiche dispersioni di polimeri nel bitume, ma esistono anche differenti morfologie. La distribuzione può essere descritta attraverso un codice di lettere caratteristiche:

- Fase continua:
  - P: Fase continua polimerica
  - B: Fase continua bituminosa
  - X: Entrambe le fasi sono continue (reciprocità delle fasi)
- Descrizione della fase:
  - H: Omogenea
  - I: Disomogenea
- Descrizione della grandezza:
  - S: Piccola (< 10μm)
  - M: Media (tra 10μm e 100μm)
  - L: Grande (>100μm)
- Descrizione della forma:
  - r: tondeggiante
  - s: a bande
  - o: altre

Le immagini sono caratterizzate da un codice di numeri e lettere in accordo con la nomenclatura sopra citata.

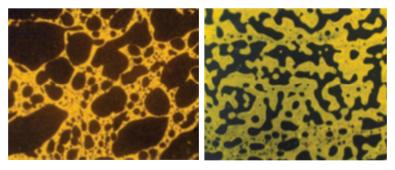


Fig.  $3.15 - PmB_P/I/SL/o(sx)$ ;  $PmB_P/I/SL/o(dx)$ .

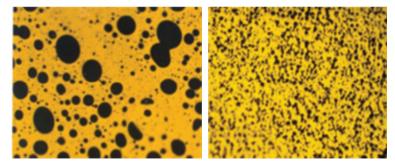


Fig. 3.16 - PmB\_P/I/SL/r (sx); PmB\_P/H/S/r (dx).

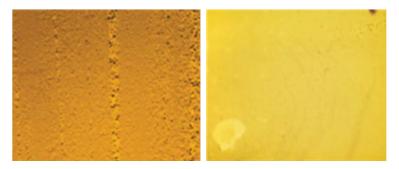


Fig. 3.16 - PmB\_P/I/S/s (sx); PmB\_P/H/S/o (dx).

## 3.6 L'ELASTOMERO SBS

Tra i copolimeri stirenici a blocchi quello che attualmente viene maggiormente utilizzato nella modifica dei leganti è il termopolimero stirene-butadiene-stirene (SBS), aggiunto in percentuali variabili fra il 3 e l'8 % in peso, a seconda della base bituminosa e delle prestazioni richieste al prodotto finale.

# 3.6.1 Definizione e struttura

L'elastomero SBS è un copolimero a blocchi in cui sono incorporate sezioni di polistirene ed una sezione centrale di polibutadiene (Fig. 3.17):

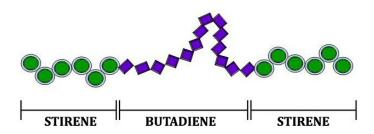


Fig. 3.17 - Struttura del copolimero a blocchi SBS

Il poli-(stirene-butadiene-stirene) è una gomma termoplastica resistente e comunemente utilizzata nel settore infrastrutturale. Una caratteristica fondamentale che lo rende particolarmente indicato per l'utilizzo in questo settore, è la sua durabilità.

Il polistirene è una plastica tenace e resistente e conferisce all'elastomero SBS la durabilità. La presenza dell'anello benzenico, ad elevato ingombro sterico, determina un irrigidimento della catena stirenica, un impedimento allo scorrimento delle catene stesse ed una totale mancanza di cristallinità se atattico.

Il polibutadiene è una gomma sintetica che possiede un'elevata resistenza all'uso tanto da essere impiegata nella fabbricazione di pneumatici per automobili; la sua elasticità conferisce all'SBS le proprietà gommose. Le catene stireniche tendono a formare domini rigidi ed i differenti domini risultano legati tra loro dalle catene gommose del polibutadiene. Questo dona al materiale la capacità di mantenere la forma sebbene sia allungato. La presenza di domini rigidi stirenici e blocchi butadienici gommosi conferisce all' SBS le proprietà elastomeriche ma anche un'ottima processabilità, a differenza di altre gomme che richiedono invece una reticolazione tramite vulcanizzazione.

Un'ulteriore conseguenza della presenza dell'anello benzenico, nella struttura di questo elastomero, è la spiccata affinità che mostra nei confronti di solventi aromatici. Questa affinità è fondamentale per assicurare una certa compatibilità con il bitume che, come abbiamo visto, nella sua componente maltenica può disporre di un quantitativo seppur variabile di oli aromatici. La miscibilità è garantita non solo dall'affinità chimica tra SBS e componenti del bitume, ma anche dalle condizioni di miscelazione. Sarebbe infatti impossibile processare bitume e SBS a temperatura ambiente, in quanto non si darebbe modo al polimero di "rigonfiarsi" ed interagire con la parte maltenica del bitume.

# 3.6.2 Produzione dell'SBS

Il copolimero a blocchi SBS si produce industrialmente attraverso la polimerizzazione anionica vivente in solventi cicloalifatici. Come iniziatori vengono spesso utilizzati composti organometallici alcalini, come ad esempio il butil-litio (C4H9Li), che in soluzione si dissocia nel catione metallico (Li+) e nell'anione butilico con caratteristiche basiche (C4H9-). Il carbanione butilico molto reattivo reagisce con i monomeri stirenici polimerizzandoli, come si evince dalla figura 3.18.

Fig. 3.18 – Iniziazione e propagazione della polimerizzazione con formazione del primo blocco stirenico

In determinate condizioni di operatività non vi è una reazione di terminazione della catena. Dal momento che nella miscela di polimerizzazione le uniche specie che possono reagire tra loro sono l'iniziatore con i monomeri e questi ultimi con i carbanioni in crescita, se non vengono aggiunte sostanze che favoriscono la terminazione, la reazione si arresterà solo quando tutto il monomero è stato consumato completamente.

Le macromolecole mantengono inoltre l'estremità reattiva ed una successiva immissione di polimero causa la ripresa della polimerizzazione (si parla quindi di polimero vivente). Lo step successivo consiste nell'aggiunta di monomero butadiene secondo la seguente reazione in figura 3.19.

Fig. 3.19 - Formazione del copolimero a blocchi vivente Stirene-Butadiene

Per sintetizzare infine il copolimero Stirene-Butadiene-Stirene non è sufficiente aggiungere solo il monomero stirenico (non reattivo con la catena butadienica), è necessario far reagire il copolimero stirene-butadiene con un agente legante come, ad esempio, il dicloro-dimetil-silano ( $C_2H_6Cl_2Si$ ), come illustrato nella figura 3.21. L'aggiunta del silano termina la precedente polimerizzazione anionica ma permette la reazione con un'altra catena vivente omostirenica, il terzo blocco del copolimero (Fig. 3.20).

Fig. 3.20 - Reazione del copolimero SB con il silano

A questo punto viene aggiunto polimero stirenico ottenuto sempre tramite polimerizzazione anionica vivente. L'estremità infatti della catena stirenica reagirà con il cloro-silano consentendo la formazione del copolimero a tre blocchi.

styrene-butadiene-styrene triblock copolymer

Fig. 3.21 - Reazione finale con formazione dell'elastomero SBS

In base al tipo di agente legante si possono ottenere SBS con struttura:

- Lineare:
- Radiale.

La struttura radiale si ottiene con agenti leganti che consentano la reazione di due o più catene omostireniche con il copolimero SB; in generale vengono utilizzati sempre alogenuri di silicio oppure diesteri. La soluzione polimerica viene poi inviata in un serbatoio a bassa pressione; una porzione di solvente e monomeno non reagito subiscono una flash vaporization, per poi rientrare nell'impianto di ricircolo. Il solvente viene in seguito rimosso dalla soluzione polimerica tramite un processo di strippaggio, agenti dispersi nella soluzione consentono il controllo delle dimensioni dei granuli. A seguito di vari processi di eliminazione della fase liquida il prodotto viene quindi imbustato e commercializzato. Nonostante sia possibile creare un legame chimico tra catene stireniche e butadieniche, si riscontra un'importante incompatibilità tra i due blocchi. Tale incompatibilità si traduce nella presenza di due fasi distinte ma allo stesso tempo ben disperse, unite tramite cross linking a formare una ben definita struttura tridimensionale. In base alla percentuale di stirene sono state individuate, tramite opportuni esami al microscopio, diverse conformazioni spaziali delle due fasi.

#### 3.7 I LEGANTI MODIFICATI CON SBS

Quando l'SBS viene a contatto ad alta temperatura con il bitume, quest'ultimo "rigonfia" il polimero e diffonde al suo interno. Inizialmente le interazioni tra bitume ed SBS si manifestano coinvolgendo preferenzialmente la fase flessibile del polimero, sia

perché questa ne rappresenta la matrice, sia per il suo maggior volume libero. Tuttavia, non è da escludere che anche i domini polistirenici possano risultare in parte rigonfiati, soprattutto per diffusione al loro interno delle componenti aromatiche di minor peso molecolare presenti nel bitume. Il processo di miscelamento coinvolge prevalentemente la fase più flessibile, butadienica, del polimero, con i domini stirenici soloparzialmente rigonfiati e quindi ancora segregati ed in grado di esplicare la loro funzione di nodi di un reticolo tridimensionale. In tal modo il polimero, anche se aggiunto in quantità modeste, riesce a conferire proprietà elastomeriche all'intero sistema. Pertanto è importante che le modifiche siano prodotte in condizioni di stress termomeccanici non eccessivi, in maniera tale che la parte polimerica conservi "memoria" della sua struttura originale. Al tempo stesso, le miscele devono essere sufficientemente "intime" da conservare la propria struttura durante lo stoccaggio in condizioni "statiche". In altri termini, il fatto di dover realizzare una miscelazione parziale porta ad uno stato termodinamicamente instabile (o metastabile) che non corrisponde ad un minimo di energia e che tende spontaneamente ad evolvere verso la separazione di fase.

# 3.7.1 Tecniche produttive del bitume modificato

Lo stoccaggio ed il successivo trasporto vengono effettuati in serbatoi riscaldati privi di agitazione. Ecco allora che in tali condizioni i PMB sono intrinsecamente vincolati ad una situazione di rischio per quanto riguarda la stabilità della miscela, che risulta sempre essere l'aspetto critico per il loro impiego. In sintesi, se la compatibilità fra fase polimerica e fase bituminosa non è sufficiente, durante lo stoccaggio si può verificare una macroscopica separazione di fase con conseguenze negative dal punto di vista applicativo; viceversa, se le condizioni di miscelazione sono tali da causare una dissoluzione troppo spinta del polimero nella fase bituminosa, l'effetto sulle proprietà meccaniche del bitume modificato può risultare molto modesto. Questo problema non sussiste quando il bitume modificato è impiegato ad esempio per la preparazione di guaine e membrane impermeabilizzanti. Queste, infatti, possono essere immagazzinate a temperatura ambiente, il che inibisce la cinetica della separazione di fase. Per la preparazione di guaine e membrane possono quindi essere impiegati anche polimeri che sono considerati del tutto "incompatibili" per applicazioni come leganti stradali. La vera difficoltà del processo di modifica del bitume stradale consiste pertanto nel trovare le condizioni ottimali, in relazione alla natura chimica dei componenti impiegati, al fine di ottenere il miglior compromesso per quanto riguarda le proprietà termiche e meccaniche del bitume modificato e la sua stabilità allo stoccaggio.

Il problema è stato affrontato sia variando le apparecchiature di miscelamento o l'ordine di aggiunta dei componenti, sia mediante l'impiego di agenti compatibilizzanti o di polimeri funzionalizzati in grado di stabilire un legame chimico con alcuni componenti del bitume. Si propone come esempio uno schema dell'impianto di miscelazione e produzione di bitume modificato su larga scala ideato dalla Silverson, azienda specializzata nella progettazione e costruzione di miscelatori ad alta azione di taglio. Il funzionamento di tale

impianto è illustrato nelle figure 3.6-3.7-3.8. Il bitume ed il polimero vengono attirati nella testa di lavoro del miscelatore in-line e l'alta velocità della rotazione esercita un'azione idraulica di taglio sui materiali (Fig. 3.22).

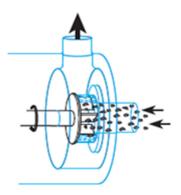


Fig. 3.22 – Immissione di bitume e polimero nel miscelatore

L'elevata azione di taglio del sistema rotore/statore riduce progressivamente la dimensione delle particelle del polimero, che così offre una maggiore superficie al contatto con il bitume circostante (Fig. 3.23).

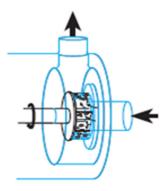


Fig. 3.23 – Azione di taglio esercitata dal miscelatore sulle particelle di polimero

Il bitume e la miscela di polimero vengono espulsi per forza centrifuga attraverso lo statore e messi in ricircolo nel serbatoio (Fig. 3.25) attraverso l'azione auto-pompante del miscelatore in-line. La combinazione tra la riduzione delle particelle e la vigorosa rapidità di miscelazione discioglie il polimero (Fig. 3.24).

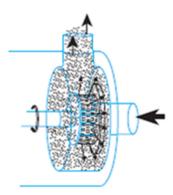


Fig. 3.24 – Espulsione dal miscelatore del prodotto bitume-polimero

L'intero impianto produttivo illustrato in figura 3.25 mostra un agitatore all'interno del serbatoio in grado di consentire una veloce incorporazione del polimero ed un ricircolo dell'intera massa di materiale nel serbatoio. Il miscelatore con camicia riscaldante sottopone i materiali ad un'intensa azione di taglio. La sua azione auto-pompante porta in ricircolo il prodotto all'interno del serbatoio. Il sistema rotore/statore disintegra rapidamente le particelle del polimero, creando una maggiore superficie di polimero esposta al bitume, il miscelatore concentra inoltre la propria azione su un volume relativamente piccolo di materiale all'interno della sua camera di lavoro, e non sull'intera massa nel recipiente.

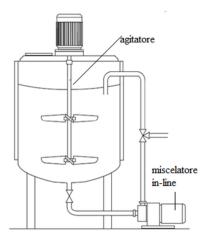


Fig. 3.25 - Configurazione dell'impianto di produzione del bitume modificato con SBS

Tale sistema produttivo consente di superare i limiti e le problematiche della modifica descritte in precedenza in quanto:

- All'interno del sistema rotore/statore è difficile che avvenga un by-pass di prodotto durante l'azione di taglio;
- l'alta velocità delle estremità del rotore riduce i tempi del processo;

- non è richiesto un pompaggio addizionale per far circolare la miscela bitume/polimero all'interno del serbatoio;
- le pareti cilindriche del miscelatore hanno una camicia per il riscaldamento dell'olio. Ciò consente una completa penetrazione del calore all'interno di tutte le parti in movimento prima dell'avvio ed evita la solidificazione del bitume all'interno della testata di lavoro;
- il miscelatore viene fornito con una tenuta meccanica a fibre di grafite/carbone, specificamente progettata per l'utilizzo con il bitume.

# 3.7.2 Caratteristiche del bitume modificato con SBS

Dal punto di vista morfologico il bitume modificato con elastomeri costituisce un sistema multifase: una fase ricca in polimero contenente una certa percentuale di malteni assorbiti dallo stesso, una fase ricca di asfalteni ed una fase costitutiva principalmente da malteni. Una tecnica che consente di visualizzare facilmente il grado di miscelazione raggiunto fra bitume e polimero e stabilire se è avvenuta o meno l'inversione di fase è la microscopia in fluorescenza. Poiché generalmente la componente di bitume più solubile nel polimero è quella aromatica, ovvero la più fluorescente, in un campione di bitume modificato non ben disperso si distingue una fase polimerica rigonfiata, che emette una luce giallo-verde, ed una fase bituminosa, ricca di asfalteni, che appare nera. In figura 3.26 sono riportati alcuni esempi di immagini con microscopio a fluorescenza, di bitumi modificati, ottenute variando la percentuale di SBS.

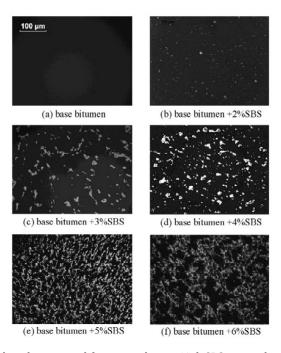


Fig. 3.26 – Immagini di un bitume modificato con diverse % di SBS estrapolate da un microscopio a fluorescenza

A basse concentrazioni del modificante (solitamente inferiori al 4%, ma la soglia è variabile) si osserva una fase bituminosa continua nella quale è disperso il polimero: ne risulta un materiale meno fragile alle basse temperature, con caratteristiche della miscela ancora dipendenti dal legante di partenza. Ad elevate concentrazioni di SBS (superiori al 5-7%) si forma una matrice polimerica continua nella quale il bitume funge da agente plastificante; le proprietà di questo sistema dipendono principalmente da quelle del polimero. Se il contenuto in polimero è intermedio, intorno al 4-6%, si possono formare microstrutture nelle quali le due fasi sono continue ed interconnesse; questa dispersione è difficile da controllare perché le proprietà dipendono spesso dalla storia termica. Quando l'SBS è miscelato con la base bituminosa, la fase elastomerica del copolimero assorbe la frazione maltenica (frazione oleosa) e si rigonfia, aumentando il suo volume fino a nove volte, in funzione del tipo di base. Percentuali di polimero medio-alte, intorno al 5-7% in peso, creano una rete tridimensionale polimerica che modifica radicalmente le proprietà del bitume. Il prodotto ottenuto ha un intervallo di elastoplasticità molto più ampio, miglior comportamento ad alte e basse temperature e maggior resistenza alla fatica e all'usura dettato dall'incremento delle proprietà elastiche. Il problema derivante dalla modifica con questo copolimero è che la struttura non è termicamente stabile. La gomma termoplastica ha un peso molecolare simile a quello degli asfalteni o addirittura più alto. Gli asfalteni e il polimero competono per il potere solvente della fase maltenica e se la quantità di malteni è insufficiente si può creare una separazione di fase; questa separazione è un indice della incompatibilità della base bituminosa con la fase polimerica. L'efficacia della modifica e la stabilità durante il trasporto, lo stoccaggio e la messa in opera del prodotto si basano sull'ottimizzazione di molti parametri:

- composizione e quantità del modificante;
- composizione del bitume;
- profilo termico del processo di miscelamento;
- entità dello sforzo di taglio nella miscelazione e adeguato tempo di contatto

Come sottolineato nel precedente paragrafo è possibile migliorare la compatibilità addizionando il bitume con oli aromatici, tenendo conto che una percentuale troppo alta dissolve i blocchi polistirenici annullando i benefici dell'aggiunta del copolimero. In ogni caso le caratteristiche della base sono determinanti per la struttura finale del prodotto.

A titolo d'esempio sono riportate in figura 3.11 le fotografie effettuate con il microscopio a fluorescenza di alcuni bitumi modificati con SBS, dove varia la base bituminosa e la percentuale di polimero modificante []. Il bitume di tipo A è una base paraffinica (Russia) mentre quello di tipo B è una base naftenica (Venezuela); le due basi hanno punto di rammollimento e consistenza molto simili (tabella 3.2) ma differiscono profondamente per la composizione chimica.

	Penetr. [dmm]	Ramm. [°C]	Saturi [%]	Aromatici [%]	Resine [%]	Asfalteni [%]	IСь
A	73.0	47.0	4.0	68.0	19.0	9.0	0.1
В	81.0	46.8	11.0	58.0	17.0	14.0	0.33

Tab. 3.4 – Confronto tra differenti bitumi di base.

La modifica è stata effettuata con percentuali in peso di copolimero del 5% e 7% per entrambe le basi. Dalle immagini riportate è evidente la natura complessa dell'interazione bitume polimero, fortemente dipendente dalla natura della base bituminosa e della percentuale di modificante.

# CAP. 4: LA SPERIMENTAZIONE

- ✓ DSR BBR RTFOT
- ✓ WARM BINDER & PmB
- ✓ AGING

# Parole Chiave

# CAPITOLO 4 – LA SPERIMENTAZIONE

"Misura ciò che è misurbaile, e rendi misurabile ciò che non lo è."

Galileo Galilei

a sperimentazione condotta nel lavoro di tesi ha avuto come argomento principale lo studio delle proprietà chimico – fisiche del bitume post invecchiamento, sia primario che secondario riprodotte in laboratorio. Come è stato introdotto in precedenza i bitumi additivati e modificati presentano un comportamento differente rispetto ai bitumi tradizionali, in quanto non posseggono un comportamento esclusivamente di fluido newtoniano ma vi è una dipendenza della viscosità dallo shear rate. Ciò ha fatto si che le prove adottate non fossero solo di tipo tradizionale, basate su principi ormai obsoleti se paragonate allo sviluppo tecnologico che hanno subito i materiali negli ultimi venti anni, ma anche di tipo dinamico. Queste perché i materiali vanno studiati da un punto di vista prestazionale e non solo ed esclusivamente prescrizionale/convenzionale come si è fatto sino ad oggi.

# 4.1 LA SPERIMENTAZIONE

L'idea da cui è nata la sperimentazione presentata nelle pagine seguenti si basa su una problematica riscontrata durante le prove di invecchiamento primario eseguite su bitumi aventi valori di viscosità dinamica differenti rispetto a quelli di un legante tradizionale. Durante l'analisi dei dati si è riscontrato che stabilire a prescindere dei determinati valori di default per l'esecuzione della prova non risulta essere idoneo in tutti i casi.

Lo studio si basa quindi sul confronto di differenti leganti aventi sia modifica polimerica che additivanti al loro interno. È stato scelto un bitume base, definito convenzionalmente un legante 70 – 100 per via della larga diffusione nelle applicazioni pratiche italiane, il quale è stato successivamente modificato con polimero SBS, additivato sia con cera Sasobit® che con cera Adriamont®. In aggiunta il legante di base è stato modificato contemporaneamente con polimero e cera al fine di valutare le prestazioni e l'affinità di questo materiale avente base ternaria.

Come si vedrà in seguito le prove eseguite sono state sia di tipo tradizionale come ad esempio palla/anello e penetrazione, che di tipo dinamico. Si è avvalsi dell'impiego di strumenti più complessi quali il Dynamic Shear Rheometer e il Bending Beam Rheometer per studiare il comportamento del bitume sia alle medie che alle basse temperature.

#### 4.1.1 Gli Obiettivi – la Flow Chart

Gli obbiettivi preposti nella presente ricerca sono stati molteplici, si può definire che alla base del lavoro rimanga il comportamento del legante in seguito all'invecchiamento a breve e lungo termine in laboratorio. In figura 4.1 viene riportata la flow chart seguita per lo svolgimento della ricerca:

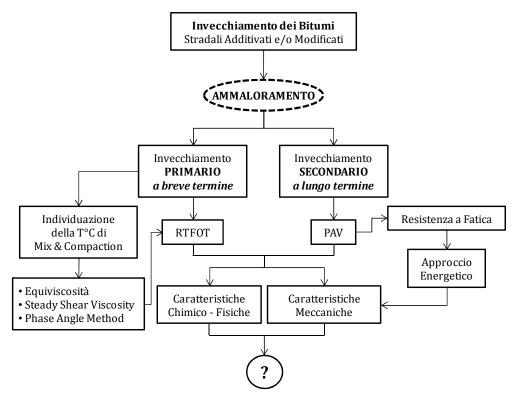


Fig. 4.1 - Flow Chart della Sperimentazione

Procedura alternativa per lo Short Term Aging: il primo aspetto investigato

riguarda la definizione di una procedura alternativa per l'invecchiamento a breve termine in laboratorio del legante in quanto la prova normata sia in Italia che in Europa come negli Stati Uniti, la RTFOT, non risulta rappresentativa per quei leganti aventi valori di viscosità dinamica inferiori (additivati) o superiori (modificati) rispetto a quelli posseduti dal legante vergine. Dalla ricerca bibliografica, che verrà trattata ampiamente in seguito, è possibile evidenziare come questo problema sia già noto dai primi anni del 2000. Infatti Bahia nel 2001 nel report NCHRP 459, metteva in risalto come la viscosità superiore dovuta all'impiego del polimero, non permettesse la formazione del film di bitume di dimensioni adeguate all'interno della bottiglia in vetro, il quale era fonte di un ridotto invecchiamento per via della ridotta superficie esposta al flusso d'aria. Successivamente, lo stesso problema è stato riscontrato dall'Università di Bologna sui bitumi tiepidi contenenti cere. In questo caso la ridotta viscosità del legante portava ad un overaging anch'esso non rappresentativo dell'effettivo invecchiamento necessario. Lo studio si è preposto quindi di andare a definire un criterio per la scelta della temperatura di miscelazione e stesa, da cui deriva la necessità di fissare quella per l'invecchiamento in laboratorio in relazione alle proprietà reologiche del legante.

- Influenza delle cere sull'invecchiamento: l'introduzione delle cere nel legante crea un effetto protettivo sul bitume, essendo una sostanza inerte occupa lo spazio libero nel sistema sol riducendo la circolazione dell'ossigeno all'interno che conseguentemente crea un minor invecchiamento.
- Comportamento dei Warm Binder alle medie e basse temperature: i bitumi tiepidi nel panorama italiano non sono ancora molto diffusi, le prime applicazioni pratiche sono state eseguite a partire dal 2008 2009, motivo per cui ancora non si sa bene quale sarà l'effettiva durata dei conglomerati bituminosi realizzati con questi leganti. Da questa riflessione, uno degli obbiettivi principali è quello di valutare la durata e le caratteristiche meccaniche dei leganti warm dopo invecchiamento a breve e lungo termine in un range di temperature rappresentativo di quella che è effettivamente la realtà italiana, motivo per cui non sono state investigate le alte temperature (in Italia il fenomeno del rutting è scarsamente diffuso rispetto alle fratture termiche e alla rottura per fatica).
- Influenza strumento di misura reologica: il reometro rappresenta lo strumento principale usato durante la tesi in quanto da informazioni su un ampio spettro di temperature, frequenze e tipo di carico applicato, quindi è importante valutare quanto il dato ottenuto sia inficiato dall'impiego di strumenti differenti.
- Aumento prestazionale/Sostenibilità Ambientale: l'aspetto conclusivo più importante è dato dall'aumento prestazionale dei materiali ottenuti in seguito alla modifica e alla additivazione. In quanto entrambi vengono fatti sia per aumentare prestazionalmente il legante che tenere un occhio di riguardo all'ambiente dato

che è risaputo il peso sociale che ha la costruzione della strada e della relativa sindrome di NIMBY connessa.

#### 4.2 LA STRUMENTAZIONE IMPIEGATA

Lo studio di ricerca condotto è stato svolto impiegando differenti strumenti, sia di tipo tradizionale quali la prova di penetrazione che la palla anello, utili per avere delle informazioni e dei dati di tipo convenzionale sui materiali testati. Al fine di studiare in maniera approfondita e per superare i limiti delle prove tradizionali sono state impiegate anche differenti prove di tipo dinamico, in cui il risultato finale è fortemente legato al comportamento prestazionale del legante su di un ampio range di temperature e differenti carichi.

#### 4.2.1 Prove Tradizionali

L'impiego di bitume nella costruzione di pavimentazioni risale ad oltre 2000 anni fa ed il sistema di progettazione e costruzione delle vie bitumate fino ai giorni nostri non ha mai necessitato di complessi modelli reologici essendosi basato, in genere, sull'esperienza e sulla sensibilità degli operatori nell'utilizzo di tali materiali. Da una quarantina d'anni a questa parte si è cercato di svincolare dall'empirismo l'applicazione ingegneristica dei leganti bituminosi, affidandosi ad indagini di laboratorio convenzionali. Ecco che le determinazioni reologiche tradizionali per bitumi alle alte, basse e medie temperature sono impiegate ancora oggi nella maggior parte dei Capitolati da costruzione e le prescrizioni imposte sui valori di Penetrazione, Rammollimento e Rottura fanno parte del linguaggio comune dei tecnici stradali.

Resta il fatto che l'entità dei carichi e del traffico cui le moderne pavimentazioni bituminose sono sottoposte sono in continuo aumento, così come inadeguate divengono le caratteristiche meccaniche dei tradizionali leganti bituminosi. Vi è oggi la necessità di costruire pavimentazioni con materiali avanzati che ne aumentino la resistenza al danneggiamento e la vita utile. La comparsa sul mercato di un gran numero di nuovi materiali a base bituminosa e con caratteristiche migliorate ha reso carente le classiche metodologie di caratterizzazione e le indicazioni prescrittive su di esse basate. Penetrazione, Rammollimento e Rottura non sono infatti in grado di misurare proprietà fisiche dei leganti che siano direttamente correlabili con la prestazione degli stessi in opera per mezzo di principi ingegneristici. La scelta del legante è sempre stata dettata dalla sensibilità del progettista nei confronti di valori numerici di prova che, in base all'esperienza, potessero determinare comportamenti accettabili in esercizio e nel tempo.

#### 4.2.1.1 La Penetrazione

La penetrazione è la profondità con la quale un ago di dimensioni standard affonda in un bitume sotto determinate condizioni di carico, tempo e temperatura, dettate dalla norma UNI EN 1426. Il test viene condotto utilizzando una penetrometro il quale applica un carico pari a 100~g per un tempo di 5~secondi alla temperatura di  $25^{\circ}$ C (Fig. 4.2). L'esatta temperatura del campione in fase di test viene assicurata immergendo quest'ultimo in un bagno termostatico, per un tempo pari a 60~minuti, per mezzo di una cella termostatata. Per penetrazioni maggiori a 500~x~0.1~mm, la temperatura di prova viene ridotta a  $15^{\circ}$ C, mentre gli altri parametri rimangono invariati

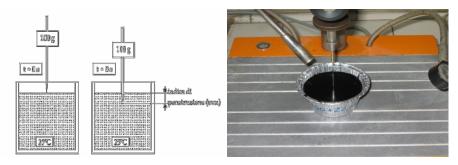


Fig. 4.2 - La prova di penetrazione

Questa prova serve a determinare la consistenza e la durezza di un bitume (i bitumi più duri possiedono penetrazioni più basse). Maggiore è l'indice di penetrazione e più il bitume è "morbido". Un bitume "duro" tende ad assumere un comportamento viscoplastico a temperature più elevate rispetto ad un bitume "morbido", il suo utilizzo è quindi indicato per conglomerati che andranno a costituire una pavimentazione sottoposta ad alte temperature di esercizio (climi caldi). Al contrario, un bitume morbido tende a irrigidirsi a temperature più basse rispetto ad un bitume duro, è quindi indicato per conglomerati che andranno a costituire pavimentazioni sottoposte a basse temperature di esercizio (climi freddi). In Italia i bitumi più comuni nel settore stradale hanno valori di penetrazione compresi nei seguenti intervalli: 50-70 dmm, 70-100 dmm ed in misura minore 20-30 dmm e 40-50 dmm, mentre per il settore industriale si utilizza un bitume con penetrazione 180-220 dmm. Intuitiva è la considerazione che tra il valore di Penetrazione e il Punto di Rammollimento esista una relazione di proporzionalità inversa; è facilmente dimostrabile che bitumi più consistenti, quindi con valore di Penetrazione minore, presentano Punti di Rammollimento più elevati e viceversa. Alla luce di questo, infatti, i risultati di queste prove vengono tradizionalmente combinati per determinare il cosiddetto Indice di Penetrazione (IP) che esprime la suscettività del bitume alla temperatura e viene in genere calcolato utilizzando l'espressione proposta da Pfeiffer e Van Doormaal:

$$IP = \frac{20 - 500a}{50a + 1}$$

$$a = \frac{\log 800 - \log(Pen\ 25^{\circ}C)}{PA - 25}$$
[20]

L'indice IP decresce all'aumentare della suscettività termica dei bitumi e risulta compreso tra -1 e +1 per leganti stradali di buona qualità. I bitumi con un più alto punto di

rammollimento possiedono un valore IP maggiore, ovvero una minor sensibilità alla temperatura

### 4.2.1.2 Il Punto di Rammollimento

Il punto di rammollimento è definito come il valore di temperatura in corrispondenza del quale il bitume inizia a perdere le sue caratteristiche di plasticità per entrare nello stato di fluido newtoniano. Tuttavia in una definizione più rigorosa, non si definisce un valore di soglia, ma si considera un intervallo di temperatura all'interno del quale il bitume inizia progressivamente a perdere consistenza ed a fluidificare. Il metodo di prova più utilizzato per determinare il punto di rammollimento è quello della prova Palla/ Anello, normato dalla UNI EN 1427. In questa prova il campione di bitume viene colato in uno speciale anello di ottone del diametro di circa 19 mm e dello spessore di 6 mm (Fig. 4.3).



Figura 4.3 - Particolare del bitume colato all'interno degli anelli

Il tutto viene successivamente posto in un bagno termico d'acqua (Fig. 4.4). Mediante un apposito sistema di centraggio, presente al di sopra degli anelli, due sferette di acciaio del peso di 3,5 grammi ognuna vengono poste a contatto col bitume. Durante il compimento della prova la temperatura viene fatta variare con gradiente termico pari a +5°C/min.



Figura 4.4 - Esecuzione della prova

Il Punto di Rammollimento è la temperatura in corrispondenza della quale la sferetta oltrepassa il bitume fino a toccare una lastra sottostante posta alla distanza di 1 pollice (25,4 mm) rispetto alla posizione iniziale (Fig. 4.5)

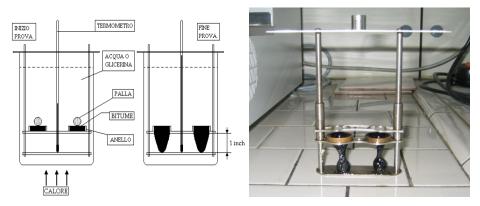


Figura 4.5 - Particolare della prova terminata

I bitumi tradizionali non modificati destinati alle mescole per pavimentazioni stradali hanno una temperatura di rammollimento compresa tra i 45-55°C, mentre quelli modificati con polimeri presentano temperature di rammollimento tra i 75-80°C. Il Punto di Rammollimento, o temperatura di palla e anello, fornisce un indice delle prestazioni del bitume alle alte temperature: più la temperatura di palla anello è alta, migliori saranno le prestazioni alle alte temperature.

# 4.2.2 Prove Dinamiche

Ciò che i reologisti stanno attualmente facendo è osservare i principali meccanismi di degrado della pavimentazione bituminosa per cercare di definire con esattezza le necessarie proprietà reologiche di un legante che sia adatto a contrastarli nelle condizioni di esercizio in cui si trova. Trattasi dell'approccio Prestazionale di progettazione, i cui indirizzi principali si basano sullo studio degli ormaiamento alle alte temperature, delle fessurazioni termiche per basse temperature e delle fessurazioni per fatica quali principali forme di degrado per gli strati legati a bitume.

La metodologia di indagine reologica proposta dal Superpave (SHRP) Americano si fonda proprio su quanto appena descritto ed abbandona l'approccio progettuale prescrittivo per i manifestati limiti che le prove tradizionali hanno nel descrivere il comportamento dei leganti bituminosi in opera nel range di condizioni possibili. Il nuovo metodo individua la prestazione che il legante deve avere in sito in base ai carichi ed alle temperature riscontrabili e richiede che siano soddisfatti precisi parametri correlati con la prestazione stessa. Inoltre, l'indagine sperimentale per la progettazione considera le variazioni di consistenza che si manifestano nel bitume per effetto dei cosiddetti fenomeni di invecchiamento. La prestazione del legante viene dunque anche associata allo stadio di

vita in cui esso si trova, a partire dalla miscelazione in impianto e per un certo numero di anni di esercizio.

La reologia odierna per la caratterizzazione prestazionale dei leganti bituminosi si basa dunque, sotto l'influsso statunitense, su una precisa gamma di apparecchiature di prova in grado di sollecitare i campioni bituminosi in un ampio intervallo di condizioni in termini di frequenze di carico e di temperature. L'affiancamento di prove di tipo simulativo per l'invecchiamento consente poi di tenere conto anche di questo fondamentale aspetto. Lo schema della figura sottostante correla le moderne apparecchiature Superpave alle prestazioni dei leganti in opera. Come si può osservare oltre al viscosimetro rotazionale (RV) per la valutazione della fluidità del legante per il trasporto ed il pompaggio in impianto, sono di primaria importanza i reometri rotazionali (DSR) e flessionali (BBR) i cui parametri di output sono direttamente correlabili con le prestazioni dello stesso legante in termini di resistenza all'ormaiamento ed alle fessurazioni termiche e per fatica. Vi è poi il dispositivo per la trazione diretta (DTT) che assieme al BBR caratterizza i leganti alle basse temperature (Fig. 4.6).

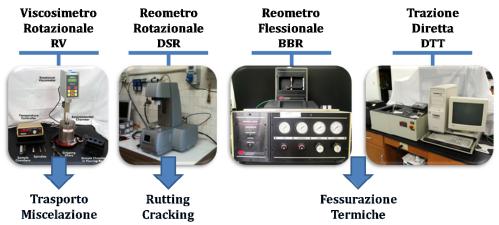


Fig. 4.6 - Legame tra apparecchiature di prova e prestazioni dei leganti

Come detto, la scelta di tali apparecchiature di prova muove dalla semplice considerazione che i materiali viscoelastici, come i leganti bituminosi, necessitano di metodi di indagine che ne studino il comportamento in un ampio range di tempi e temperature. Tali metodi devono anche fornire in output parametri di facile interpretazione, oltre che di chiaro significato fisico per poter essere impiegati, come nel Superpave® ad esempio, per il Performance Grade dei leganti. I tecnici statunitensi si sono pertanto affidati, con riferimento ai soli aspetti di degrado in opera, a determinazioni di laboratorio di tipo statico a carico costante con flessione su 3 punti (BBR) e ad analisi di tipo dinamico oscillatorio in controllo di tensione o di deformazione (DSR). L'opportunità di adottare due strumentazioni distinte per la caratterizzazione alle basse ed alle medioalte temperature, è nata dal entità dei valori di rigidezza raggiunti nelle varie condizioni di prova e dalla necessità di scongiurare gli errori di misurazione occorsi per machine compliance.

#### 4.2.2.1 Il Viscosimetro Rotazionale RV

Il viscosimetro rotazionale è utilizzato per misurare la viscosità alle alte temperature. Il test di base misura la coppia necessaria per mantenere costante la velocità di rotazione di un mandrino cilindrico immerso in una matrice di bitume a temperatura costante (Fig. 4.7). Questa coppia viene quindi convertita in viscosità e visualizzata automaticamente dal viscosimetro.

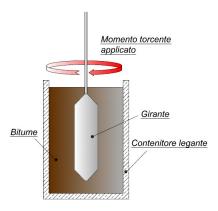


Fig. 4.7 - Schema di funzionamento del viscosimetro rotazionale

La preparazione del campione consiste nel colare 9 grammi di bitume all'interno di un apposito contenitore (Fig. 4.8 sx). Il tutto viene poi inserito all'interno del viscosimetro rotazionale e la prova può avere inizio (Fig. 4.8 dx).



Fig. 4.8 - Strumentazione di prova

Misurando la viscosità alle alte temperature si simula la lavorabilità del bitume alle temperature di miscelazione e di posa. Da questo emerge l'importanza di individuare un valore di viscosità ideale a cui associare la giusta temperatura di lavorabilità definita nei precedenti paragrafi come T<sub>work</sub>. Per tutti e 4 i bitumi oggetto di studio è stata calcolata la

viscosità dinamica in un range di temperature compreso tra i  $210^{\circ}$ C e  $120^{\circ}$ C. La lettura della viscosità  $\nu$  è stata eseguita ogni 5 gradi nell'intervallo tra i 210 e i  $160^{\circ}$ C, ogni  $10^{\circ}$ C nell'intervallo compreso tra i 160 e  $120^{\circ}$ C. Al fine di validare la prova rispettando rigorosamente le condizioni al contorno si è provveduto alla termostazione del campione prima di ogni rilevazione (7min per intervalli di  $5^{\circ}$ , 12min per intervalli di  $10^{\circ}$ ). Le normative vigenti per lo svolgimento di questo test è l' UNI EN 13302.

# 4.2.2.2 Il Dynamic Shear Rheometer DSR

Il reometro a taglio dinamico rappresenta una delle parti più innovative della normativa Superpave SHRP. Il principio di funzionamento dello strumento DSR consiste nel sollecitare un provino di legante, avente simmetria assiale, con una coppia torcente T variabile nel tempo secondo una legge stabilità dall'operatore, in condizioni di temperatura controllata. Conseguentemente vengono misurate le rotazioni angolari  $\Theta$  che il campione subisce durante il test. Il principale parametro che si misura con lo strumento, il  $|G^*|$  e di conseguenza G',G" e  $\delta$ , avviene impiegando una relazione che lega il momento torcente alla relativa velocità angolare e risalendo da queste alle tensioni e deformazioni tangenziali τ e γ. Uno dei principali vantaggi offerti dal Dynamic Shear Rheometer è la versatilità, ovvero la possibilità di variare, su una stessa macchina, il sistema di misura in funzione del tipo di indagine che si vuole eseguire. Allo stesso modo è possibile diversificare il tipo di test da eseguire senza basarsi esclusivamente sulle prescrizioni date dal programma SHRP. È possibile infatti l'impiego dei sistemi a cilindri coassiali, gli accoppiamenti piatto-piatto e piatto-cono, ognuno dei quali è disponibile in diverse dimensioni che possono essere standard o meno. Una delle funzionalità principali di questi strumenti, comuni ormai a gran parte di tali apparecchiature presenti sul mercato (Fig. 4.9), sono la possibilità di eseguire le prove in regime continuo e in regime oscillatorio e la possibilità di operare sia in controllo di sollecitazione (control stress) che di deformazione (control strain). In controllo di stress, si applica una determinata tensione e si misurano le relative deformazioni; mentre in controllo di deformazione, la coppia applicata al campione viene adeguata al valore che consente di ottenere determinate velocità ed ampiezze di deformazione.

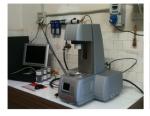








Fig. 4.9 – Differenti DSR presenti sul mercato

Nel campo dei bitumi è largamente usato il sistema di misura piatto – piatto con le misure in oscillatorio, questo consente di misurare lo sfasamento tra tensione e deformazione ed il relativo modulo complesso. In questo caso per eseguire la prova è

necessario inserire un campione di legante tra i due piatti di cui è in movimento ed uno è fisso. L'elemento oscillante ruota attorno all'asse verticale: partendo dalla posizione A, il piatto ruota fino a portarsi nella posizione B, dove il verso di rotazione si inverte e, ripassando per A, il piatto si porta nella posizione C. L'oscillazione dal punto A al punto B al punto C, consiste in un ciclo.

Lo sforzo di taglio è applicato al campione attraverso il piatto oscillante, ed automaticamente l'apparecchiatura misura la risposta del legante in termini di deformazione di taglio. Se il legante fosse un materiale perfettamente elastico, la risposta alla sollecitazione seguirebbe immediatamente l'applicazione di quest'ultima, e il ritardo tra le due sarebbe nullo. Per contro un materiale perfettamente viscoso, presenterebbe un elevato ritardo nella risposta alla sollecitazione applicatagli.

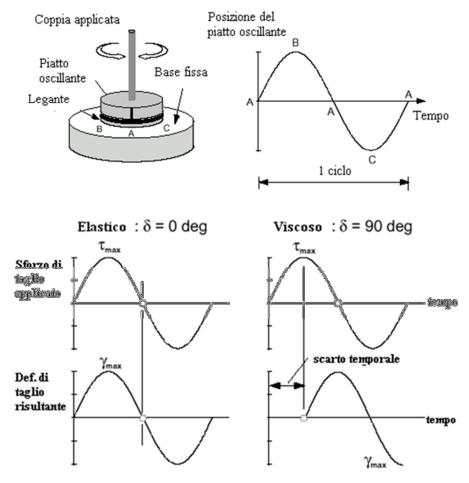


Fig. 4.10 - Ciclo di carico del DSR in oscillatorio

Un materiale viscoelastico, come il bitume quando si trova alla normale temperatura d'esercizio di una pavimentazione, presenta un comportamento che è compreso tra questi due estremi. Attraverso la relazione tra lo sforzo applicato, e la deformazione ottenuta, il

reometro dinamico permette di calcolare due importanti parametri, i quali consentono una analisi completa del comportamento del legante alla temperatura di servizio:

- il modulo complesso G\*, calcolato come il rapporto tra il massimo sforzo di taglio applicato e la massima deformazione ottenuta. E' possibile definire G\*, come la misura della resistenza totale alla deformazione di un materiale, quando esso viene ripetutamente sottoposto ad uno sforzo tagliante. Si può valutare come somma vettoriale del modulo elastico e di quello viscoso.
- lo sfasamento δ, che rappresenta il ritardo che si manifesta tra l'applicazione dello sforzo e l'instaurarsi della deformazione. Lo sfasamento d indica quale delle due comportamenti, elastica e viscosa, sia preponderante, e quindi la conseguente prevalenza o meno delle deformazioni temporanee su quelle permanenti.
- Il parametro  $G^*/\sin \delta$  indica un fattore di rigidezza ad alte temperature che può essere relazionato con la capacità di resistenza alle deformazioni permanenti.
- Il parametro  $G^*$ -sin  $\delta$  indica un fattore di rigidezza a temperature intermedie che può essere relazionato con la capacità di resistenza alla rottura a fatica.

In Europa la normativa EN 14770 prevede la misurazione del modulo complesso e dell'angolo di fase per un legante bituminoso secondo la procedura seguente. L'apparecchiatura di prova si compone dei seguenti strumenti:

- Reometro rotazionale dinamico, con un sistema di controllo integrale della temperatura in un intervallo compreso tra 5 e 85°C con una precisione di ± 0,1°C. E' munito di due piastre parallele, distanziate di una quantità costante che varia a seconda del tipo di legante utilizzato. Nei casi in cui il provino sia immerso in liquido diverso dall'acqua, assicurarsi che questo non incida sulle proprietà del materiale analizzato. Il reometro, inoltre, deve essere in grado di determinare il modulo di complesso G\*, per valori compresi tra 1 KPa e 10 MPa, oltre all'angolo di fase, nell'intervallo 0 90°C.
- Stampi per i provini , in fogli o fiale, realizzati in silicone o materiali simili.
- Forno, con controllo della temperature per valori compresi tra 50 e 200 °C con una precisione di ± 5°C.

Di fondamentale importanza per lo svolgimento della prova è quello della preparazione dei provini. Si dovrà, infatti, preventivamente riscaldare il bitume da testare portandolo ad una temperatura che sia 85 – 100 °C oltre il punto di rammollimento per un tempo che varia dai 15 ai 60 minuti a seconda del tipo di provino. Successivamente esso viene mescolato e inserito nel piatto di prova, mescolandolo al fine di garantire l'omogeneità. Il passo successivo è quello di fissare la distanza tra le due piastre del reometro, con una distanza che può variare da 0,025 a 0,05 mm, eliminando l'eventuale legante in eccesso con un coltello. Fatto questo, si regola l'altezza della seconda piastra, settando il reometro in modo oscillatorio in modo da assicurare una risposta dinamica da parte del campione sotto test. In questo momento bisogna assicurarsi che il provino sia

testato nella regione lineare, sia per quanto riguarda la temperatura, variabile tra i 25 e 85°C, sia per la frequenza. Per rimanere in suddetta zona il modulo complesso non deve differire di più del 5% dal suo valore nell'intervallo di sforzo scelto. Fatto questo si selezione il range delle frequenze, che può variare da 0,1 a 10 Hz, e il numero di frequenze da testare. Per il range di frequenza bisogna specificare almeno due gamme delle stesse. Ora si comincia il test alla temperatura selezionata, con le relative frequenze; si parte dalla più bassa fino a quella più alta o viceversa. Una volta eseguito il primo test, si procede al seguente temperatura con una velocità massima di incremento di 5°C al minuto, fermandosi quando il modulo di taglio complesso è al di fuori del range della particolare geometria di test scelta. Successivamente si ripete la prova con nuovi campioni a temperature più elevate; questi nuovi test devono essere completati entro sei ore dalla preparazione dei provini, al fine di minimizzare i cambiamenti nelle proprietà del legante.

Una volta terminata la prova si esaminano i valori del modulo complesso di taglio  $G^*$  delle due prove, verificando che questi valori non differiscano dalla media per più del 15%. Allo stesso modo si comparano i due angoli di fase  $\delta$  che non devono differire di oltre 3°C; nel caso che una delle due verifiche non siano soddisfatte, la prova dovrà essere ripetuta. Infine si costruiscono le isoterme e le isocrone di  $G^*$  e di  $\delta$  in funzione della temperatura.

### 4.2.2.3 Il Bending Beam Rheometer BBR

Il BBR è stato anch'esso introdotto dal programma Superpave, con questo strumento si è stabilito un metodo per la determinazione della rigidezza di creep a flessione di leganti bituminosi nel campo di elevate rigidezze, dai 30 MPa a 1 GPa. I ricercatori del programma SHRP hanno sviluppato questo strumento, che può essere definito in italiano reometro flessionale, per valutare accuratamente le proprietà dei leganti alle basse e bassissime temperature, alle quali i bitumi sono troppo rigidi per poter essere testati con i reometri rotazionali quali il DSR. Utilizzando congiuntamente il BBR ed il DSR, è quindi possibile caratterizzare il comportamento dei leganti in tutto lo spettro di temperature che essi si troveranno ad affrontare in opera. Il BBR è utilizzato per provocare e misurare la deflessione di un travetto prismatico di legante sotto un carico costante e a temperatura costante (Fig. 4.11). La temperatura di prova è correlata alla temperatura minima di progetto della sovrastruttura che, lo ricordiamo, è a sua volta legata alla minima temperatura annuale dell'aria. Come tutte le prove di caratterizzazione meccanica dei leganti, anche questa deve essere eseguita su leganti preventivamente invecchiati sia tramite il RTFO sia tramite il PAV.



Fig. 4.11 - Bending Beam Rheometer

Durante il test, il campione prismatico di legante rimane immerso in alcol etilico per mantenere costante la temperatura e per limitare la deflessione del travetto dovuta al peso proprio. Il travetto, posto su appoggi distanti  $100\,\mathrm{mm}$ , viene caricato in mezzeria (P =  $100\,\mathrm{g}$ ) e la conseguente deflessione è misurata in continuo per  $240\,\mathrm{secondi}$  (Fig. 4.12).

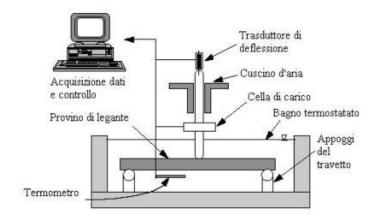


Fig. 4.12 - Schema di prova

Utilizzando la teoria di De Saint Venant è possibile definire il modulo di rigidezza del legante S(t) tramite la relazione:

$$S(t) = \frac{P \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \delta(t)}$$
 [51]

S(t) = modulo di rigidezza (creep stiffness) [MPa], al tempo t;

P = carico, costante, applicato [N];

 $\delta(t)$  = deflessione [mm] al tempo t.

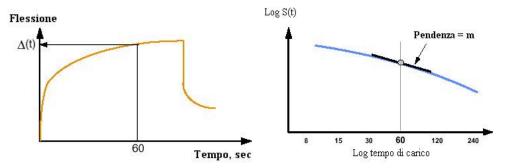


Fig. 4.13 - Output della prova eseguita con il BBR

Diagrammando, in doppia scala logaritmica, il modulo di rigidezza in funzione del tempo si ottiene una rappresentazione grafica (Fig. 4.13) che consente di valutare la rispondenza del legante alle specifiche. Il sistema Superpave richiede, infatti, che:

- il modulo di rigidezza (S) calcolato dopo 60 secondi dall'applicazione del carico, non sia superiore a 300 MPa;
- il coefficiente angolare della tangente al punto corrispondente a 60 secondi dall'applicazione del carico, non sia inferiore a 0,3.

Il fine di queste limitazioni è accettare solo quei leganti che mostrano una rigidezza non troppo pronunciata e comunque velocemente dissipabile nel tempo. Il valore m rappresenta la variazione della rigidezza del legante nel tempo. Questo paramento è proporzionale alla velocità di riduzione S(t) cioè alla attitudine al rilassamento, che misura la capacità di deformarsi con tensioni che si mantengono contenute. Il legame tra questo test e la resistenza a rottura alle basse temperature è immediatamente ricavabile visto le condizioni in cui si svolge, ma per un'analisi più approfondita va valutato parallelamente al Direct Tension Tester.

#### 4.2.3 Il Direct Tension Tester

Questo strumento di prova consente di valutare le proprietà a frattura dei leganti bituminosi alle basse temperature. Il test è necessario poiché non sempre i leganti più rigidi presentano un auspicabile comportamento a rottura fragile,cioè accompagnato da un modesto allungamento a rottura. È previsto che siano sottoposti a questa prova i leganti che presentano un modulo di rigidezza, misurato come detto al punto precedente, compreso tra 300 e 600 MPa.

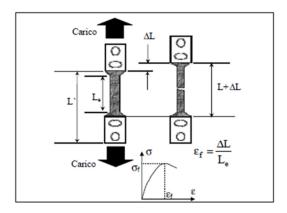


Fig. 4.14 - Output della prova eseguita con il DTT

Un provino di legante di forma prismatica (Fig. 3.14), viene posto in trazione, ad un tasso di deformazione pari a 1 mm/min, fino a rottura. Il corrispondente allungamento viene utilizzato per calcolare la  $\epsilon$  a rottura,  $\epsilon$ (f), che fornisce un'indicazione importante nell'identificazione di comportamento fragile. Il test, svolto tipicamente a temperature comprese tra 0°C e - 36°C, consente di ottenere anche il diagramma tenso-deformativo. Le norme SHRP prevedono che l'allungamento percentuale a rottura – misurato alla tensione massima, sia inferiore all'1%.

Se un legante viene testato tramite DTT a differenti temperature, esso presenterebbe i tre tipici comportamenti a rottura per trazione: fragile, fragile – duttile e duttile. Un comportamento fragile significa che il legante sopporta carichi sempre più elevati, allungandosi molto poco prima di giungere a rottura. Al contrario, un legante duttile, può non arrivare a rottura durante la prova con il misuratore di resistenza a trazione, ma allungarsi fino a superare la tolleranza dell'apparecchiatura di prova. È questa la ragione per cui si prende come tensione di rottura quella di picco sopportata dal provino.

#### 4.2.4 La Spettrometria all'infrarosso FT - IR

La Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier è una tecnica spettroscopica di assorbimento, che studia i legami chimici. Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa da uno stato fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato e avviene, quindi, una transizione tra livelli energetici vibrazionali. Le transizioni vibrazionali possono essere di due tipi:

- stiramento del legame chimico (*stretching*);
- deformazione dell'angolo di legame (bending).

Lo stretching può essere simmetrico o asimmetrico. Anche il bending, a sua volta, può essere simmetrico (*scissoring*, apertura e chiusuradi una forbice) o asimmetrico (*rocking*, oscillazione) nel piano; oppure simmetrico (*twisting*, torsione) o asimmetrico (*wagging*, agitamento) fuori dal piano. Per molecole lineari il numero di modi vibrazionali sono:

$$3n-5$$
 [20]

n= numero di atomi nella molecola; mentre per molecole non lineari i modi sono:

$$3n-6$$
 [20]

I modi visibili, sotto forma di bande o picchi, su uno spettro nella regione dell'IR, sono solo quelli che comportano una variazione del momento dipolare.

# 4.2.4.1 Lo spettrometro FTIR

In figura 4.15 è visibile la strumentazione dello spettrometro FTIR del tipo PerkinElmer, utilizzato nella ricerca. Le parti che compongono lo spettrometro sono:

- Interferometro di Michelson;
- comparto celle;
- rivelatore;
- sistema di elaborazione segnale e presentazione dati;



Fig. 4.15 - Strumentazione spettrometro FTIR -PerkinElmer

L'interferometro è composto dalla sorgente, da uno specchio fisso, da uno specchio mobile e da un beam splitter o separatore di raggio. La radiazione elettromagnetica viene generata dalla sorgente e mandata sul beam splitter. Qui la radiazione viene separata in due componenti, che vengono mandate rispettivamente sullo specchio fisso e sullo specchio mobile. La prima rimbalza sullo specchio e torna al beam splitter in un intervallo di tempo costante. La seconda, invece, impiega un tempo variabile per ritornare sul beam splitter, in relazione alla posizione dello specchio mobile. Le due componenti della radiazione percorrono quindi cammini ottici diversi e ritornano al separatore. Qui, si ha fenomeno di interferenza costruttiva o distruttiva. A questo punto la radiazione può investire il campione. Nel comparto celle vi è l'alloggiamento del campione. La cella deve essere trasparente all'infrarosso, ciò significa che non dà il suo contributo sullo spettro.

Il rivelatore è un sensore DTGS (tridiglicinsolfato deuterato) che riceve la radiazione che ha attraversato il campione generando un interferogramma. Il segnale sull'interferogramma corrisponde quindi all'energia della radiazione incidente privata di quella assorbita dal campione ed è in funzione del tempo. Per il sistema di elaborazione segnale e presentazione dati, lo spettrometro è interfacciato ad un computer che provvede automaticamente ad elaborare i dati. Grazie alla trasformata di Fourier, l'interferogramma diventa spettro in funzione del numero d'onda. Lo spettro è più facilmente interpretabile rispetto ad un interferogramma. Grazie al confronto con database e analisi di composti noti, si procede all'interpretazione dei dati acquisiti e al riconoscimento del campione.

# 4.2.4.2 Esecuzione della prova

Si descrivono di seguito le procedure di preparazione del campione sottoposto ad analisi spettroscopica all'infrarosso. Come primo passo si è creata una soluzione con bitume disciolto in cloroformio,  $CHCl_3$ , presente in concentrazione pari al 5% in peso sul soluto (Fig. 4.16).



Fig. 4.16 - Campione di bitume disciolto in CHCl3

Successivamente, attraverso l'uso di un contagocce, si è depositata la soluzione precedentemente descritta su un disco di cloruro di sodio NaCl (Fig. 4.17). Il disco di NaCl è trasparente e non interferisce con il raggio infrarosso iniettato nel campione.

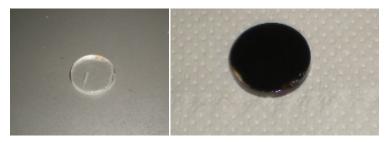


Fig. 4.17 – Disco di cloruro di sodio NaCl pre e post posizionamento del campione

Dopo aver depositato il campione sul disco, si è fatto evaporare il cloroformio in stufa a 110°C per circa 10 minuti (Fig. 4.18). Tale operazione è necessaria al fine di non avere interferenze nello spettro legate alla presenza del CHCl<sub>3</sub>.



Fig. 4.18 – Evaporazione del cloroformio in stufa a 110°C

Terminata l'operazione di evaporazione si è disposto il materiale così ottenuto all'interno del comparto cella (Fig. 4.19).



Fig. 4.19 - Disposizione del provino nel reparto cella

Una volta inserito l'intero alloggiamento del campione all'interno dello spettrometro (Fig. 4.20), si è infine avviata la prova registrando i dati in uscita sottoforma di spettri in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  e dell'assorbanza A.



Fig. 4.20 - Disposizione del reparto cella all'interno dello spettrometro

Si presentano nei successivi capitoli i risultati estrapolati nel corso della sperimentazione; in particolare si analizzeranno i parametri chimici – reologici caratterizzando i materiali pre e post aging.

#### 4.2.5 Prove di Invecchiamento

Le principali prove riconosciute a livello nazionale, europeo ed internazionale per l'invecchiamento del bitume in laboratorio sono la prova RTFOT, con metodologia di prova standardizzata dalla EN 12607 – 1 per quello primario o a breve termine. Mentre l'invecchiamento secondario o a lungo termine avviene mediante la prova PAV Pressure Aging Vessel normata dalla EN 14769. Entrambe le prove sono state negli anni soggette a numerosi studi e differenti critiche da parte della comunità scientifica, ma rimangono tutt'oggi le due prove di riferimento.

# 4.2.5.1 RTFOT Rolling Thin Film Oven Test

La prova RTFOT descrive la metodologia per misurare gli effetti combinati dell'azione dell'aria e del calore su una pellicola sottile di bitume in movimento, al fine di simulare l'indurimento subito dal legante bituminoso durante la miscelazione in impianto durante la preparazione del conglomerato bituminoso. La norma sottolinea che la metodologia descritta non è applicabile ad alcuni leganti modificati oppure a quelli aventi una viscosità troppo elevata ma senza specificare cosa fare in questo caso. Il principio è che una pellicola di legante bituminoso in movimento viene riscaldata ad una determinata temperatura in stufa, per un determinato periodo di tempo, con un flusso costante di aria. Gli effetti del calore e dell'aria sono determinati in base alla variazione della massa (%), oppure come variazione delle caratteristiche del legante bituminoso, come la penetrazione, la prova palla – anello e la viscosità dinamica prima e dopo la stufa.

L'apparecchiatura di prova è sostanzialmente composta da:

- un forno, parallelepipedo, a doppia parete e riscaldato elettronicamente. Le dimensioni interne sono: un'altezza (340 ± 15) m, una larghezza di (405 ± 15) mm e una profondità di (445 ± 15) mm. La porta d'ingresso deve contenere una finestra simmetrica con due lastre di vetro resistenti al calore e separate da uno spazio;inoltre il forno deve essere in grado di immettere un flusso d'aria di 4000 ml/ minuto a temperatura e pressione fissate;
- termometro:
- contenitori in vetro, nei quali viene messo il campione di legante bituminoso sottoposto alla prova. Questi contenitori devono garantire resistenza al calore.

La prova RTFOT è stata sviluppata, come detto in precedenza, per riprodurre in laboratorio l'invecchiamento primario. La prova consiste nel sottoporre una quantità di bitume nota (35  $\pm$  0,5 g), all'interno di recipienti cilindrici posti a loro volta all'interno di una stufa avente un tamburo rotante che ruota ad una velocità di 15 giri/min. La temperatura fissa di prova è pari a  $163 \pm 1^{\circ}$ C, i campioni vengono sottoposti per 85 minuti

continui ad un getto di aria controllato con portata di 4000 ml/min (Fig. 4.21). il contenuto di due delle otto bottiglie viene pesato per stabilire la perdita in peso dovuta alla volatilizzazione degli oli leggeri. Gli altri sei campioni, su cui erano state eseguite prove di penetrazione, rammollimento e viscosità, vengono riuniti per ottenere un sufficiente quantitativo di legante da utilizzarsi nelle successive prove di caratterizzazione fisica. Eseguendo dei calcoli tra i valori iniziali e finali, si determinano le variazioni delle caratteristiche fisiche dopo la procedura di indurimento.

Il parametro con cui più comunemente si indica la suscettibilità del bitume all'ossidazione è l'Aging Index, ovvero il rapporto tra viscosità a 60°C del prodotto recuperato e l'analoga viscosità del prodotto iniziale. Un altro Aging Index largamente usato, in alternativa a questo è quello che mette in relazione il modulo complesso del bitume vergine con quello del bitume invecchiato. Oltre a questa per ogni legante invecchiato si è misurata la penetrazione residua, l'incremento del punto di rammollimento e la tendenza del bitume a perdere prodotti leggeri durante la miscelazione, attraverso la verifica della differenza di peso dei recipienti.



Fig. 4.21 – Preparazione campione



Fig. 4.22 - Particolare strumentazione RTFOT

Oltre all'invecchiamento eseguito alla temperatura di  $163^{\circ}$ C, è stata eseguita la prova RTFOT, alla temperatura di lavorabilità  $T_{work}$  per tutti i leganti modificati ed additivati.

# 4.2.5.2 PAV Pressure Aging Vessel

La PAV, acronimo di Pressure Aging Vessel, normata dalla EN 12769 prevede l'invecchiamento dei leganti disposto in appositi vassoi a temperature elevate e in condizioni di pressurizzazione entro un dispositivo di invecchiamento a pressione (PAV). Il principio su cui si basa la prova è quello che un pellicola fissa di legante venga riscaldata ad una specifica temperatura, sotto una determinata pressione d'aria e per un periodo determinato di tempo. Questo procedimento viene adottato per simulare i cambiamenti che avvengono nel legante durante il periodo di esercizio; gli effetti di questa procedura di invecchiamento sono valutati sul residuo del legante dopo la prova.



Fig. 4.23 - Pressure Aging Vessel

L'apparecchiatura è composta da:

- contenitore di pressione/temperatura progettato per funzionare a 2,1 MPa tra gli 80 e 115 °C, realizzato in acciaio inossidabile con dimensioni tali da permettere l'inserimento di una padella capace di contenere un determinato numero di provini. Il fondo del recipiente deve essere tale da garantire che i contenitori vengano tenuti in posizione orizzontale con lo strato di legante bituminoso uniformemente distribuito lungo il diametro del contenitore;
- contenitore metallico con diametro di 140 mm e che permetta di inserire 50,0 ± 0,5 g di legante bituminoso.

Il PAV test consiste nel disporre in piatti piani metallici i campioni di bitume proveniente dalla precedente prova RTFO, nella camera principale del contenitore. Si sottopone poi il legante ad una pressione di  $2100 \pm 100$  kPa per 20 ore ad una temperatura variabile, da 90 a 110 °C, in funzione della massima condizione termica di progetto della sovrastruttura. Il legante sottoposto a questo test fornirà indicazioni utili per determinare il comportamento del legante invecchiato da 5-10 anni di esercizio in opera.

#### 4.3 I MATERIALI TESTATI

Il bitume, come visto in precedenza, è un materiale derivato da un processo di raffinazione del petrolio, pertanto le sue caratteristiche chimico fisiche e morfologiche sono fortemente influenzate dal grezzo di provenienza e soprattutto dai processi di raffinazione a cui questo è sottoposto. Ogni bitume, di base, è composto da quattro frazioni: saturi, aromatici, resine ed asfalteni (SARA) le cui quantità possono variare nella miscela, conferendo al bitume caratteristiche reologiche e fisiche differenti. Pertanto, al fine di ampliare le casistiche di studio, si è scelto di analizzare le caratteristiche chimicoreologiche, assieme alla risposta all'invecchiamento, di sette diversi bitumi, a loro volta modificati ed additivati come descritto in tabella seguente:

Legante	Base	Additivo	Polimero	Codice
Tal quale	A	-	-	N
Additivato	A	2% - Sasobit®	-	W1
Additivato	A	2% - Adriamont®	-	W2
Modificato	A	-	5% - SBS	P1
Modificato	В	-	5% - SBS	P2
Additivato + Modificato	A	2% - Sasobit®	5% - SBS	P1W1
Additivato + Modificato	В	2% - Sasobit®	5% - SBS	P2W1

Tab. 4.1 - Bitumi analizzati e testati.

Le percentuali di modifica e additivo indicate in tabella, ed impiegate nella presente ricerca, sono state fissate in quanto fanno riferimento a quelle maggiormente impiegate nella prassi di produzione dei bitumi sul territorio italiano. Utilizzare percentuali più alte sia di cera che di polimero avrebbero potuto portare benefici di tipo prestazionale ma a sua volta avrebbero reso il legante "fuori mercato" per via degli eccessivi costi di produzione. Tutte le percentuali sono riferite in proporzione al peso del legante di base usato. Inoltre, per via dei motivi indicati in precedenza (differente costituzione chimica a seconda della provenienza del greggio e del processo di raffinazione impiegato), i bitumi modificati con polimero sono stati realizzati partendo da due basi diverse, la A e la B.

Durante la miscelazione il bitume viene gradualmente inglobato nella fase polimerica che lentamente rigonfia, assorbendo preferenzialmente i composti maltenici ed aumentando di volume. Il processo viene generalmente spinto sino alla cosiddetta "inversione di fase" che si verifica quando la fase polimerica diviene la fase continua ed il bitume "libero" la fase dispersa. In pratica, nonostante la percentuale in peso di polimero

sia piuttosto modesta, la fase polimerica (ovvero polimero + bitume assorbito) diviene quella che predomina volumetricamente, nonché quella che determina le proprietà chimico-fisiche della miscela. Ecco perché il bitume cambia completamente comportamento reo-meccanico, giustificando così il termine "bitume modificato". E' possibile realizzare l'inversione di fase quando, a parità delle altre condizioni, il tenore di polimero supera un valore, detto di soglia, che dipende dal tipo di polimero, dal suo peso molecolare e non ultimo dal tipo di bitume impiegato. Perciò bitumi aventi percentuali SARA differenti ha consentito uno studio più approfondito del comportamento reo-meccanico del legante.

## 4.3.1 Preparazione dei leganti modificati ed additivati

La preparazione dei leganti modificati ed additivati, include una serie di operazioni necessarie al fine di fornire un campione rappresentativo del materiale in esame. La corretta esecuzione della campionatura è condizione inderogabile per ottenere risultati attendibili dalle prove di laboratorio alle quali i campioni saranno sottoposti. Come già descritto in precedenza il bitume è un materiale termicamente sensibile ed altobollente, pertanto la temperatura di confezionamento influisce notevolmente sulle caratteristiche della modifica; in particolare al fine di omogeneizzare la miscela legante-polimero si dovrà operare alla temperatura di 180°C. Tale problematica non sussiste nel caso dell'additivazione grazie alle caratteristiche chimico-fisiche della cere che presentano bassi punti di fusione. Oltre alle prescrizioni termiche, è opportuno assicurare le giuste condizioni di miscelazione in fase di campionatura, per evitare separazioni di fase. In particolare i campioni sono stati miscelati con un miscelatore Silverson L4R (Fig. 4.24) che ha la particolarità di disporre di un componente statico (testa di lavoro) e di un componente dinamico palettato (rotore), grazie ai quali si riesce a sviluppare un'elevata azione di taglio.



Fig. 4.24 - Miscelatore Silverson

Il modello L4R, proprio per questa caratteristica, si presta ad un'ampia varietà di applicazioni come miscelazioni, emulsioni e dissoluzioni. La velocità di rotazione della girante crea un'azione di aspirazione di materiale, liquido e solido, dal fondo del recipiente all'interno della testa di lavoro. Per effetto centrifugo la miscela viene spinta verso l'esterno della girante e condotta attraverso la testa di lavoro. La precisione costruttiva tra la superficie interna dell'elemento statorico e le lame del rotore, in aggiunta alla geometria dello statore stesso, è responsabile di un'elevata azione di taglio, in grado anche di sminuzzare elementi solidi come i granuli di SBS. La miscela creata viene quindi espulsa radialmente con un passaggio obbligato attraverso la trama della testa di lavoro. La combinazione tra corrente uscente e corrente entrante dalla girante crea un moto di ricircolo grazie al quale viene minimizzato l'apporto di aria dalla superficie esterna.

L'efficienza dei moti e la capacità di coinvolgere tutta la massa racchiusa dal recipiente, dipende sia dal recipiente stesso che dalle caratteristiche della miscela. Non di rado infatti, nel caso di PMB, è necessario variare l'altezza della girante per coinvolgere anche la massa superficiale che, a causa del raffreddamento o dal tipo stesso di moto circolatorio creato, rischia di non essere inglobata e quindi lavorata. Il motore sviluppa una potenza di 250 W ed ha una velocità massima nominale di 8000 rpm nominale; a pieno carico è possibile raggiungere una velocità massima di 6000 rpm.

#### 4.3.2 Il Bitume Base - "Neat"

Il bitume di base con il quale sono prodotti i bitumi W1, W2, P1 e P1W1, deriva dal processo di produttivo della Raffineria di Falconara Marittima. In Italia è un bitume molto comune avente classe di penetrazione compresa tra i 70 e i 100 dmm.

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
N - PreAging	87.0	45.6
N – RTFOT 163°C	40.6	56.6
Residuo Post Aging	-46.7 %	+11°

Tab. 4.2 – Bitume Neat di base.

Inizialmente per tutti i bitumi sono state eseguite le prove di caratterizzazione di base, penetrazione e palla anello pre e post Aging. I dati mostrano come, a seguito di RTFOT eseguito secondo la normativa europea, il bitume perda quasi il 50 % del valore di penetrazione iniziale, quindi perde le caratteristica di consistenza iniziali indurendosi molto per via dei processi di ossidazione.

Successivamente sono state effettuate delle prove di frequency sweep test che hanno permesso di costruire la master curve del materiale alla temperatura di riferimento di 25°C. I dati mostrano il tipico andamento di un bitume tradizionale, con l'asintoto obliquo (viscoso) in corrispondenza delle basse frequenze, equivalenti alle alte temperature,

regioni in cui il legante presenta uno stato tende a quello di fluido newtoniano, il tutto confermato dai valori dell'angolo di fase, prossimi ai 90°.

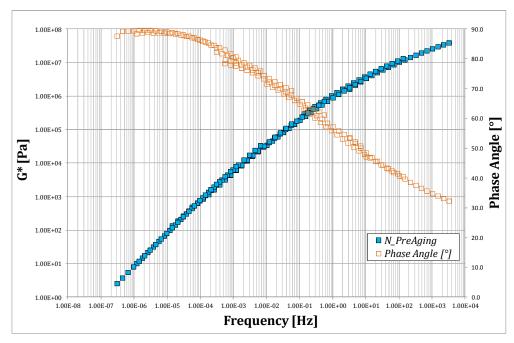


Fig. 4.25 - Master Curve N\_PreAging

In corrispondenza delle alte frequenze di carico ed equivalente, per il principio di sovrapposizione tempo – temperatura, alle basse temperature, il comportamento del legante tende al modulo vetroso di  $\sim 1$ GPa, zona in cui il bitume ha un stato solido e prevale la parte elastica del modulo complesso (Fig. 4.25).

#### 4.3.3 I Bitumi Additivati - "Wax Binder"

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
W1 - PreAging	66.0	62.2
W1 - RTFOT 163°C	33.2	68.9
Residuo Post Aging	50.3%	+6.7°

Tab. 4.3 - Bitume W1\_PreAging.

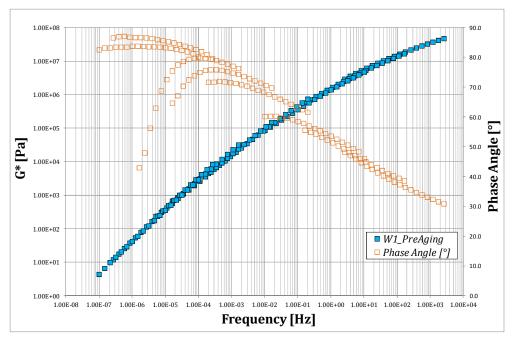


Fig. 4.xx Master Curve W1\_PreAging

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
W2 - PreAging	72.0	59.2
W2 - RTFOT 163°C	35.0	78.7
Residuo Post Aging	48.6%	+19.5°

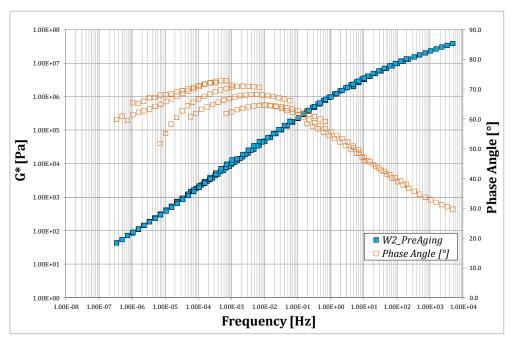


Fig. 4.xx Master Curve W2\_PreAging

# 4.3.4 I Bitumi Modificati - "PmB"

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
P1 - PreAging	52.0	80.0
P1 - RTFOT 163°C	32.0	82.0
Residuo Post Aging	61.5%	+2.0°

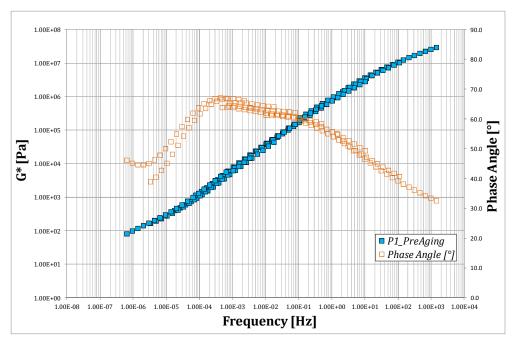


Fig. 4.xx Master Curve P1\_PreAging

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
P2 - PreAging	60.0	90.0
P2 - RTFOT 163°C	50.0	82.0
Residuo Post Aging	83.3%	-8.0°

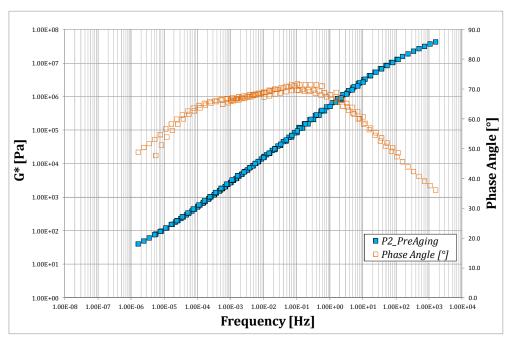


Fig. 4.xx Master Curve P2\_PreAging

# 4.3.5 I Bitumi Modificati ed Additivati "Wax - PmB"

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
P1W1 - PreAging	47.0	88.0
P1W1 - RTFOT 163°C	38.0	90.0
Residuo Post Aging	80.8%	+2.0°

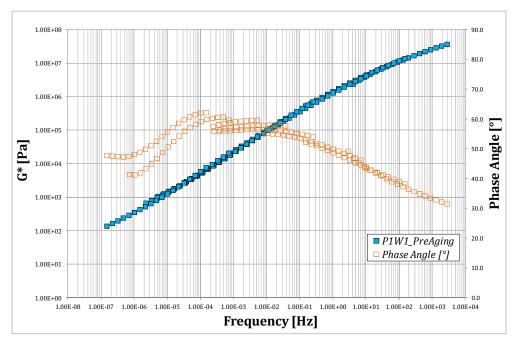


Fig. 4.xx Master Curve P1W1\_PreAging

Campione	Penetrazione [dmm]	Rammollimento [°C]
P2W1 - PreAging	42.0	95.0
P2W1 – RTFOT 163°C	25.0	92.0
Residuo Post Aging	59.5%	+3.0°

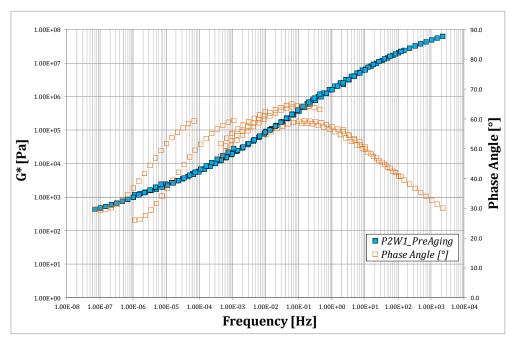


Fig. 4.xx Master Curve P2W1\_PreAging

# CAP. 5: INVECCHIAMENTO PRIMARIO

- **✓** RTFOT
- **✓ EQUIVISCOSITÀ**
- ✓ STEADY SHEAR FLOW
- **✓ PHASE ANGLE METHOD**

# Parole Chiave

## CAPITOLO 5 – L'INVECCHIAMENTO PRIMARIO

"Non si può discendere due volte nel medesimo fiume e non si può toccare due volte una sostanza mortale nel medesimo stato, ma a causa dell'impetuosità e della velocità del mutamento essa si disperde e si raccoglie, viene e va."

**Eraclito** 

o sviluppo tecnologico, che negli ultimi anni ha portato sul mercato nuovi prodotti come i bitumi modificati e più recentemente i bitumi additivati con cere, non è stato di pari passo con quello delle prove di laboratorio. L'introduzione dei polimeri e delle cere varia il valore della viscosità del materiale di base, aumentandola nel primo caso e riducendola nel secondo.

Come visto in figura 1.26, il decadimento delle proprietà meccaniche del bitume, successivamente all'invecchiamento, avviene principalmente durante le fasi primarie, quelle di miscelazione e stesa. Grazie a svariati studi condotti negli ultimi vent'anni, è appurato che la principale prova di laboratorio, il "Rolling Thin Film Oven Test RTFOT", normata sia in Europa (EN 12607 – 1) che negli Stati Uniti (D 2872), per riprodurre tale processo in laboratorio, non sia idonea per quei bitumi aventi valori di viscosità differenti rispetto a quelli tradizionali. Bahia et al., nell'ambito del *National Cooperative Highway Research Program*, afferma che la prova RTFOT non va bene per i bitumi modificati per via dei valori di viscosità maggiori. Tale principio, in senso opposto è direttamente applicabile anche ai bitumi additivati con cere poiché la ridotta viscosità durante la prova a temperatura preimposta crea un *overaging* rispetto a quello che reale.

Nei successivi paragrafi verrà proposta una metodologia di prova alternativa che tenga conto del reale invecchiamento che subisce il bitume sia modificato che additivato.

#### 5.1 LA PROVA RTFOT EN 12607-1

La prova Rolling Thin Film Oven Test è stata sviluppata dal Dipartimento di Strade della California nel 1963 e rappresenta l'evoluzione della prova TFOT Thin Film Oven Test. La prova TFOT prevedeva che il campione di legante fosse tenuto in stufa a 163°C per 5 ore per uno strato di 3 mm. Tuttavia la diffusione del calore e conseguentemente dell'effetto ossidativo era limitato alla parte superficiali, onde per cui fu necessario evolvere tale prove affinché venissero riprodotte delle condizioni corrispondenti con la realtà.

La soluzione venne trovata posizionando il legante all'interno di contenitori cilindrici in vetro, i quali a loro volta vengono posizionati orizzontalmente all'interno della stufa e sono tenuti in movimento rotativo per tutta la durata della prova. In questo modo il bitume si distribuisce equamente sulle pareti per effetto dello scorrimento sulle pareti del contenitore e di conseguenza tutto il campione subisce l'invecchiamento atteso.

Come rimarcato più volte, la prova RTFOT ha lo scopo principale di riprodurre l'invecchiamento che avviene durante la fase di miscelazione con gli aggregati, momento in cui il bitume deve possedere quella viscosità tale da consentire la totale adesione alla superficie degli inerti sotto forma di film sottilissimo e l'invecchiamento che avviene durante la compattazione in sito.

La prova Rolling venne tarata e sviluppata dai californiani durante gli anni '60, al tempo esistevano solo ed esclusivamente bitumi tradizionali, cioè leganti a cui non era stato aggiunto nessun tipo di agente modificante o additivante che ne variasse la viscosità. È importante definire questo concetto poiché il principio su cui si basa la prova, rotazione del bitume nel contenitore in modo da creare il film sottile, è direttamente correlato alla viscosità del legante alla temperatura fissata dalla norma pari a 163°C. Tale imposizione era ed è conforme nel caso si testino materiali tradizionali, mentre nei binder in cui la viscosità viene modificata significativamente tale prescrizione dovrebbe decadere. Questo perché, prendendo come paragone un bitume modificato con polimero che possiede un viscosità Brookfield a 160°C che varia mediamente tra i 0.25 e i 0.45 Pa·s ed un bitume additivato con cere, che alla stessa temperatura presenta una viscosità variabile tra i 0.08 e i 0.12 Pa·s, è facilmente deducibile che i leganti durante lo scorrimento nelle bottiglie RTFOT si dispongano in maniera nettamente differente.

Per far fronte a questo problema sarebbe necessario modificare la prova eliminando la dipendenza diretta di una unica temperatura di prova, ma introducendone una che tenesse conto delle proprietà fisico – reologiche del materiale.

#### 5.2 LA TEMPERATURA DI MISCELAZIONE E STESA

In letteratura sono state trovate differenti proposte per la definizione delle temperature di miscelazione e compattazione, più o meno complesse ma basate principalmente sulle proprietà reologiche del materiale, quali viscosità dinamica, tasso di scorrimento, angolo di fase per fare un esempio. La metodologia che tutt'ora ampiamente usa la comunità scientifica è quella introdotta dall'Asphalt Institute durante il programma

SHRP – Superpave®, basata sul concetto di equiviscosità, che come si vedrà in seguito ha origini remote e non del tutto certe. Nel 2009 l'AASHTO ha proposto la revisione del programma T312 per introdurre il "viscosity criteria" per definire univocamente le temperature di miscelazione e compattazione, con valori rispettivamente di  $0.17 \pm 0.02$  Pa·s e  $0.28 \pm 0.03$  Pa·s.

#### 5.2.1 Background e Sviluppo del concetto di equiviscosità

L'origine del concetto di equiviscosità, che è stato il metodo standard per determinare le temperature di miscelazione e compattazione delle miscele per molti decenni, è stato considerato come il punto di partenza per valutare l'evoluzione dei criteri. Tuttavia va ricordato che c'è una scarsa documentazione sull'origine di questa tecnica.

La prima citazione trovata in letteratura della temperatura di equiviscosità risale ad un documento del 1951 intitolato "Viscosity Effects in the Marshall Stability Test" (Fink et al., 1951). La ricerca era finalizzata alla valutazione dell'influenza del legante sui valori di stabilità Marshall. I fattori sperimentali analizzati comprendevano la temperatura di compattazione e la temperatura del test eseguito per valutare la stabilità. I ricercatori hanno documentato che la temperatura di compattazione ha un piccolo effetto sulla densità dei campioni. Tuttavia, i valori di stabilità aumentano con l'aumentare di tale temperatura. I valori del flusso sono stati influenzati quasi interamente dal contenuto di legante e quindi non dalla temperatura di compattazione. I due ricercatori hanno concluso che né la stabilità, né il flusso sono stati influenzati dalla consistenza o dall'origine del legante nel caso in cui la temperatura di compattazione venga portata al di sopra della temperatura di equiviscosità, valore superiore al punto di rammollimento del legante.

Diversi risultati sono stati ottenuti da Parker, riportati nel documento del 1950 intitolato "Use of Steel-Tired Rollers", (Parker, 1950). Lo studio ha riportato un esperimento in cui i campioni Marshall sono stati compattati in un range di temperature compreso tra 100°F e 350°F; di questi, undici set di provini sono stati compattati con un incremento di temperatura pari a 25°F. I risultati hanno mostrato che la densità dei campioni era simile per temperature pari a 275°F e superiori, ma diminuiva in modo lineare per temperature fino alla soglia di 150°F, al di sotto di tale valore la densità del campione diminuiva notevolmente.

Un altro riferimento bibliografico, risalente alla metà degli anni cinquanta, usa come base per la temperatura di miscelazione in impianto intervalli specifici di viscosità Saybolt Furol<sup>1</sup>. Nella descrizione della realizzazione del "Michigan Test Road" del 1954, Serafin et al. affermarono che le temperature erano state impostate affinché i 6 leganti usati avessero viscosità "Saybolt Furol Viscosities" tra 75 e 200 SSF. A metà del range di viscosità, la gamma delle temperature di miscelazione variava tra i 290°F e i 312°F.

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Saybolt Universal Second, indicata spesso con SUS o SSU è un'unità di misura della viscosità cinematica data dalla lettura dei viscosimetri Saybolt. L'unità indica i secondi impiegati da una data quantità di olio per fluire attraverso un capillare a una certa temperatura; le temperature tipicamente usate erano 40 °C, 100 °C, 100 °F, 210 °F.

Questi studi hanno fornito l'impulso per la definizione di un criterio univoco basato sul concetto dell'equiviscosità per la temperatura da impiegare per la compattazione in laboratorio.

La prima edizione prodotta dall'Asphalt Institute americano (AI) del "AI's Mix Design Methods for Hot-Mix Asphalt Paving" nel 1956, non includeva criteri di viscosità per le temperature di miscelazione e compattazione. Qualche anno più tardi, il 1960, Kiefer, con il documento intitolato "The Effect of Compaction Temperature on the Properties of Bituminous Concrete", scelse come viscosità per la compattazione un valore pari a circa 100 sec Saybolt Furol (SSF) in accordo con le disposizioni date dell'Asphalt Institute che suggeriva una viscosità Saybolt Furol (SSF) compresa tra i 75 e i 150 sec. La ricerca di Kiefer, condotta con le procedure di Hveem Mix Design, ha concluso che la temperatura di compattazione dovrebbe essere standardizzata in quanto i campioni da lui testati sono stati compattati a temperature differenti (150, 190, 230, 270, 310 e 350°F). Questo range ha mostrato che la temperatura di compattazione incide direttamente sulla densità del campione e sui vuoti d'aria presenti, (Kiefer, 1960).

La seconda edizione del manuale scritto dall'Asphalt Institute americano: "AI's Manual Series No. 2 Mix Design Methods for Asphalt Concrete" include il criterio di equiviscosità per la scelta delle temperature di miscelazione e compattazione di campioni in laboratorio. I criteri stabiliti erano:

- la miscelazione va eseguita alla temperatura alla quale il legante presenta una viscosità Furol pari a 85±10 sec;
- la compattazione va eseguita alla temperatura alla quale il legante presenta una viscosità Furol pari a 140±10 sec.

Nel 1965, Bahri e Rader concludono degli esperimenti con la viscosità di miscelazione e compattazione consigliata dall'AI, analizzando sia gli effetti della temperatura che il contenuto di filler. I risultati hanno mostrato che le variazioni nella viscosità di miscelazione e compattazione producono variazioni significative nella stabilità Marshall, nello scorrimento e nel contenuto di vuoti (Bahri & Rader, 1965).

Nel 1984, Kennedy et al. hanno condotto uno studio per valutare l'effetto delle basse temperature di compattazione sulle proprietà dell'HMA, concludendo che hanno un effetto negativo sulle proprietà meccaniche e ciò contribuisce al precocemente sulla vita utile della pavimentazione (Kennedy, 1984).

Nel 1985, Crawley ha condotto una valutazione sul campo in merito alle basse temperature di compattazione, raggiungendo però una conclusione diversa, riscontrando una significativa differenza nelle proprietà e prestazioni della miscela, sintomo di disomogeneità del risultato, (Crawley, 1985).

De Sombre et al. hanno condotto delle ricerche per determinare il range di temperature per il quale lo sforzo di compattazione in provini di conglomerato bituminoso è massimo. In questa ricerca è stato impiegato un "ICT Intensive Compaction Tester", test di compattazione intensiva con pressa giratoria per compattare campioni a differenti

temperature. I dati di densità, la variazione in altezza del campione durante la compattazione, la dimensione del campione e la pressione utilizzata per compattarlo sono stati i dati impiegati per calcolare l'energia totale durante la compattazione. compattabilità delle miscele è stata valutata diagrammando la sollecitazione a taglio e la potenza impiegata nel test rispetto al numero di rotazioni per ogni temperatura. Quindi testando campioni a diverse temperature è stato possibile determinare un opportuno range di temperature di compattazione per una data miscela. Nello studio sono state utilizzate sei miscele in laboratorio, realizzate con tre legante diversi e due curve granulometriche, una di tipo chiuso e una di tipo discontinuo (SMA), a cui vanno aggiunte cinque miscele realizzate in situ. Il confronto tra la sollecitazione di taglio e la temperatura ha mostrato che vi era una variazione molto piccola della sollecitazione anche con cambiamenti significativi della temperatura. I risultati mostravano che il tipo di aggregato, l'angolarità e la gradazione avessero un effetto maggiore sull'energia richiesta per la compattazione rispetto alla temperatura. Tuttavia i risultati ottenuti sul campo mostrano che la temperatura è considerata uno dei fattori principali sulla corretta compattabilità dei conglomerati bituminosi (De Sombre et al., 1998).

#### 5.2.2 La T<sub>mix&comp</sub> nel caso di Bitumi Modificati

L'utilizzo di leganti modificati con polimero è diventato molto comune negli ultimi due decenni, grazie alle loro migliori proprietà meccaniche rispetto a quelli tradizionali. In particolare, sono stati utilizzati molti tipi differenti di polimero al fine di aumentare le prestazioni delle pavimentazioni per una vasta gamma di condizioni climatiche e di tipologia di carico.

La maggior parte dei leganti modificati necessitano di più elevate temperature di miscelazione e compattazione in laboratorio e sul campo per raggiungere la stessa lavorabilità delle miscele con leganti non modificati. Uno dei primi riscontri in letteratura sulle temperature di mixing & compaction per i bitumi modificati è quello di Terrel ed Epps in cui vengono esposte delle linee guida riferite ad un certo numero di polimeri modificanti specifici. Ad esempio, delle informazioni sulla temperatura di miscelazione per il "Butonal NS 175, un stirene-butadiene", affermano che la temperatura all'interno della miscela non deve superare i 182°C (360°F) mentre la temperatura della miscela al momento della posa sul campo deve essere come minimo di 149°C (300°F). Un polimero che necessita di temperature molto più elevate, è il "Rosphalt 50, un additivo polimerico vergine" utilizzato principalmente come additivo per l'HMA, in questo caso la temperatura di scarico deve essere almeno di 199°C (390°F), (Terrel ed Epps, 1989).

Il polimero Kraton, un copolimero a blocchi, le istruzioni per la miscelazione affermano semplicemente che può essere necessario regolare le temperature di miscelazione e compattazione durante lo svolgimento delle lavorazioni in laboratorio. Per le operazioni in impianto, le miscele contenenti il Kraton dovrebbero essere lavorabili come le miscele tradizionali a causa delle forze di taglio relativamente alte viste al livello di

produzione in confronto con le basse forze di taglio usate nelle misure di viscosità in laboratorio.

Shuler et al. hanno mostrato che la viscosità dei leganti modificati aumenta con alti contenuti dei polimeri Kraton e Styrelf. Sulla base del test di viscosità, sarebbe quindi necessaria una temperatura di miscelazione e compattazione significativamente più alta. Tuttavia, le esperienze con questi leganti effettuate nell'ambito di studi precedenti, hanno indicato che la temperatura estremamente alta non è necessaria. Per ragioni ambientali, essi hanno considerato il limite superiore per la miscelazione campo di 160°C (320°F).

Newcomb et al. hanno condotto studi di laboratorio e sul campo su miscele contenenti poliolefina e lattice stirene-butadiene. In situ hanno trovato che l'unica modifica che creava problemi è stata la miscela avente il 3% di lattice, la modifica creava problemi di eccessiva adesione sui pneumatici dei camion. Negli altri casi, le miscele modificate hanno mostrato un comportamento simile a quelle tradizionali.

In una prova sul campo riguardante vari leganti modificati ed uno tradizionale, Albritton et al. hanno utilizzato un viscosimetro rotazionale per determinare la viscosità dei leganti modificati. Alla temperatura di 135°C (275°F), la viscosità dei leganti assume valori compresi in un range tra 2,60 Pa\*s fino a 0,50 Pa\*s per il legante tradizionale. Ad una temperatura più elevata, pari a 190°C (374°F), la viscosità dei leganti modificati possedeva un valore di 0,40 Pa\*s per il Novophalt ed un valore inferire, di 0,10 Pa\*s per il legante tradizionale. Lo studio ha mostrato che la temperatura di miscelazione e compattazione per miscele modificate con polimeri era più alta di quella per il legante tradizionale. La temperatura di miscelazione variava nel range da 160°C a 177°C (da 320°F a 351°F).

Nel 2000, "The Asphalt Pavement Environmental Council" ha pubblicato un documento intitolato "Best Management Practices to Minimize Emissions During Construction also known as EC 101" che include alcune importanti raccomandazioni in merito alla temperatura di miscelazione e compattazione. Si afferma che il metodo di equiviscosità è pensato per essere utilizzato solo per scopi di laboratorio e quindi non come base di partenza per le temperature di compattazione in impianto e sul campo. Per i leganti modificati si consiglia di utilizzare le istruzioni date dal fornitore per le temperature di mixing and compaction.

#### 5.2.3 Effetti della temperatura sul degrado del legante

Nel 1958, Clark affermò che i meccanismi coinvolti nel deterioramento dei leganti dovuto all'invecchiamento sono la volatilizzazione, l'ossidazione, l'azione dell'acqua, l'azione della luce e i cambiamenti della struttura chimica. Egli dichiarò che la volatilizzazione era la causa primaria di tale indurimento e che l'ossidazione assumeva quindi un ruolo secondario nell'invecchiamento dei leganti. Il documento redatto da Fink affermava che la maggior parte delle reazioni di ossidazione raddoppia circa per ogni aumento di 10°C. Serafin discusse il modo per minimizzare l'indurimento del legante durante la produzione delle miscele, nel dettaglio la discussione riguardava i seguenti

aspetti: procedure di invecchiamento in forno, procedure di recupero, metodi di controllo della temperatura.

Il trattato Michigan è stato uno dei primi a prevedere il controllo della temperatura in impianto. Si affermava che le miscele debbano essere prodotte a temperature comprese tra 275°F e 375°F e non dovevano variare oltre i 20°F da queste. La ricerca affermava che la temperatura normale di miscelazione era compresa tra 285°F e 325°F.

Lottman et al. hanno studiato gli effetti della temperatura di miscelazione sui cambiamenti di viscosità (indurimento) dei leganti, trovando una relazione lineare tra la variabile dipendente dalla viscosità finale (dopo miscelazione) e le variabili indipendenti della temperatura dell'aggregato e della viscosità iniziale. Essi hanno concluso che la temperatura di miscelazione non è un fattore significativo sull'invecchiamento del legante. Ciò ha però attirato l'attenzione di altri studiosi che avevano punti di vista diversi ed erano in disaccordo con questa conclusione.

Temperature eccessive durante la lavorazione e lo stoccaggio del legante, così come durante la produzione dell'HMA, hanno avuto diverse conseguenze serie. Airey e Brown hanno evidenziato che lo stoccaggio dei leganti modificati ad elevate temperature può causare la rottura di lunghe catene di polimeri andando quindi ad annullare i vantaggi di tali leganti.

Anche Linde e Johansson hanno esaminato l'effetto della temperatura di lavorazione e stoccaggio sul degrado di leganti modificati con polimeri. I test sono stati condotti con la cromatografia ad esclusione sterica (SEC) per rilevare le modifiche delle dimensioni molecolari nel bitume e nel polimero del legante. I leganti venivano stoccati a 200°C (392°F) ed una parte veniva prelevata continuamente per il test SEC e varie analisi. Dopo poche ore il degrado che si verifica nel polimero è evidenziato come una diminuzione della dimensione molecolare, mentre il bitume ha mostrato un aumento in tale dimensione e ciò molto probabilmente è il risultato di reazioni di ossidazione e polimerizzazione. Tuttavia in un'atmosfera inerte, il polimero non ha mostrato dei cambiamenti nella dimensione molecolare. Tali cambiamenti invece sono correlati alle variazioni delle proprietà meccaniche dei leganti. Le proprietà di trazione sono diminuite significativamente per i leganti mostrando la degradazione del polimero.

Stroup-Gardiner e Lange hanno dimostrato degli aspetti rilevanti associati alle elevate temperature dell'HMA, cioè una grande perdita di componenti volatili, di emissioni e concentrazioni di odori causati dai composti con l'aumento delle temperature per un certo range di leganti. Essi hanno condotto una serie di studi su fumi e odori che possono essere rilasciati dai leganti e dagli additivi a differenti temperature (Lange C.R. & M. Stroup-Gardiner, 2005), utilizzando delle analisi di gas cromatografia (GC) per identificare componenti specifici che possono causare degli odori fastidiosi. Inoltre hanno sviluppato un metodo pratico per quantificare i fumi e le potenziali emissioni dai leganti, chiamato SEP test. Da ciò hanno dimostrato che il rilascio di componenti organici volatili (VOCs), la quantità di perdita di massa SEP e l'opacità per i leganti sono fortemente influenzati dalla temperatura e dalla fonte del greggio.

Uno dei riferimenti maggiormente utilizzati in tutto il mondo per i leganti è il manuale "The Shell Bitumen Handbook" che fornisce consigli utili sulla gestione e lavorazione dei leganti stessi. I più importanti e maggiormente degni di nota sono i seguenti riportati di seguito. Il bitume deve sempre essere conservato e manipolato alla temperatura più bassa possibile, coerente con un uso efficiente dello stesso; per evitare l'autoignizione² del bitume non si devono mai superare i 230°C (446°F).

Durante la miscelazione a caldo il bitume deve essere prontamente in grado di rivestire l'aggregato minerale essiccato e riscaldato, date le condizioni di taglio impiegate, in un periodo relativamente breve di tempo (in genere 30 o 90 secondi); questo determina la più bassa temperatura di miscelazione. Mentre la temperatura di miscelazione deve essere sufficientemente alta per consentire la rapida distribuzione di bitume sull'aggregato, l'uso del minimo tempo di miscelazione alla temperatura più bassa possibile dovrebbe essere permesso. Più alta è la temperatura di miscelazione e maggiore sarà l'ossidazione del bitume esposto sotto forma di una pellicola sottile sulla superficie dell'aggregato. Vi sono, quindi, i limiti inferiore e superiore della temperatura di miscelazione. Queste considerazioni si combinano per dare una viscosità ottimale bitume di 0,2 Pa\*s (2 poise) alla temperatura di miscelazione. Quando i materiali sono stati trattati a bassa temperatura ambiente, o se è necessario il trasporto su lunghe distanze, la temperatura di miscelazione viene spesso aumentata per compensare questi due fattori. Tuttavia, questo aumento accelererà notevolmente il tasso di ossidazione del bitume, il quale aumenterà a sua volta la viscosità dello stesso. Così una significativa percentuale di riduzione della viscosità raggiunta aumentando la temperatura di miscelazione verrà persa a causa di un'ulteriore ossidazione del bitume. Una volta che il legante è stato steso, deve essere ancora sufficientemente lavorabile per consentire al materiale di essere compattato in modo soddisfacente con una viscosità disponibile di 30 Pa\*S (300 poise). A viscosità inferiore a 5 Pa\*s il materiale sarà probabilmente troppo mobile per essere compattato mentre a viscosità superiore a 30 Pa\*s il materiale sarà troppo rigido per consentire una qualsiasi ulteriore compattazione.

#### 5.2.4 Recenti Proposte per la Determinazione della T<sub>mix&comp</sub>

Nell'ultimo decennio sono stati compiuti diversi studi allo scopo di trattare la complessità della questione riguardante le temperature di miscelazione e compattazione per i leganti modificati. Sono stati quindi sperimentati alcuni nuovi approcci per la determinazione di tali temperature.

#### 5.2.4.1 Zero Shear Viscosity

-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> la temperatura di autoignizione di un combustibile è la temperatura minima alla quale la sostanza inizia spontaneamente a bruciare in presenza di ossigeno, senza sorgenti esterne di innesco (come fiamme o candele). La stessa temperatura costituisce infatti l'innesco sufficiente alla combustione.

Il report Americano NCHRP n°459: "Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design" (Bahia et al., 2001) hanno determinato che i requisiti di equiviscosità in AASHTO T 312 non davano risultati pratici per 17 dei 38 leganti testati. Per questi leganti sono state calcolate delle temperature di miscelazione oltre i 165°C (329°F). I ricercatori hanno ipotizzato che ciò era dovuto al fatto che la maggior parte dei leganti modificati erano sensibili alla frequenza di taglio e quindi non soddisfavano l'ipotesi che tutti i leganti dovevano essere fluidi Newtoniani. Essi hanno introdotto il concetto della Zero Shear Viscosity (ZSV) e raccomandato il suo utilizzo per determinare le temperature di miscelazione e compattazione per leganti modificati. La motivazione di ciò va ricercata nel fatto che poiché il tasso di compressione verticale durante la maggior parte del processo di compattazione SGC è molto basso, la misura della viscosità per i leganti dovrebbe essere fatta ad un gradiente di velocità molto basso. Essi hanno trovato anche che i dati della viscosità di taglio per i leganti sono ben correlati ai vuoti d'aria dei campioni compattati con SGC confrontati con una viscosità di taglio di 300 1/s.

Inizialmente la viscosità corrispondente ad un gradiente di velocità di 0.001 1/s è stata stimata con un modello di curva-adattamento. I criteri per questo gradiente sono stati fissati a 3 Pa\*s e a 6 Pa\*s per la miscelazione e la compattazione, rispettivamente.

La compattazione di laboratorio con SGC alla temperatura di compattazione ZVS per quattro miscele e cinque leganti ha fornito un simile contenuto di vuoti per due delle miscele, mentre per le altre due ha aumentato i vuoti d'aria da 0,7% a 1,1% nei leganti modificati rispetto ai risultati del tradizionale.

Per semplificare l'approccio in modo da poter usare il viscosimetro rotazionale i criteri di viscosità con basso gradiente di velocità sono stati settati a 0.75±0.05 Pa\*s e a 1.4±0.10 Pa\*s per la miscelazione e la compattazione, rispettivamente. Il gradiente di velocità per il viscosimetro è di 6,8 1/s. Ciò ha provocato una riduzione di 40°C (72°F) nella temperatura di miscelazione e compattazione rispetto alla temperatura di equiviscosità standard. Un paio di studi indipendenti hanno valutato il metodo ZSV.

Grover nel 2002 ha presentato una ricerca sulle temperature di miscelazione e compattazione basate sul metodo ZSV e sul metodo di equiviscosità. Nella documentazione erano incluse diverse definizioni del ZSV e una descrizione del metodo di Bahia per la determinazione del valore per una bassa viscosità di taglio "Low Shear Viscosity". I dati per i due metodi sono stati presentati per diversi leganti tradizionali e modificati ed hanno mostrato che il criterio di equiviscosità richiede un eccessivo riscaldamento per i leganti modificati, mentre il metodo ZSV mostra che le temperature di miscelazione e compattazione vanno da 35°C a 40°C e sono più basse di quelle calcolate con il criterio di equiviscosità.

Tang e Haddock nel 2005 hanno valutato sette miscele Superpave ed una miscela SMA ottenuta dal progetto "Indiana DOT Project". Tre valutazioni hanno utilizzato un legante PG 64-22, due un PG 70-22 e altre tre un PG 76-22. I materiali per il progetto sono stati ottenuti e utilizzati nelle ricerche in laboratorio. Dal momento che quattro dei leganti non erano dipendenti dalla frequenza di taglio (Newtoniani), le loro temperature di

miscelazione e compattazione sono state determinate con la tecnica tradizionale di equiviscosità. Tutti i leganti sono stati testati per determinare le loro temperature ZSV usando la procedura descritta da Khatri et al. La progettazione delle miscele (Mix Design) è stata effettuata in accordo con le procedure Superpave. Essi hanno mostrato che le temperature ZSV hanno fornito lo stesso contenuto ottimale di legante come quello usato nel progetto. Il documento non ha però mostrato come le temperature di miscelazione e compattazione sono state determinate dal mix designs originale. Le temperature sul campo per i leganti modificati erano basate sull'esperienza. Le correlazioni per la temperatura dalla tecnica di equivisicosità e dal metodo ZSV hanno mostrato che le temperature ZSV erano circa 40°C al di sopra della temperatura di equiviscosità. Essi inoltre hanno raccomandato che il metodo di equiviscosità deve essere utilizzato per determinare le temperature di miscelazione e compattazione per leganti Newtoniani e il metodo ZSV deve essere usato per leganti modificati.

#### 5.2.4.2 "High Shear Rate Viscosity"

Yildirim et al. Nel 2000 hanno presentato un approccio che stima la viscosità ad alto gradiente di velocità del legante dalle misure del viscosimetro rotazionale per la determinazione delle temperature di miscelazione e compattazione. Il gradiente di 490 1/s è stato selezionato dai lavori sperimentali svolti con le miscele compattate con SGC. Le miscele stesse sono state preparate con quattro diversi tipi di leganti e compattate con SGC in un range di temperature relativamente basse (tra 50°C e 90°C) per amplificare l'effetto della temperatura sulla densità della miscela. E' stato ipotizzato che la densità equivalente della miscela si verifica quando le viscosità dei leganti sono le stesse. Per trovare il punto dove le viscosità dei leganti sono le stesse, essi sono stati testati con un viscosimetro Brookfield ad un range di gradienti di velocità compresi tra 0.1 1/s e 93 1/s.

Questi dati sono stati estrapolati per determinare il gradiente di velocità per cui i leganti tradizionali e modificati presentano la stessa viscosità. L'ipotesi per ottenere ciò era quella che il gradiente di velocità per il quale le viscosità dei leganti si intersecano è equivalente al gradiente di velocità delle miscele nello stampo giratorio durante la compattazione.

Il gradiente medio per le otto coppie di miscele era di 487 1/s, il quale è stato arrotondato a 490 1/s. La viscosità dei leganti estrapolata a questo gradiente è stata ridefinita come la viscosità ad alto gradiente di velocità del legante. Infatti usando tale gradiente, la viscosità è di 0.17±0.02 Pa\*s per la miscelazione e di 0.28±0.03 Pa\*s per la compattazione e tali valori hanno permesso di determinare le temperature di miscelazione e compattazione per i quattro leganti modificati che vanno da 10°C a 40°C (da 18°F a 72°F) sotto le rispettive temperature da AASHTO T 312.

Questo metodo è però stato oggetto di diverse critiche. [50]. Uno dei problemi relativi a questo approccio era l'uso di una irrealistica bassa temperatura di compattazione e quindi l'uso delle misure di viscosità a queste temperature per estrapolare i dati del gradiente di velocità della viscosità. Si è reso quindi necessaria un'indagine

sull'accuratezza delle stime per la viscosità al gradiente di velocità di 490 1/s. Ad elevate temperature, tipiche della gamma utilizzata normalmente in laboratorio, i leganti sarebbero esposti ad un comportamento di taglio minore e così le estrapolazioni sarebbero differenti.

Osservando il metodo sviluppato da Yildirim, le misure di viscosità sono state eseguite anche con il viscosimetro rotazionale Brookfield ad un range di temperature da 120°C a 180°C (da 248°F a 356°F) con incrementi di 15°C utilizzando una gran parte del range di gradienti di velocità possibili con gli strumenti che ciascun legante e combinazioni di temperature permettono.

Esempi di dati sono mostrati nelle Fig. 5.1 e 5.2.

Per i leganti che mostrano un comportamento non-Newtoniano, è risultato adatto un modello di Cross-Williams per i dati di viscosità-gradiente di velocità per stimare la viscosità di ciascun legante corrispondente ad un gradiente di 500 1/s.

La viscosità ad alto gradiente di velocità è stata tracciata in un grafico che riporta il logaritmo della viscosità in funzione del logaritmo della temperatura, come mostrato in Fig. 5.7, per determinare le temperature di miscelazione e compattazione corrispondenti a 1.7±0.02 Pa\*s e 2.8±0.03 Pa\*s, rispettivamente.

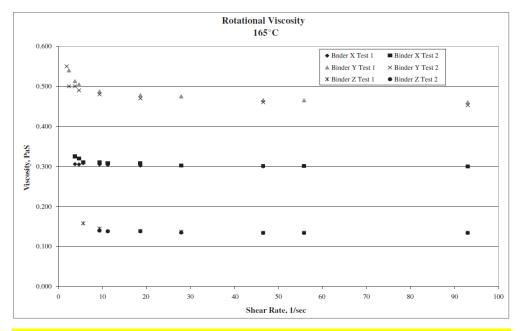


Fig. 5.1 – Esempi di dati dal test di viscosità rotazionale, viscosità a 165°C verso gradiente di velocità per tre leganti.

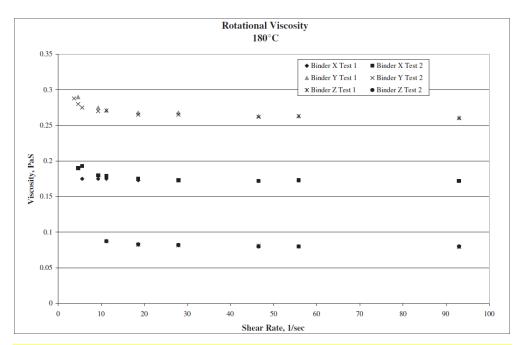


Fig. 5.2 – Esempi di dati dal test di viscosità rotazionale, viscosità a 180°C verso gradiente di velocità per tre leganti.

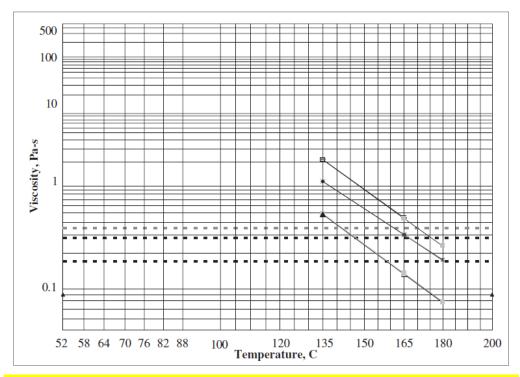


Fig. 5.3 – Grafico temperature-viscosità che mostra le temperature di miscelazione e compattazione per il metodo di viscosità ad alto gradiente di velocità.

#### 5.2.4.3 "Steady Shear Rate Viscosity"

Le misure di viscosità a flusso di taglio stazionario sono state realizzate con un "TA Model CSA DSR" utilizzando la geometria di piastra parallela e seguendo le procedure esposte da Reinke.

I test a flusso stazionario con il DSR utilizzano un'azione di svolta direzionale nella parte superiore della piastra con uno sforzo costante. La viscosità è stata misurata a tre temperature (76°C, 82°C e 88°C) per una serie di livelli di sforzo da 0.33 Pa a 500 Pa per valutare la dipendenza del taglio dei leganti.

La Fig. 5.4 mostra degli esempi di dati ottenuti dall'uso del legante Y.

La viscosità a 500 Pa misurata per ogni temperatura è stata poi tracciata usando un grafico riportante il logaritmo della viscosità in funzione del logaritmo della temperatura come mostrato in Fig. 5.9 ed estrapolata per ottenere delle temperature corrispondenti a 0.17±0.02 Pa\*s e 0.35±0.03 Pa\*s per la miscelazione e la compattazione, rispettivamente.

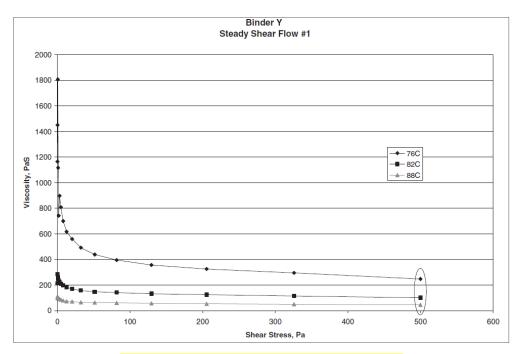


Fig. 5.4 – Esempi di dati dal metodo "Steady Shear Flow".

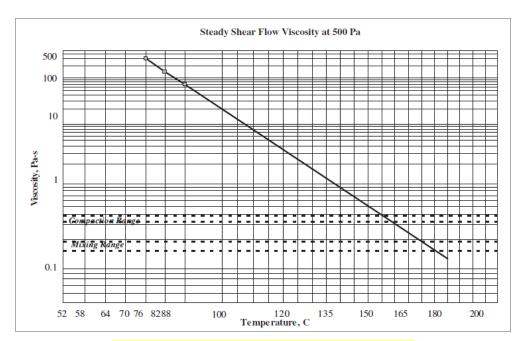


Fig. 5.5 – Esempi di risultati dal metodo "Steady Shear Flow".

#### 5.2.4.4 "Phase Angle Method"

Questo metodo, ideato e sviluppato da John Casola, è basato sull'osservazione che l'angolo di fase dalla reologia di taglio dinamico è una misura di consistenza che prende in considerazione la natura viscoelastica dei leganti.

Lo sviluppo e la sperimentazione del metodo dell'angolo di fase è stata condotta nel "Malvern Instruments facility in Southborough, MA".

La procedura consiste nell'eseguire una scansione di frequenza sul legante non modificato usando DSR e Superpave test su leganti PG impiegando le stesse geometrie e temperature, utilizzate di solito nella classificazione dei leganti PG. I test sono stati condotti a quattro temperature, tipicamente 50°C, 60°C, 70°C e 80°C e a frequenze da 0.001 a 100 rad/s. La tensione è stata mantenuta al 12%.

I dati raccolti includono valori standard dei moduli di taglio, temperatura, frequenza e angolo di fase. Le curve maestre dell'angolo di fase sono state sviluppate dai dati utilizzando una temperatura di riferimento di 80°C, la quale fornisce un angolo affidabile.

I test reologici su una grande varietà di leganti a temperature al di sopra dei  $135^{\circ}$ C generalmente forniscono un comportamento Newtoniano (angolo di fase di o molto vicino a  $90^{\circ}$ ).

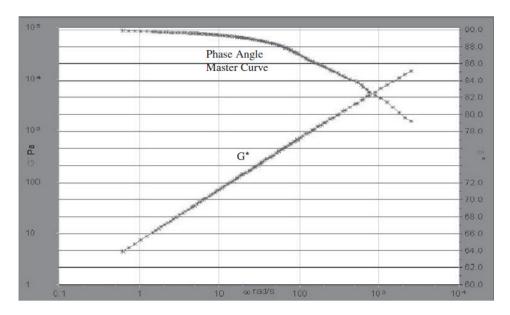


Fig. 5.6 – Curva maestra dell'angolo di fase di un tipico legante modificato.

La Fig. 5.10 mostra l'angolo di fase e le curve maestre per il modulo di taglio per tipici leganti modificati, il quale è mostrato semplicemente per verificare lo spostamento dei dati per costruire la curva maestra dell'angolo di fase. Una curva maestra lineare mostra chiaramente un buon spostamento dei dati. La regione di questa curva compresa tra  $\delta$ =90° e 85° rappresenta la transizione dal comportamento puramente viscoso al comportamento viscoelastico. Di conseguenza, in essa si possono facilmente differenziare i comportamenti reologici tra i leganti. La frequenza corrispondente a  $\delta$ =86° è stata scelta come un punto di riferimento ragionevole per questa tecnica.

Casola ha stabilito una relazione iniziale tra questa frequenza e la temperatura di miscelazione, utilizzando quella raccomandata in impianto per ogni grado di legante dall'EC 101. Un programma di raccordo-curva è stato utilizzato per stabilire una preliminare legge di potenza ed adattare i dati:

Mixing Temperature 
$$[F^{\circ}] = 310 \cdot \omega - 0.01$$
 [5.1]

 $\omega$  = frequenza [rad/s];

Siccome i punti medi delle temperature raccomandate in impianto in EC 101 sono conservatori verso temperature più basse, la relazione preliminare frequenza-temperatura ha prodotto temperature di miscelazione che sono più basse di quelle tipicamente usate nella pratica, in particolare per leganti modificati. L'equazione precedente è stata regolata per bilanciare il desiderio di aumentare le temperature di miscelazione, particolarmente per quanto riguarda i leganti modificati, con l'obiettivo di ridurre al minimo le differenze con le temperature equiviscose per i leganti non modificati.

L'equazione regolata per la temperatura di miscelazione usando il metodo dell'angolo di fase è:

Mixing Temperature 
$$[F^{\circ}] = 325 \cdot \omega - 0.0135$$
 [5.2]

 $\omega = \text{frequenza [rad/s]};$ 

La Fig. 5.7 mostra i range di temperature di miscelazione in impianto dell'EC 101 e i punti medi con i risultati del metodo dell'angolo di fase basati sulla relazione frequenza-temperatura di miscelazione preliminare e regolata per gli otto leganti aventi un PG forniti nella guida EC 101. Si può osservare che l'equazione preliminare fornisce risultati più vicini al punto medio di EC 101 e l'equazione regolata fornisce risultati più vicini al massimo del range EC 101. Una correlazione tra le temperature di miscelazione usando il metodo dell'angolo di fase "regolato" e la corrispondente temperatura massima di miscelazione in EC 101 ha fornito la seguente regressione:

$$TM = 1.1 \cdot (EC101 Tmax) - 33$$
 [5.3]

La definizione di una relazione tra la frequenza e la temperatura di compattazione inizia con l'osservazione che le temperature di compattazione per leganti non modificati sono tipicamente da 20°F a 25°F più basse rispetto alla temperatura di miscelazione basata sul metodo di equiviscosità. Detto ciò, una funzione di potenza simile a quella per le temperature di miscelazione è stata sviluppata per la temperatura di compattazione.

Compaction Temperature 
$$[F^{\circ}] = 300 \cdot \omega - 0.012$$
 [5.4]

 $\omega = \text{frequenza [rad/s]};$ 

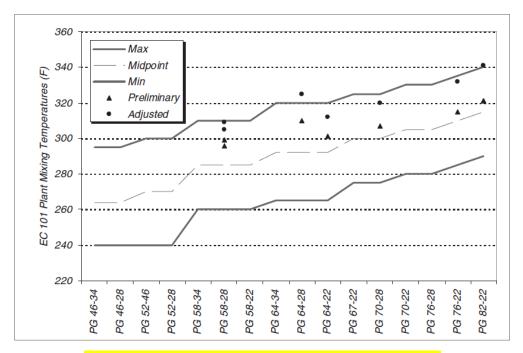


Fig. 5.7 – Range di temperature di miscelazione in impianto dell'EC 101.

# 5.3 DEFINIZIONE DELLA T<sub>mixing</sub> E DELLA T<sub>compaction</sub>

# 5.3.1 Il metodo dell'equiviscosità

Campione	T <sub>Mix</sub> [°C]	T <sub>Comp</sub> [°C]
N	155	139
W1	140	131
W2	140	131
P1	185	168
P2	208	193
P1W1	180	165
P2W1	190	177

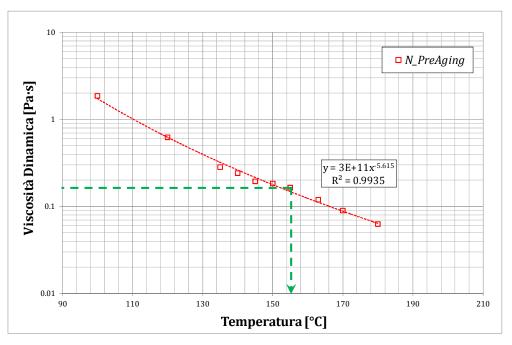


Figura 5.11 - Definizione della Temperatura di T<sub>mix</sub>.

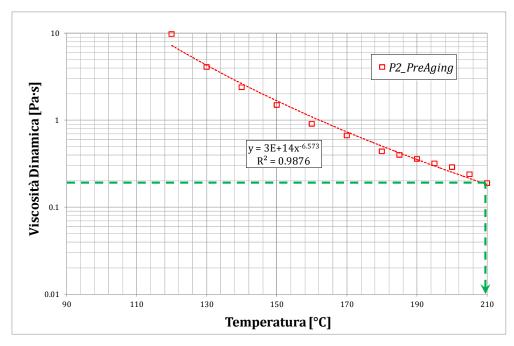


Figura 5.11 - Definizione della Temperatura di T<sub>mix</sub>.

# 5.3.2 Il "Phase Angle Method"

Campione	T <sub>Mix</sub> [°C]	$T_{Comp}$ [°C]
N	154	142
W1	149	138*
W2	148	137*
P1	173	157
P2	171	156
P1W1	177	160
P2W1	179	162*

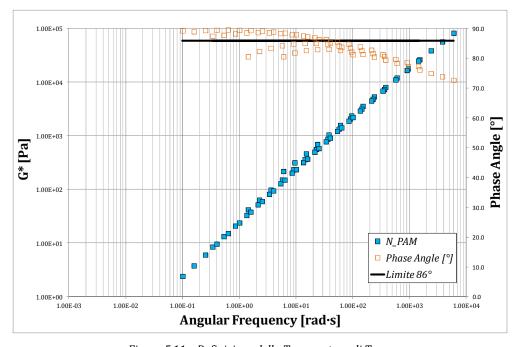


Figura 5.11 – Definizione della Temperatura di Twork.

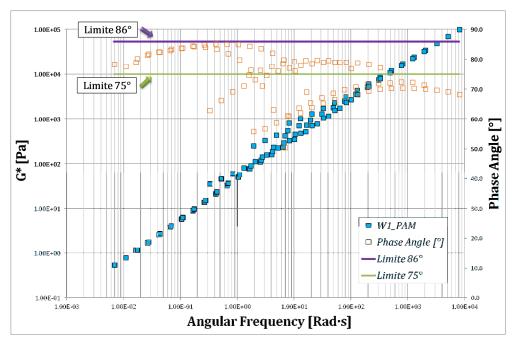


Figura 5.11 - Definizione della Temperatura di Twork.

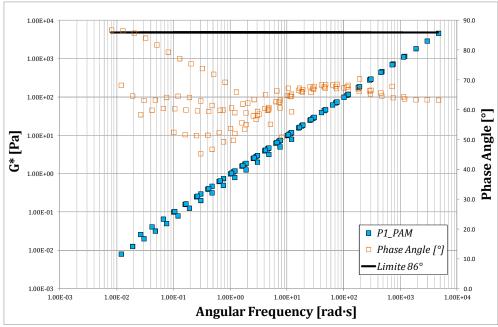


Figura 5.11 - Definizione della Temperatura di Twork.

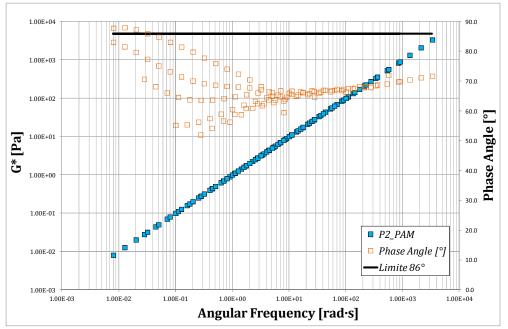


Figura 5.11 – Definizione della Temperatura di Twork.

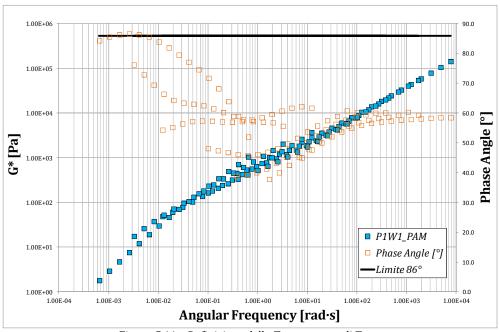


Figura 5.11 – Definizione della Temperatura di Twork.

# 5.3.3 Il metodo "Steady Shear Flow"

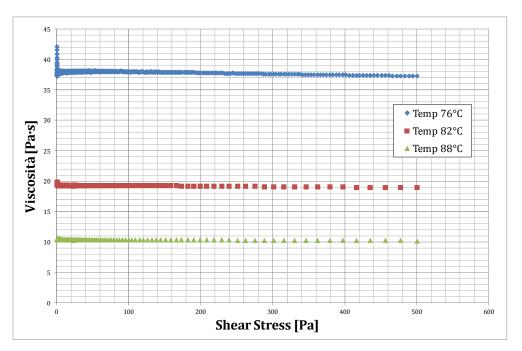


Figura 5.11 – Definizione dello Steady Shear Flow per il bitume N

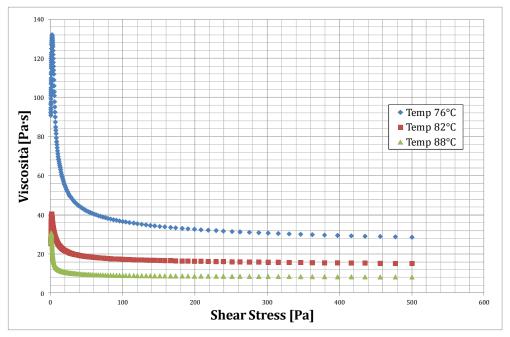


Figura 5.11 - Definizione dello Steady Shear Flow per il bitume W1

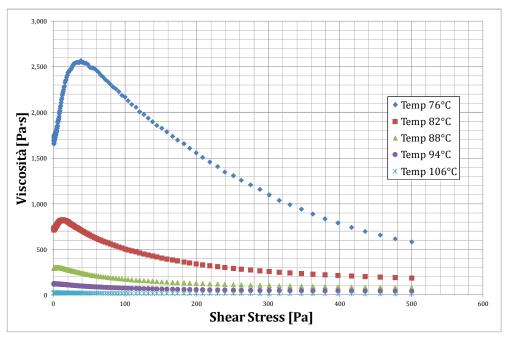


Figura 5.11 – Definizione dello Steady Shear Flow per il bitume P2

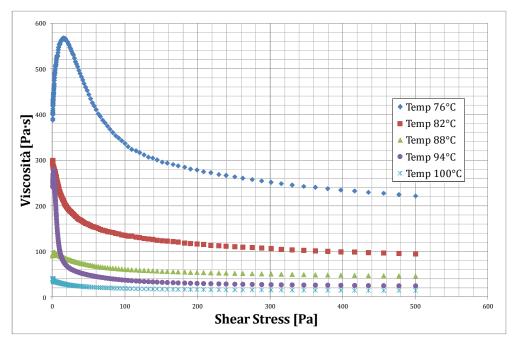


Figura 5.11 - Definizione dello Steady Shear Flow per il bitume P1W1

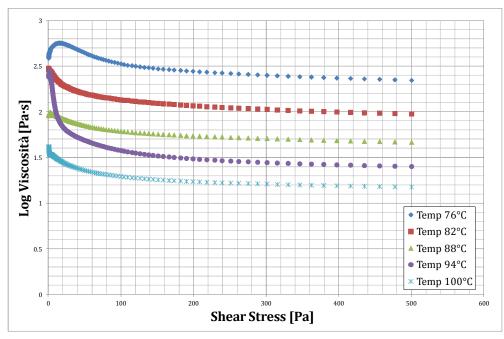


Figura 5.11 - Definizione dello Steady Shear Flow per il bitume P1W1

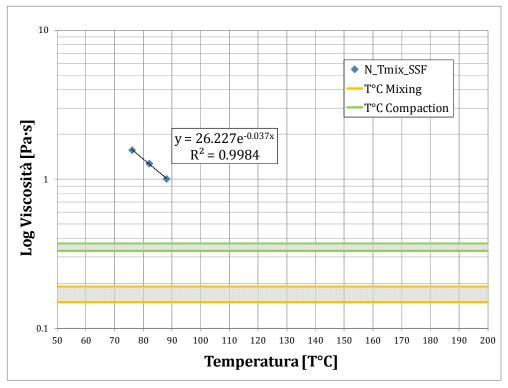


Figura 5.11 – Definizione dei range per le temperature di Mixing & Compaction del bitume N

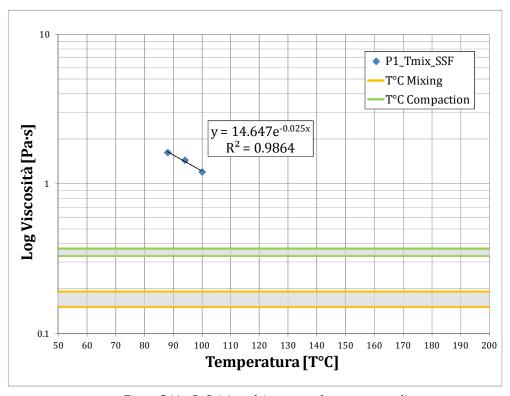


Figura 5.11 – Definizione dei range per le temperature di Mixing & Compaction del bitume P1

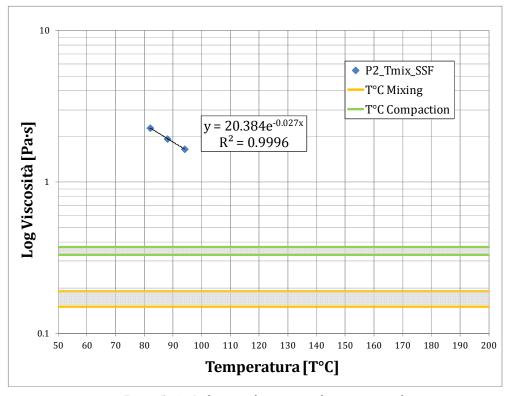


Figura 5.11 – Definizione dei range per le temperature di Mixing & Compaction del bitume P2

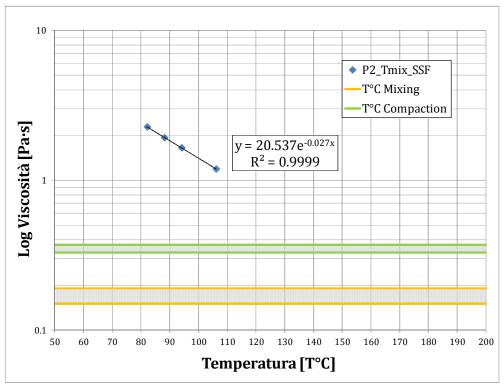


Figura 5.11 – Definizione dei range per le temperature di Mixing & Compaction del bitume P2

Campione	$T_{Mix}$ [°C]	T <sub>Comp</sub> [°C]
N	133.2 ÷ 139.6	114.4 ÷ 119.0
W1	130.0 ÷ 136.3	111.8 ÷ 116.3
W2	138.4 ÷ 145.2	118.6 ÷ 123.5
P1	173.8 ÷ 183.3	146.1 ÷ 152.9
P2	173.4 ÷ 182.2	147.8 ÷ 154.1
P1W1	162.9 ÷ 171.0	139.0 ÷ 144.9
P2W1	167.7 ÷ 176.4	$142.0 \div 148.4$

### 5.3.4 Confronto delle temperature di Mixing

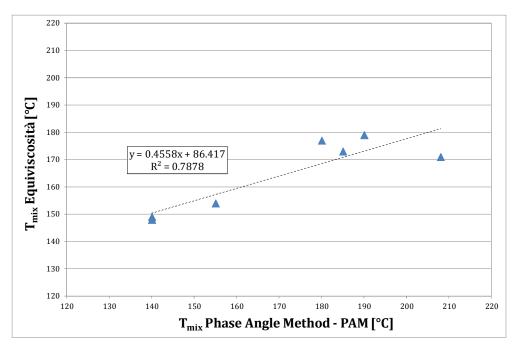


Figura 5.11 – T<sub>mix</sub> Equiviscosità vs T<sub>mix</sub> PAM

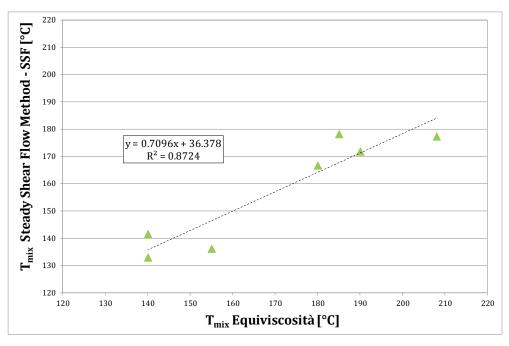


Figura 5.11 –  $T_{mix}$  SSF vs  $T_{mix}$  Equiviscosità

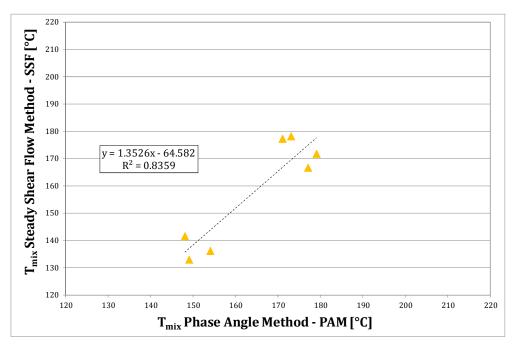


Figura 5.11 - T<sub>mix</sub> SSF vs T<sub>mix</sub> PAM

### 5.4 INVECCHIAMENTO PRIMARIO - RTFOT

# 5.4.1 Confronto dei risultati delle prove tradizionali

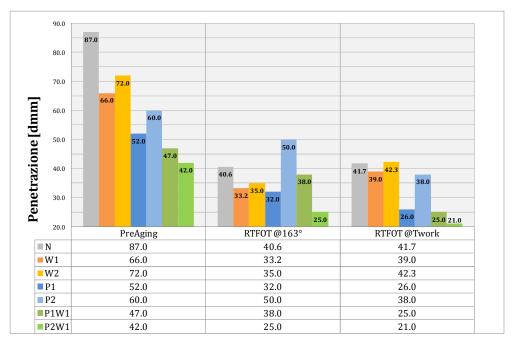


Figura 5.11 - Penetrazione Pre e Post Aging

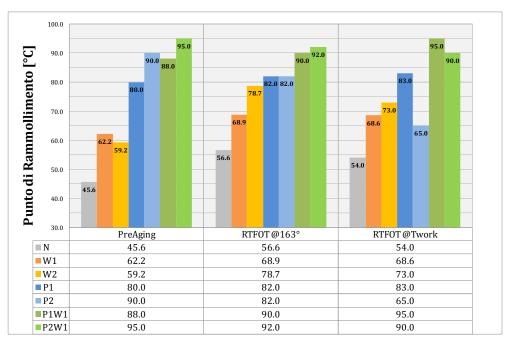


Figura 5.11 - Punto di Rammollimento Pre e Post Aging

# 5.4.2 Confronto dei risultati delle prove dinamiche

# 5.4.2.1 Le viscosità dinamiche

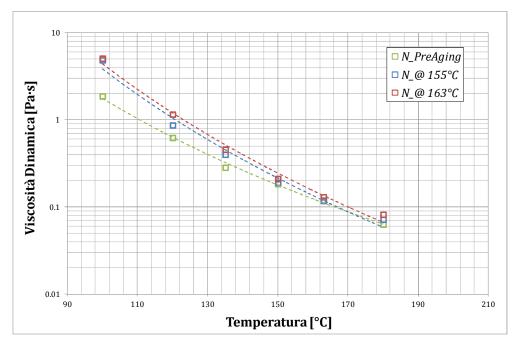


Figura 5.11 - Confronto curve di Viscosità bitume N

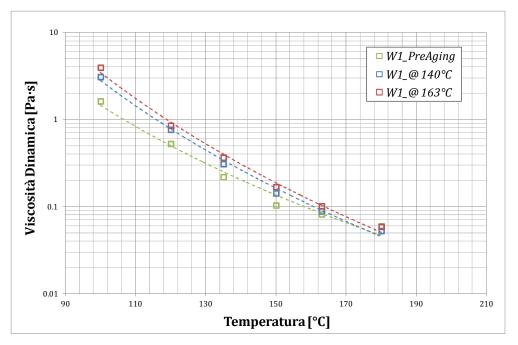


Figura 5.11 – Confronto curve di Viscosità bitume W1

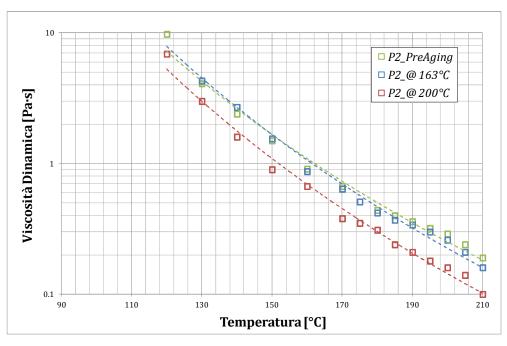


Figura 5.11 – Confronto curve di Viscosità bitume P2

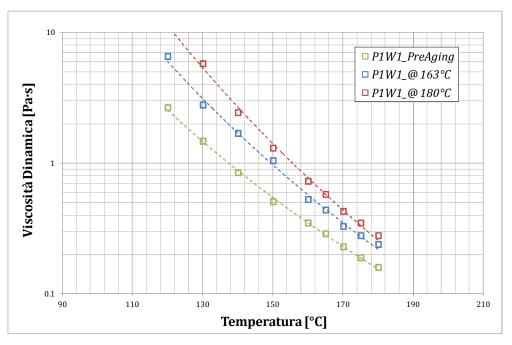


Figura 5.11 - Confronto curve di Viscosità bitume P1W1

# 5.4.2.2 Le Master Curve

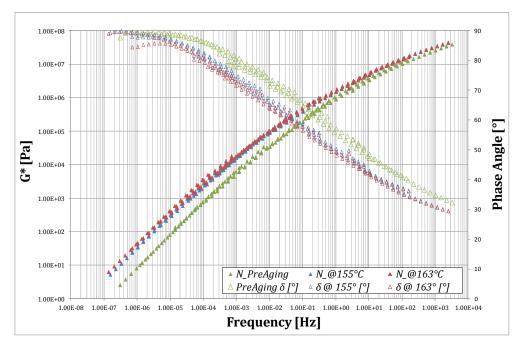


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume N

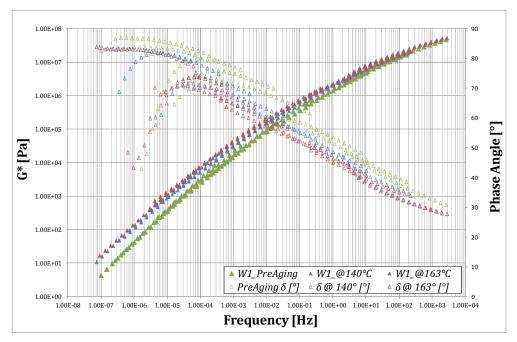


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume W1

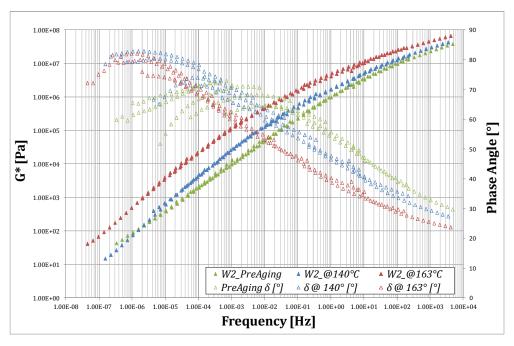


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume W2

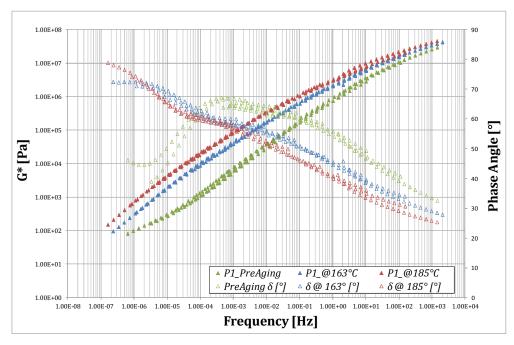


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P1

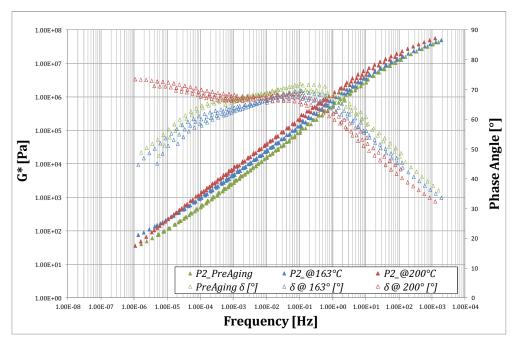


Figura 5.11 – Confronto Master Curve bitume P2

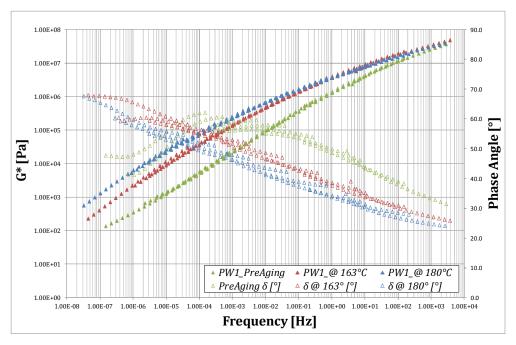


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P1W1

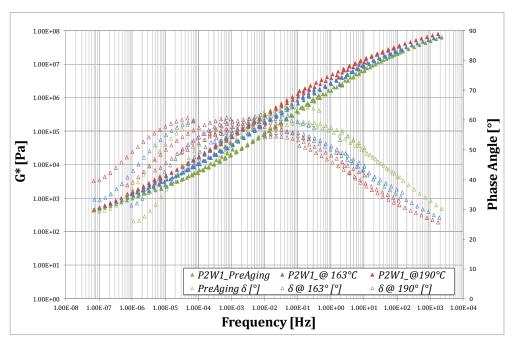


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P2W1

# 5.4.3 L'aging index

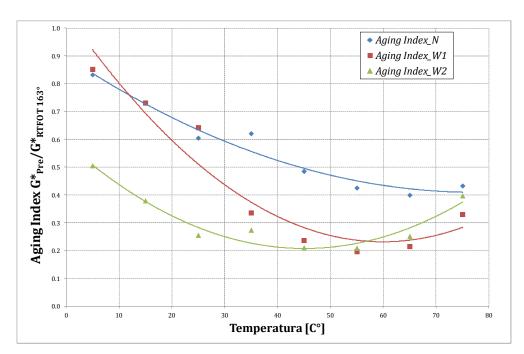


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P2W1

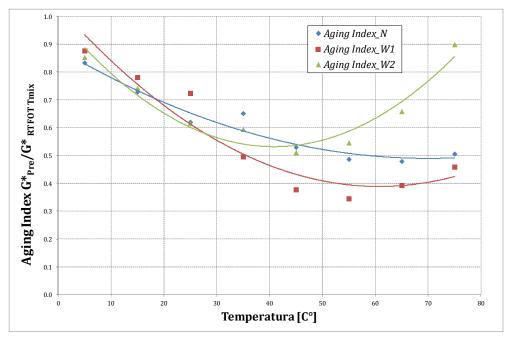


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P2W1

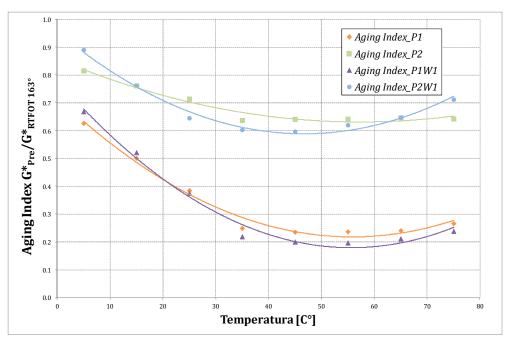


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P2W1

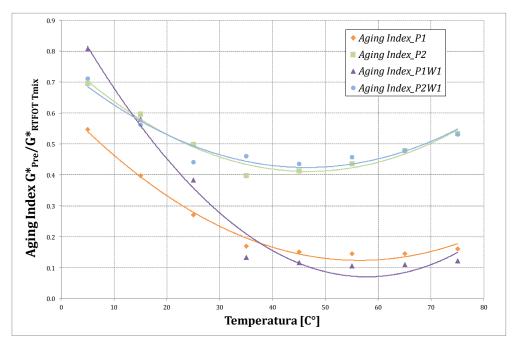


Figura 5.11 - Confronto Master Curve bitume P2W1

### 5.5 NUOVE PROPOSTE DI SHORT TERM AGING

Nell'ambito del NCHRP "National Cooperative Highway Research Program" è di fondamentale importanza nei confronti dei leganti il Progetto 9-36, uno degli obiettivi è quello di fornire un metodo di prova per valutare in laboratorio l'invecchiamento a breve termine dei leganti bituminosi tradizionali e modificati, ottenendo dei risultati di simulazione affidabili per entrambi i tipi di legante. La procedura va sviluppata e validata secondo le specifiche della AASHTO M 320 "The Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder":

- sia applicabile allo stesso modo a leganti tradizionali e modificati;
- simuli i cambiamenti fisici che si verificano nelle miscele bituminose in conformità con l'AASHTO R 30;
- includa un metodo per quantificare la volatilità del legante (perdita di massa);
- sia estendibile alla valutazione dell'invecchiamento a lungo termine del legante.

Le procedure utilizzate nell'AASHTO M 320 sono il "Rolling Thin Film Oven Test" (RTFOT) e la "Pressure Aging Vessel" (PAV) per la simulazione, rispettivamente,

dell'invecchiamento a breve e a lungo termine dei leganti. La prova RTFOT, sebbene risulti soddisfacente per i leganti tradizionali, non è una procedura di simulazione dell'invecchiamento appropriata per leganti modificati.

Difatti dall'applicazione di tale test ai leganti modificati, è stato possibile osservare che il legante, sotto forma di film sottile, spesso non scorre all'interno della bottiglia posta in rotazione, ovvero non viene centrifugato sulle pareti di tale recipiente, violando così la condizione che sta alla base del test, cioè che un film di legante esposto all'aria calda deve essere in continuo movimento. Inoltre è emerso che il legante può scivolare sulle pareti della bottiglia, tendendo così a fuoriuscire da essa ed inoltre il recupero di leganti modificati molto rigidi risulta piuttosto complesso.

Questi aspetti sono stati valutati nello specifico nel Progetto NCHRP 9-10 "Superpave Protocols for Modified Asphalt Binder" da cui si è concluso che l'attuale RTFOT non simula adeguatamente l'invecchiamento dei leganti modificati che si verifica a breve termine, ovvero durante le fasi di miscelazione e stesa. Sebbene in tale progetto sia stato proposto di modificare il test RTFOT nell'ottica di migliorarlo e renderlo idoneo allo scopo richiesto, l'opinione generale nel settore delle prove sui leganti è che il test debba essere sostituito con uno ugualmente applicabile ai leganti tradizionali e modificati. Per migliorare quanto previsto nell'AASHTO M 320, si è pensato quindi di sviluppare nuove procedure per la simulazione dell'invecchiamento a breve termine, e se possibile anche a lungo termine, dei leganti. In pratica, l'idea adottata consiste nel fatto che un unico dispositivo utilizzato in fase di test, sotto diverse condizioni operative di funzionamento, dovrebbe essere in grado di sostituire entrambe le prove RTFOT e PAV.

Il Progetto NCHRP 9-36 "Improved Procedure for Laboratory Aging of Aspahlt Binders in Pavements" è stato il primo di una serie di progetti previsti per lo sviluppo e la validazione di nuove procedure allo scopo di valutare l'invecchiamento dei leganti bituminosi. La figura 4.1 presenta il diagramma di flusso seguito per il Progetto NCHRP 9-36 in cui sono descritte le varie fasi che lo compongono. Sono stati identificati due metodi di prova innovativi per valutare l'invecchiamento a breve termine del bitume:

- "Modified German Rotating Flask" (MGRF);
- "Stirred Air Flow Test" (SAFT).

Tali metodi sono stati introdotti ovviamente in sostituzione del test RTFOT , mentre per il test PAV non si è attualmente riusciti a trovare una sostituzione migliore.

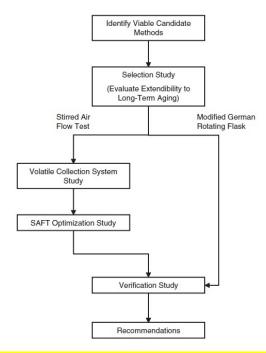


Fig. 4.1. Diagramma di flusso per lo sviluppo del Progetto NCHRP 9-36.

L'approccio generale e definitivo adottato nel Progetto NCHRP 9-36 è stato quello di migliorare le tecnologie esistenti piuttosto che sviluppare una procedura di invecchiamento completamente nuova, considerando i limiti del test RTFOT. Per questo motivo, il punto di partenza è stato una revisione accurata delle procedure di invecchiamento esistenti per i leganti al fine di ottenere possibili miglioramenti. Sono state quindi identificate le due procedure MGRF e SAFT.

Entrambi i metodi di prova sono relativamente poco costosi, facili da eseguire, applicabili ad entrambi i tipi di leganti e ragionevolmente in grado di riprodurre il livello di invecchiamento che si verifica nel RTFOT. Tuttavia inizialmente non era chiaro se entrambi i test potessero essere estesi alla valutazione dell'invecchiamento a lungo termine pertanto è stato condotto uno studio di selezione proprio per valutare la possibile estensione dei due metodi o di almeno uno dei due.

Gli aspetti considerati per stabilire l'idoneità delle configurazioni valutate sono i seguenti:

- Grado di invecchiamento ottenuto rispetto alla PAV per i vari leganti.
- Valutazione visiva del grado di miscelazione durante la prova.
- Valutazione visiva della separazione per i due leganti modificati con polimeri.
- Potenziale per l'attuazione come prova specifica.

### 5.5.1 Requisiti per la procedura di invecchiamento ideale

Nel Progetto NCHRP 9-36 sono stati definiti alcuni requisiti fondamentali da seguire nelle procedure di invecchiamento ideali a breve e a lungo termine. Di seguito vengono riportati i punti fondamentali.

- L'invecchiamento deve essere simulato sia a breve termine che a lungo termine. La procedura ideale di invecchiamento per i leganti deve contemplare sia l'invecchiamento a breve termine che si verifica durante il processo di formazione, sia l'invecchiamento a lungo termine che si verifica col passare del tempo, una volta che la pavimentazione è stata costruita per tutta la sua vita di servizio.
- La simulazione dell'invecchiamento in laboratorio deve essere condotta a
  due temperature distinte, una che rappresenti le condizioni di miscelazione in
  impianto e l'altra che rappresenti, il più fedelmente possibile, quella di servizio
  della pavimentazione.
- Il processo di invecchiamento a breve termine deve includere una procedura per la cattura e la misura dei componenti volatili persi. Durante il processo di miscelazione e compattazione, parte del materiale di minor peso molecolare può "evaporare" e fuggire, disperdendosi così nell'atmosfera. Questo è, in parte, un'estensione del processo di distillazione. La stessa sorte può toccare anche ad altri componenti, principalmente agli oli usati nella preparazione di leganti modificati. Il test RTFOT fornisce un mezzo per misurare la variazione della massa, che include la perdita di massa risultante dalla volatilizzazione dei componenti e l'acquisizione di massa derivante dal processo di ossidazione. Inoltre la perdita di componenti volatili fornisce un controllo migliore, rispetto alla variazione della massa, per quanto riguarda alcune pratiche indesiderate di raffinazione, ad esempio quando un prodotto rigido viene "tagliato" con oli. Pertanto la procedura di invecchiamento ideale per i leganti deve catturare i componenti volatili che vengono persi durante la simulazione dell'invecchiamento a breve termine. A questo scopo non è necessario caratterizzare questi materiali, ma è sufficiente raccoglierli e pesarli. Negli studi di ricerca, invece, può essere necessario e molto importante caratterizzare la natura dei componenti volatili.
- Una quantità sufficiente di materiale deve essere disponibile per la caratterizzazione delle proprietà fisiche del legante dopo l'invecchiamento a breve e a lungo termine. La procedura di invecchiamento ideale, come previsto nell'ambito di questo progetto, è utilizzata per scopi specifici. Le specifiche dei leganti sono chiaramente basate sulle loro proprietà fisiche. Di conseguenza, la procedura di invecchiamento ideale deve fornire una quantità di materiale sufficiente per caratterizzare, appunto, le proprietà fisiche del legante. Tale materiale deve essere disponibile dopo gli steps di invecchiamento a breve e a lungo termine.
- L'invecchiamento a lungo termine deve essere completato entro 46 ore. Considerando che l'invecchiamento a breve termine può essere condotto a

temperature che rappresentino le condizioni di miscelazione in impianto ed in un tempo di durata inferiore a 4 ore, l'invecchiamento a lungo termine deve essere accelerato da alcuni fattori per soddisfare le esigenze dei produttori di legante e degli utenti. Attualmente, sia la pressione che la temperatura vengono utilizzate per accelerare il processo di invecchiamento nella PAV per una durata complessiva di test pari a 20 ore.Durante il programma SHRP è stato proposto un test della durata di 144 ore condotto ad una temperatura di 60°C. L'industria ha però contestato fortemente questo test in quanto ai fini pratici, una prova non può essere della durata complessiva di una settimana, così la temperatura di invecchiamento è stata innalzata a 100°C.Riconoscendo che ci deve essere un valido compromesso tra l'affidabilità di un test e la durata dello stesso, ne risulta che il test di invecchiamento a lungo termine deve essere completato entro 46 ore. Come discusso nell'ambito della procedura NCHRP, limitare la durata del test per la simulazione dell'invecchiamento a lungo termine ad una sola giornata (circa 24 ore) può essere troppo restrittivo in termini di affidabilità dei risultati, d'altra parte un test che richiede più di due giorni per il suo completamento è inaccettabile per l'industria.

- La procedura di invecchiamento a breve e a lungo termine deve essere applicabile sia ai leganti tradizionali che ai leganti modificati. Uno dei motivi principali che ha portato allo sviluppo del Progetto NCHRP 9-36 è basato sul fatto che il test RTFOT non è applicabile con successo ad alcuni leganti modificati. Difatti, come già esposto precedentemente, la maggior parte di essi non si muove uniformemente all'interno della bottiglia durante l'esecuzione della prova, vanificando così un'assunzione che sta alla base del test, cioè che un film di legante esposto all'aria calda deve essere in continuo movimento. Inoltre, un secondo problema, è rappresentato dal fatto che alcuni leganti modificati tendono a fuoriuscire dalla bottiglia durante il test. Questi inconvenienti sono stati affrontati dapprima nel Progetto NCHRP 9-10 inserendo dei tondini di acciaio nelle bottiglie di prova RTFOT, ma successivi studi hanno mostrato che tali componenti in acciaio non sono efficaci. Durante il processo di invecchiamento a lungo termine, il legante deve formare una pellicola (film) sottile o essere mescolato in modo tale che il test sia applicabile a leganti tradizionali e modificati. Durante la simulazione va ricordato che l'ossidazione è il principale meccanismo di invecchiamento. Affinché il test sia ugualmente applicabile ad entrambi i tipi di legante, occorre che la disponibilità di ossigeno sia indipendente dal tipo di legante.
- Il test di invecchiamento a lungo termine deve contenere il legante e i modificanti della cinetica del processo di invecchiamento. Il tasso di invecchiamento dei leganti, sia in laboratorio sotto accelerate condizioni di simulazione, sia nel conglomerato posto in opera, è specifico del legante in esame. Leganti differenti sono influenzati in modo diverso dalle variazioni di temperatura o dalla lunghezza di esposizione sotto accelerate condizioni di invecchiamento a

lungo termine. In altre parole, la cinetica del processo di invecchiamento è specifica del legante. L'attuale PAV può simulare, ad esempio, l'invecchiamento che si verifica in 5 anni per un legante e in 10 anni per un altro legante. Il test PAV infatti, non tratta tutti i leganti allo stesso modo, e questo aspetto era noto ai ricercatori durante il programma SHRP. A complicare ulteriormente la questione, il fatto che la cinetica del processo di invecchiamento è anche specifica del modificatore e differisce dalla cinetica del legante esposta precedentemente. Per caratterizzare tale cinetica, la misura delle proprietà fisiche deve essere eseguita più volte o a varie temperature o ad una combinazione di questi due fattori.

- La procedura del test di invecchiamento non deve esporre gli operatori a condizioni non sicure o pericolose, cioè deve essere sicura e tecnicamente favorevole. La sicurezza è una questione fondamentale che deve essere considerata in ogni procedura di laboratorio. Di primaria importanza, per quanto riguarda un prova di invecchiamento ideale, è l'atmosfera di invecchiamento durante il test a lungo termine. Alcuni ricercatori hanno suggerito l'uso di ossigeno puro come ambiente di invecchiamento, anche se questo comporta delle riflessioni sulla sicurezza dell'uso dello stesso nei laboratori commerciali. Inoltre l'utilizzo di alta pressione, indipendentemente dall'atmosfera, deve essere evitato, se possibile.
- Le attrezzature utilizzate nella procedura di invecchiamento devono avere un costo ragionevole, essere affidabili, facili da usare e da pulire ed essere configurabili sia per le procedure di invecchiamento a breve che a lungo termine.

# 5.5.2 Materiali di riferimento nel Progetto NCHRP 9-36: leganti e aggregati

Nel Progetto NCHRP 9-36 sono stati utilizzati 13 tipi di leganti: sette tradizionali e sei modificati. Essi sono stati selezionati per fornire una vasta gamma di proprietà fisiche, chimiche e dati sui processi di modifica. Poiché il programma di ricerca SHRP ha evidenziato che l'effetto del tipo di aggregato sull'invecchiamento a breve termine delle miscele è ridotto, nell'esperimento di invecchiamento in forno delle miscele nell'ambito dello studio di verifica, sono stati utilizzati solamente un unico tipo di aggregato ed una unica gradazione granulometrica. L'aggregato scelto è una pietra calcarea ampiamente utilizzato anche in diversi studi volumetrici delle miscele completati in progetti NCHRP precedenti. La dimensione nominale massima degli aggregati utilizzati nella miscela è 9.5 mm, quindi una granulometria grossolana, e il contenuto ottimale di legante è stato valutato utilizzando un legante PG 64-22. Ognuna delle miscele è stato utilizzato lo stesso contenuto di legante, pari al 5,5%.

### 5.5.3 Metodi Post-SHRP usati per l'invecchiamento

La letteratura esistente, unitamente alle ricerche sviluppate negli USA, hanno permesso di individuare alcuni approcci alternativi a quelli spiegati in questo capitolo per la valutazione dell'invecchiamento in laboratorio dei leganti bituminosi. Cioè è stato anche permesso dal completamento del programma di ricerca SHRP.

Questa sezione discute la fattibilità dell'utilizzo di ciascun metodo per stabilire una procedura di invecchiamento migliore considerando la conoscenza della chimica di invecchiamento del legante e tenendo presenti i requisiti che deve avere un test di invecchiamento ideale, sviluppati in questo progetto.

# 5.5.3.1 "Tecnologia a microonde" (Microwave Technology)

Un importante contributo per lo studio e lo sviluppo di procedure di invecchiamento a breve e a lungo termine basate sulla tecnologia a microonde è stato fornito dallo studio condotto da Bishara (1995). All'inizio, questa tecnologia, utilizzava un forno a microonde domestico standard per l'invecchiamento di un campione di legante del peso di 10 g. Sulla base del rendimento del parametro  $G^*/\sin\delta$ , è stato possibile riscontrare che un trattamento microonde senza pressione della durata di 33 minuti è equivalente all'invecchiamento eseguito con Thin Film Oven Test (TFOT), mentre per la riproduzione dell'invecchiamento RTFOT sono necessari 63 minuti. Un trattamento in forno senza pressione della durata complessiva di 158 minuti è risultato circa equivalente, invece, all'invecchiamento TFOT più PAV, confronto basato sul parametro  $G^*\sin\delta$ .

In seguito, per lo sviluppo di questa tecnologia, è stato utilizzato un forno a microonde scientifico "MARS5" prodotto dalla CEM Corporation con sistema di controllo di pressione e temperatura, per la versione a lungo termine del test. Per l'invecchiamento a lungo termine, un campione di legante di peso 66 g viene invecchiato a 135°C nel forno scientifico con una pressione d'aria pari a 3,200 kPa (460 psi) per 190 minuti. Il confronto delle proprietà reologiche tra l'invecchiamento a lungo termine con forno a microonde e l'invecchiamento RTFOT più PAV ha evidenziato che i risultati ottenuti presentano un buon grado di coerenza.

Nell'ambito del Progetto NCHRP 9-36, il punto critico di questa tecnologia è una mancanza di comprensione del meccanismo attraverso il quale l'energia a microonde accelera il processo di invecchiamento. Bishara e McReynolds descrissero come tale energia viene dissipata, sotto forma di calore, in un campione di legante, ma il suo effetto sulla perdita di componenti volatili e sulle reazioni di ossidazione non è stato studiato. Inoltre, l'approccio del forno a microonde non è in grado di misurare la perdita di volatili. Si consideri che per l'invecchiamento a lungo termine, sono necessarie alte pressioni per accelerare tale processo e questa è una delle critiche principali della PAV.

Poiché il meccanismo con cui l'energia a microonde accelera il processo di invecchiamento non è stato ben compreso e congiuntamente al fatto che sono necessarie alte pressioni per simulare l'invecchiamento a lungo termine, questa tecnologia non è stata ritenuta un approccio utilizzabile per un ulteriore sviluppo nel Progetto NCHRP 9-36.

# 5.5.3.2 "Pellicole sottili" (Thin Films)

L'invecchiamento in laboratorio dei leganti in film sottile ad elevata temperatura è stato il metodo scelto dai tecnici e dai ricercatori nel campo stradale per oltre 60 anni. Come è stato visto precedentemente, questo è l'approccio di base del RTFOT, sviluppato in California come risposta all'esigenza di un test di invecchiamento a breve termine.

In un tentativo di simulare il processo anche a lungo termine, Griffin (1995) eseguirono ulteriori studi approfonditi con pellicole molto sottili e svilupparono un viscosimetro per caratterizzare la viscosità del legante. Più tardi Petersen (1989), nei propri studi, riprese il Thin Film Aging Test in cui pellicole sottili di legante erano esposte all'atmosfera alla temperatura di servizio.

Lo svantaggio di questi test su film sottile o ultrasottile, è dovuto alla produzione di quantità molto piccole di legante, il che li rende poco pratici per ulteriori usi specifici.

L'invecchiamento di un film sottile "Thin Film Aging" è l'approccio utilizzato nelle prove "Thin Film Oven Test" (TFOT), "Rolling Thin Film Oven Test" (RTFOT), "Pressure Aging Vessel" (PAV) e nei due metodi europei "German Rotating Flask" (GRF) e "Rolling Cylinder Aging Test" (RCAT) che sono illustrati in seguito all'interno di questo capitolo. Il ricercatore Welborn ha presentato un'ulteriore sintesi in merito agli sviluppi sulle prove di invecchiamento basate su film sottili sperimentate dai vari laboratori statunitensi nel corso degli anni. La differenza principale tra questi metodi è lo spessore del film sottile e il metodo utilizzato per ottenere tale pellicola.

I metodi basati su film sottili sono stati ampiamente, e sono tutt'ora largamente utilizzati per simulare sia l'invecchiamento a breve termine, sia a lungo termine, e quindi risultano una tecnica ben consolidata. La conoscenza attuale della chimica dei processi di invecchiamento del legante è stata ricavata dall'interpretazione di grandi quantità di dati ottenuti dall'utilizzo di questo approccio.

### 5.5.3.3 "Aria soffiata" (Air Blowing)

L'aria soffiata è stato uno dei primi approcci considerati nelle prove di laboratorio per valutare l'invecchiamento dei leganti.

Nel 1937 Nicholson, Rashing e Doyle, proposero dei test di breve durata, ad alta temperatura e con flusso d'aria elevato per accelerare l'invecchiamento dei leganti. In questi test, un campione di legante del peso di 250 g veniva invecchiato a 218°C per 15 minuti, con un flusso d'aria di 9 L/min. Più tardi, Skidmore, propose un test più lungo e a temperatura più bassa in cui veniva invecchiato un campione del peso di 100 g a 177°C per 2 ore utilizzando un flusso d'aria di 1 L/min. Anche se questi test riproducevano in modo ragionevole la duttilità e la penetrazione dei materiali impiegati nelle pavimentazioni, un test ad aria soffiata per simulare l'invecchiamento a breve termine non venne mai standardizzato.

L'invecchiamento valutato in laboratorio utilizzando pellicole sottili e aria soffiata è meccanicamente simile fino a quando le bolle d'aria rimangono piccolo e ben disperse. L'aspetto principale da considerare nell'uso dell'aria soffiata è se le bolle d'aria riescano a disperdersi nei leganti modificati altamente viscosi alle temperature ragionevoli per i test

di invecchiamento a lungo termine. Occorre anche valutare la pressione parziale dei componenti volatili all'interno delle bolle e se la termodinamica di trasferimento dei volatili nell'atmosfera è duplicata all'interno del sistema di bolle chiuse. Comunque, visto che l'approccio ad aria soffiata produce reazioni di ossidazione simili a quelle nelle pellicole sottili, esso è stato ritenuto un approccio utilizzabile per il Progetto NCHRP 9-36.

Sulla base di quanto visto, i metodi scelti per migliorare la simulazione dell'invecchiamento a breve termine dei leganti basati su pellicole sottili e sull'aria soffiata vengono discussi di seguito.

### 5.5.3.4 "German Rotating Flask" (GRF)

Il "German Rotating Flask" (GRF) è il nome comunemente dato alla "German Standard DIN 52 016, Testing the Thermal Stability of Bitumen in a Rotating Flask". Questo test è stato sviluppato in Germania come un'alternativa economica al RTFOT ed utilizza un evaporatore rotante per il recupero dei leganti dopo l'estrazione del solvente. L'aria viene introdotta all'interno del pallone rotante allo scopo di invecchiare il legante.

Un campione di materiale bituminoso del peso di 100 g viene invecchiato nel pallone alla temperatura di 165°C per un tempo di 160 minuti, di cui 10 minuti senza flusso d'aria, seguiti da ulteriori 150 minuti con flusso d'aria di 500 mL/min a temperatura ambiente.

Importanti studi sono stati condotti negli USA da Sirin et al. e Tia et al. per valutare il GRF come una possibile alternativa alla procedura di invecchiamento a breve termine, specialmente quando si ha a che fare con leganti modificati che possono non essere invecchiati correttamente con il RTFOT. La conclusione è stata che il GRF potrebbe essere utilizzato per simulare l'invecchiamento a breve termine di miscele ad alta temperatura in impianto e che è possibile ottenere vari gradi di invecchiamento variando la temperatura, il flusso d'aria, la durata del test e il peso del campione utilizzato. Gli studi hanno inoltre raccomandato una copertura per il bagno d'olio e l'uso di un pallone "Morton" per ottenere un migliore controllo della temperatura e fornire una miscelazione uniforme dei leganti modificati. Infine hanno descritto delle condizioni di prova specifiche per riprodurre approssimativamente l'invecchiamento che si verifica nel TFOT e nel RTFOT. La variazione di massa per il test che include la copertura e il pallone "Morton", utilizzando un flusso d'aria di 4 L/min, è risultata superiore rispetto a quella nel RTFOT.

Di conseguenza è stato avviato un ulteriore studio, suddiviso in quattro fasi, per modificare il GRF e simulare correttamente l'invecchiamento risultante dal RTFOT. In ciascuna fase è stato effettuato un confronto delle proprietà elencate in Fig. 4.4 per leganti invecchiati a breve termine, modificati in vario modo, per la GRF e il RTFOT.

Ramaiah e D'Angelo hanno condotto un ulteriore studio per conto di FHWA allo scopo di valutare ulteriormente l'MGRF, più precisamente, l'effetto delle variazioni nei parametri di funzionamento per stabilire le tolleranze iniziali ed un confronto dell'invecchiamento a breve termine tra MGRF ed RTFOT per cinque leganti modificati con polimero, uno ad aria soffiata e tre leganti tradizionali. La conclusione dello studio FHWA è stata quindi che i dati reologici mostrino un eccellete accordo tra i due metodi considerati, mentre i dati della

variazione di massa nel MGRF sono superiori a quelli nel RTFOT. Quanto detto è risultato in generale accordo con gli studi effettuati in Florida da Sirin et al. e Tia et al., descritti precedentemente.

In Germania, nel frattempo, sono state condotte alcune ricerche per sviluppare una procedura di invecchiamento a lungo termine basata sul GRF. Il test, noto come "Long-Term Rotating Flask" (LTRF), utilizza le stesse attrezzature del GRF per l'invecchiamento dei leganti esposti all'ossigeno dell'atmosfera a basse temperature. Sono state introdotte tre sfere d'acciaio nel pallone a fondo rotondo "round bottom flask" per ottenere una buona miscelazione dei leganti a basse temperature.

Il test viene eseguito a 95°C o 103°C a seconda del legante, l'ossigeno viene introdotto nel pallone con un flusso di 7 L/h per una durata complessiva di prova di 47 ore. In Fig. 4.9 sono riassunte le condizioni di funzionamento di LTFR. Il grado di invecchiamento ottenuto con LTFR è stato poi confrontato con quello ottenuto dal "Rotating Cylinder Aging Test" (RCAT), descritto nel paragrafo seguente, utilizzando nove leganti tradizionali e nove modificati. In generale, come notato da Sörensen, è stato possibile osservare solamente una moderata correlazione tra le varie proprietà misurate sui leganti invecchiati con i due dispositivi. Tali proprietà includevano punto di rammollimento, penetrazione, indice di penetrazione, punto di rottura Frass, modulo di taglio complesso, duttilità, modulo di rigidezza e valore-m.

Parameter	Condition		
Sample Size	100 g		
Mixing	3, 30-mm diameter steel balls		
Temperature	95 or 103°C depending on binder grade		
Rotational Speed	4 rpm		
Atmosphere	Oxygen at 7 L/h		
Aging Time	47 h		

Fig. 4.9. Parametri operativi per LTFR.

### 5.5.3.5 "Rotating Cylinder Aging Test" (RCAT)

Il "Rotating Cylinder Aging Test" (RCAT) è stato sviluppato in Belgio per cercare di simulare accuratamente l'invecchiamento dei leganti a lungo termine. Il dispositivo è mostrato in Fig. 4.10.

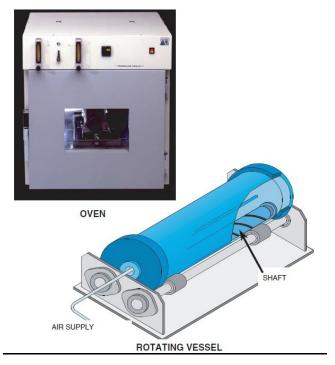


Fig. 4.10. "Rotating Cylinder Aging Test" (RCAT).

I componenti principali del test sono un forno per il controllo della temperatura, un recipiente cilindrico e un meccanismo rotante per l'invecchiamento del campione di legante. Il recipiente include un unico meccanismo ad albero rotante per mantenere il legante uniformemente disperso nel recipiente stesso durante la prova. Anche se il dispositivo è stato sviluppato, come detto, per simulare l'invecchiamento a lungo termine, la versione commerciale può tranquillamente essere utilizzata anche per la valutazione dello stesso processo a breve termine, adottando una temperatura e un flusso d'aria uguali a quelle per il RTFOT.

Nel test, inizialmente un campione di legante del peso di 500 g viene invecchiato a breve termine, dopo di che, alla fine del processo, una porzione del campione viene rimossa per misurare le proprietà fisiche, mentre la rimanente viene invecchiata a lungo termine. Durante quest'ultima fase, i campioni vengono rimossi in tempi diversi per caratterizzare la cinetica di invecchiamento.

In Fig. 4.11 sono riassunte le condizioni di funzionamento per il RCAT. Sotto di esse il test è in grado di riprodurre ragionevolmente l'invecchiamento a breve termine che si verifica nel RTFOT e quello a lungo termine che si verifica nella PAV.

	Parameter	Condition	
Test	Sample Size	500 g	
Short Term	Temperature	163°C	
	Speed	1 rpm	
	Airflow	Air at 4 L/min	
	Aging Time	235 min	
Long Term	Temperature	90°C	
	Speed	1 rpm	
	Airflow	Oxygen at 4.5 L/hr	
	Aging Time	140 hr	

Fig. 4.11. Parametri operativi per RCAT.

Poiché il test RCAT a lungo termine richiede una settimana per il suo completamento, esso non è stato considerato per ulteriori sviluppi nel Progetto NCHRP 9-36.

### 5.5.4 Il metodo SAFT

Glover, et al. hanno proposto un test ad aria soffiata chiamato "Stirred Air Flow Test" (SAFT) per simulare l'invecchiamento a breve termine dei leganti. L'apparecchiatura di prova è mostrata schematicamente in Fig. 4.19.

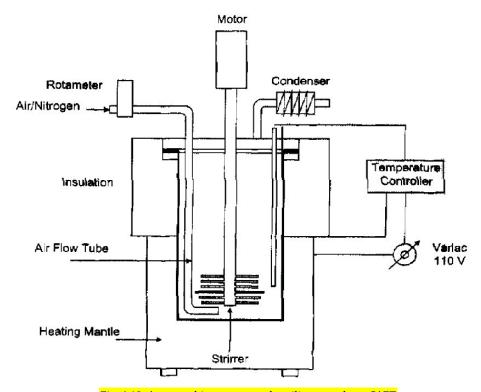


Fig. 4.19. Apparecchiatura generale utilizzata nel test SAFT.

In questo test, l'aria proveniente da un ugello sommerso nel legante da testare, viene iniettata e dispersa all'interno del legante stesso per opera di una girante montata e collegata ad un motore esterno. Dopo aver svolto vari tentativi, cioè aver provato varie configurazioni della girante, si è potuto determinare i parametri operativi del dispositivo che approssimano al meglio il livello di invecchiamento rispetto a quello che si verifica nel RTFOT.

Il lavoro svolto ha considerato gli effetti della dimensione del campione di materiale da testare, del tipo di girante, del tipo di ugello, del flusso d'aria e della velocità della girante sulle misure di viscosità a 60°C e di crescita di gruppi carbonilici. Tra questi parametri, quello che ha mostrato il maggior effetto sulle due misure è stata la velocità della girante, in quanto aumentando essa, è aumentato significativamente l'invecchiamento; gli altri parametri considerati, di conseguenza, hanno avuto un effetto minore.

Dopo aver stabilito i parametri di funzionamento del dispositivo SAFT, sono state utilizzate le variazioni nella viscosità a 60°C e la crescita di gruppi carbonilici per confrontare il dispositivo con il RTFOT per vari leganti tradizionali e modificati.

Parameter	Condition
Sample Size	250 g
Temperature	163°C
Airflow	2000 mL/Min
Stirrer Speed	700 rpm
Heat-Up Time	15 Min under Nitrogen
Aging Time	30 Min under Air

Fig. 4.21. Parametri operativi proposti per la SAFT.

L'apparecchiatura SAFT comprende anche un sistema per la raccolta dei componenti volatili costituito da un semplice condensatore raffreddato ad aria attraverso il quale l'aria di scarico proveniente dal recipiente passa prima di uscire e disperdersi nell'atmosfera. I componenti volatili prodotti durante il processo di invecchiamento a breve termine rimangono intrappolati nel condensatore e vengono rimossi lavandolo con un solvente, dopo di che, una volta che il solvente è evaporato, vengono pesati. Glover, at al. hanno notato anche un'alta variabilità per le misure dei componenti volatili condensati. Essi hanno ipotizzato che tale variabilità nelle misure SAFT possa essere il risultato della condensazione dei volatili sul coperchio causata da gradienti di temperatura molto elevati. Hanno quindi consigliato di utilizzare un apposito mantello per riscaldare il dispositivo, posto al di spora di esso, per ridurre i componenti volatili condensati sul coperchio.

Ulteriori studi sono stati quindi compiuti dal "Texas Department of Transportation ed FHWA" per sviluppare una procedura SAFT più precisa da confrontare poi con il RTFOT. Gli studi hanno coinvolto il parametro  $G^*/sen\ \delta$ , misurato ad un grado di alta temperatura specifico del materiale testato e la massa dei componenti volatili raccolti. Per il grado di invecchiamento, misurato da  $G^*/sen\ \delta$  i ricercatori hanno concluso che:

- il grado di invecchiamento nella SAFT alle condizioni di funzionamento stabilite in precedenza, è di poco inferiore a quello RTFOT. Il tempo di invecchiamento dovrebbe essere aumentato da 30 a 35 minuti per migliorare l'accordo tra i due metodi.
- La precisione della SAFT è leggermente minore rispetto a quella del RTFOT, ma può aumentare se gli operatori acquisiscono maggiore familiarità con il dispositivo di test SAFT.

Inoltre la procedura di perdita di componenti volatili nella SAFT ha fornito un miglioramento significativo per la determinazione della variazione di massa RTFOT. La valutazione del FHWA sulla SAFT ha incluso inoltre un confronto riguardante la misura delle proprietà reologiche ad alte e basse temperature per quattro leganti invecchiati nella SAFT e nel RTFOT.

Durante lo sviluppo del Progetto NCHRP 9-36, il Texas Department of Transportation" sottoscrisse un contratto con James Cox and Sons, Inc., per produrre una versione commerciale della SAFT. In Fig. 4.24 sono mostrate sia la versione prototipo, sia la versione commerciale della SAFT. La differenza principale tra le due apparecchiature sta nel modo in cui il legante viene riscaldato nel recipiente di invecchiamento.



Fig. 4.24. a) Prototipo SAFT, b) SAFT commerciale.

Nella versione prototipo, il recipiente viene riscaldato mediante il contatto diretto con un mantello di riscaldamento, mentre la versione commerciale utilizza un forno per riscaldare il recipiente. Nel primo dispositivo, a causa del diretto contatto tra le due parti, il recipiente e il legante, a loro volta a contatto tra loro, sono esposti a temperature molto elevate durante la fase di riscaldamento del test.

Nella versione commerciale, la temperatura del forno (176°C) è approssimativamente 13°C al di sopra di quella del test (163°C), in modo tale che la temperatura del recipiente e del legante a contatto fossero molto più basse. Per cui, utilizzando gli stessi parametri di funzionamento, ciò ha provocato un invecchiamento minore nella versione commerciale rispetto al prototipo. Tale differenza di invecchiamento ha richiesto uno studio per ottimizzare i parametri operativi della versione commerciale per riprodurre, il più realisticamente possibile, l'invecchiamento RTFOT per leganti tradizionali.

Questo studio, chiamato "studio di ottimizzazione SAFT" comprende due parti:

- un esperimento composto da una serie di test atti a verificare che la fase di riscaldamento che non comporti un invecchiamento significativo del legante. Durante tale fase, la temperatura del legante viene aumentata da circa 100°C a 163°C che è la temperatura di test, mentre un flusso d'azoto attraversa il recipiente della SAFT. Poiché la temperatura di partenza, ovvero la temperatura del legante inserito nel recipiente SAFT, non può essere accuratamente controllata, è fondamentale che la fase di riscaldamento non contribuisca in modo significativo all'invecchiamento che si verifica nel test. Per valutare la variazione delle proprietà del legante durante il periodo di riscaldamento, sono state effettuate delle misurazioni con DSR a 10 rad/s alla elevata temperatura della pavimentazione per i tre leganti (PG 58-28, PG 76-22, PG 82-22), nella condizione di serbatoio (cioè prima di essere sottoposti a test), e sul materiale proveniente dalla SAFT dopo il completamento della fase di riscaldamento. I test hanno mostrato che la SAFT intrappola delle bolle d'aria nel legante PG 82-22. Per cui sia in questo esperimento, sia in quello descritto successivamente nella seconda parte, sia il serbatoio che i campioni di materiale alla fine del periodo di riscaldamento vengono sottoposti alla procedura PAV di degassaggio per rimuovere l'aria intrappolata al loro interno, prima che essi vengano testati nel DSR. Questo primo esperimento ha trovato che il legante non si irrigidisce significativamente durante tale fase nella SAFT.
- La seconda parte ha avuto lo scopo di determinare gli effetti della velocità della girante, del flusso d'aria e della durata del test sul grado di invecchiamento misurato dalla reologia del legante ad alta temperatura nella pavimentazione. Sono stati scelti tre leganti diversi non modificati, nel dettaglio PG 52-28, PG 58-16 e PG 64-che si differenziano nella composizione chimica, nella variazione di massa e nella sensibilità all'invecchiamento a breve termine. Non è stato incluso alcun legante modificato perché lo scopo dell'esperimento è stato quello di determinare i parametri operativi SAFT che meglio imitano l'invecchiamento che si verifica nel RTFOT per leganti tradizionali. Sui dati ottenuti con il DSR sono state eseguite due analisi statistiche differenti.

La prima è stata condotta con lo scopo di determinare se la procedura PAV di degassaggio influenza i dati ottenuti dopo l'invecchiamento a breve termine di leganti tradizionali nella SAFT. Per valutare ciò, è stata utilizzata la procedura di degassaggio sottovuoto attualmente specificata in AASHTO R28-06, "Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)", la quale espone il legante a 170°C per 40±2 minuti, mentre per gli ultimi 30±1 minuti il legante è esposto al vuoto con una pressione residua di 15±2.5 kPa. L'effetto del processo di degassaggio è stato valutato effettuando prove DSR sui tre campioni di materiale invecchiato con la SAFT. Un campione è stato poi immediatamente raffreddato a temperatura ambiente, il secondo è stato esposto a 170°C per 40 minuti e il terzo è stato esposto alla procedura PAV di degassaggio. Sono state considerate le seguenti tre differenze:

- Differenza tra il campione degassato e quello raffreddato ad aria.
- Differenza tra il campione raffreddato ad aria e quello riscaldato per la procedura di degassaggio, ma senza l'applicazione del vuoto (trattamento in forno).
- Differenza tra il campione degassato e quello riscaldato per la procedura di degassaggio, ma senza l'applicazione del vuoto (trattamento in forno).

Questa analisi ha rilevato che la procedura di degassaggio incide in maniera significativa sulla reologia dei leganti tradizionali invecchiati con la SAFT e che è probabilmente l'esposizione ad elevate temperature che causa un addizionale invecchiamento.

La seconda analisi è stata condotta valutando gli effetti della velocità della girante, del flusso d'aria e della durata del test sul grado di invecchiamento che si verifica nella SAFT per determinare la sensibilità dell'invecchiamento a questi parametri. Da essa si nota che l'invecchiamento è influenzato dalla velocità della girante e dalla durata del test, ma non dal flusso d'aria sui campioni in esame. Utilizzando i valori RTFOT G\*/sen  $\delta$  misurati per i tre leganti e supponendo effetti lineari, si è potuto stimare la velocità della girante necessaria per riprodurre l'invecchiamento RTFOT con una durata media di test pari a 52.5 minuti e la durata del test per riprodurre l'invecchiamento alla velocità media della girante di 1.050 rpm.

Inoltre è emerso che l'utilizzo di una velocità della girante pari a 1000 giri/min, di un flusso d'aria pari a 2.000 mL/min e una durata di test di 45 minuti, può comportare un invecchiamento nella SAFT commerciale approssimativamente equivalente a quello che si verifica nella RTFOT. I dati ricavati durante lo sviluppo del VCS-II, che sarà descritto nel dettaglio in seguito, hanno mostrato che in realtà le condizioni di funzionamento sopra elencate per la SAFT sottovalutano l'invecchiamento che si verifica con il RTFOT in tre dei quattro casi. Per cui o la durata del test o la velocità della girante dovrebbero essere aumentate per incrementare il grado di invecchiamento nella SAFT. Ciò si ottiene aumentando la durata di 5 minuti o la velocità della girante di 100 giri/min, in modo tale da aumentare  $G^*$ /sen  $\delta$  del 7%.

Da queste fasi dello studio di ottimizzazione, sono stati poi scelti i parametri operativi adeguati per la versione commerciale della SAFT: temperatura di test 163°C, flusso d'aria 2.000 mL/min, velocità della girante 1.000 rpm, durata del test 50 minuti, massa del

campione di legante 250 g, degassaggio sottovuoto per AASHTO R28 dopo invecchiamento a breve termine nella SAFT.

Sono inoltre stati effettuati dei tentativi per sviluppare una versione prototipo a lungo termine della SAFT che approssimi bene l'invecchiamento prodotto nella PAV. Si concentrarono sulla progettazione di una girante in grado di miscelare efficacemente l'aria con i leganti per una vasta gamma di viscosità. Si è quindi passati dalla girante utilizzata nel test a breve termine, la quale è molto efficiente nella miscelazione di aria con leganti a bassa viscosità ad una girante ad elica, efficiente nella miscelazione di fluidi altamente viscosi ed infine ad una girante ad elica/turbina che unisce gli aspetti benefici di entrambe.

In tutta la durata del test sono state utilizzate una temperatura di 100°C e un flusso d'aria di 36 L/h. Nelle Fig. 4.27, 4.28 e 4.29 sono mostrati i disegni delle varie configurazioni adottate nella SAFT.

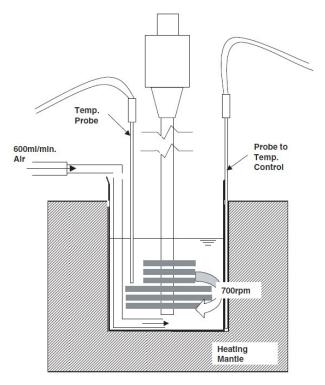


Fig. 4.27. Schema della SAFT a lungo termine con la girante originale.

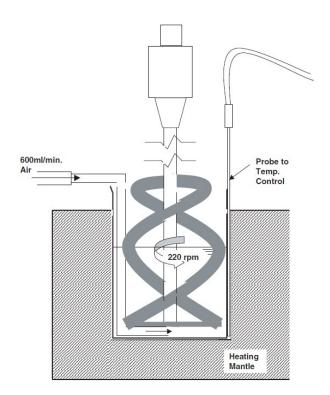


Fig. 4.28. Schema della SAFT a lungo termine con la girante ad elica.

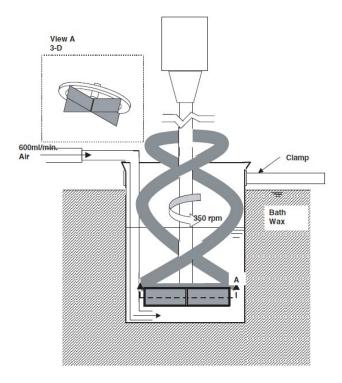


Fig. 4.29. Schema della SAFT a lungo termine con la girante ad elica/turbina.

È risultato che la girante originale, quella utilizzata nel test a breve termine, ha fornito una buona miscelazione per il legante PG 58-28, cosa che non è avvenuta per il legante PG 82-22. Quando tale girante viene utilizzata con materiali estremamente viscosi, l'intera massa del materiale ruota insieme alla girante. La girante ad elica, che viene spesso utilizzata per miscelare fluidi molto viscosi e con particolato, ha lavorato molto bene invece con il legante PG 82-22, ma apparentemente non ha fatto disperdere l'aria efficacemente nel legante PG 58-28 meno viscoso. La girante ad elica/turbina, che comprende un'elica per spostare verticalmente il legante nel recipiente e una turbina per miscelare l'aria con il legante, ha fornito le prestazioni migliori per la gamma di leganti testati. Dopo 48 ore di test, il grado di invecchiamento ottenuto nei leganti PG 58-28 e PG 82-22 ha superato quello ottenuto nella PAV.

Per cui, come già detto precedentemente, la configurazione migliore e definitiva adottata per la girante è stata quella ad elica/turbina con otto palette della turbina. Con essa, le condizioni di invecchiamento PAV venivano raggiunte dopo circa 40 ore.

Il test descritto ha mostrato la possibilità di estendere la SAFT come test di invecchiamento a lungo termine. L'ultima parte riguardante la SAFT, descrive l'esperimento che valuta gli effetti della viscosità condotto al fine di quantificare la differenza significativa tra l'invecchiamento del legante PG 58-28 e PG 82-22.

In esso è stata ovviamente considerata la girante ad elica/turbina avente otto palette allo scopo di valutare appunto, l'effetto della viscosità sul grado di invecchiamento che si

verifica nella SAFT a lungo termine. Questo è stato compiuto mediante l'invecchiamento separato di campioni di legante PG 58-28 e PG 82-22, invecchiati in precedenza con RTFOT, nella PAV e nella SAFT a lungo termine e confrontando le proprietà reologiche a temperature elevate, intermedie e basse della pavimentazione.

Un aspetto importante, nello specifico, riguardava il fatto che i due tipi di legante si fossero invecchiati in modo diverso; il PG 82-22 ha mostrato un invecchiamento maggiore nella SAFT a lungo termine, a differenza del PG 58-28 che si è invecchiato di più nella PAV. Questa differenza era molto evidente nelle prove ad alta temperatura, ma è stato possibile osservarla discretamente anche a temperature intermedie e basse. Per cui le differenze di invecchiamento tra le due prove dipendevano quindi dalla temperatura; ciò implica che le due procedure producano materiali aventi diversa reologia. Invece per quanto riguarda l'effetto del legante, una possibile spiegazione è da ricercare nel fatto che, in primo luogo, la girante ad elica/turbina e la sua velocità di rotazione potrebbero non essere correttamente ottimizzate per i leganti a bassa viscosità, inoltre il meccanismo di dispersione dell'aria nella SAFT a lungo termine può invecchiare polimeri maggiormente, o in modo differente rispetto all'invecchiamento ad alta pressione che si verifica nella PAV. Un ulteriore test su leganti tradizionali e modificati è risultato quindi necessario per determinare le cause di tale effetto e migliorare ulteriormente la SAFT a lungo termine.

### 5.5.5 Il sistema MGRF

Come descritto precedentemente, il test MGRF è stato selezionato per valutare l'invecchiamento a breve termine dei leganti bituminosi tradizionali e modificati ed è stato dimostrato che i risultati ottenuti sono equivalenti a quelli del RTFOT. Tuttavia, sono stati compiuti dei tentativi allo scopo di sviluppare una versione prototipo per la valutazione dell'invecchiamento a lungo termine, più precisamente, quello prodotto nella PAV. Essi si basano sul miglioramento delle condizioni di miscelazione e sulla creazione di un film sottile che si rinnova continuamente all'interno del pallone. Ciò è stato ottenuto mediante l'introduzione di varie configurazioni che prevedevano l'aggiunta di vari miscelatori e raschietti e la variazione della velocità di rotazione del pallone. Nel test sono state utilizzate una temperatura di 100°C, un flusso d'aria di 36 L/h, e una durata per l'invecchiamento di 48 ore. La Fig. 4.12 riassume, in ordine cronologico, l'elenco delle configurazioni che sono state adottate e provate per il test.

Number	Flask	Mixer	Speed	Figure		Observations
1	Morton	None	4 rpm	Not	1.	Adequate film for PG 58-22 binder.
			5	shown	2.	Does not produce a moving film for PG 82-22 binder.
					3.	Low relative aging for both binders.
2	Morton	3 Steel Balls	1 rpm	Figure	1.	Not used with PG 58-28 binder.
				3-10	2.	Does not produce a moving film for PG 82-22 binder.
					3.	Low relative aging for PG 82-22 binder
3	Round	1 Football-	1 rpm	Not	1.	Not used with PG 58-28 binder.
		Shaped		shown	2.	Does not produce a moving film for PG 82-22 binder.
		Roller			3.	Low relative aging for PG 82-22
4	Round	2 Football-	1 rpm	Figure	1.	Not used with PG 58-28 binder.
		Shaped		3-11	2.	Does not produce a moving film for PG 82-22 binder.
		Rollers			3.	Low relative aging for PG 82-22.
5	Round	Single	1 rpm	Figure	1.	Does not produce a film for PG 58-28 binder.
		Scraper	_	3-12	2.	Generated a renewed film for PG 82-22, but film
		200				thickness increased with aging time.
					3.	Low relative aging for both binders.
6	Round	Double	1 rpm	Figure	1.	Not used with PG 58-28 binder.
		Scraper		3-13	2.	Generated a renewed film for PG 82-22. Film thickness
						relatively constant with aging time.
					3.	Low relative aging for PG 82-22 binders.

Fig. 4.12. Sommario delle configurazioni del pallone rotante testate.

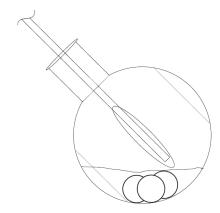


Fig. 4.14. Schema della configurazione "2,000-mL Morton flask" con tre sfere d'acciaio.

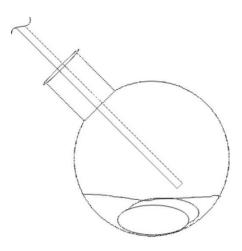


Fig. 4.15. Schema della configurazione "2,000-mL Morton flask" con due rulli.

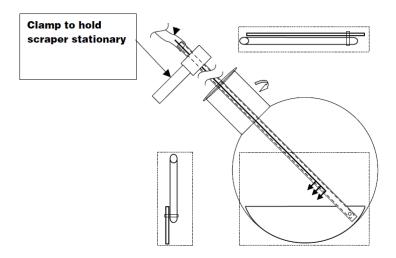


Fig. 4.16. Schema della configurazione "2,000-mL Morton flask" con raschietto singolo.

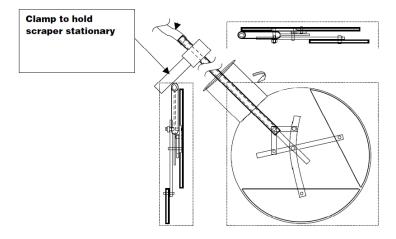


Fig. 4.17. Schema della configurazione "2,000-mL Morton flask" con raschietto doppio.

Il grado di invecchiamento mostrato è stato definita dall'equazione:

$$RA = \left(\frac{|\eta^*|_i - |\eta^*|_{RTFOT}}{|\eta^*|_{PAV} - |\eta^*|_{RTFOT}}\right) \cdot 100$$
 [36]

RA = Invecchiamento relativo a lungo termine;

 $|\eta^*|_i$  = viscosità dinamica a 60°C, 0.1 rad/s;

 $|\eta^*|_{RTFOT}$  = viscosità dinamica a 60°C, 0.1 rad/s post RTFOT.

 $|\eta^*|_{PAV}$  = viscosità dinamica a 60°C, 0.1 rad/s post PAV.

La procedura MGRF di base utilizzava un pallone "Morton" del tipo "2.000-mL Morton Flask", poi gli sviluppi successivi hanno considerato sempre il medesimo pallone, ma con l'aggiunta di sfere d'acciaio e rulli per migliorare la miscelazione e creare un film sottile unitamente all'uso di raschietti per rinnovare tale pellicola. Il pallone "Morton" è risultato, solo in modo marginale, un buon metodo per l'invecchiamento a lungo termine del legante PG 58-28, mentre non è risultato un buon metodo per il legante PG 82-22. I raschietti, progettati per adattarsi alla forma rotonda del pallone, sembrano in grado di rimuovere gran parte degli effetti della viscosità, con conseguente invecchiamento simile dei leganti PG 58-28 e PG 82-22, ma il grado di invecchiamento dopo 48 ore è risultato solamente un terzo di quello ottenuto nella PAV, per cui non è stato possibile estendere l'uso del MGRF alla valutazione dell'invecchiamento a lungo termine. La Fig. 4.18 mostra lo schema generale e completo dell'attrezzatura per il test MGRF.

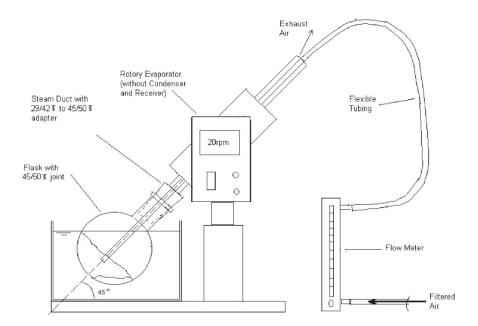


Fig. 4.18. Apparecchiatura generale utilizzata nel test MGRF.

Sulla base di quanto esaminato e riscontrato è possibile affermare che "l'esperimento di verifica RTFOT" ha evidenziato che MGRF e RTFOT forniscono un invecchiamento simile, mentre quello della SAFT rispetto al RTFOT dipende dal legante e diventa significativamente minore quando la rigidezza del legante aumenta.

Un'interessante ed inattesa scoperta da entrambi gli esperimenti è stata quella che per i leganti testati, l'invecchiamento medio dei tradizionali è circa lo stesso di quelli modificati. Va ricordato che ciò è in contrasto con i risultati di altri studi che hanno mostrato un invecchiamento minore nel RTFOT per leganti tradizionali e un invecchiamento maggiore nella SAFT dei leganti tradizionali rispetto ai modificati.

Per leganti tradizionali e modificati con polimero, MGRF e RTFOT hanno evidenziato delle proprietà reologiche simili. Tuttavia la variazione della massa nel MGRF è circa il 40% rispetto a quella nel RTFOT. C'è invece una differenza significativa nelle proprietà reologiche dei leganti tradizionali condizionati con la SAFT ed RTFOT ed essa diventa più evidente per leganti di rigidezza elevata.

AASHTO R30, RTFOT ed MGRF trattano i leganti tradizionali e modificati allo stesso modo, infatti non si nota alcuna differenza negli indici di invecchiamento medio tra i vari leganti in una qualsiasi delle tre prove.

La ricerca completa nel Progetto NCHRP 9-36 ha mostrato una differenza tra le procedure di invecchiamento a breve termine del legante e delle miscele, fornendo maggiori livelli di invecchiamento per le miscele. Per cui, in un futuro prossimo, dovrebbe essere avviata una ricerca allo scopo di calibrare le procedure per il legante e le miscele al fine di ottenere livelli di invecchiamento simili. Essa dovrebbe considerare la valutazione delle miscele prodotte in impianto per garantire che le procedure forniscano livelli rappresentativi dell'effettiva costituzione dell'invecchiamento.

## 5.6 Bibliografia

# **B**IBLIOGRAFIA

# BIBLIOGRAFIA

- Airey G.D., Brown S.F., (1998). "Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens". Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 67, 1998.
- Airey G.D., S.F. Brown, (1998). "Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens". Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 67, 1998.
- Albritton G.E., Barstis W.F., Crawley A.B., (1999). "Polymer Modified Hot Mix Asphalt Field Trial". FHWA/MS-DOT-RD-99-111, 1999.
- Albritton G.E., W.F. Barstis, A.B. Crawley, (1999). "Polymer Modified Hot Mix Asphalt Field Trial". FHWA/MS-DOT-RD-99-111, 1999.
- Al-Qadi I., Elseifi M.A., Flincsh G.W., Masson J.F. "Viscoelastic modeling of straight run and modified binders using the matching function approach". International Journal of Pavement Eng 2002;3:53–61.
- American Society for Testing and Materials. ASTM D-4124: "Test Methods for Separation of Asphalt Into Four Fractions." Philadelphia: ASTM; 2001.
- Anderson D.A., Christensen D.W. et al., (1994). "Binder Characterization and Evaluation. Volume 3: Physical Characterization", SHRP-A-369 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington D.C., 1994.
- Asphalt Institute, (1956). "Mix Design Methods for Hot-Mix Asphalt Paving". Manual Series No. 2, First Edition, The Asphalt Institute, April, 1956.
- Asphalt Institute, (1962). "Mix Design Methods for Asphalt Concrete and Other Hot-Mix Types". Manual Series No. 2, Second Edition, The Asphalt Institute, February, 1962.
- Bahia H.U., Hanson D.I., Zeng M., Zhai H., Khatri M.A. and Anderson R.M., (2001). "NCHRP Report 459: Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design". Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C., 2001.
- Bahia H.U., Hanson D.I., Zeng M., Zhai H., Khatri M.A and R.M Anderson, (2001). NCHRP Report 459: "Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design", Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C., 2001.
- Bahia, H.U., D.I. Hanson, M. Zeng, H. Zhai, M.A. Khatri, and R.M Anderson. NCHRP Report 459: "Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design",

- Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C., 2001.
- Bahri G.R. and Rader L.F., (1965). "Effects of Asphalt Viscosity on Physical Properties of Asphalt Concrete". Highway Research Record No. 67, Highway Research Board, National Research Council, Washington D.C., 1965.
- Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K., (1989). "An Introduction to Rheology", ELSEVIER, 1989.
- Best Management Practices to Minimize Emissions During HMA Construction, EC 101,
  Asphalt Pavement Environmental Council (National Asphalt Pavement
  Association, Asphalt Institute, and State Asphalt Pavement Associations), April
  2000.
- Bishara S. W. and McReynolds R. L., (1995). Transportation Research Record 1488: "Effect of Microwave Energy on the Properties of Asphalt and Its Use as an Aging Tool." Transportation Research Board, Washington, DC, 1995.
- Bodan AN., (1982). "Polyquasispherical structure of petroleum asphalts". Chem Technol Fuels Oils 1982;18:614–8.
- Boussingault JB. (1836). "Extrait d'un mémoire sur la composition des bitumes". C R Acad Sci 1836;3:375–8.
- Boussingault JB. (1837). "Mémoire sur la composition des bitumes". Ann Chim Phys 1837;64:141–51.
- C.N.R. B.U. n° 68/1978 "Norme per l'accettazione dei bitumi per usi stradali. Caratteristiche per l'accettazione".
- Christensen D.W., Anderson D.A., (1991). "Rheological evidence concerning the molecular architecture of asphalt cements". Proc. Chemistry of Bitumen 2, Rome; 1991. p. 568–95.
- Christensen D.W., Anderson D.A., (1992). "Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements", Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Volume 61, 1992.
- Clark R.G., (1958). "Practical Results of Asphalt Hardening on Pavement Life". AAPT Vol. 27, 1958.
- Claxton M., Lesage J., Migliori F., Santagata E., (1995). "Bending Beam Rheometer: Comparison of Inter-Laboratory Results for a Variety of Binders", Revue Générale des Routes et Aérodromes, n. 735, dicembre 1995, pp. 91-94.
- Claxton M., Santagata E., Anderson D.A., (1996). "The Use of Bending Beam Bheometer and Direct Tension Tester Data for the Prediction of the Low-Temperature Properties of Bituminous Mixtures", Proceedings, Eurasphalt & Eurobitume Congress, Strasburgo, Francia, 7-10 maggio 1996.

- Corbett L.W. (1969). "Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphaltening, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization". Anal Chem 1969;41:576–9.
- Coussot P., (2005). "Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials", Wiley, 2005.
- Crawley A.B. (1985). "An Evaluation of Lower Mixing Temperatures for Bituminous Paving Mixes". MSHD-RD-85-069, Mississippi DOT, 1985.
- Davoli P.M., Bernasconi A., Filippini M., Foletti S., (2005). "Comportamento meccanico dei materiali", McGraw-Hill, 2005. Petersen J.C., Robertson R.E., Branthaver J.F., Harnsberger P.M., Duvall J.J., Kim S.S., Anderson D.A., Christiansen D.W. and Bahia H.U., (1994). "Binder Characterization and Evaluation: Volume 1", SHRP A-367 Report, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1994.
- De Sombre R., D.E. Newcomb, B. Chadbourn, and V. Voller, (1998). "Parameters to Define the Laboratory Compaction Temperature Range for Hot Mix Asphalt". Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 67, 1998.
- Ecker A. (2001). "The application of latroscan-technique for analysis of bitumen". Petrol Coal 2001;43:51–3.
- Edwards Y. (2005). "Influence of waxes on bitumen and asphalt concrete mixtures performance". Ph.D Theisis, KTH Architecture and the Built Environment, 2005.
- Farcas F., (1998). "Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route, LCPC Research report CR21, Paris (France): LCPC Ed., 1998.
- Fink D.F., (1958). "Research Studies and Procedures". AAPT Vol. 27, 1958.
- Fink D.F., Lettier J.A., (1951). "Viscosity Effects in the Marshall Stability Test". AAPT.
- Flügge W., (1967). "Viscoelasticity", Blaisdell Publishing Company, 1967.
- Gaestel C., Smadja R., Lamminan K.A. (1971). "Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers". Revue Générale des Routes et Aérodrômes 1971;466:85–97.
- Girelli A. (1969). "Petrolio: grezzo, raffinazione, prodotti". Tamburini ed.
- Glover C. J. et al., (2001). "Development of Stirred Air Flow Test (SAFT) for Improved HMAC Plant Binder Aging Simulation and Studies of Asphalt Air Blowing". Report Number FHWA/TX-02/1742-4, Texas Department of Transportation, September 2001.
- Griffin R. L., Miles T. K. and Penther C. J., (1995). "Microfilm Durability Test for Asphalt" Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 24, 1955.

- Grover R., (2002). "Determining Mixing and Compaction Temperatures of Asphalt Binders Using Zero Shear Viscosity". RMAUPG Binder Subcommittee Meeting, October 8, 2002.
- Grover R., (2002). "Determining Mixing and Compaction Temperatures of Asphalt Binders Using Zero Shear Viscosity," RMAUPG Binder Subcommittee Meeting, October 8, 2002.
- Harrigan E.T., Leahy R.B. and Youtcheff J.S., (1994). "The SUPERPAVE mix design system. Manual of specifications, test methods and practices", SHRP Report A-379, National Research Council, Washington D.C., 1994.
- Hicks R.G., Finn F.N. et al., (1994). "Stage1 Validation of the Relationships Between Asphalt Properties and Asphalt-Aggregate Mix Performance", SHRP-A-398 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington D.C., 1994.
- Kennedy T. W. (1994). "Superpave Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of the SHRP Asphalt Research Program". Report SHRP-A-410, National Research Council, Washington, DC, 1994.
- Kennedy T.W., Roberts F.L. and McGennis R.B., (1984). "Effects of Compaction Temperature and Effort on the Engineering Properties of Asphalt Concrete Mixtures". ASTM Special Technical Publications 829, 1984.
- Khatri A., Bahia H.U. and D. Hanson, (2001). "Mixing and Compaction Temperatures for Modified Binders using the Superpave Gyratory Compactor". Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 70, 2001.
- Khatri A., Bahia H.U. and Hanson D., (2001). "Mixing and Compaction Temperatures for Modified Binders using the Superpave Gyratory Compactor". Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 70, 2001.
- Kiefer R.W., (1960). "The Effect of Compaction Temperature on the Properties of Bituminous Concrete". American Society for Testing and Materials Special Technical Publication No. 294, Sixty-third Annual Meeting Papers, 1960.
- Lange C.R., M. Stroup-Gardiner, (2005). "Quantification of Potentially Odorous Volatile Organic Compounds from Asphalt Binders Using Head-Space Gas Chromatography," Journal of Testing and Evaluation, 2005, Vol. 33, No. 2.
- Lange C.R., Stroup-Gardiner M. (2005). "Quantification of Potentially Odorous Volatile Organic Compounds from Asphalt Binders Using Head-Space Gas Chromatography". Journal of Testing and Evaluation, Mar. 2005, Vol. 33, No. 2.
- Leahy R.B., Harrigan E.T., Von Quintus H., (1994). "Validation of Relationships Between Specification Properties and Performance", SHRP-A-409 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington D.C., 1994.

- Leroy G. (1989). "Bitumen analysis by thin layer chromatography (IATROSCAN)". Proc. 4<sup>th</sup> Eurobitume Congress, Madrid; 1989. p. 166–70.
- Lesueur D. (1996). "Propriétés Mécaniques des Liants Routiers". Ph. D. Thesis: INSA Lyon (France), 1996.
- Lesueur D. (2009). "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification". Advances in Colloid and Interface Science n°145 (2009), pp. 42 82.
- Linde S., Johansson U., (1992). "Thermo-Oxidative Degradation of Polymer Modified Bitumen". Polymer Modified Asphalt Binders.ASTM STP 1108, 1992.
- Linde S., U. Johansson, (1992). "Thermo-Oxidative Degradation of Polymer Modified Bitumen". Polymer Modified Asphalt Binders. ASTM STP 1108, 1992.
- Lottman R.P., S.K. Sonawala and M. Al-Habboob, (1963). "Change of Asphalt Viscosity During Mixing with Hot Aggregates". AAPTVol. 32, 1963.
- Lottman R.P., Sonawala S.K. and Al-Habboob M., (1963). "Change of Asphalt Viscosity During Mixing with Hot Aggregates". AAPT Vol. 32, 1963.
- Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P. (2005). "Wax morphology in bitumen". Journal of Materials Science, Vol.40, 2005.
- Macosko C.W., (1994). "Rheology Principles, measurement and applications", WILEYVCH, 1994.
- Madella A. (2001). "Il manuale del Bitume". api S.p.A., Roma.
- Montepara A., Giuliani F., (1998). "L'invecchiamento primario dei bitumi stradali: analisi sperimentale sulle proporzioni e sull'evoluzione chimica dei gruppi costituenti". X Convegno Nazionale della Società Italiana Infrastrutture Viarie (SIIV), Milano, 1998.
- Morrison F.A., (2001). "Understanding Rheology", Oxford University Press, New York, 2001.
- NAPA, (2000). "Best Management Practices to Minimize Emissions During HMA Construction". EC 101, Asphalt Pavement Environmental Council (National Asphalt Pavement Association NAPA, Asphalt Institute, and State Asphalt Pavement Associations), April 2000.
- Nellensteyn F.J., (1923). "Bereiding en Constitutie van Asphalt". Ph. D. Thesis: Delft University (Netherland), 1923.
- Nellensteyn F.J., (1924). "The constitution of asphalt". Journal of Inst Pet Technol 1924; 10: 311–25.

- Newcomb D.E., Stroup-Gardiner M., Epps J.A., (1992). "Laboratory and Field Studies of Polyolefin and Latex Modifiers for Asphalt Mixtures". Polymer Modified Asphalt Binders, ASTM STP 1108, 1992.
- Newcomb, D.E., M. Stroup-Gardiner, J.A. Epps, (1992). "Laboratory and Field Studies of Polyolefin and Latex Modifiers for Asphalt Mixtures". Polymer Modified Asphalt Binders, ASTM STP 1108, 1992.
- Nicholson V., (1937). "A Laboratory Oxidation Test for Asphalt Bitumens". Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 9, 1937.
- Pacheco-Sanchez H., Mansoori G.A. (1998). "Prediction of the Phase Behavior of Asphaltne Micelle / Aromatic Hydrocarbon Systems". Petrol. Sci. & Technology, Vol. 16, No's 3&4, pp. 377-394.
- Paolini M. (2003). "Breve storia dell'impero del petrolio". C. Ed. Manifesto libri, Roma.
- Parker C.F., (1950). "Use of Steel-Tired Rollers". Highway Research Board Bulletin No. 246, Highway Research Board, National Research Council, Washington D.C., 1950.
- Petersen C., Anderson D.A. et al., (1994). "Binder Characterization and Evaluation. Volume 4: Test Methods", SHRP-A-370 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC, 1994.
- Petersen J. C., (1989). "A Thin Film Accelerated Aging Test for Evaluating Asphalt Oxidative Aging". Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 58, 1989.
- Petersen J.C., Robertson R.E., Branthaver J.F., Harnsberger P.M., Duvall J.J., Kim S.S., et al. (1994). "Binder Characterization and Evaluation Volume 1, SHRP report A-367". Washington D. C.: National Research Council; 1994.
- Petretto F., Sangiorgi C. (2011). "Dalle prove tradizionali allo Zero Shear Viscosity, la reologia dei leganti bituminosi". Siteb La rassegna del bitume, n° 67/2011, pp. 39 49, Roma.
- Priyanto S., Mansoori G.A. (1998). "Asphaltene micellization and its measurement".

  Proceedings of the 3rd. International symposium on advanced and aerospace science and technology in Indonesia (ISASTI, 98), Jakarta August 31-September 3, 1998, Vol. 2, ISASTI-98-4.8.8, pp.843-860.
- Priyanto S., Mansoori G.A., Suwono A. (2001). "Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent". Chem. Eng. Science, Vol.56, pp.6933 –6939.
- Priyanto S., Mansoori G.A., Suwono A. (2001). "Structure & Properties of Micelles and Micelle Coacervates of Asphaltene Macromolecule". Nanotechnology Proceed. of 2001 AIChE Annual Meet., 2001.

- Ramaiah S., D'Angelo J., (2003). "Evaluation of Modified German Rotating Flask (MGRF)" presentation at the Symposium on Aging of Asphalt Pavements, 2003 Peterson Asphalt Conference, Laramie, WY, July 16–18, 2003.
- Rashig, F. L., Doyle P. E., (1937). "A Laboratory Oxidation Test". Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 9, 1937.
- Read J., Whiteoak D., (2003). "The Shell Bitumen Handbook". 5th Ed. London: Thomas Telford Publishing; 2003.
- Redelius P. (2006). "The structure of asphaltenes in bitumen". Road Materials and Pavement Design, special issue EATA 2006 (2006) 143-162
- Reiner M., (1949) "Deformation and flow", H.K. Lewis & Co. Ltd., London, 1949.
- Reinke G., (2003). "Determination of Mixing and Compaction Temperature of PG Binders Using a Steady Shear Flow Test". Superpave Binder Expert Task Group, September 2003.
- Rostler FS. (1965). "Fractional composition: Analytical and functional significance". In: Hoiberg AJ, editor. Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches. New York: Interscience Publishers; 1965. p. 151–222. Vol. 2, Part 1.
- Santagata E., (1995). "Indagine Sperimentale su Reologia e Comportamento a Frattura dei Bitumi Modificati Impiegati negli Strati Superficiali delle Pavimentazioni Stradali", Studi e Ricerche SIIV, Supplemento a Le Strade, n. 1314, ottobre 1995, pp. 66-73.
- Santagata E., (1996). *"Fondamenti di Reologia e Reometria dei Bitumi"*, Centro Interuniversitario Sperimentale di Ricerca Stradale, Report n.6, Ancona, 1996.
- Santagata E., (1996). "Misure Reometriche su Bitumi Stradali Indagine Sperimentale sull'Uso di un Reometro Rotazionale", Atti del Convegno SIIV "I Materiali nella Sovrastruttura Stradale", Ancona, 14-16 ottobre 1996.
- Santagata E., Anderson D.A. (1995). "Experimental Determination of Low Temperature Properties of Paving Binders", Final Research Report submitted to BP International Limited, 1995.
- Scott Blair G.W. (1944), "A Survey and General Applied Rheology", Sir Isaac Pitman and Sons, London, 1944.
- Serafin P.J., (1958). "Laboratory and Field Control to Minimize Hardening of Paving Asphalts". AAPT Vol. 27, 1958.
- Serafin P.J., Kole L.L and A.P. Chritz., (1967). "Michigan Bituminous Experimental Road: Final Report". AAPT Vol. 36, 1967.

- Shuler T., Hanson D., McKeen R., (1992). "Design and Construction of Asphalt Concrete Using Polymer Modified Asphalt Binders". Polymer Modified Asphalt Binders, ASTM STP 1108, 1992.
- Sirin O. et al., (1998). Transportation Research Record 1638, "Development of a Modified Rotavapor Apparatus and Method for Short-Term Aging of Modified Asphalts". Transportation Research Board, Washington, DC, 1998.
- Sirota E.B. (2004). "Understanding the physical structure of asphaltenes to optimise bitumen manufacture". Proceedings of 3rd Euroashalt and Eurobitume Congress, Vienna, Austria, 2004.
- Skidmore H. W., (1940). "The Effect of Oxidation upon the Ductility of Asphalt Cements".

  Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 12, 1940.
- Sörensen A., (2003). "Long Term Rotating Flask Test" presentation to European Committee or Standardization (CEN) Task Group on Binder Aging (CEN TC336 SG1 TG3), Barcelona, Spain, February 4, 2003.
- Storm D.A., Sheu E.Y., De Tar M.M. (1993). "Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-Ray scattering". Fuel 1993;72:977–81.
- Stroup-Gardiner M., C. Lange, (2001). "Hot Mix Asphalt Smoke and Emissions Potential" presented at the Transportation Research Board 80th Annual Meeting, Washington, D.C., January 2001.
- Stroup-Gardiner M., C.R. Lange and A. Carter, (2005). "Quantification of Emission Potential from Asphalt Binders Using Mass Loss and Opacity Measurements," International Journal of Pavement Engineering.
- Tang Y. and Haddock J., (2005). "Field Testing of the Zero Shear Viscosity Method". TRB Workshop, 2005.
- Tang Y. and Haddock J., (2005). "Field Testing of the Zero Shear Viscosity Method", 2005 TRB Workshop.
- Terrel R.L., Epps. J.A., (1989). "Using Additives and Modifiers in Hot Mix Asphalt". Quality Improvement Series 114, National Asphalt Pavement Association, 1989.
- Tia M., Sirin O., Shih C. T., (2000). "Development of a Suitable Procedure for Simulating Aging Effects of Hot-Mixing on Modified Asphalts for Use in Superpave Binder Specifications". Report Number WPI 0510802, Florida Department of Transportation, Tallahassee, 2000.
- Walters K., (1975). "Rheometry", Chapman & Hall, London, 1975.
- Warth A.B. (1956). "The chemistry and technology of waxes". Reinhold, New York, 1956.

- Welborn J. Y., (1984). Transportation Research Record 999: "Physical Properties Related to Asphalt Durability: State of the Art". Transportation Research Board, Washington, DC, 1984.
- Whiteoak, D. The Shell Bitumen Handbook, Shell Bitumen U.K., 1st Ed., 1991.
- Wright J.R., Weathering, (1965). *"Theoretical and practical aspects of asphalt durability."*Hoiberg AJ, editor. Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches. New York: Interscience Publishers; 1965. p. 249–306. Vol. 2, Part 1.
- Yildirim Y., Soaimanian M. and Kennedy T.W., (200). "Mixing and Compaction Temperatures for Superpave Mixes". Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 69, 2000.
- Yildirim Y., Soaimanian M. and Kennedy T.W., (2000). "Mixing and Compaction Temperatures for Hot Mix Asphalt". University of Texas, Center for Transportation Research, Research Report 1250-5, January 2000.



Grazie a tutti ...