

Influenza della modifica con cere sintetiche sulle caratteristiche di resistenza dell'interfaccia bitume-aggregato

Influence of the addition of synthetic waxes on the bitumen-aggregate interface

FELICE GIULIANI, ALESSANDRO CARUSO, FILIPPO MERUSI

Università degli Studi di Parma

Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Ambiente, del Territorio e Architettura

Riassunto

Nel presente articolo si analizza l'influenza della modifica con cere sintetiche sulle proprietà di adesione dei sistemi bitume-aggregato. Bitumi modificati con cere di diversa origine chimica sono stati sottoposti a test di caratterizzazione avanzata condotti con *Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument* (PATTI). I risultati mostrano come, in diverse condizioni di prova, la presenza delle cere conduca ad un incremento delle forze adesive che si instaurano all'interfaccia fra bitume e aggregati lapidei.

Summary

The paper studies the influence of addition of synthetic waxes on the adhesion properties of the bitumen-aggregate interface. Bitumens modified with different types of waxes have been tested with Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument (PATTI). The results show that the waxes are responsible of an increase of the adhesion properties at the bitumen-aggregate interface.

1. Introduzione

La modifica dei bitumi con cere sintetiche costituisce una soluzione tecnica adottata sempre più frequentemente nella formulazione dei conglomerati ad alta lavorabilità (warm mix asphalt, WMA). A fianco dei differenti ed ormai noti benefici riconducibili, in ultima analisi, alla migliorata sostenibilità ambientale, recenti esperienze tecnico-scientifiche dimostrano come la modifica con cere sintetiche produca variazioni significative nelle proprietà del bitume (Edwards et al., 2005, Giuliani e Merusi, 2009). Importanti cambiamenti si registrano in particolare nel comportamento reologico e nella suscettività termica del

legante di base. Alle alte temperature, quando la cera si trova allo stato liquido, gli effetti sono per lo più riconducibili alla riduzione della viscosità, finalità ultima dello stesso processo di modifica (Soenen et al., 2008). Alle temperature proprie dell'esercizio su strada, la presenza della cera si manifesta, invece, attraverso una ben più articolata sequenza di effetti (Edwards e Redelius, 2003). Al di sotto degli 80 °C infatti praticamente tutte le cere oggi commercializzate quali modificanti dei bitumi stradali si presentano allo stato solido.

In tale condizione la cera non ha più il carattere di un semplice agente fluidificante ed il legante deve essere considerato come una miscela complessa, in cui cristal-

li di cera allo stato solido occupano spazi all'interno di una matrice bituminosa continua (Lu et al., 2005).

In questa situazione il comportamento macroscopico del legante, e tutte le relative proprietà fisiche, vengono di fatto governate dalle interazioni fra matrice bituminosa e cristalli di cera. Risulta infatti da diverse esperienze di letteratura come dalla modifica con le cere possano derivare incrementi anche marcati di rigidità ed elasticità, variazioni delle caratteristiche di flusso, modifiche della cinetica dei processi di invecchiamento (Edwards et al., 2005).

In tale contesto pare quindi del tutto logico pensare che anche le proprietà adesive e coesive dei bitumi possano essere di fatto alterate dalla modifica con cere sintetiche. Riferimenti storici, per lo più limitati alla descrizione degli effetti di paraffine di origine petrolifera, confermano oltremodo che le proprietà leganti del bitume possano risultare ridotte dal contenuto di cere (Edwards et al., 2005). Risulta infatti come le cere paraffiniche allo stato solido non siano caratterizzate da natura adesiva e limitino pertanto l'affinità e le resistenze di contatto fra bitume e superfici lapidee. Proprio da tali osservazioni, oltre che da considerazioni relative all'incremento di fragilità alle basse temperature, si ritiene tradizionalmente che il contenuto di paraffine petrolifere nel bitume non debba di norma superare il 3,0% rispetto al peso del legante.

Sebbene non direttamente trasferibili al caso delle cere sintetiche, tali considerazioni pongono differenti interrogativi riguardo alla effettiva durabilità dei conglomerati bituminosi WMA prodotti a partire dalla modifica con cere. Emerge inoltre che, in presenza di cere di diversa composizione chimica, diverse risultino le condizioni di cristallizzazione in termini di dimensioni, forma e numero di cristalli.

Ne consegue che, in presenza di cere diverse dalle paraffine petrolifere, il complesso di interazioni fra cristalli e matrice bituminosa possa conferire al legante finale proprietà non ordinarie (Merusi et al., 2010, Merusi e Giuliani, 2011).

Il presente lavoro si inserisce in questo contesto con l'obiettivo principale di valutare, attraverso metodi di prova avanzati, l'influenza della modifica con cere di diversa composizione chimica sulle proprietà coesive dei bitumi stradali e sull'adesione dei sistemi bitume-aggregato.

2. Adesione, coesione, resistenza all'acqua

La trattazione degli aspetti adesivi dei leganti bituminosi coinvolge proprietà fisiche di differente origine. Adesione e coesione (**Fig. 1**) identificano le resistenze ultime che si oppongono a fenomeni di frattura interni al film di legante (coesione) o localizzati all'interfaccia fra legante e superficie lapidea (adesione).

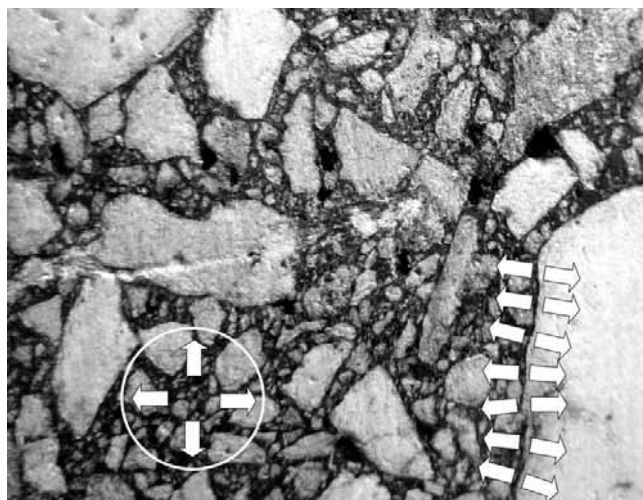


Fig. 1 Identificazione schematica delle forze adesive e coesive in un conglomerato bituminoso

L'interazione bitume-aggregato, e le resistenze adesive e coesive che da tale interazione derivano, ricoprono un ruolo fondamentale nella determinazione delle caratteristiche di durabilità delle pavimentazioni stradali flessibili. L'indebolimento o il distacco della pellicola di bitume adesa alla superficie dell'aggregato deve infatti considerarsi quale uno dei principali meccanismi di innesco del degrado di una pavimentazione in conglomerato bituminoso. La crisi per coesione o adesione del sistema bitume-aggregato deve inoltre ritenersi associata agli effetti dell'acqua sull'integrità dei conglomerati bituminosi. Si ritiene infatti che i fenomeni di degrado delle pavimentazioni flessibili che si sviluppano in presenza di acqua e di continue variazioni delle condizioni igrometriche siano direttamente riconducibili a sollecitazioni di origine chimica e fisica interne, o prossime, al film di legante. Effettivamente risulta da consolidata esperienza come l'azione dell'acqua si manifesti a livello macroscopico nello spogliamento, o *stripping* in termini anglosas-

soni, ovvero nel distacco della pellicola di bitume dall'aggregato lapideo. In termini più precisi alcuni Autori indicano che lo *stripping* si realizza quando il legante presenta una coesione interna maggiore dell'adesione con l'aggregato, allora, prima che divenga possibile lo scorrimento entro il legante, si determinerà lo scollamento della pellicola dell'elemento lapideo. Lo strato di bitume si separa allora dalla superficie lapidea per interposizione di un velo d'acqua. La causa principale alla base dei fenomeni di distacco è quindi in ultima analisi da ricercarsi nella deficitaria affinità fra bitume e aggregato.

Il distacco propriamente detto si verifica invece quando l'adesione tra il legante e l'aggregato risulta maggiore della coesione. In tal caso l'azione dell'acqua, prima di separare i due materiali, provoca la rottura della pellicola di bitume.

In ogni caso consegue che la quantificazione delle proprietà adesive e coesive dei bitumi stradali sia aspetto di importanza primaria nella tecnologia dei materiali bituminosi. Al contempo si osserva comunque come l'adesione nei sistemi bitume-aggregato non sia di immediata quantificazione. Il complesso dei fenomeni di adesione deriva infatti dalle interazioni molecolari nella frazione maltenica ed è regolato da diversi meccanismi che coinvolgono, tra gli altri, i seguenti fattori:

- ® alterazione chimica del bitume dovuta ad ossidazione, esposizione alle radiazioni solari e contatto con cloruri disgelanti;
- ® reazioni chimiche di neutralizzazione tra i composti acidi del bitume e quelli basici eventualmente presenti sulla superficie degli aggregati lapidei; essendo noto che il bitume ha una reazione superficiale di tipo acida (negativa), risulta evidente una elevata affinità adesiva del legante con gli inerti calcarei capaci di liberare ioni di carica positiva. Si verifica il contrario per gli aggregati con elevato tenore di silice;
- ® effetti meccanici legati alla microrugosità e alla porosità superficiale degli aggregati (massimo assorbimento di legante per diametri dei pori compresi tra i 300-500 Angstrom);
- ® fenomeni superficiali legati alla formazione di tensioni interfacciali tra il legante bituminoso e la superficie lapidea;
- ® presenza di umidità nelle porosità superficiali degli aggregati lapidei.

Considerata la complessità dei fenomeni coinvolti, le proprietà adesive e coesive dei sistemi bitume-aggregato vengono di norma determinate attraverso misure empiriche quali la piastra ed il pendolo Vialit. Più diffuse sono le misure di tipo indiretto riferite alla sensibilità all'acqua di conglomerati bituminosi e miscele bituminose non compattate. In questo contesto assumono particolare rilevanza la misura di resistenza a trazione indiretta conservata dopo condizionamento in acqua (procedimento Lotman modificato, Norma Tecnica AASHTO T 283) e le prove di spogliamento (UNI EN 12697-11:2006). Tale complesso di prove, sebbene di rapida esecuzione ed interpretazione, non consente di pervenire a valutazioni di merito. Al contrario, il risultato deve sempre considerarsi dipendente da molteplici fattori, non sempre univocamente correlati con le forze adesive efficaci.






Si assiste tuttavia al recente sviluppo di metodi di caratterizzazione avanzata fondati sulla determinazione di proprietà fisiche fondamentali, con riferimento alla quantificazione delle energie libere di superficie (Little e Bhasin, 2006), o sulla emulazione di quanto avviene nei sistemi in scala reale. In questo ultimo contesto, ruolo di particolare rilievo è ricoperto oggi dall'impiego di reometri rotazionali dotati di sistema di acquisizione dello sforzo normale (Kanitpong e Bahia, 2003, Merusi et al., 2010) e delle strumentazioni *Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument* (PATTI).

3. Programma sperimentale

3.1 Materiali

Col termine cera viene di norma identificata una grande quantità di materiali, sia solidi che liquidi, presenti in natura ed aventi origine animale, vegetale o minerale. Diversi composti chimici quali idrocarburi, alcoli, acidi, esteri presenti all'interno di materiali cerosi naturali vengono di norma inclusi nella definizione stessa di cere. Inoltre, per quanto concerne le applicazioni tecniche, vengono considerati cere anche gli altri composti sintetici che presentano le medesime caratteristiche fisiche. Nell'ambito della presente sperimentazione sono state impiegate 5 cere di diversa origine chimica attualmente proposte quali modificanti dei bitumi stradali (**Tab. 1**). Facendo riferimento ad analisi preliminari, i cui risul-

Tab. 1 Cere impiegate per la preparazione delle miscele

W	A	B	N	L
Cera Fischer-Tropsch (Sasol)	Cera Montan Modificata (Romonta)	Cera Montan Modificata (Romonta)	Cera Montan Naturale (Romonta)	Cera Sintetica Modificata (Clariant)
				

tati non sono riportati nella presente trattazione per esigenza di brevità, è possibile distinguere le cinque cere in due categorie di composizione chimica differente. L'analisi degli spettrogrammi ottenuti con metodo FT-IR permette infatti di osservare una struttura chiaramente paraffinica nelle cere W, B ed N mentre mette in evidenza l'esistenza di una struttura tipica del gruppo amidico nelle cere A ed L. Nel seguito del testo si distingueranno quindi le due categorie di cera indicando con il termine cere paraffiniche quelle con struttura ordinaria e con il termine cere non paraffiniche (o amidiche) le cere A ed L. Ulteriori indagini condotte tramite *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) mostrano ulteriori associazioni fra le cere oggetto d'indagine, identificando temperature di fusione pari a circa 85 °C per N, 115 °C per W e B, 145 °C per A ed L.

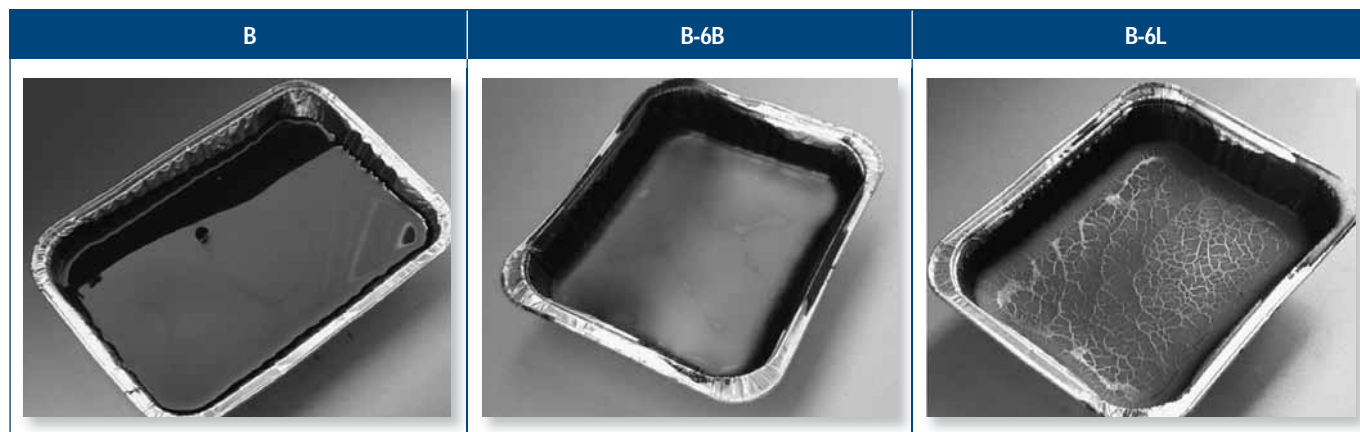
Le miscele bitume-cera sono state realizzate in laboratorio a partire da un bitume tal quale appartenente alla classe 50/70, di seguito identificato con la lettera B. La preparazione delle miscele è stata eseguita in laboratorio mantenendo il bitume ad una temperatura di 150 ± 5 °C.

La **Tab. 2** propone un quadro di sintesi delle miscele realizzate. La **Fig. 2** mostra le superfici di alcune delle miscele prodotte. È interessante notare come nel caso della modifica con cera non paraffinica (miscela B-6L) la superficie del campione risulti particolarmente opaca. È possibile ritenere che la particolare conformazione della superficie sia in questo caso da attribuirsi all'affioramento dei cristalli di cera, ovvero ad una diversa cristallinità residua. Le superfici lapidee oggetto di prova sono state ricavate da opportuna regolarizzazione di pietre ottenute da spacco di roccia calcarea compatta.

Tab. 2 Miscele bitume-cera

Miscela	Contenuto di cera [%]	Penetrazione a 25 °C [dmm]	Punto di rammollimento [°C]	Indice di penetrazione [-]
B	-	55	50,7	-0,8
B-3W	3,0	33	78,4	3,0
B-6W	6,0	26	95,5	4,6
B-3A	3,0	32	103,8	5,9
B-6A	6,0	28	116,8	6,7
B-3B	3,0	30	85,6	3,8
B-6B	6,0	26	97,0	4,7
B-3N	3,0	33	57,7	-0,4
B-6N	6,0	29	68,1	1,2
B-3L	3,0	31	100,5	5,5
B-6L	6,0	24	115,9	6,3

Fig. 2 Superfici delle miscele bitume/cera



3.2 Metodi di analisi

Lo sviluppo del programma sperimentale ha previsto la determinazione diretta delle forze di adesione che si generano all'interfaccia bitume-aggregato. Le indagini sono state condotte tramite misure sperimentali di *pull-off tensile strength* eseguite con *Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument* (PATTI) (Fig. 3).

Il principio di funzionamento del PATTI consiste essenzialmente nell'applicazione di un carico assiale che genera tensioni di trazione nel sistema bitume-aggregato ottenendo in questo modo una misura quantitativa delle forze di legame tra pellicola di bitume e superficie lapidea. Nello specifico della prova PATTI la forza viene originata per mezzo di aria compressa e trasmessa al film di bitume attraverso un sistema *pull-stub* realizzato da un pistone e da una piastra di reazione.

Per quanto concerne gli aspetti generali del metodo di prova, nello svolgimento della presente indagine sperimentale si è fatto riferimento alla norma tecnica ASTM D 4541 "Pull Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers" che identifica univocamente sia la strumentazione che la procedura operativa. L'apparecchiatura principale, o modulo di controllo, è stata alimentata con aria compressa alla pressione di 7 Bar e collegata a pistone e piastre di contrasto attraverso un tubo flessibile. La pressione trasmessa al sistema viene successivamente incrementata con gradiente costante nel tempo. L'incremento di pressione avviene agendo manualmente sulla valvola di controllo. La prova viene interrotta al momento del distacco tra il *pull-stub* e la superficie lapidea; in questo stesso istante si registra la pressione di pro-

va che, nota la geometria del sistema, permette il calcolo della tensione di trazione all'interfaccia.

Il confezionamento dei campioni è stato eseguito seguendo una procedura appositamente standardizzata nel corso della presente indagine. Campioni di geometria circolare sono stati preparati per ogni tipo di miscela utilizzando un quantitativo di materiale pari a 0,1 g ritenuto idoneo al fine di ricoprire l'intera sezione del pistone (*pull-stub*).

Ogni campione è stato confezionato in due fasi successive al fine di garantire l'integrale ricoprimento del supporto di prova e la migliore adesione alla superficie lapidea. Pertanto, in un primo momento il campione di legante è stato posizionato sulla superficie del *pull-stub* e mantenuto a temperatura pari 135 °C per 30 minuti. Successivamente si è proceduto al fissaggio sulla super-



Fig. 3 Pneumatic adhesion tensile testing instrument (PATTI)

ficie lapidea, anch'essa precedentemente riscaldata a temperatura di 135 °C. L'incollaggio è stato eseguito tramite semplice pressione manuale sulla superficie dell'aggregato ponendo particolare attenzione alla corretta evacuazione del bitume in eccesso attraverso le scanalature nella sezione del pistone. I campioni sono stati successivamente condizionati ad una temperatura di $22 \pm 0,5$ °C per circa 24h prima dell'esecuzione dei test. Il materiale costituente il pistone di prova ha rappresentato una ulteriore variabile. La procedura di prova prevede infatti che esista un contatto perfettamente solidale fra la superficie del pistone ed il film di legante. In queste condizioni anche il materiale con cui il pistone è realizzato diviene elemento in grado di influenzare il risultato della prova. Per questa ragione pistoni realizzati in ottone sono stati impiegati in affiancamento agli originali pistoni costituiti di alluminio.

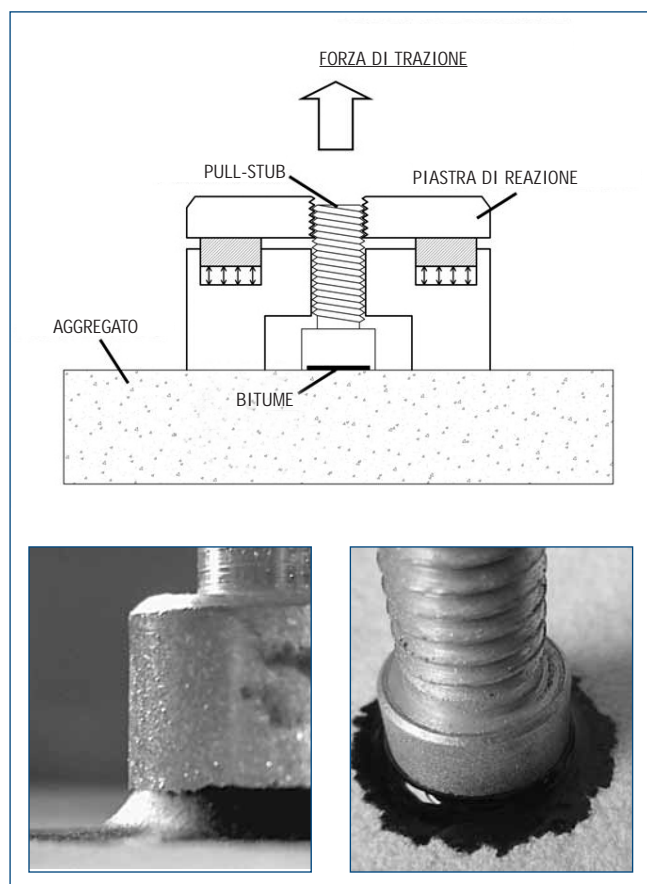


Fig. 4 Configurazione di prova per la determinazione della pull-off tensile strength, tramite strumentazione PATTI

4. Risultati

4.1 Definizione delle condizioni di prova

L'introduzione della prova PATTI risale all'esperienza condotta da Kanitpong e Bahia (2003). Nella configurazione originale il principale problema era rappresentato dal mancato controllo della geometria del film. Nella presente indagine si è pertanto proceduto a modifica del sistema di carico in accordo con le precedenti esperienze di Canestrari et al. (2010). La modifica eseguita sull'apparato di prova consiste principalmente nella realizzazione di intagli e scanalature di dimensioni standardizzate che regolano la geometria della superficie di incollaggio del pull-stub (Fig. 4). In particolare lo spazio tra il pull-stub e la superficie lapidea viene in questo modo fissato in 0,3 mm e lo spessore del film di bitume risulta controllato e ripetibile.

Nello svolgimento della prova, ulteriore ruolo di particolare criticità è rappresentato dalla velocità di applicazione del carico. Modalità e velocità (rate) di applicazione della pressione sono state pertanto trattate come variabili fondamentali nel corso della presente indagine. L'andamento della pressione nel tempo è stato acquisito per ogni singolo test al fine di eseguire un monitoraggio ed un controllo della effettiva velocità di applicazione della pressione.

In Fig. 5 viene mostrato a titolo di esempio un grafico pressione-tempo relativo ad una prova eseguita in condizioni standard.

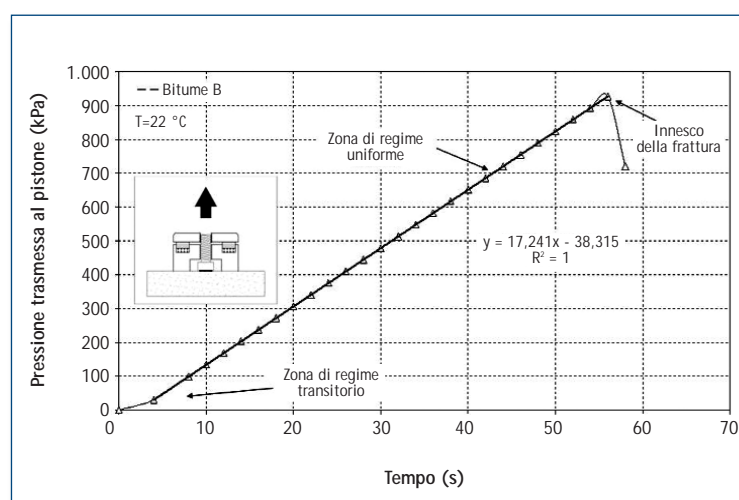


Fig. 5 Andamento della pressione trasmessa al pistone durante l'esecuzione della prova

Esaurito un iniziale periodo, sede di un evidente regime transitorio, la tensione applicata al materiale di prova assume effettivamente un andamento lineare nel tempo. La regressione lineare mostra infatti un ottimo accordo con i dati sperimentali ($R^2 = 1$) ed identifica un valore costante della velocità di applicazione della tensione quantificabile in circa 17,2 kPa/s. Il decadimento della tensione registrato a termine della prova ben identifica l'istante di distacco.

4.2 Determinazione della *pull-off tensile strenght*

I risultati delle prove PATTI sono riportati in **Tab. 3**. La massima tensione di trazione registrata al momento della rottura (*pull-off tensile strenght*) è indicata con il simbolo $\sigma_{t,max}$. A tale valore sono associate la deviazione *standard* ed il coefficiente di variazione calcolati su almeno 5 determinazioni indipendenti.

Per quanto concerne i dettagli di misura si possono inizialmente osservare due differenti aspetti inerenti la stima della ripetibilità. Ad eccezione dei risultati ottenuti per i leganti B-6B e B-3N nella configurazione con pistone in ottone, il coefficiente di variazione non eccede mai il valore limite di 10%. Questo risultato, peraltro in accordo con quanto precedentemente desunto da Canestrari et al. (2010), permette di associare una certa affidabilità al metodo di prova.

Al tempo stesso è possibile osservare come in diversi casi le prove condotte con pistone in alluminio e le prove

condotte con pistone in ottone conducano a risultati del tutto simili, sia in termini di tensione di picco che in termini di dispersione dei dati. Sui leganti B, B-6W, B-6L, B-3B e B-3N le due tipologie di pistone forniscono infatti il medesimo risultato. Lo stesso non può dirsi del tutto vero per i leganti B-6B e B-3A per i quali il pistone in alluminio restituisce resistenze sensibilmente più elevate. Occorre comunque osservare che proprio per il legante B-6B nella configurazione in ottone si ottiene la massima dispersione registrata attorno al valore medio. La deviazione *standard* in questo caso assume valore pari a 121,9 kPa indicando come il valore più elevato della resistenza di picco determinato con il pistone in alluminio risulti comunque interno all'intervallo di variazione dei risultati. Stessa indicazione appare, anche se in modo meno evidente, per il legante B-3A per il quale la deviazione *standard* risulta pari a 79,7 kPa. I risultati delle massime tensioni di trazione consentono ulteriori osservazioni. Considerando i test condotti con pistone in ottone, il bitume base mostra un valore di resistenza pari a circa 870 kPa. Valore non significativamente diverso si registra anche nel caso dell'alluminio. Fra le miscele bitume-cera il valore minore è riconducibile a B-6W, per il quale $\sigma_{t,max}$ è pari a circa 960 kPa. Risulta pertanto che in presenza delle cere si ottengano sempre resistenze maggiori rispetto a quanto ottenuto per il bitume base. Lo stesso risultato si ritrova considerando i dati ottenuti con pistone in alluminio. Per tutte le

Tab. 3 Risultati dei test PATTI

Legante	Pistone in ottone			Pistone in alluminio		
	$\sigma_{t,max}$ [kPa]	Dev. St. [kPa]	Co.Var. [%]	$\sigma_{t,max}$ [kPa]	Dev. St. [kPa]	Co.Var. [%]
B	871,2	55,1	6,3	885,1	78,7	8,9
B-3W	1068,9	74,1	6,9	-	-	-
B-6W	961,7	71,0	7,4	966,3	75,0	7,8
B-3L	1026,9	40,1	3,9	-	-	-
B-6L	1232,1	61,4	5,0	1199,6	76,1	6,3
B-3A	989,1	79,7	8,1	1047,9	80,3	7,7
B-6A	1014,3	61,0	6,0	-	-	-
B-3B	1116,7	41,5	3,7	1113,4	67,1	6,0
B-6B	1071,2	121,9	11,4	1137,5	34,1	3,0
B-3N	987,0	101,1	10,2	997,9	73,0	7,3
B-6N	1001,3	68,2	6,8	-	-	-

miscele, indipendentemente dal quantitativo e dal tipo di cera, si delinea quindi la chiara tendenza ad assumere valori di resistenza più elevati rispetto al bitume di base. Risulta inoltre come sussistano lievi differenze fra gli effetti prodotti dalle diverse cere. Le cere W e B, aventi struttura paraffinica e simile temperatura di fusione, comportano riduzione della resistenza nel passaggio dal 3,0% al 6,0% di concentrazione. Andamento opposto si verifica per le miscele contenenti cere amidiche (A ed L) per le quali $\sigma_{t,max}$ aumenta in accordo con il contenuto di cera nella miscela. Stessa transizione, anche se di limitata entità, si registra per le modifiche con cera N. I valori assoluti delle resistenze misurate per le diverse miscele rimangono comunque in ogni caso tra loro confrontabili.

4.3 Analisi delle superfici di rottura

Ulteriori elementi di analisi, utili anche per formulare una prima spiegazione dei risultati, possono ritrovarsi nell'analisi delle superfici di rottura. A questo proposito si riportano nel presente paragrafo alcune immagini delle superfici della lastra lapidea acquisite a termine della prova tramite microscopio digitale.

In **Fig. 6** si riportano le immagini relative al bitume di base B; in **Tab. 4** si riportano le immagini relative alle diverse miscele bitume-cera.

La sequenza di immagini propone risultati in preciso accordo con quanto mostrato dai valori numerici di resi-

stenza. Esiste infatti una sostanziale differenza fra la superficie di frattura ottenuta per il bitume di base e le superfici di frattura relative alle miscele bitume-cera.

Le superfici mostrate in Fig. 6 mostrano continuità della matrice bituminosa, che appare anche di spessore consistente, e non riportano traccia di cedimento adesivo. Si può pertanto ritenere che per il bitume base, in riferimento alle specifiche condizioni operative, l'adesione all'interfaccia bitume-aggregato sia maggiore della coesione interna del bitume stesso e la frattura si sviluppi internamente al film di legante. In questo caso risulta quindi immediato associare il valore di tensione $\sigma_{t,max}$ ad una crisi di tipo puramente coesivo. Situazione diversa si rileva invece per le miscele bitume/cera. Le superfici in Tab. 4 appaiono infatti di lettura più articolata rispetto a quella del bitume base ed in ogni caso risultano interessate da spessore decisamente ridotto del film di bitume rimasto adeso alla superficie lapidea, oltre che dalla estesa presenza di zone chiare. Un'analisi di maggiore dettaglio permette chiaramente di ricondurre la presenza delle aree di colore chiaro all'esistenza di domini di distacco prevalentemente adesivo. Ne consegue che i maggiori valori di tensione di picco registrati per le miscele bitume-cera siano di fatto associati ad un'essenziale cambiamento nella localizzazione della frattura. Per quanto concerne il tipo di cera si assiste inoltre ad una differenziazione del-

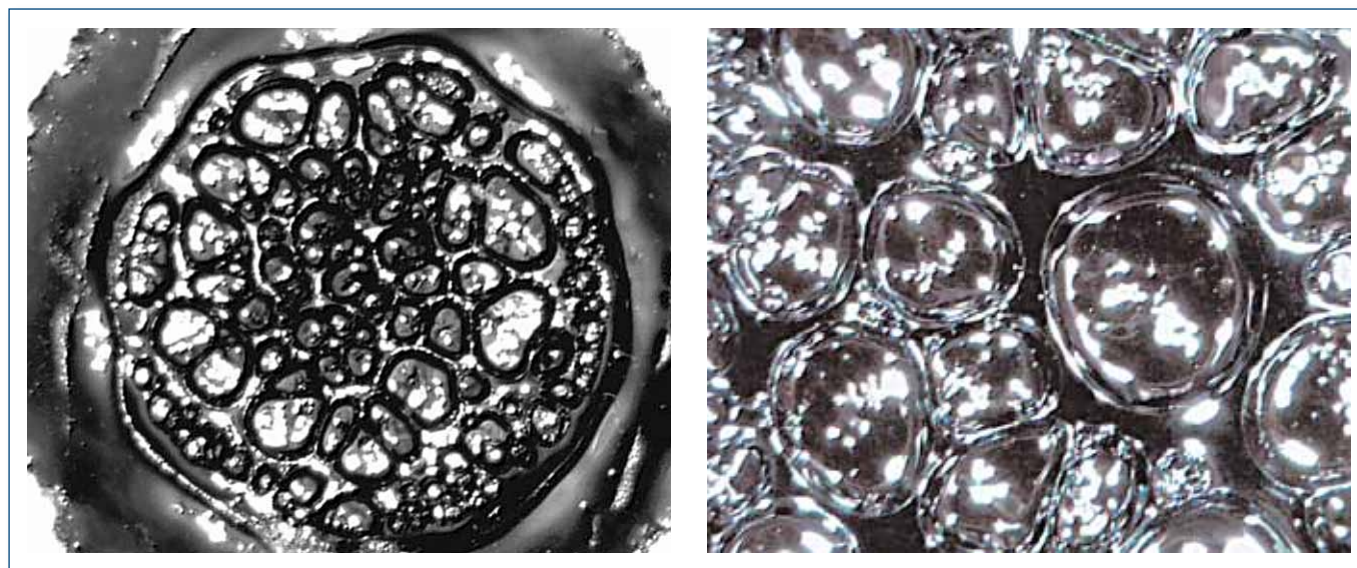
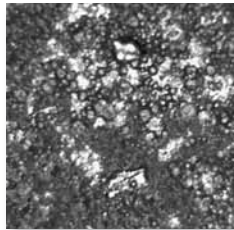
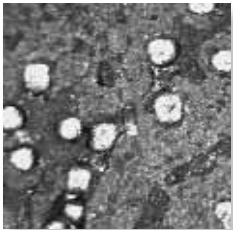
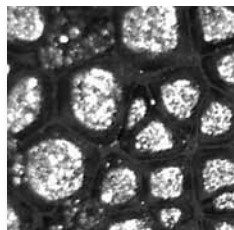
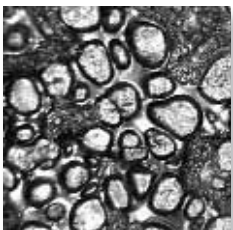
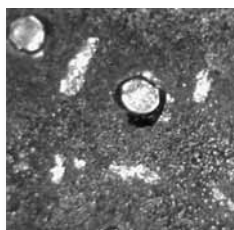
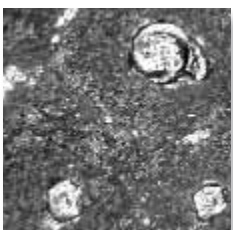
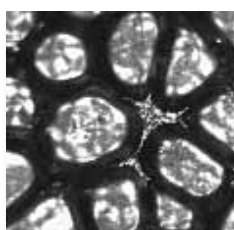
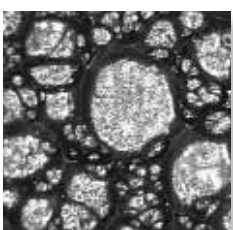
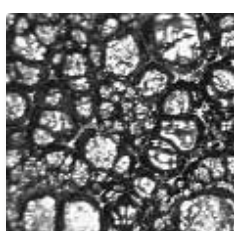
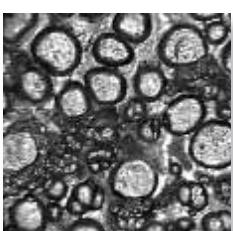


Fig. 6 Immagini della superficie di separazione del bitume di base B. Ingrandimento 10x (a sinistra) e 100x (a destra)

Tab. 4 Immagini della superficie di separazione per le miscele bitume-cera

Miscela	Modifica al 3,0%	Modifica al 6,0%
B/W		
B/A		
B/B		
B/N		
B/L		

le superfici. Risultano quasi integralmente adesive le condizioni di distacco in presenza delle miscele contenenti le cere W e B, paraffiniche ad elevato punto di fusione. Condizioni di distacco differenti, caratteristiche di una transizione fra un regime puramente coesivo ed uno puramente adesivo, si registrano invece per le altre miscele (contenenti le cere A, L e N).

Sulla base dell'analisi delle superfici di distacco si può quindi ritenere che la presenza della cera incrementi in modo significativo la resistenza coesiva del bitume. Tale incremento porta la coesione interna a superare l'adesione disponibile sull'interfaccia bitume-aggregato che di conseguenza, durante il test, viene a trovarsi interamente sollecitata. Per questa ragione la presenza della cera risulta nella delocalizzazione della frattura e nell'incremento dei valori della tensione di distacco.

4.4 Effetti di curing

Si presentano in questo paragrafo i risultati dei test PATTI condotti su campioni di miscele bitume-cera sottoposti a periodi di stagionatura (*curing*) di durata differente. Con il termine *curing* nella presente trattazione si intende il tempo intercorso fra il confezionamento della miscela e la preparazione del campione per il test. Il tempo intercorso fra la preparazione del campione e l'esecuzione del test è stato invece in ogni caso fissato in 24 ore come esposto precedentemente.

In Tab. 5 sono riportate le massime tensioni di picco $\sigma_{t,max}$ ed i valori delle deviazioni *standard* e dei coefficienti di variazione ottenuti durante la ripetizione dei test su campioni provenienti da miscele confezionate e sottoposte a prova PATTI dopo tempi di *curing* pari a 1 giorno, 60 e 180 giorni.

Tab. 5 Risultati dei test PATTI (tempo di *curing* = 180 giorni)

Legante	$\sigma_{t,max}$ [kPa]	Dev. St. [kPa]	Co.Var. [%]
B-3W	1200,8	28,8	2,4
B-6W	1121,7	46,6	4,2
B-6L	1221,9	44,9	3,7
B-6A	1201,1	69,8	5,8
B-6B	1349,9	52,4	3,9
B-6N	1769,1	39,7	2,2

Maggiormente significativa è l'osservazione dei risultati ottenuti su miscele confezionate il giorno precedente all'esecuzione del test (Tab. 6).

Tab. 6 Risultati dei test PATTI (tempo di curing = 1 giorno)

Legante	$\sigma_{t,max}$ [kPa]	Dev. St. [kPa]	Co.Var. [%]
B-3W	728,4	4,9	0,7
B-6W	776,6	42,6	5,5
B-6L	773,2	54,9	7,1

In Fig. 7 viene riportato l'andamento di $\sigma_{t,max}$ in funzione del tempo di curing.

I dati esposti mostrano come per le miscele bitume cera le resistenze adesive all'interfaccia bitume-aggregato siano da considerarsi risultato di forze che evolvono nel tempo. A questo proposito, di essenziale importanza è l'osservazione della variazione del dato di resistenza nel periodo di tempo che intercorre fra le prime due misurazioni. Le misure condotte immediatamente a termine della preparazione delle miscele determinano livelli di resistenza minori rispetto a quello proprio del bitume di origine. Al ripetersi delle misure dopo un certo periodo di tempo, le miscele bitume-cera oltrepassano il livello

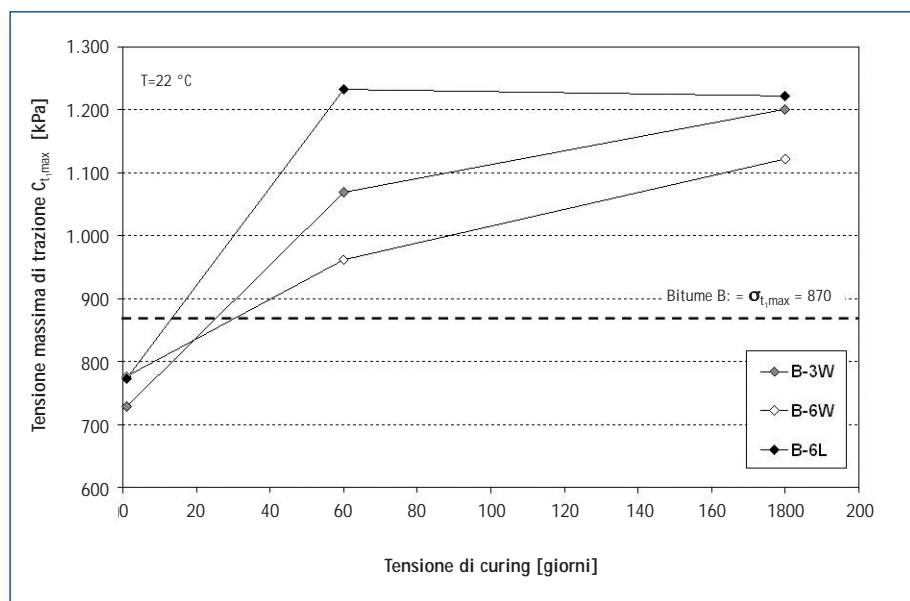


Fig. 7 Resistenza all'interfaccia per le miscele bitume-cera in funzione del tempo di curing

di resistenza offerto dal bitume B. Tale risultato, certamente connesso con interazioni bitume-cera che maturano nel tempo, rimane di significativa importanza e pone differenti interrogativi sulla generale unicità delle proprietà fisiche dei sistemi bitume-cera.

5. Conclusioni

L'impiego del PATTI ha permesso di indagare l'influenza di diverse cere impiegate per la formulazione di *warm mix asphalt* (WMA) sulle proprietà di adesione e coesione dei bitumi stradali. Dai risultati ottenuti si è potuto constatare che la presenza delle cere produce importanti variazioni nei risultati della prova. In presenza di cera, i valori numerici della tensione di trazione misurati al momento del distacco risultano incrementati rispetto al valore di resistenza ottenuto per il bitume di base.

Il miglioramento delle proprietà adesive può ritenersi determinato da due differenti aspetti. In primo luogo la presenza delle cere modifica le proprietà reologiche del legante riducendone la viscosità alle alte temperature. Questo fatto provoca un migliore ricoprimento dei granuli lapidei e di conseguenza produce un film maggiormente uniforme ed integro. In secondo luogo si può considerare come la presenza dei cristalli di cera produca un'intensificazione delle resistenze coesive interne al legante stesso. Tale ipotesi risulta oltremodo confermata dall'osservazione delle superfici di distacco analizzate al microscopio digitale. In ultimo si è mostrato come le resistenze adesive delle miscele bitume-cera siano in ogni caso da considerarsi come grandezza che evolve nel tempo. A causa dell'instaurarsi di fenomeni di curing, probabilmente connessi con una progressione del processo di cristallizzazione della cera, le resistenze crescono, e possono in ultima analisi pensarsi quale riflesso di fenomeni di reticolazione. Si ritiene tale aspetto meritevole di differenti approfondimenti.

Bibliografia

- ® **Edwards Y., Isacson U.**, "Wax in bitumen", *Road Materials and Pavement Design*, 6(3), pp. 281-309, 2005.
- ® **Giuliani F., Merusi F.**, "Flow characteristics and viscosity function in asphalt binders modified by wax", *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2, pp. 51-60, 2009.
- ® **Soenen H., Tanghe T., Redelius P., De Visscher J., Vervaecke F., Vanelstraete A.**, "A laboratory study on the use of waxes to reduce paving temperatures", *Proceedings of the 4th Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Copenhagen, Denmark, 2008.
- ® **Edwards Y., Redelius P.**, "Rheological effects of waxes in bitumen", *Energy and Fuels*, 17(3), pp. 511-520, 2003.
- ® **Lu X., Langton M., Olofsson P.**, "Wax morphology in bitumen", *Journal of Materials Science*, 40, pp. 1893-1900, 2005.
- ® **Edwards Y., Tasdemir Y., Isacson U.**, "Influence of commercial waxes on bitumen ageing properties", *Energy and Fuels*, 19, pp. 2519-2525, 2005.
- ® **Merusi F., Caruso A., Roncella R., Giuliani F.**, "Moisture susceptibility and stripping resistance of asphalt mixtures modified with different synthetic waxes", *Transportation Research Record: The Journal of the Transportation Research Board*, 2180, pp. 110-120, 2010.
- ® **Merusi F., Giuliani F.**, "Rheological characterization of wax-modified asphalt binders at high service temperatures", *Materials and Structures*, in press, doi: 10.1617/s11527-011-9739-4, 2011.
- ® **Little D., Bhasin A.**, "Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement", *NCHRP project 9-37*, 2006.
- ® **Kanitpong K., Bahia H.U.**, "Role of adhesion and film tackiness of asphalt binders in moisture damage of HMA", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 72, pp 502-528, 2003.
- ® **Canestrari F., Cardone F., Graziani A., Santagata F.A., Bahia H.U.**, "Adesive and coesive properties of asphalt-aggregate systems subjected to moisture damage", *Road Materials and Pavement Design*, vol. 11, p. 11-32, 2010.
- ® **ASTM D 4541-09**, "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers".
- ® **FHERL**, "Analysis of Available Data for Validation of Bitumen Tests", Report on Phase 1 of the BitVal Project;
- ® **Kanitpong K., Bahia H.U.**, "Relating Adhesion and Cohesion of Asphalts to the Effect of Moisture on Laboratory Performance of Asphalt Mixtures", *Transportation Research Record*, 1901, 2005.
- ® **Corté J.F., Di Benedetto H.**, "Matériaux routiers bitumineux 1 - Description et propriétés des constituants", Lavoisier, 2005.
- ® **Pais J.C., D.Silva H.M., Pereira P.A.A.**, "Development of a laboratory test for characterization of asphalt-aggregate adhesion".
- ® **Giuliani F., Merusi F.**, "Studio della reologia alle alte temperature dei bitumi modificati con cere Fischer-Tropsch", *Rassegna del Bitume*, 2008.