

TRANSICIONES VÍTREAS Y PORCENTAJES DE CRISTALIZACIÓN DEL ASFALTO Y SU RELACIÓN CON EL DESEMPEÑO A FATIGA A PARTIR DE CURVAS DE LISSAJOUS

Rafael Ernesto Villegas-Villegas¹, José Pablo Aguiar-Moya², Luis Guillermo Loria-Salazar³

¹Programa de Infraestructura del Transporte, Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, rafael.villegas@ucr.ac.cr

²Programa de Infraestructura del Transporte, Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, jose.aguiar@ucr.ac.cr

³Programa de Infraestructura del Transporte, Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

El asfalto es un material viscoelástico de alta complejidad en donde su respuesta mecánica se ve afectada por varios factores, siendo la susceptibilidad térmica el enfoque de este estudio.

Williams en 1955 afirma que la transición vítrea es el factor que más determina las propiedades viscoelásticas del material amorfo. La transición a un estado vítreo esta siempre relacionada por un cambio en las propiedades mecánicas, ópticas y termodinámicas del material. El material muchas veces se vuelve brillante, rígido y quebradizo.

Este proyecto busca estudiar el asfalto tanto virgen como a diferentes condiciones RTFOT y PAV. Estos asfaltos serán analizados con el Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC), en donde térmicamente se estudiaran las temperaturas intermedias de los asfaltos, con el fin de dilucidar transiciones vítreas o secundarias del material y el porcentaje cristales dentro de su estructura.

Una vez determinadas las temperaturas críticas a fatiga de las diferentes muestras, se verificara el cambio en las propiedades mecánicas de los asfaltos mediante el Reómetro Dinámico de Cortante (DSR). Para esto se utilizaran análisis de curvas de Lissajous la cual es una representación de la trayectoria de un punto móvil cuyas coordenadas rectangulares (x,y) se describen por movimientos armónicos simples, donde las funciones $x(t)$, $y(t)$ son entre sí perpendiculares, dando una representación de la histéresis del material.

Palabras clave: Calorimetría de Barrido Diferencial, Transición Vítrea, Fracciones Cristalizables de asfalto, Fatiga, Reómetro Dinámico de Cortante, Viscoelasticidad, Curvas de Lissajous.

1 Introducción

Como resultado de las investigaciones del programa SHRP, en los años 90 se dio un salto en la forma en que se evalúan los asfaltos mediante la metodología Superpave®. Esta metodología fue altamente novedosa en términos de caracterización de ligantes asfálticos puesto que se incorporó el concepto de desempeño del ligante y el efecto de la temperatura, que en las metodologías previas de caracterización de ligantes (ej. penetración, viscosidad) no era considerado directamente.

Las metodologías empleadas previo a Superpave daban cierta noción del comportamiento del ligante; sin embargo, al tener este un comportamiento visco-elástico, y dado que con dichas metodologías solo se puede medir consistencia o capacidad de fluir a condiciones puntuales de temperatura, no se podía caracterizar debidamente el material.

En este sentido, la mejoría en las tecnologías disponibles para caracterizar materiales ha crecido considerablemente por lo que en la actualidad, existe una gran gama de equipos y ensayos que miden diversas propiedades químicas, físicas y visco-elásticas de los ligantes asfálticos y los modificantes de los mismos [1].

Este artículo muestra los resultados del estudio del comportamiento reológico del asfalto utilizando barridos de temperatura para observar el cambio en el módulo complejo del material (G^*) y en el ángulo de fase (δ), en función de la temperatura y del tratamiento térmico en Horno de película delgada rotacional (RTFO, por sus siglas en inglés) y el Horno de envejecimiento a presión (PAV, por sus siglas en inglés). Estas propiedades serán comparadas con los resultados del Calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) que da información sobre transiciones secundarias, porcentajes de cristalización y la forma en que el material absorbe o disipa la energía, con lo cual es posible explicar la capacidad del asfalto a la deformación o a la fatiga.

2 Reología de los asfaltos

Cuando se habla de las propiedades reológicas de un asfalto y como estas van cambiando cuando el material se va oxidando, se debe tomar en cuenta que el asfalto en su estado inicial tiene un comportamiento cuasi-líquido y conforme disminuye la temperatura o se oxida va adquiriendo un comportamiento cuasi-sólido.

Angell en la década de los 80 estudió fuertemente el concepto de fragilidad de líquidos que se vitrifican y se manifiestan de forma dinámica y termodinámica. La fragilidad dinámica se refiere a las desviaciones de temperatura de Arrhenius y dependencia de propiedades de transporte o de relajación (viscosidad, fluidez, tiempo de relajación) [2]. Cuando se habla de viscosidad vítrea se asume que el material vítreo fundido es un fluido newtoniano y su viscosidad se define:

$$\sigma = \eta \text{ grad } v \quad (1)$$

Donde σ : tensor de esfuerzos, η : viscosidad, grad : gradiente espacial y v : vector de velocidad. La velocidad en un fluido newtoniano es independiente de la velocidad de deformación (idéntico con $\text{grad } v$) y solo depende de la temperatura y la composición en un proceso isobárico.

La transición de una condición líquida a una vítrea por reducción de temperatura, no es un fenómeno simple y es uno de los problemas más difíciles y controvertidos de la física de la materia condensada, a alta temperatura el tiempo de relajación τ de un líquido es dependiente de Arrhenius. Cuando la temperatura se reduce τ se desvía de la dependencia de Arrhenius y sigue la ley de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

donde A y T_0 son constantes [3].

En la industria del vidrio es clave conocer la composición química de este para poderle dar propiedades específicas, estas propiedades pueden ser análogas a otros materiales, incluso asfaltos muy oxidados tienen este comportamiento, en el cual la respuesta del material en función de la temperatura y el cambio en la composición química, pueden producir cambios en parámetros mecánicos incluso en órdenes de magnitud, en donde las ecuaciones constitutivas se relacionan con variables de estado del material como temperatura, presión y composición química.

Si se reescribe la ecuación de Arrhenius de la forma más simple temperatura versus viscosidad se obtiene:

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (3)$$

donde A y B : coeficientes independientes de la temperatura y T : temperatura.

Cuando el asfalto se vitrifica su comportamiento se asocia a un homogéneo desempeño de toda la muestra, P. Hrma afirma que el modelo VFT presenta restricciones en el comportamiento de materiales vítreos, la primera es que A debe convertirse en una constante “universal” pues es casi independiente de la composición química. La segunda restricción es que se requiere que estos materiales vítreos tengan un común valor de viscosidad y transición vítrea, pero en la realidad se han reportado ligeras variaciones producto de la composición química [4].

Este autor señala que un estudio anterior mostro que el VFT tiene como limitación que no pueden cumplir con las dos limitaciones anteriormente mencionadas. Es por esto que Neuville da una mejor aproximación en función de la ecuación de Adam y Gibbs:

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B(x)}{TS(T,x)}\right) \quad (4)$$

En donde $S(T, x)$ es la entropía de configuración vítrea [5].

En este sentido la aportación de un parámetro de entropía en el sistema redimensiona el concepto de la forma en se visualiza la vitrificación del material, pues toma en consideración la forma en que este se reacomoda, a una T determinada corresponde un cierto número mínimo de espacios, que permitan que cuando exista una fluctuación de energía el material pueda obtener otra configuración espacial.

Adam-Gibbs en su teoría se basan en que por encima de la T_g los tiempos de relajación molecular son muy cortos y por el contrario por debajo de la T_g los tiempos de relajación son muy largos. El crecimiento en los tiempos de relajación esta relacionados con la capacidad de reacomodo del material en el espacio físico.

Desde el punto de de entalpia en relación a la vitrificación de de materiales, la teoría se desarrolla para polímeros pero después se generaliza:

$$W(T) = A \exp\left(\frac{-z^* \Delta\mu}{KT}\right) \quad (5)$$

Donde A es un factor de frecuencia, $\Delta\mu$ representa el cambio de energía potencial por molécula y z^* es el tamaño mínimo de agrupación molecular para que exista un cambio en la configuración del material.

Adam y Gibbs calculan la transición promedio de la siguiente forma:

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp\left(\frac{-z^* \Delta\mu}{KT}\right) \quad (6)$$

El nuevo factor de frecuencia se denomina \bar{A} y es aproximadamente independiente de la temperatura, esto denota que la mayoría de la probabilidad de que una transición ocurra es cuando el tamaño de partícula es mayor a z^* , lo cual introduce el concepto de que la reología del material está ligada a la asociación de molecular o cristalizaciones del sistema. El tamaño crítico de z^* puede ser relacionado con la entropía de la configuración molar (S_C) del sistema:

$$z^* = \frac{NS_C^*}{S_C} \quad (7)$$

donde N: numero de Avogadro y S_C^* : entropía de configuración critica, no menor al valor $k \ln(2)$, porque al menos deben existir dos configuraciones para z^* . Así se podrá rescribir la ecuación de probabilidad de transición vítrea:

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp\left(\frac{C}{TS_C}\right) \quad (8)$$

Este valor de C puede considerarse constante. De la ecuación anterior se deduce que $W(T)$ es dependiente de la entropía de configuración del líquido que forma el vidrio. Los materiales vítreos poseen una entropía de configuración residual a la temperatura de transición vítrea (T_g) que está muy ligada a la dificultad de un cambio en la configuración de la estructura [6].

Las curvas de Lissajous son trayectorias móviles con coordenadas rectangulares (x,y) descritos por movimientos armónicos simples. Las ecuaciones que describen el movimiento son:

$$(1) x(t) = A_1 \text{sen}(\omega_1 t + \phi_1) \quad (2) y(t) = A_2 \text{sen}(\omega_2 t + \phi_2) \quad (9)$$

donde (1) y (2) son variables en el tiempo de un movimiento armónico simple, siendo (1) una función horizontal y (2) una función vertical.

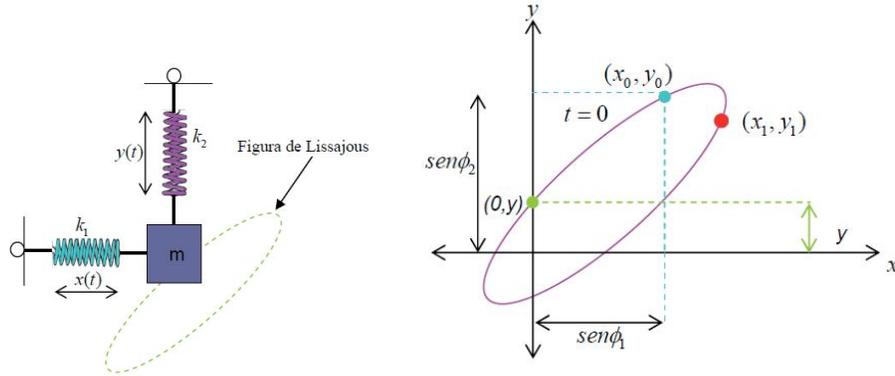


Figura 1. Diagrama de la modelación mecánica de Curvas de Lissajous [7].

Haciendo $t = 0$ y resolviendo $y(0) = y_0 = \text{sen}\phi_2$, entonces que $0 = \text{sen}(\omega_1 t + \phi_1)$ se obtiene que $t = -\frac{\phi_1}{\omega_1}$ y reemplazando este en la función de y :

$$y = \text{sen}[\phi_2 - (\frac{\omega_2}{\omega_1})\phi_1] \rightarrow \delta = \phi_2 - (\frac{\omega_2}{\omega_1})\phi_1 \quad (10)$$

Alternativamente si se tiene las ecuaciones paramétricas del movimiento se pueden describir de forma alterna de la siguiente forma:

$$(1) x(t) = \text{sen}(\omega_1 t) \quad (2) y(t) = \text{sen}(\omega_2 t + \delta) \quad (11)$$

Para poder correlacionar la forma de las curvas de Lissajous con el ángulo de fase, el módulo y la histéresis que el material presenta, es importante reconocer la relación f X:Y 1:1 respecto al ángulo de desfase del asfalto.

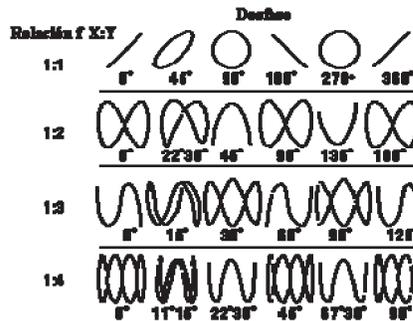


Figura 2. Formas de las curvas de Lissajous con respecto al ángulo [8].

El análisis DSC es una técnica que mide la diferencia de calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra de algún material y la de un material de referencia, como función de la temperatura. Por tanto, el análisis mide energía directamente y permite la determinación precisa de la capacidad calorífica de un material. De tal forma, el análisis se usa comúnmente en la determinación de las transiciones térmicas de primer orden (fusión y cristalización) y de segundo orden (transición vítrea), las cuales son de especial interés en el caso de modificantes para asfaltos [1][8].

Por encima de la transición vítrea, las sustancias poseen una gran movilidad en el estado fundido y nunca permanecen en una misma posición durante largo tiempo. Cuando desciende la temperatura, y se alcanza una temperatura característica, pueden adoptar una disposición sumamente ordenada, en forma de cristales. Los ordenamientos cristalinos, liberan calor, que es detectado como un incremento del flujo de calor en función de la temperatura [9].

3 Objetivo

A partir de análisis de asfaltos envejecidos y oxidados obtenidos en el DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial), inferir de acuerdo a los análisis en el DSR (Reómetro Dinámico de Cortante) la capacidad del material de disipar energía y la susceptibilidad de este a la fatiga.

4 Materiales utilizados

Los materiales utilizados en el estudio fue AC-30 como único tipo de asfalto de Costa Rica utilizado, puesto que la Refinería Costarricense de Petróleo (RECOPE) distribuye únicamente este tipo de asfalto. Los asfaltos fueron envejecidos en el RTFOT, además se oxidaron el PAV.

5 Descripción de métodos de ensayo

El estudio consistió en caracterizar los ligantes tratados térmicamente en el Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC) en el intervalo de temperatura comprendido entre los 0 y los 50 °C, con el fin de evaluar el material a las temperaturas intermedias de servicio. En consecuencia se cuantifico las temperaturas de las transiciones secundarias del asfalto y se observo el cambio en la entalpia de las muestras. Las propiedades mecánicas de los asfaltos se midieron con un DSR (Reómetro Dinámico de Cortante). Se considero en el método de medición reológica que el parámetro a considerar es el daño por fatiga del bitumen a temperaturas intermedias de servicio en carreteras comunes en la mayoría de países de Latinoamérica, para este propósito se realizo un barrido de temperatura desde los 10 a 34 °C, con una tasa de calentamiento de 0,5 °C/min, con velocidad angular 10rad/s y con deformación de 1%, utilizando una geometría de 8mm.

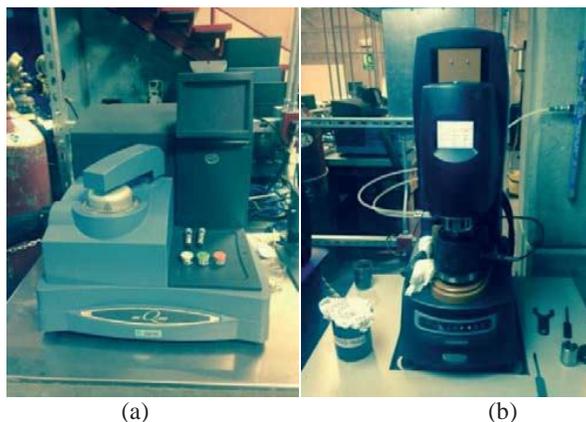


Figura 3. (a) DSC y (b) DSR

6 Resultados y análisis

6.1 Cambio en la composición química del asfalto

Para poder notar el cambio en la composición química del material se realizo análisis Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), con el fin de observar cambios en los carbonilos y

sulfóxidos de las muestras y poder relacionarlos con el comportamiento mecánico de las mismas, tanto originales como sometidas al RTFO y PAV.

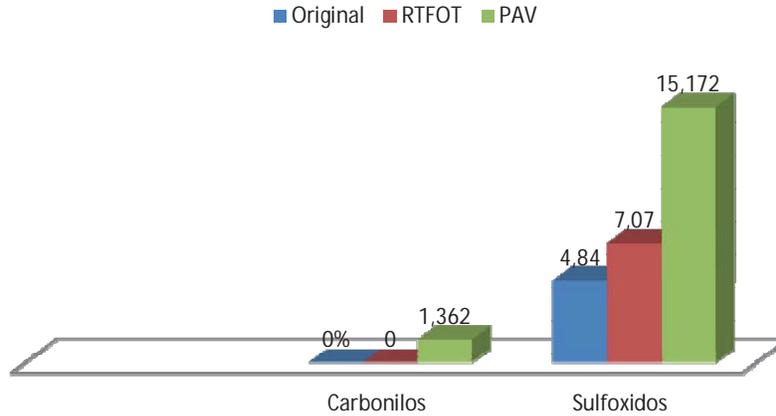


Figura 4. Análisis FTIR Asfalto Original, RTFO y PAV.

La figura muestra el incremento de los sulfóxidos en el RTFO con respecto al del asfalto original y como en el PAV este incremento es mayor y ya se encuentra el grupo carbonilo presente. Este hallazgo de la presencia del grupo carbonilo es una prueba certera que el asfalto esta oxidado.

6.2 Propiedades térmicas del material

Cuando el asfalto se oxida experimenta cambios en la forma en que el material disipa energía, conforme el ligante se envejece u oxida experimenta un aumento la rigidez de su estructura hasta el punto tal que su única forma de falla es la fatiga. Cuando se analizan los asfaltos en el DSC en condiciones del material original, envejecido en el RTFO y oxidado en el PAV se obtienen resultados que facilitan la comprensión del cambio en la respuesta termodinámica producto de un cambio en la composición química del material.

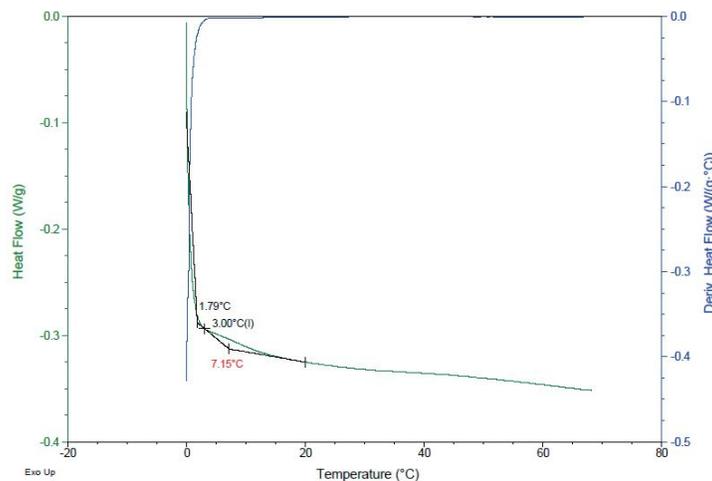


Figura 5. Análisis DSC Asfalto Original.

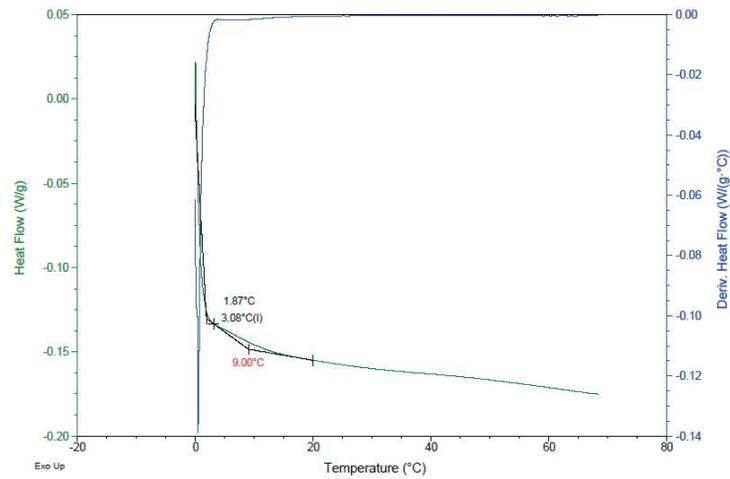


Figura 6. Análisis DSC Asfalto RTFO.

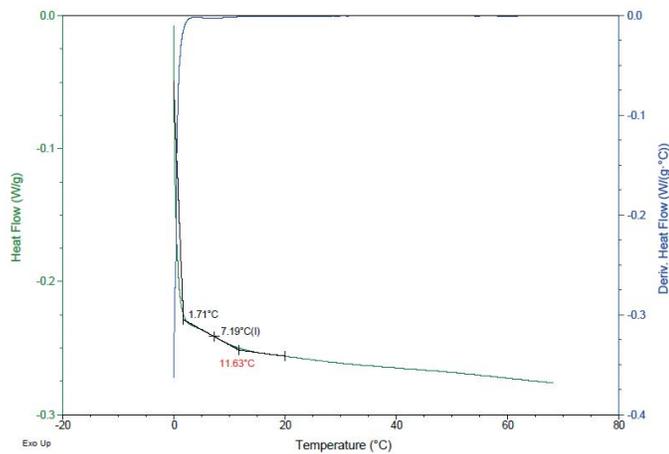


Figura 7. Análisis DSC Asfalto PAV.

Observando los termogramas de los asfaltos bajo los diferentes tratamientos térmicos, es importante en primer lugar aclarar que el ligante asfáltico es un material amorfo el cual no tiene punto de fusión ni de cristalización. El cálculo realizado en el intervalo de prueba en el DSC representa una transición secundaria del material, pues la transición vítrea ocurre a temperaturas muy por debajo de estas. Como se nota en las figuras anteriores conforme el material se envejece o se oxida la temperatura a la cual esta transición secundaria ocurre va en aumento según cambia la composición química del asfalto, entre mayor sea la temperatura a la cual ocurre la transición secundaria, el material presenta más rigidez y mayor susceptibilidad a la fatiga.

6.3 Cambio en el modulo del asfalto

Se le realizó un barrido de temperatura a las muestras entre los 10 y los 34 °C, simulando las temperaturas más bajas de exposición del asfalto en las carpetas de Centroamérica. Aplicando

las curvas de Lissajous y comparándolas con el módulo del material, se observan datos que correlacionan de manera coherente con los resultados de DSC.

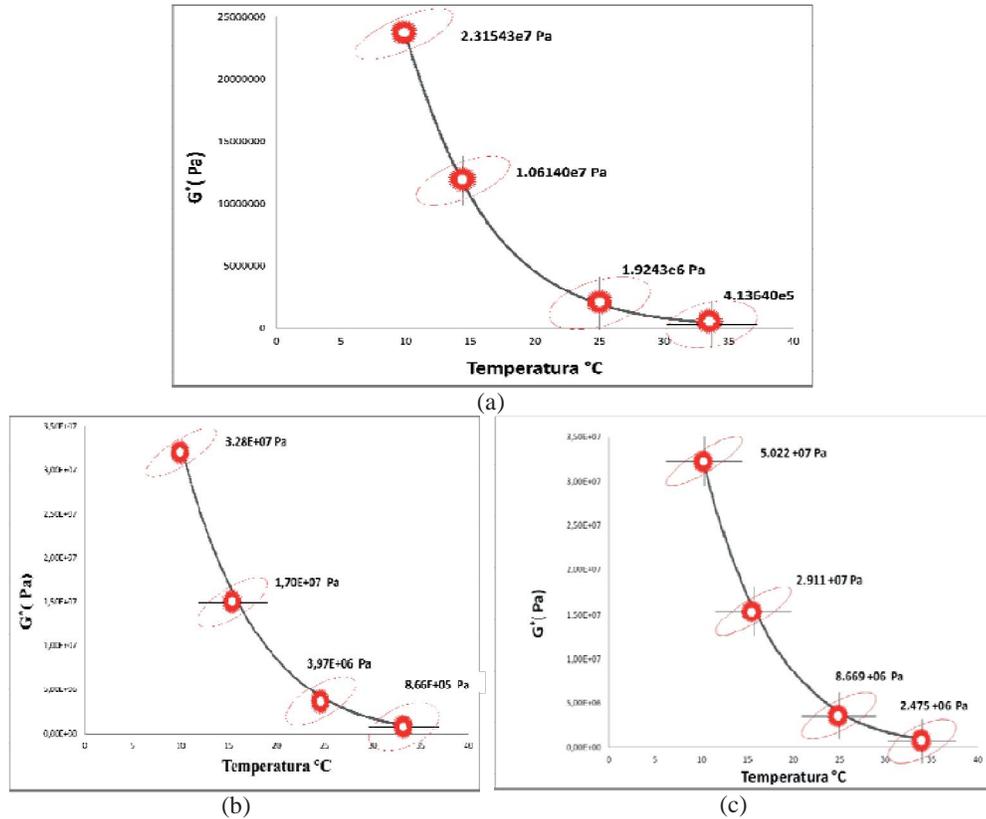


Figura 8. Comparación de las Curvas de Lissajous con respecto al modulo de los asfaltos (a) Original, (b) RTFO y (C) PAV.

En la figura anterior se observa como el modulo aumenta conforme disminuye la temperatura y como la forma de la curva no es lineal, esto provee información sobre la forma en que el material disipa energía y como la susceptibilidad del material a esta es diferente dependiendo del rango de temperatura a la cual se someta el asfalto. Por otro lado las figuras muestran un aumento significativo en los módulos del material y como estos están sujetos a la variación en la composición química del asfalto producto del tratamiento térmico efectuado en ellos.

6.4 Comparación entre las Curvas de Lissajous y el ángulo de fase de los asfaltos

Cuando se hacen mediciones en el reómetro dinámico de cortante, el esfuerzo y la deformación varían armónicamente con el tiempo, por tanto, cuando el material se somete a esfuerzo su respuesta se traduce en deformación. El ángulo de fase y la amplitud del radio de esfuerzo en relación a la deformación dependen de las propiedades de los materiales y aunque varíen con la frecuencia, aportan información sobre las propiedades del material.

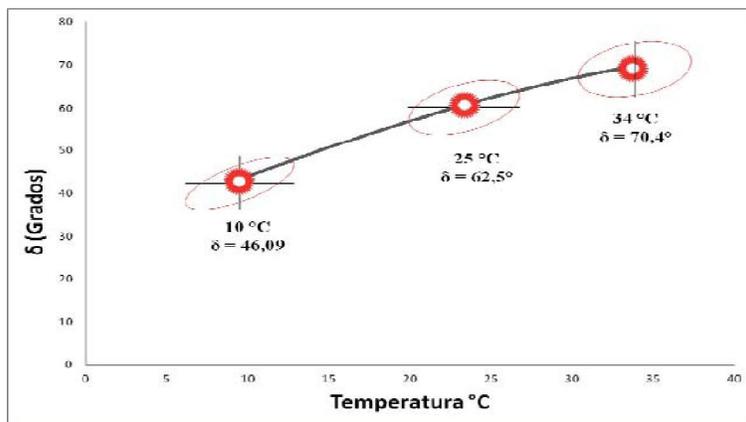


Figura 9. Comparación de las Curvas de Lissajous con respecto al ángulo para asfalto Original.

Para el asfalto original el ángulo de fase en todo el intervalo es mayor a 45° , esto quiere decir que $G'' > G'$ en todo el intervalo de medición. Si se compara con la curva de DSC para el mismo asfalto se nota que la transición secundaria ocurre a temperaturas más bajas que la de los asfaltos tratados en el RTFO y en el PAV. Las curvas de Lissajous para esta muestra ofrecen información de la respuesta del material al esfuerzo aplicado, conforme se acerca la curva a los 10°C la histéresis del material aumenta casi llegando a valores cercanos a los 45° , en donde la componente elástica del material domina. Por arriba de los 25°C se muestra una relajación en la histéresis del material y este tiende a disipar energía deformándose.

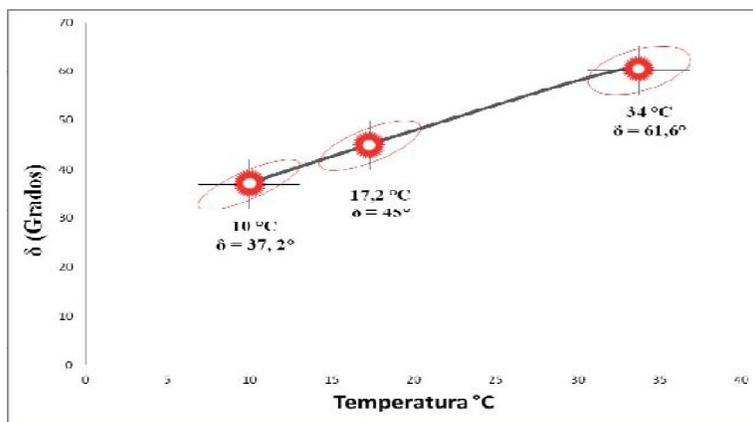


Figura 10. Comparación de las Curvas de Lissajous con respecto al ángulo de fase de asfalto RTFO.

Para el asfalto tratado en el horno de RTFO es posible notar un crecimiento en la histéresis del material en relación al asfalto original, en donde por debajo de los $17,2^\circ\text{C}$ el ángulo de fase es menor de 45° , esto significa que $G' > G''$ a temperaturas menores a esta y por lo tanto el asfalto es susceptible a la fatiga. A temperaturas mayores a 25°C la histéresis del material se relaja para no llega a un grado tal como la del asfalto original.

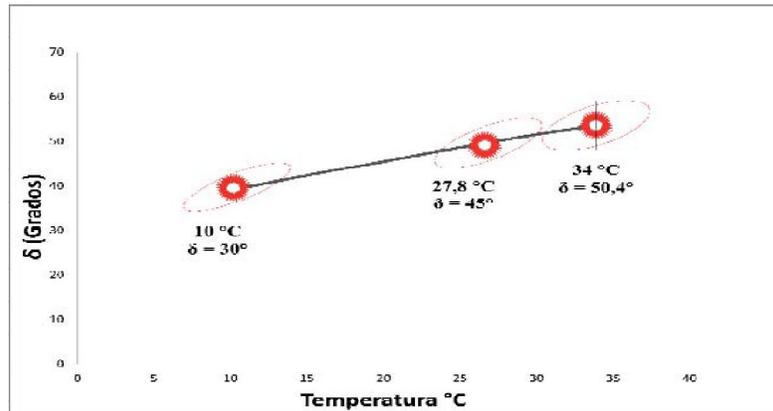


Figura 111. Comparación de las Curvas de Lissajous con respecto al ángulo de fase de asfalto PAV.

En relación a el asfalto oxidado en el PAV es notable la tensión que el material mantiene en su estructura, esta tensión es evidente en todo el intervalo de medición y la temperatura en donde $G'' > G'$ supera los 27,8 °C con lo que el material se fatiga a altas temperaturas.

Conclusiones

De los resultados obtenidos de la investigación se puede determinar que:

De acuerdo al análisis FTIR el contenido de sulfóxidos aumenta cuanto más severo es el tratamiento térmico de la muestra. En el caso del PAV la aparición del grupo carbonilo es evidencia clara de oxidación.

El ligante asfáltico es un material amorfo, el cual no tiene punto de fusión ni cristalización.

La variación del modulo del asfalto en función de la temperatura no es lineal, en contraposición el cambio en el ángulo de fase del material resulta ser lineal, lo cual permite proyectar de mejor manera con este parámetro.

La relación entre G'' y G' y su relación con el ángulo de fase muestran de forma eficiente la forma en que el asfalto disipa energía y es un buen parámetro para deducir si es susceptible a la deformación permanente o a la fatiga.

Para la poder obtener una temperatura se referencia para las relaciones G'' y G' es necesario tener un historial importante de mediciones realizadas.

Las curvas de Lissajous muestran claramente la histéresis del asfalto y son una herramienta eficaz para entender el desempeño del material.

REFERENCIAS

- [1] Rafael Ernesto Villegas-Villegas, Jose Pablo Aguiar-Moya, Luis Guillermo Loria-Salazar, Alejandro Navas-Carro. "Métodos modernos de incorporación polimérica en matrices asfálticas", Revista Ingeniería de Obras Civiles - RIOC - Volumen 2/2012 ISSN 0719-0514.
- [2] C.A. Angell. "Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit", Solids 73 (1985) 1.
- [3] Kostya Trachenko. "The Vogel-Fulcher-Tammann law in the elastic theory of glass transition", Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Downing Street, Cambridge CB2 3EQ, UK.

- [4] P. Hrma. "Glass viscosity as a function of temperature and composition: A model based on Adam-Gibbs equation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 354, Issue 29, 1 July 2008, Pages 3389-3399.
- [5] D.R. Uhlmann. "A kinetic treatment of glass formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 7, Issue 4, May 1972, Pages 337-348.
- [6] El Souaidi Mohamed. "Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema $Sb_2 Se_3 GeSe_2$ ", 1998).
- [7] Jimmy Alexander Cortés Osorio, Nestor Fabio Montoya, José Andrés Chaves Osorio. "Herramientas pedagógicas aplicadas en la enseñanza de las figuras de Lissajous", *Scientia et Technica* Año XIV, No 40, Diciembre de 2008. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122- 1701.
- [8] <http://forum.lawebdefisica.com/threads/25039-Figuras-de-Lissajous-en-un-osciloscopio>
- [9] Rafael Ernesto Villegas-Villegas, Luis Guillermo Loría-Salazar, José Pablo Aguiar-Moya, Wilmar Darío Fernández-Gómez, Fredy Alberto Reyes-Lizcano. "Recycling of banana production waste bags in bitumens: A green alternative", *Eurobitumen*, Istanbul (Turquía).
- [10] Cristina Fuentes Audén. "Diseño de nuevos ligantes sintéticos a partir de materiales reciclados", Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica Universidad de Huelva, ISBN: 978-84-96826-80-9.