

基于原子力显微技术的混合料中沥青 微尺度性能测试方法

刘黎萍¹, 邢成炜¹, 王 明²

(1. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 中国民航大学 机场学院, 天津 300300)

摘要: 以沥青混合料试件为研究对象,探讨了原子力显微样本的制备方法.选取最大纵向起伏度和表面粗糙度两个指标对不同储存条件下的样本制备效果进行评定,提出采用低温冷冻措施保证 AFM(atomic force microscope)样本平整度的制样方法;利用原子力显微技术的力学性能量化模块 AFM-QNM (atomic force microscope - quantitative nano mechanical),选取沥青胶浆区域 3 个典型的观测区域,进行原子力显微测试及微尺度力学性能量化表征.研究结果表明,“冷冻保存、低温切割”的混合料试件样本制备方法能够满足 AFM 技术的观测要求;AFM-QNM 技术可以在混合料试件中直接测试沥青(胶浆)和矿质集料的模量和黏附性质,可有效区分不同的材料组分.

关键词: 沥青混合料;原子力显微技术力学性能量化模块;样本制备;沥青胶浆;微尺度力学性能

中图分类号: U414

文献标志码: A

A Method of Determination of Micro Scale Properties of Asphalt Components in Mixtures Based on Atomic Force Microscopy

LIU Liping¹, XIN Chengwei¹, WANG Ming²

(1. Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Airport College, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: The mixture specimen was selected as the research object and the preparation method of samples using atomic force microscopy were discussed. The maximum longitudinal distance and surface roughness of the sample surface were applied to evaluate samples in different storage conditions. The freezing method at lower temperature was recommended to ensure the flatness of sample surface. Then three areas in asphalt-mineral filler mastic of mixtures surface were investigated using the function of quantitative Nano

mechanical of atomic force microscopy (AFM-QNM). The results show that the sample with freezing preservation and low temperature cutting could ensure the flatness of mixture samples, which meets the demand of AFM observation. The technology of AFM-QNM can directly measure the micro-scale mechanical modulus and adhesion properties in mixture and effectively distinguish different material components. This study could provide a new idea for in-situ evaluating aging degree of RAP asphalts.

Key words: asphalt mixture; atomic force microscope-quantitative nano mechanical module; sample preparation; asphalt mastic; micro scale mechanical properties

沥青混合料是一种典型的复合材料,其各组分的性质,尤其是沥青膜的黏弹性质直接影响混合料的路用性能^[1].由于材料微尺度性质强烈影响其宏观尺度的性能^[2],在混合料试件中从宏观尺度上直接判别沥青膜的性质很难.

目前,材料微尺度性质研究手段主要有扫描电子显微技术、红外光谱技术、纳米压痕技术以及原子力显微技术^[3],而应用于沥青和混合料微尺度力学性能测试的主要是纳米压痕技术和原子力显微技术.

2010年,Tarefder等^[4]采用纳米压痕技术对混合料中各组分的微尺度黏弹性能进行测试,实现了在混合料中直接测试各组分性能的想法.但是,由于沥青胶结料较软,而纳米压痕技术采用的是金刚石压头,适合于硬度较大的材料微尺度性能测试,纳米压痕技术应用于沥青膜的测试效果并不理想.德国 Bruker 公司推出了基于原子力显微技术(AFM)峰值力轻敲模式的纳米尺度力学性能(quantitative

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(51778483)

第一作者: 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

通信作者: 王 明(1987—),女,讲师,工学博士,主要研究方向为道路与机场工程材料. E-mail: caucwm@yeah.net

nano mechanical, QNM) 量化模块^[5-6], 由于探针与试样之间的接触半径极小, 可以在微纳米尺度测试材料的力学性能, 这一技术 (AFM-QNM) 为实现混合料中沥青微尺度力学性能测试提供了可能。

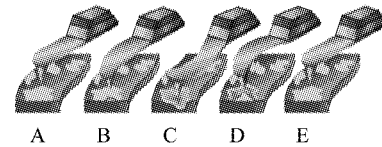
1996年, Loeber等^[7-8]首次利用原子力显微技术发现了沥青纳米级显微形貌上存在“蜂形相态”结构。2000年以后, AFM技术在沥青领域的研究逐渐开展, 在新旧沥青共混融合效果评价、沥青老化形貌演变分析、沥青微观自愈以及沥青与集料黏附性评价等方面均有应用。其中, Nahar等^[9]利用AFM技术研究了沥青的显微结构的温度依赖性, 发现沥青的最高加热温度和经历的热历史对沥青的显微结构均有很大的影响。Nahar等^[10]研究认为老化使得蜂相结构消失, 加入再生剂后蜂相结构再次出现, 证实再生剂可以恢复沥青纳观尺度结构。龚明辉^[11]研究认为, 老化对沥青纳观尺度结构的影响与沥青种类有关。Das等^[12]利用新一代原子力显微镜的AFM-QNM模块, 对沥青的纳米尺度的弹性模量和黏附性能进行测试分析, 证实了老化使得沥青的纳米弹性模量增大、黏附性能降低的特性。Fischer等^[13]利用AFM-QNM技术进行沥青显微结构多种相态在纳米尺度力学性能的研究, 该研究第一次考虑了不同加载频率下沥青相态的不同力学性能, 并且进一步证实了沥青在纳米尺度存在不同的相态, 每种相态也同时具有不同的力学特性, 临近“蜂形”的结构相态属于刚度较大、黏结性差的相态, 而填充相属于较软、黏结性好的相态。

与以往研究不同, 本文以沥青混合料试件中沥青胶浆区域为研究对象, 尝试在混合料试件中直接判别沥青膜的微尺度力学性质。基于此, 首先对AFM-QNM技术的工作原理进行简单的介绍, 然后对混合料试件原子力显微样本的制备方法进行探究, 最后优选了混合料中胶浆区域3个典型观测区域, 对沥青和矿质集料的力学特性进行量化, 探索将AFM-QNM技术应用于沥青混合料中测试沥青组分微尺度力学性能的可能性。

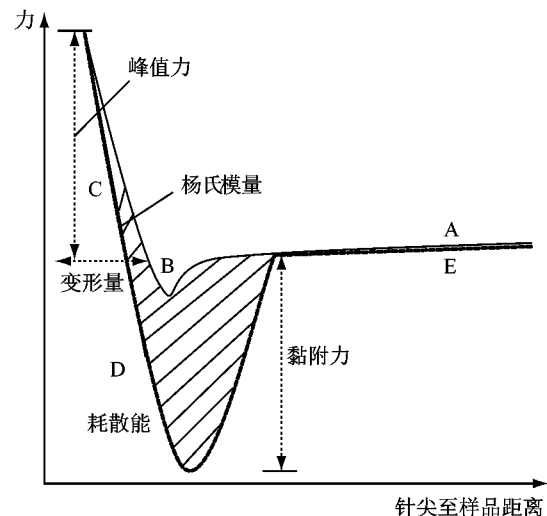
1 AFM-QNM 技术工作原理及探针选择

德国 Bruker 公司基于峰值力轻敲模式 (peak force tapping) 研发了 QNM 专利技术^[5-6], 该技术可以在获得样品形貌的同时获得材料定量的纳观力学性质, 并以图像的形式将结果呈现出来。

AFM-QNM 技术^[6]的工作原理如图 1 所示。AFM 系统通过校准扫描器的设置, 可将力-时间的曲线转化为力-距离的曲线, 如图 1b 所示。AFM 的力-距离曲线类似于纳米压痕技术中常见的荷载-压入深度曲线。图 1a 所示为一个轻敲循环中探针与样品的相互作用过程, 图 1b 中 A→B→C 是探针接近样品的过程, C→D→E 是探针与样品发生相互作用后离开样品表面的过程; 图 1a 中 A→B→C→D→E 分别对应图 1b 中进针曲线和退针曲线中的 A→B→C→D→E。在 A 位置, 探针距离样品较远; 随着距离的减小, 探针与样品之间产生引力, 到达 B 位置; 然后探针继续接近样品, C 位置样品产生一定变形量; 当探针即将离开样品表面时, 由于探针原子和样品之间的引力作用而产生黏附, 即 D 位置; 黏附过程结束, 探针又重新回到初始的位置 E。



a 探针与样品作用过程



b AFM-QNM 力-距离曲线

图 1 AFM-QNM 工作原理

Fig.1 AFM-QNM working principle

在进针和退针过程中, AFM-QNM 模块施加的力非常小, 一般设置为几个 nN, 探针和样品的接触类似一个刚性小球接触一个弹性体, 一般采用接触力学中的 DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 模型来拟合分析获得样品的折减杨氏模量, 见式 (1)、(2)。

$$F_{\text{tip}} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{Rd^3} + F_{\text{adh}} \quad (1)$$

式中: F_{tip} 为悬臂针尖上施加的作用力; F_{adh} 为探针与样品之间的黏附力; R 为针尖半径; d 为样品变形

量; E^* 为样品的杨氏模量.

$$E^* = \left[\frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_{tip}^2}{E_{tip}} \right]^{-1} \quad (2)$$

式中: ν_s 、 ν_{tip} 分别为基准样品和探针的泊松比; E_{tip} 、 E_s 分别为探针和基准样品的模量.

利用 AFM-QNM 技术获得的 4 个力学指标中, 黏附力是探针即将离开样品过程(退针过程)中针尖与样品之间最小的作用力, 主要来源于探针原子与样品原子之间的范德华力、静电力以及毛细管力, 反映的是探针与样品之间的黏附性质^[7]; 最大变形量是样品与原子之间作用力分别为峰值力和零时变形量的差值, 在一定程度反映了样品的软硬情况, 与模量直接相关, 模量较大的相态变形量一般较小; 耗散能通过计算积分加载曲线和卸载曲线之间的面积求得, 反映每个轻敲循环过程中能量的耗散情况, 与黏附力直接相关, 黏附力越大, 耗散能越大. 本研究主要选用模量和黏附力两个指标进行量化分析.

本研究测试采用 RTESPA 型号探针, 弹性常数为 $5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 频率为 75 Hz, 针尖高度在 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间, 针尖半径在 $8 \sim 10 \text{ nm}$ 之间. 校正方法采用 Sader 法(QNM 测试), 扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$; 分辨率为 $512 \text{ 像素} \times 512 \text{ 像素}$, 扫描速率为 1 Hz. 为保证观测结果的可重复性, 每种条件至少观测 5 个区域. 离线分析软件采用 AFM 附带的专业软件 Nano Scope Analysis. 在选取微尺度力学性能指标时, 重点选取微尺度模量和黏附力两个力学指标进行分析.

2 沥青混合料观测样本制备方法

2.1 实验材料

混合料试件采用壳牌 70 号基质沥青, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 针入度 67.8(0.1 mm), 软化点(环球法) $49 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 延度大于 100 cm, 旋转薄膜烘箱试验质量损失 0.2%; 混合料选用 AC-13 级配, 设计目标空隙率 4%, 油石比(质量比) 4.9%, 成型方式选择马歇尔击实.

2.2 样本制备

AFM 技术对于样本平整度的要求较高, 样本制备的好坏直接关系到扫描区域图像的真实性和力学性能数据的稳定性和有效性. 单一沥青材料可以采用加热法或者溶剂旋涂法来获取平滑的表面, 而混合料样本不适用. 本文选定混合料中胶浆区域(沥青膜)作为观测区域, 由于沥青膜覆盖在矿质集料表面, 未经处理的样本很难满足 AFM 观测需求. 在 AFM 探针扫描过程中, 如果该区域中存在窄而深的

凹槽或尖锐的凸起时, 测试很难成功. 如何对混合料试件进行处理, 使之满足 AFM 技术的样本观测需求, 是本文首先探索的一个关键内容. 通过研究, 本文提出了“冷冻保存、低温切割”的混合料试件样本制备方法.

研究过程中, 本文设定了 4 种试件储存条件: ① 室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$), 储存 24 h; ② $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏箱, 储存 24 h; ③ $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻箱, 储存 10 h; ④ $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻箱, 储存 24 h. 按常规方法成型的试件, 分别经过上述 4 种储存条件后, 采用石材切割机在冷却水($5 \text{ }^\circ\text{C}$)的作用下, 将试件切割成 AFM 观测的小试样, 如图 2 所示. 同一样本 4 种储存条件在显微镜下观测的三维形貌图像, 如图 3 所示(图 3a 由于三维成像角度原因, 纵向刻度被掩盖). 限定观测区域为混合料样本“黑胶”区域, 即沥青胶浆区域.

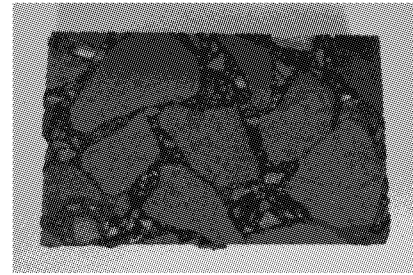


图 2 低温冷冻 AFM 样本
Fig. 2 AFM sample of mixture

由图 3 可知, 室温下储存切割的观测样本, 表面平整度较差, 观测结果非常不理想. 宏观上表现为混合料试件切割的表面纵向起伏较大, 材料表面宏观尺度的高度起伏度掩盖了样本微尺度的表面结构. 试件经过冷冻保存之后, 试件表面逐渐变得平滑, 表面形态逐渐变得清晰, 尤其是 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 储存 24 h 的样本. 因此, 冷冻储存条件可有效改善样本的平整度, 满足原子力显微镜观测的需求. 为进一步量化表征不同储存条件样本观测结果的差异, 选取样本纵向起伏程度来量化这一显著差异. 4 种观测样本的纵向起伏程度量化结果和计算误差如表 1 所示.

由表 1 可知, 储存条件对样本表面平整度影响非常显著, 但测试误差均在可接受的范围内. 室温储存的样本表面最大纵向起伏程度最大, 经过冷藏或者冷冻之后的样本纵向起伏程度逐渐减小, $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 储存 24 h 的样本, 纵向起伏程度最小, 低于 100 nm, 说明其宏观尺度混合料试件表面纵向起伏也较小, 这与三维形貌图中观测结果是一致的.

图 4 是对冷冻储存、低温切割后的 AFM 样本沥青胶浆区域的观测结果. 由图 4 可知, 在所选择的两

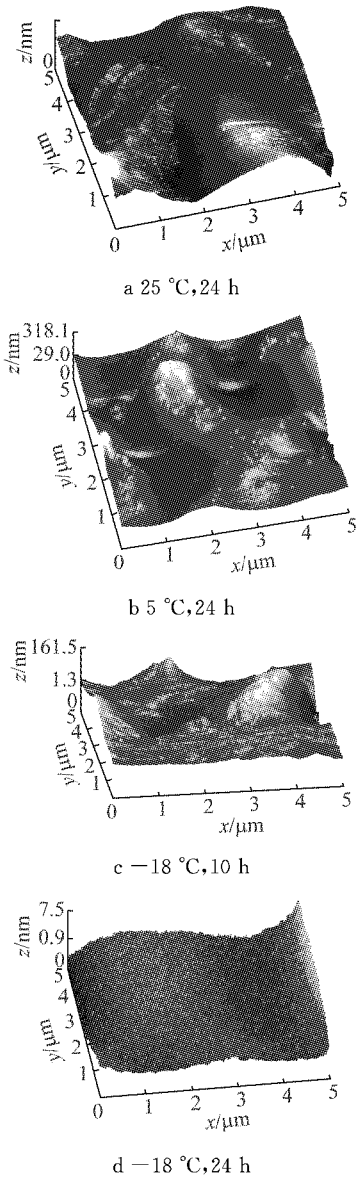


图 3 混合料胶浆区域 AFM 形貌观测结果

Fig. 3 Three-dimensional height images of AFM

表 1 样本表面最大纵向起伏程度统计结果

Tab.1 Statistical analysis of surface maximum longitudinal undulation depth

储存条件	最大纵向起伏程度 H/nm	误差%
25 °C, 24 h	2 000	13.0
5 °C, 24 h	1 000	15.0
-18 °C, 10 h	500	5.8
-18 °C, 24 h	<100	9.3

个不同观测区域中沥青与矿质集料的界面清晰可见,观测结果比较理想.但是,由于混合料中组分分布的不均匀性,同一混合料样本不同观测区域会呈现不同的显微形貌图像,这一特点是沥青混合料作为复合材料典型的形貌特征.

因此,冷藏和冷冻条件对于混合料试件切割平整度有很大的影响.为了最大程度满足原子力显微

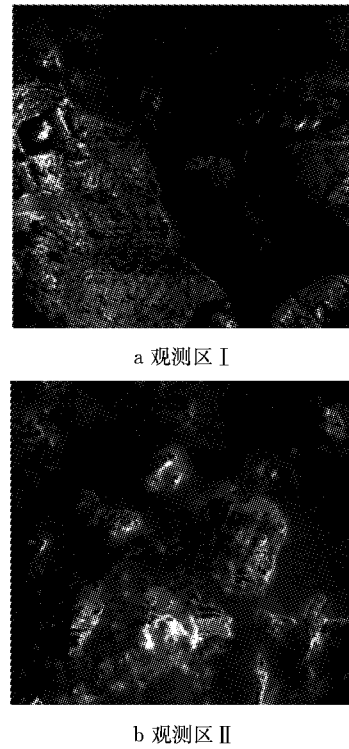


图 4 AFM 形貌图像

Fig. 4 Morphology of AFM

观测所需的平整度需求,建议将试件冷冻一段时间之后,再进行试件切割.此外,试件切割时,室温会影响冷冻试件温度的回升速率,因此,建议尽量在冬季或是气温较低的季节或是室温可控的环境条件下制备 AFM 混合料样本,以保证最佳的平整度.本文推荐的样本制备方法总结如下:

(1)将混合料试件在-20 °C左右温度条件下冷冻至少 24 h.

(2)切去混合料试件表层部分,厚度约 1 cm,获得较为洁净的表面.

(3)将混合料试件切割成若干 30 mm×20 mm×10 mm(或 20 mm×20 mm×10 mm)试块;切割过程尽量保证在 15 min 内完成,室温尽量低于 15 °C,防止试件温度回升过快.

(4)将切割好的 AFM 试样用低温(5 °C)清水清洗,除去表面的污物.

(5)用吸水纸将试样表面的水分吸干,将试样放在洁净的容器中,以待观测.

3 沥青混合料中不同组分微尺度力学性能量化表征

从图 5 中可以看出,混合料中的沥青显微形貌观测结果与单一沥青材料的观测结果差异很大,混

合料中沥青胶浆没有观测到纳观尺度蜂形相态,这可能与沥青胶浆中含有矿粉等成分有关,因此,从形貌图像看,很难判断不同沥青(胶浆)的作用.这里尝试利用原子力显微镜的 AFM-QNM 模块用力学指标量化混合料中的沥青(胶浆)性能.

3.1 AFM-QNM 力学性能图像

按照本文提出的混合料样本制备方法制备观测

样本,在混合料样本的胶浆区域进行 AFM-QNM 测试.图 5 是同一沥青混合料样本胶浆组分 2 个典型扫描区域的 AFM 力学性能图像,分别命名为 I 区和 II 区.其中, I 区距离集料边界较近; II 区距离集料边界较远.每一张 AFM-QNM 图像颜色的差异即代表力学特性的差异,图像颜色由深色变为浅色,代表相应的力学性质由小变大.

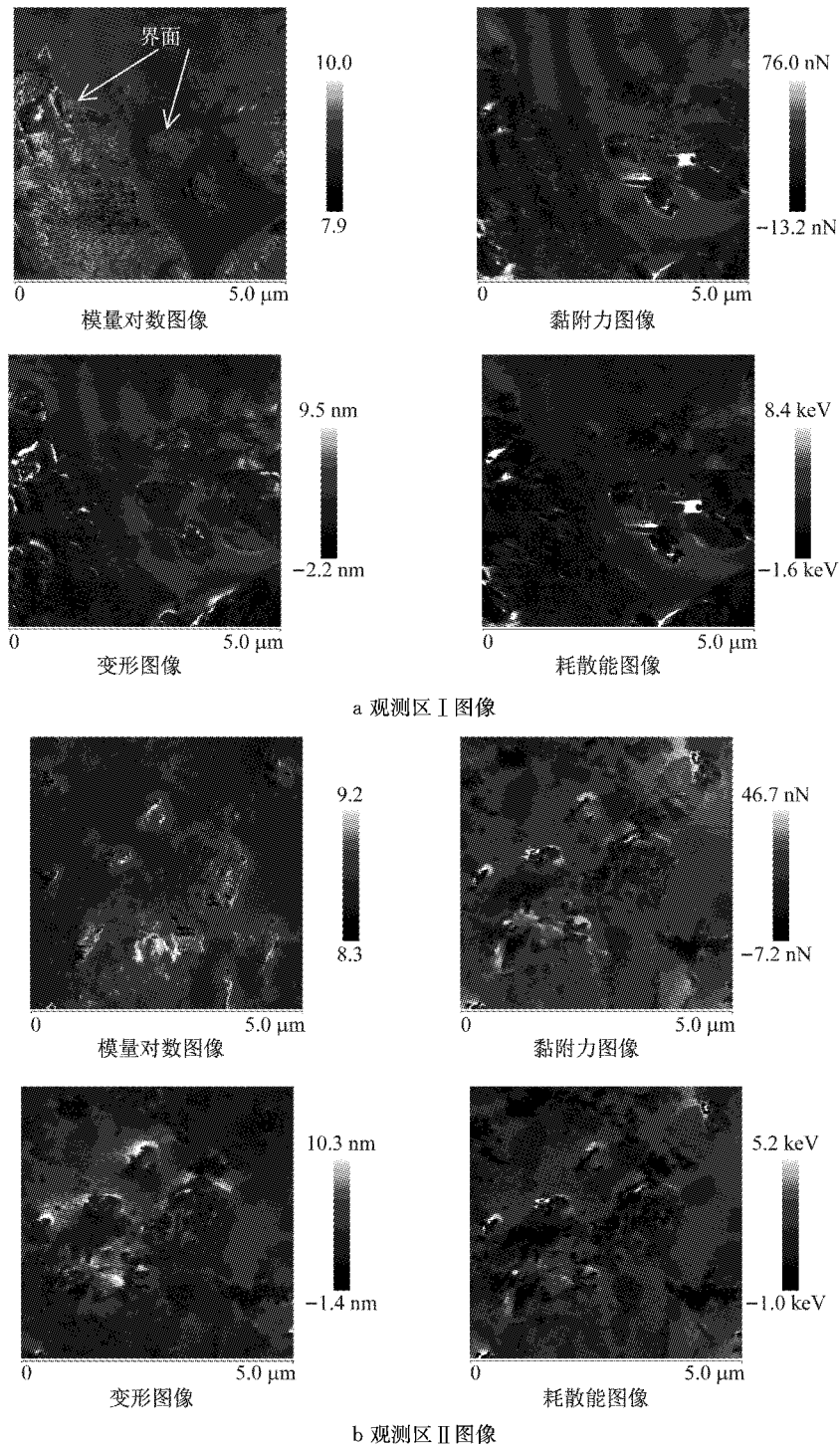


图 5 混合料胶浆区域 AFM-QNM 力学图像

Fig. 5 Mappings of AFM-QNM forces

由图 5 可知,由于混合料组分的多样性和组分分布的不均匀性,混合料胶浆区域获得的 AFM 力学图像呈现区域特异性. 混合料中各组分由于力学性能差异,在 AFM 图像中呈现出不同深浅的颜色. 在观测区 I 中,沥青组分和矿质集料组分界面清晰可见,这是因为沥青与矿质集料力学性质差异较大,尤其是模量图像和黏附力图像,集料区域属于高模量、低黏附力区域,而沥青胶浆区域属于低模量、高黏附力区域. 对于变形图像和耗散能图像而言,集料区域属于低形变量、低耗散能区域,而沥青胶浆区域属于高形变量、高耗散能区域;在观测区 II 中,属于沥青胶浆、矿质集料共混区域,在这个区域中,矿质集料占据大部分比例,模量区域呈现出一些亮色凸起,而黏附力区域呈现一些深颜色散片. 因此,借助于 AFM-QNM 技术,可以在混合料中有效识别不同组分力学特性的差异,并以图像形式呈现出来,这一技术使得在混合料中直接判别沥青(胶浆)微尺度力学性能成为可能. 在 AFM-QNM 模块下获取的 4 个微尺度力学指标中,由于模量和形变量反映材料同一性质,黏附力和耗散能也是直接相关的,因此,下文主要针对微尺度模量 E_{DMT} 和微尺度黏附力 F_{adh} 两个性能指标进行量化分析.

3.2 微尺度力学性能量化表征

利用 Nanoscope Analysis 软件可以提取力学图像中局部区域像素点的力学信息以及图像采集过程中每个像素点的力曲线信息. 为进一步量化表征混合料力学图像中局部区域的力学特性,以下分别针对 I 区和 II 区扫描图像中的局部微区微尺度性质进行量化. 分别提取模量和黏附力图像中延箭头方向的各像素点的力曲线信息,将图像中局部区域的力学性质进行量化,量化结果见图 6a~6d,不同区域力学性质汇总结果见表 2.

由图 6 和表 2 微尺度力学性能量化结果可知, I 区域(图 6a, 6b),矿质集料区域的模量集中在 1.5~3.2 GPa 之间,黏附力集中在 5~31 nN 之间;沥青胶浆区域模量集中在 430~520 MPa 之间,黏附力集中在 33~37 nN 之间;与图像中灰度表征的力学性质大小趋势一致. II 区域(图 6c, 6d),集料区域的模量大部分集中在 1.0~3.0 GPa 之间,黏附力集中在 10~33 nN 之间;沥青胶浆模量集中在 420~530 MPa 之间,黏附力集中在 28~32 nN 之间. 综合混合料 2 个区域量化结果可知,在混合料胶浆区域,矿质集料微尺度模量集中在 1.0~3.2 GPa 之间,黏附力集中在 5~33 nN 之间;沥青胶浆模量集中在 420~

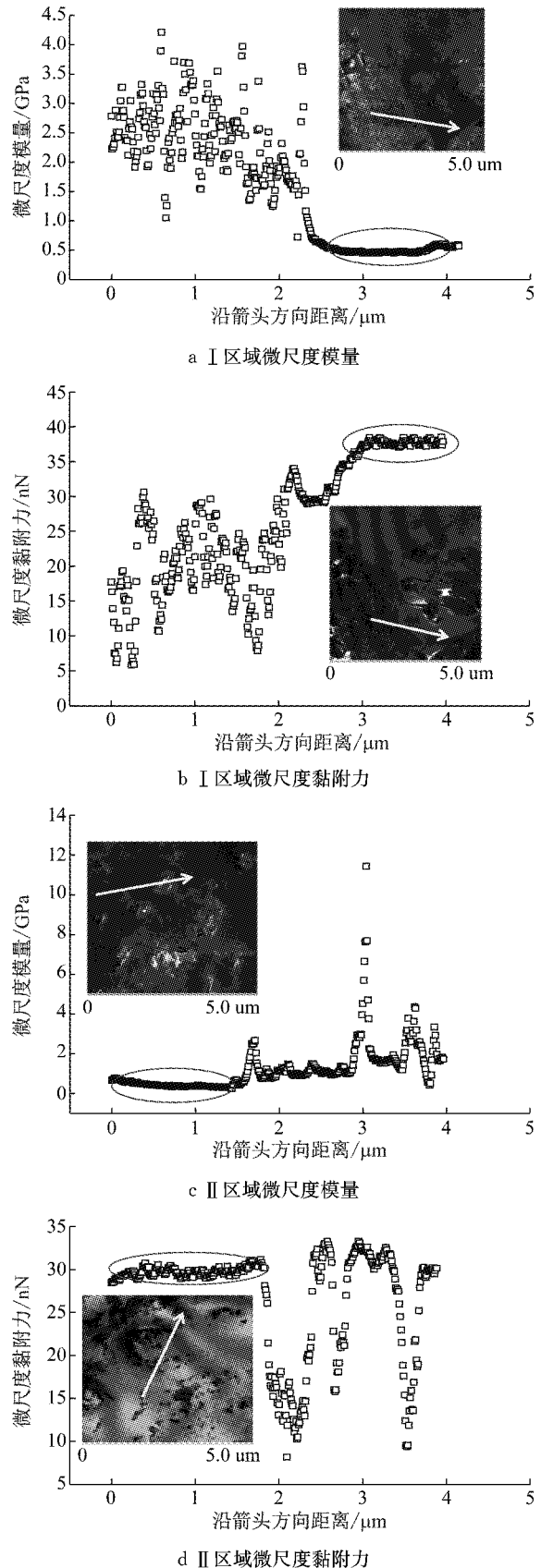


图 6 混合料中胶浆区域微尺度力学性能量化
Fig. 6 Measured micro scale mechanical properties of asphalt mastic in mixture

530 MPa 之间,黏附力集中在 28~37 nN 之间. 在 2 个不同的扫描区域中,由于集料被沥青膜包裹,模量会出现较小异常数值,而黏附力出现较大数值. 需要强调的是,本文所量化的微尺度力学性能数值,仅仅针对有限样本获得的,还需要补充更多的测试样本进行验证,尤其是需补充沥青的类型.

表 2 微尺度力学性能汇总结果

Tab.2 Measured mechanical properties value of different regions in asphalt mastic

扫描区域	微尺度模量/GPa		微尺度黏附力/nN	
	沥青	矿质集料	沥青	矿质集料
I 区域	0.43~0.52	1.5~3.2	33~37	5~31
II 区域	0.42~0.53	1.0~3.0	28~32	10~33

此外,即使在单组分沥青区域(扫描区域内,沥青组分面积百分率较大的区域),微尺度力学性质也有可能出现较大波动,这是因为沥青与矿质集料在界面上会发生物理化学反应,导致距离矿质集料较近区域沥青的性质发生较大的变化;也有可能是矿粉的影响. 另外,沥青组分微尺度模量相比宏观尺度的模量偏大,这主要是受到测量尺度和测量频率的影响,测量尺度(几何限制)可以显著影响材料的力学性质.

4 结论

本文首先对 AFM-QNM 技术的工作原理进行简单的叙述,然后重点研究了沥青混合料显微观测样本的制备方法,提出了在混合料中直接测试沥青胶浆与矿质集料微尺度力学性质的量化表征方法. 主要结论如下:

(1) 提出采用“冷冻保存、低温切割”的工艺制备沥青混合料原子力显微观测样本,最大程度上满足 AFM 技术的观测需求.

(2) 混合料中沥青胶浆的形貌图像中,并没有呈现“蜂形相态”结构,这可能与矿粉颗粒存在有关. 在利用 AFM-QNM 技术测试混合料中沥青胶浆性能时,由于混合料中沥青膜包裹矿粉颗粒物质,AFM 探针扫描的过程受矿质集料颗粒或是矿粉与沥青边界性质的影响,测试获得的力学性能数据是一个范围,而非定值.

(3) 本文所观测的基质沥青混合料胶浆区域,矿质集料微尺度模量集中在 1.0~3.2 GPa 之间,黏附力集中在 5~33 nN 之间;沥青组分模量集中在 420~530 MPa 之间,黏附力集中在 28~37 nN 之间. 依据沥青与矿质集料模量和黏附力性质的差异,AFM-

QNM 技术可以有效识别沥青混合料中的不同组分.

参考文献:

- [1] TAREFDER R A, ZAMAN A M, UDDIN W. Determining hardness and elastic modulus of asphalt by nano indentation[J]. *International Journal of Geromechanics*, 2010, 10(3): 106.
- [2] 贾贤. 材料表面现代分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
JIA Xian. *Modern methods of material surface analysis* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] 杨序纲, 杨潇. 原子力显微镜及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
YANG Xugang, YANG Xiao. *Atomic force microscopy and its application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [4] TAREFDER R, FAISAL H. Nanoindentation characterization of asphalt concrete aging [J]. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 2014, 4(1): A4013003.
- [5] YOUNG T J, MONCLUS M A, BURNETT T L, *et al.* The use of the PeakForce™ quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers [J]. *Measurement Science and Technology*, 2011, 22(12): 125703.
- [6] NAHAR S N, SCHMETS A J M, SCHITTER G, *et al.* Quantitative nanomechanical property mapping of bitumen micro-phases by peak-force atomic force microscopy[C/CD]// 12th ISAP Conference on 30 Asphalt Pavements. [S. l.]: ISAP, 2014.
- [7] LOEBER L, SUTTON O, MOREL J, *et al.* New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy[J]. *Journal of Microscopy*, 1996, 182(1): 32.
- [8] LOEBER L, MULLER G, MOREL J, *et al.* Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach[J]. *Fuel*, 1998, 77(13): 1443.
- [9] NAHAR S N, SCHMETS A J M, SCARPAS A, *et al.* Temperature and thermal history dependence of the microstructure in bituminous materials[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 1964.
- [10] NAHAR S N, SCHMETS A J M, SCHLANGEN E, *et al.* Turning back time: rheological and microstructural assessment of rejuvenated bitumen [C/CD] // 93rd Annual Meeting Transportation Research Board. Washington D C: Transportation Research Board, 2014.
- [11] 龚明辉. 基于原子力显微镜的沥青微观自愈机理研究和定量分析[D]. 南京: 东南大学, 2014.
GONG Minghui. *Research on micro-healing mechanism of asphalt with atomic force microscopy and quantitative analysis* [D]. Nanjing: Southeast University, 2014.
- [12] DAS P K, KRINGOS N, BIRGISSON B. Microscale investigation of thin film surface ageing of bitumen[J]. *Journal of Microscopy*, 2014, 254(2): 95.
- [13] FISCHER H, STADLER H, ERINA N. Quantitative temperature-depending mapping of mechanical properties of bitumen at the nanoscale using the AFM operated with PeakForce Tapping™ mode [J]. *Journal of Microscopy*, 2013, 250(3): 210.