

布敦岩沥青灰分胶浆动态流变性能和微细观特性

王 明¹, 林发金², 刘黎萍¹

(1. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 福建省泉州市公路局, 福建 泉州 362000)

摘要: 将布敦岩沥青(BRA)中的矿物质(灰分)提取出来,与基质沥青拌合制备灰分胶浆(粉胶质量比=0.8:1)。采用动态剪切流变性能试验、X衍射分析以及扫描电子显微分析技术,研究胶浆的动态流变特性以及灰分、矿粉物质的微细观特性。结果表明:灰分胶浆的高温流变性能比矿粉胶浆要好,抗变形能力更强,性能高温等级为76℃;灰分胶浆和矿粉胶浆的动态力学温度谱、频率谱具有一定的相似性;灰分物质表面存在较多的凸起和凹陷结构,外表呈蓬松的鳞片状,纵向起伏较大,微尺度振幅达到0.35 μm,比表面积远大于矿粉。其发达的孔隙和沟纹结构,可以增加结构沥青的膜厚度,使得水分子难以破坏沥青-集料界面,增强填料对沥青的吸附作用,提高沥青与集料的黏结强度。

关键词: 道路工程;灰分胶浆;矿粉胶浆;动态流变性能;微细观特性;黏附性

中图分类号: TP15

文献标志码: A

Dynamic Rheological Properties and Microscopic Characteristics of Ash Mastics

WANG Ming¹, LIN Fajin², LIU Liping¹

(1. Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Highway Bureau of Quanzhou of Fujian Province, Quanzhou 362000, China)

Abstract: Ash components were extracted from button rock asphalt, which mixed with the pure asphalt with the mass proportion of ash and asphalt as 0.8 : 1. The dynamic shear rheological tests, X-ray diffraction analysis techniques and the scanning electron microscopy were applied to the study of the rheological properties of ash and mineral filler mastics, and microscopic characteristics of ash and mineral filler. The results show that ash mastics has a better high temperature rheological properties than filler mastics, with the high temperature grade up to PG76 ℃. However, the two mastics have a similar trend for the changes of performance when the temperature and the frequency increase. There are some

protrusions and depressions structure in ash material with a fluffy scale-like surface. The vertical micro scale amplitude reaches 0.35 μm and the specific surface area is much larger than that of the mineral filler. A well-developed porosity and ditch grain structure can enhance the adsorption of filler for asphalt, and the bond strength of asphalt and aggregate improves. The film thickness of the structure of asphalt increases, which prevents the water molecules from damaging the asphalt-aggregate interface.

Key words: road engineering; ash mastics; mineral filler mastics; dynamic rheological properties; microscopic characteristics; adhesion property

布敦岩沥青(BRA)是在热、压力、氧化、融媒、细菌的综合作用下生成的沥青类物质,由一定比例的矿物质和纯的岩沥青两种组分组成。岩沥青不含蜡、耐久性好,与基质沥青的相容性非常好,可以形成一种以天然沥青大胶束分子为中心,普通沥青小分子填充、包围的新的胶体结构,性能较为稳定。因此,近年来岩沥青作为沥青或混合料添加剂的研究逐渐增多。

文龙等人的研究^[1]证实了BRA岩矿微观孔隙发达,具有极强的吸附自由沥青的能力;刘树堂、郭中印等人^[2]的研究通过电子探针检测,测得了布敦岩沥青的矿物组成元素主要为碳、氧、硫、硅、镁、铝、钙、钾及铁等;长安大学王恒斌等人^[3]研究表明,BRA胶浆具有与SBS改性沥青相同的流变性能;周国强、杜少文^[4]的研究证明了岩沥青改性沥青混合料具有很好的抗车辙能力、高温抗变形能力,同时利用X射线衍射分析,证实了BRA中矿物的主要成分为方解石^[5-6]。但是,这些研究都是将BRA看作单组分材料整体评价改性效果。为了进一步探究BRA性能,将BRA中的矿物质和岩沥青组分分离开来,逐

收稿日期: 2015-03-13

基金项目: 福建省交通运输科技项目(201449)。

第一作者: 王 明(1987—),女,博士生,主要研究方向为路面结构与材料。E-mail: wmm156@sina.com

通讯作者: 刘黎萍(1968—),女,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为路面结构与材料。E-mail: liu.liping@163.com

一进行评价是很有必要的。

本文主要针对 BRA 中灰分物质的性能进行探究,并且将灰分物质和石灰岩矿粉物质进行比对,为进一步分析评价 BRA 的性能以及研究改性其改性沥青或混合料的性能^[7]奠定基础。

1 实验材料与研究方法

1.1 实验材料

实验采用壳牌 70 号基质沥青,性能指标满足相应规范技术要求;石灰石矿粉及 BRA 是不同厂家提供的成品,其技术指标如表 1 和表 2 所示。

表 1 矿粉性能指标

Tab.1 Mineral performance indicators

指标	表观密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	含水量/%	塑性指数	外观
试验结果	2.723	0.10	2.4	无
技术标准	≥ 2.50	< 1.0	< 4	无团粒结块

表 2 BRA 性能指标

Tab.2 BRA performance indicators

性能指标	试验结果	标准
沥青含量	25	≥ 18
灰分含量	75	-
密度 (15 $^{\circ}\text{C}$) / ($\text{g} \cdot \text{cm}^3$)	1.75	≥ 1.70
含水量	< 1.0	< 2.0

1.2 矿物成分分析

为鉴别 BRA 中灰分物质与石灰岩矿粉物质矿物组成成分的差异,利用北京普析通用仪器有限责任公司的 X 衍射仪,额定功率 4 kW,角度重现性 $\leq 0.0005^{\circ}$,最小步宽 0.0001° ,测量精度 $\leq 0.001^{\circ}$,对灰分物质和矿粉物质进行组分分析。其中,X 衍射分析结果如图 1 所示。

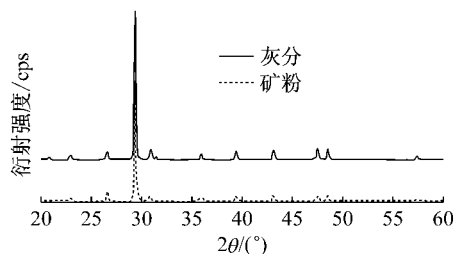


图 1 X 射线衍射分析结果

Fig.1 Results of ash and mineral filler by XRD test

由图 1 中 X 衍射曲线可知,两种物质出现衍射峰的位置基本相似,衍射强度稍有不同,灰分物质的衍射强度稍大于矿粉,尤其是在衍射角为 30° 左右时,灰分物质的衍射强度是矿粉物质的 3 倍左右,同时这也是这两种物质衍射强度最大的位置。由于 X

衍射强度正比于物相的含量,衍射强度的差异暗示了组分含量的差异。由图谱解析依据衍射峰位和衍射强度可以推断,这两种物质的主要化学组成成分是 CaCO_3 ,含量在 $81\% \sim 85\%$ 之间;其次是 SiO_2 成分,含量在 $7\% \sim 9\%$ 之间。因此,X 衍射分析表明,这两种物质的成分基本相同,只是矿物成分的含量有所区别。

1.3 研究方法

灰分获取:采用德国的沥青混合料分析仪将布敦岩沥青中的灰分和纯沥青组分进行分离,试验中采用足量的三氯乙烯溶剂,将 BRA 中的沥青组分全部溶解掉,得到较为纯净的灰分物质,用于后续沥青胶浆的制备;

胶浆的制备:将基质沥青升温至 120°C ,加入定量灰分物质(0.8:1=灰分质量:基质沥青质量,此配比参照混合料常用胶浆配比,采用控制变量法研究灰分胶浆和矿粉胶浆的性能)并搅拌,搅拌时间为 90 min,使灰分物质均匀分散在基质沥青中,制成灰分胶浆;矿粉胶浆的制备与灰分胶浆工艺相同;

研究方法:首先,采用动态剪切流变试验进行灰分胶浆和矿粉胶浆高温性能分级,然后采用温度扫描和频率扫描试验进行胶浆动态流变性能的研究,最后采用扫描电子显微技术研究了矿粉和灰分等颗粒物质的显微结构形貌,力求达到微观结构和宏观性能的有效统一。

2 试验结果

2.1 高温性能

动态剪切流变仪^[8]是用来测试沥青胶结料粘性和弹性特征的仪器,试验中 G^* 为复数剪切模量; δ 为相位角; $G^* / \sin \delta$ 为高温劲度系数,该系数越大,代表沥青变形越小,越有利于抵抗车辙产生^[9]。图 2 是原样灰分胶浆和矿粉胶浆的车辙因子试验结果。表 3 是灰分胶浆和矿粉胶浆原样、短期老化后的动

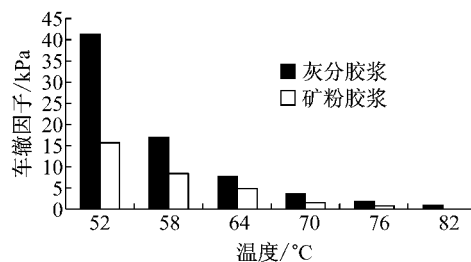


图 2 灰分胶浆和矿粉胶浆车辙因子

Fig.2 Rutting factor of ash mastics and mineral filler mastics

态剪切流变试验结果。

表3 动态剪切试验结果

Tab.3 The results of dynamic shear rheological test

温度/℃	灰分胶浆		矿粉胶浆	
	原样	短期老化	原样	短期老化
52	41.21		15.79	
58	16.93		8.446	
64	7.796	31.23	4.824	10.29
70	3.540	13.94	1.525	4.795
76	1.734	6.57	0.7636	2.268
82	0.925			
标准/KPa	≥1.0		≥2.2	
PG 高温等级/℃	76		70	

由图2可知,在52~82℃(除64℃)高温范围内,灰分胶浆车辙因子几乎都是矿粉胶浆车辙因子的2倍。因此,灰分胶浆高温抗变形能力优于矿粉胶浆,抵抗高温车辙能力更强。

由表3可知,灰分胶浆的PG高温等级为76℃,矿粉胶浆是70℃,灰分胶浆比矿粉胶浆高一个等级,而且老化前灰分胶浆的车辙因子是矿粉胶浆的2倍,老化后是矿粉胶浆的3倍左右。因此,无论对于老化前还是老化后胶浆,灰分胶浆的抗变形能力远大于矿粉胶浆。这不但与灰分物质质地较硬、模量较高有关,经过短期老化的“热效应”之后,灰分与矿粉相比,与沥青的粘附性更好,融合的更好,大大增加了其高温抗变形能力。

2.2 动态流变性能

2.2.1 温度扫描试验

沥青是典型的黏弹性材料,劲度模量、相位角等性质对温度和频率都具有很强的依赖性。尤其是大温差地区,通过温度扫描试验来研究沥青胶浆连续的流变行为。设定温度范围30~60℃,频率为10 Hz,得到的灰分胶浆和矿粉胶浆的温度扫描曲线,如图3所示。

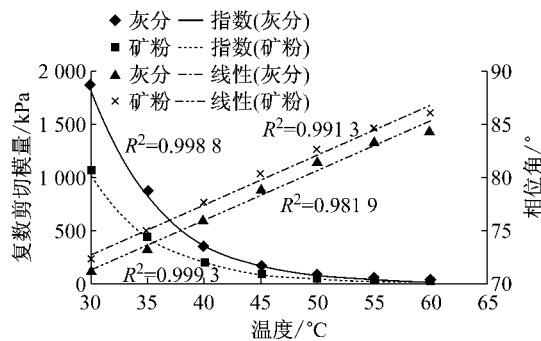


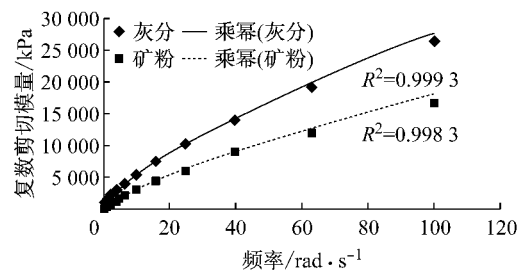
图3 灰分胶浆和矿粉胶浆的温度扫描曲线

Fig.3 Temperature scanning curves of ash mastics and mineral filler mastics

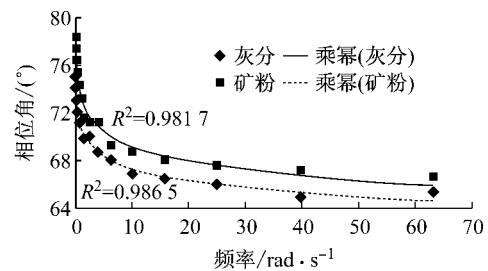
由图3可知,沥青胶浆的复数剪切模量随着温度的升高而下降,相位角随温度的升高而增大,这是因为温度的升高使的材料内部的自由体积增大,材料性能由低温的高弹态向高温的粘流态转化,弹性成分的比例减小,粘性成分的比例增大^[3,10-11]。同时,对比灰分、矿粉胶浆扫描曲线可知,灰分胶浆的复数剪切模量大于矿粉胶浆,相位角小于矿粉胶浆,因此,可以推断灰分物质自身的模量应该大于矿粉物质,但是从扫描线的变化趋势来看,两种胶浆属于同一性质的材料,流变性能变化趋势极为相似,复数模量随温度的变化遵循指数函数变化规律,拟合优度 R^2 均达到0.99,相位角遵循一次函数变化规律,拟合优度 R^2 达到0.98,拟合效果非常好。因此,通常的研究将BRA中的灰分物质看做矿粉物质的混合料配比是可行的。

2.2.2 频率扫描试验

沥青路面结构在行车荷载下主要表现为动态加载效应,不同的荷载频率下,沥青胶浆材料会呈现出不同的黏弹特性^[10]。在温度25℃,频率范0.1~100 rad^{-1}s 条件下,进行频率扫描试验,如图4所示。



a 复数剪切模量频率扫描曲线



b 相位角频率扫描曲线

图4 灰分、矿粉胶浆的频率扫描曲线

Fig.4 Frequency sweep curve of ash mastics and mineral filler mastic

由图4可知,沥青胶浆的复数剪切模量随频率升高而增大,相位角随频率升高而降低,这是因为荷载频率大时,荷载和材料的作用时间较短,沥青胶浆的变形小所致。同时,对比灰分胶浆和矿粉胶浆的频率扫描曲线可知,灰分胶浆在任一频率下的模量

都比矿粉胶浆高,而相位角较低,但是两者模量、相位角的拟合曲线都遵循了幂函数模型,拟合优度均大于0.95,再次证明了这两种胶浆本身属性的一致性。因此,这也验证了对于沥青胶浆材料,降低温度和增加频率的效果是等效的,这就是时温等效的原理^[10]。

2.3 微细观特性

2.3.1 表面细观构造

为进一步研究灰分和矿粉的本质特性,采用美国FEI公司的型号为Quanta 200的扫描电子显微镜在1 000倍的放大倍数下,分别观测灰分和矿粉的显微结构形貌如图5所示,对灰分和矿粉物质的表面细观构造进行研究。同时,为了进一步量化分析灰分和矿粉物质的表面纹理形貌特征,采用电子显微镜三维立体形貌分析的专业软件Gwyddion 2.15,对形貌图像的局部纵向起伏特性进行量化表征,如图6是描述形貌图沿黄色线条部分纵向起伏特性(表面粗糙度 Roughness)的示意图;在粗糙度的研究分析中, R_a 为平均粗糙度, R_{ms} 为均方根粗糙度,Median为中值粗糙度,图像三个粗糙度指标的统计数据结果如图7所示(即整个图像的平均粗糙度)。

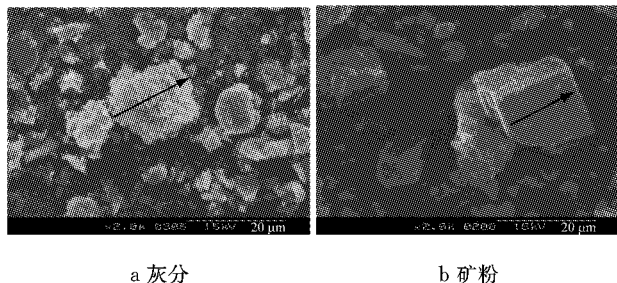


图5 扫描电子显微图像

Fig.5 Scanning electron microscope image

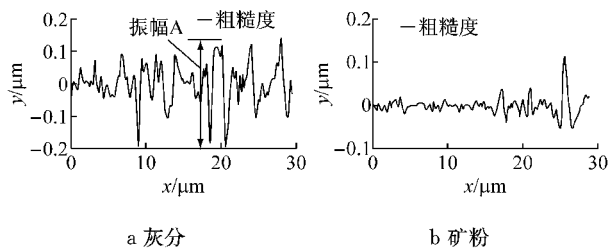


图6 纵向起伏特征示意图

Fig.6 The feature of longitudinal ups and downs

由图5结合图6微尺度纵向起伏特征可知,图5a灰分物质表面呈现很多麻面似的凸起,外表呈蓬松的鳞片状,看起来像是更小的颗粒聚集在一起形成,表面相对较为粗糙,纵向起伏波动较大,图6a中最大的纵向波动振幅A达到了 $0.35\mu\text{m}$,而图5b矿

粉表面较为平滑、致密、无孔隙或是较大的褶皱,纵向起伏很小,图6b纵向起伏的振幅大部分均在 $0.05\mu\text{m}$ 之内。此外,图7中三个粗糙度 R_a , R_{ms} , R_m 统计结果显示,无论采用哪个指标,灰分的粗糙度均大于矿粉物质。

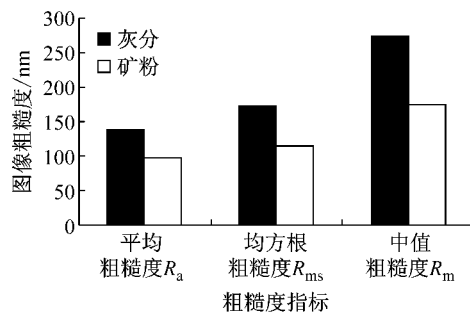


图7 粗糙度量化分析

Fig.7 The results of roughness quantitative analysis

显然,尽管灰分与矿粉物质组成成分差别不大,灰分物质的比表面积远大于矿粉物质,两种物质的微细观构造存在很大的差异,必然暗示了不同的本质属性。这是因为灰分物质特殊的表面细观构造,较大的比表面积,发达的孔隙和沟纹结构,可以增强填料对沥青的吸附作用。同时,由于微孔隙的毛细作用,填料颗粒首先吸附分子量较低的油分,填料表面越粗糙、孔隙越发达,吸收的油分就越多,那么填料表面上所聚集的强极性沥青质层就越厚,沥青膜表面达到动力平衡状态时距离界面距离就越大,即“结构沥青”膜的厚度越大,吸附效果越好,最后的宏观表现就是对沥青胶浆的性能产生明显的影响,可以增加沥青与灰分的黏结面积,提升了黏结强度。因此,可以推测灰分物质加入到沥青混合料中可以改善沥青混合料的水稳定性。

2.3.2 灰分对混合料性能的改善

为了验证灰分可以增加沥青胶浆的黏附特性,改善沥青混合料水稳定性的特性,以AC-13级配为例,对普通沥青混合料、BRA(灰分含量高达80%)改性沥青混合料、SBS改性混合料的水稳定性能进行测试,以表征沥青混合料水稳定性的冻融劈裂强度比(TSR)为评判指标进行验证,试验结果如图8所示。

由图8可知,几种改性沥青混合料的冻融劈裂强度比(TSR)相差较大,BRA改性>SBS改性>普通沥青混合料。其中,BRA改性冻融劈裂强度比为96.5%,远大于普通沥青混合料的67.7%,甚至比SBS改性的TSR 85.6%还要高,灰分物质的存在大幅度提升了混合料的TSR,改善了沥青混合料的抗

水损害性能。因此,灰分特殊的表面细观构造,确实提高了沥青和集料之间的黏附特性,增加了结构沥青的膜厚度,水分子难以破坏沥青-集料界面,改善了沥青混合料的水稳定性。同时,本文的研究成果,和文献[11] Sigit Pranowo 的研究,BRA 特殊的孔隙发达结构,表面粗糙度较大,可以提升沥青混合料的摩擦系数,提高混合料抗摩擦性能的研究结果是一致的,实际工程应用中可以考虑将布敦岩沥青改性混合料用于南方多雨地区。

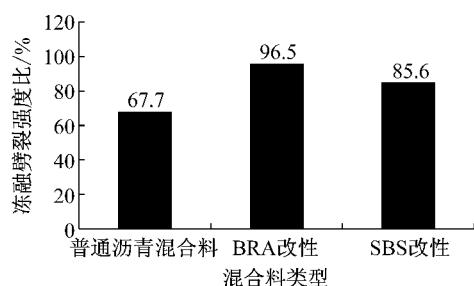


图8 混合料水稳定试验结果

Fig.8 The TSR test results of asphalt mixture

3 研究结论

(1)在同一粉胶比(灰分/矿粉质量:沥青质量)为0.8:1的情况下,灰分胶浆PG高温等级为PG76,比矿粉胶浆高一个等级,高温抗变形能力优于矿粉胶浆;

(2)由温度、频率扫描试验可知,灰分胶浆和矿粉胶浆随温度、频率的变化特性是一致的;但是,相同温度、频率下灰分胶浆的模量大于矿粉胶浆,而相位角小于矿粉胶浆;

(3)显微结构分析表明:BRA灰分与矿粉物质矿物组成成分相似,但是表面细观结构组成存在较大差异。灰分物质表面存在无数凸起及少量的大幅度凹陷,外表呈蓬松的鳞片状,微尺度纵向起伏较大,而矿粉物质表面相对光滑、致密,纵向起伏很小。灰分比表面积远大于矿粉物质以及发达的孔隙和沟纹结构,有利于提高沥青胶浆的黏结强度。

参考文献:

[1] 文龙,王晓江,柳浩,等. 布敦岩天然沥青的材料特性与改性机理分析[J]. 公路,2011(6):142.
WEN Long, WANG Xiaojang, LIU Hao, *et al.* Aterial

properties and modified mechanism analysis of buton rock asphalt[J]. Highway,2011(6):142.

- [2] 刘树堂,杨永顺. 布敦岩沥青改性沥青混合料试验研究[J]. 同济大学学报:自然科学版,2007,35(3):351.
LIU Shutang, YANG Yongshun. Experimental research of bituminous mixtures modified by buton rock asphalt [J]. Journal of Tongji University: Natural Science; 2007, 35 (3): 351.
- [3] 王恒斌,葛折圣. 布敦岩沥青改性沥青胶浆高温动态流变性能的试验研究[J]. 公路交通科技,2008,25(9):63.
WANG Hengbin, GE Zhesheng. test of dynamic rheology properties of buton rock asphalt modified asphalt cement at high-temperature[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development,2008,25(9):63.
- [4] 周国强. 布敦岩沥青及混合料路用性能的试验和研究[J]. 石油沥青,2011,25(4):40.
ZHOU Guoqiang, test and research on pavement performance of buton rock asphalt and mixture[J]. Petroleum Asphalt,2011,25 (4):40.
- [5] 杜少文. 岩沥青 SBS 复合改性沥青混合料的性能与机理[J]. 建筑材料学报,2012,15(6):871.
DU Shaowen. Performance and mechanism of BRA-SBS polymer composite modified asphalt mixture [J]. Journal of Building Materials,2012,15(6):871.
- [6] 刘黎萍,王明. 基于流变学的 RA 改性沥青性能研究[J]. 交通科学与工程,2014,30(3):6.
LIU Liping, WANG Ming. Study on properties of RA modified asphalt based on rheology[J]. Journal of Transport Science and Engineering,2014,30(3):6.
- [7] 徐国元,黄文通. 布敦岩沥青混合料路用性能的试验研究[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2012,40(3):87.
XU Guoyuan, HUANG Wentong. Experimental investigation into pavement performance of buton rock asphalt[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science, 2012,40(3):87.
- [8] 黄刚,何兆益,胡诚,等. 基于微观和流变分析的岩沥青改性沥青性能评价[J]. 东南大学学报:自然科学版,2010,40(2):367.
HUANG Gang, HE Yaoyi, HU Cheng, *et al.* Performance evaluation of rock modif ied asphalt based on analysis of m icrostructure and rheological property[J]. Journal of Southeast University: Natural Science,2010,40(2):367.
- [9] KIM Taewoo, BAEK Jongeun, LEE Hyunjong, *et al.* Fatigue performance evaluation of SBS modified mastic asphalt mixtures [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 908.
- [10] 庞凌,余剑英. 沥青材料老化与防老化[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社,2012
PANG Ling, YU Jianying. Aging and prevent aging of bituminous materials [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2012.
- [11] Sigit Pranowo Hadiwardoyo. The influence of buton asphalt additive on skid resistance based on penetration index and temperature[J]. Construction and Building Materials, 2013, 42:5.