

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2019.04.052

纳米碳酸钙对道路石油沥青流变特性的影响

杨仲尼, 李增杰, 李帅

(山东省交通规划设计院, 山东 济南 250031)

摘要: 该文评估了纳米碳酸钙作为改性剂,对沥青的流变特性的影响。采用旋转薄膜烘箱(RTFO)和压力老化容器(PAV)分别模拟沥青的短期和长期老化。利用布氏旋转黏度(RV),动态剪切流变仪(DSR)和弯曲梁流变仪(BBR)测试了纳米碳酸钙加入量对沥青流变性能的影响。采用多重应力蠕变回复试验(MSCR)对纳米碳酸钙改性沥青结合料高温抗车辙性能进行研究,并采用线性振幅扫描(LAS)试验对纳米碳酸钙改性沥青的疲劳寿命进行了分析。黏度测试结果表明:由于纳米碳酸钙的硬化效应,使得沥青的黏度增大;DSR和BBR试验结果表明:纳米碳酸钙能够提高沥青的高温抗车辙性能,而对沥青的低温性能影响不大;MSCR结果表明:纳米碳酸钙改善了沥青的弹性恢复性能、降低了不可恢复变形;LAS试验结果表明:添加纳米碳酸钙后,沥青的抗疲劳性能有所降低。

关键词: 道路工程; 纳米碳酸钙; 改性沥青; 流变性能

中国生产的石油沥青具有蜡含量高、温度敏感性较大的特点,导致沥青路面的高低温性能较差,易发生车辙、开裂等路面病害。同时,在如光、氧、水分等自然环境因素的影响下发生老化,造成路面的抗疲劳性能降低,减短其使用寿命。为了改善这种现状,如橡胶类、树脂类等聚合物改性剂均用于石油沥青中,以提高其路用性能,且效果显著。但基于聚合物改性沥青昂贵的造价、复杂的改性工艺以及与石油沥青不融,造成离析等弊端,许多新型的改性剂被不断研发应用,如纳米材料改性剂、硅藻土改性剂以及有机硅改性剂等。其中,纳米碳酸钙改性剂的研究使用引起了国内外学者的广泛关注。

纳米碳酸钙是一种典型的纳米材料,具有优良的补强能力、造价低、应用前景广泛,在橡胶、造纸等产业中广泛应用。该文通过采用旋转黏度试验(RV)、动态剪切流变仪(DSR)、弯曲梁流变仪(BBR),对RTFO

老化和PAV长期老化后的纳米碳酸钙改性沥青进行流变特性研究,并通过多重应力蠕变恢复试验(MSCR)研究其变形能力,通过线性幅度扫描试验(LAS)研究其抗疲劳性能,以更好地了解纳米碳酸钙作为一种改性剂对沥青性能的影响。

1 原材料及纳米碳酸钙改性沥青制备

1.1 原材料

选用两种沥青:① 广泛用于美国路面的PG 64-22沥青;② PG 76-22沥青,即苯乙烯丁二烯苯乙烯(SBS)改性沥青。沥青的性能等级根据Superpave规范确定。按照JTG E20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》的试验方法对沥青进行检测,结果满足规范要求。纳米碳酸钙采用北京某公司产品,该公司利用其先进的纳米粉体工业化制备技术,通过复杂

[2] DB 61/T 1021-2016 橡胶沥青路面施工技术规范[S].

[3] DB 61/T 912-2014 沥青玛蹄脂碎石路面施工技术规范[S].

[4] 陈星.SAC13 沥青混合料抗老化性能试验研究和数值分析[D].吉林大学硕士学位论文,2012.

[5] 徐东,王新宽,陈博.橡胶沥青混合料老化再生及其路用性能研究[J].武汉理工大学学报,2012(10).

[6] 朱秀丽.沥青混合料老化性能的试验研究[D].吉林大学硕士学位论文,2011.

[7] 王伟.橡胶沥青混合料高温性能研究[D].同济大学硕士学位论文,2008.

[8] 黄明,黄卫东,王伟.橡胶沥青混合料高温性能评价方法的研究性能评价[C].2009 国际橡胶沥青大会中文论文集,2009.

收稿日期:2018-12-30

作者简介:杨仲尼,男,硕士,E-mail:86743510@qq.com

的技术手段,有效控制其化学反应和结晶过程,从而获得粒度小、分布均匀、高质量的纳米碳酸钙颗粒,技术指标见表 1。

表 1 纳米碳酸钙的主要技术指标

项目	单位	指标
外观		白色粉末
平均粒径	mm	10~30
比重		2.5~2.6
比表面积	m ² /g	≥40
白度	%	≥90
pH 值		8.5~9.5
水分	%	0.4
CaCO ₃ (已处理)	%	95
表面处理剂		复合处理剂

1.2 纳米碳酸钙改性沥青的制备

按照聚合物改性沥青的制备工艺,首先将基质沥青在 160 ℃ 条件下软化至流动状态,按照沥青质量的 5%和 10%,缓慢加入纳米碳酸钙,添加过程大约在 3 min 之内完成。然后在剪切温度为 163 ℃,剪切速率保持在 1 500 r/min 的条件下,进行改性沥青的制备。在剪切过程中,发现在混合阶段开始时,沥青体积膨胀,气泡浮在表面上。这是由于在投放改性剂的过程中,不可避免地会引入空气。当表面气泡全部消失,试样表面均匀、平整、类似镜面,即可停止剪切,一般需要进行 15~30 min。此时制备的混合均匀的沥青即为纳米碳酸钙改性沥青。

2 纳米碳酸钙改性沥青的流变试验及其结果分析

2.1 旋转黏度试验

沥青黏度与沥青路面的力学行为密切相关,例如高温时沥青路面产生车辙程度的高低,与沥青的黏度有直接关系。同时,沥青的黏度还是反映其感温性能的一项技术指标。黏度越大,则其稳定性和耐久性越好,抗变形能力也越好。研究中使用 135 ℃ 的旋转黏度来评估沥青的感温性能。按照 AASHTO TP48 规定的试验方法,在 135 ℃ 下测量沥青黏结剂的旋转黏度,具体试验数据如表 2 所示。

表 2 结果表明:随着纳米碳酸钙含量的增加,不同

表 2 不同纳米碳酸钙含量的旋转黏度

沥青种类	不同纳米碳酸钙含量(%)的旋转黏度/(Pa·s)		
	0	5	10
PG 64-22	2.14	2.42	2.89
PG 76-22	1.68	1.84	2.13

沥青的旋转黏度随之增大。对于 PG 64-22,当纳米碳酸钙含量为 5%和 10%时,其旋转黏度分别比 0%含量时增加13.1%和 35.0%;对于 PG 76-22,其旋转黏度分别增加 9.5%和 26.8%,表明添加纳米碳酸钙能够显著提高沥青的黏度。虽然较高的黏度意味着在施工期间需要较高的拌和温度和压实温度,但测得的黏度值均满足 Superpave 规范规定的要求(≤3 Pa·s)。这表明,即使加入 10%纳米碳酸钙,两种类型沥青的黏度也满足施工要求。

2.2 动态剪切流变试验

采用 DSR 测定沥青在高温下的流变特性,用来评价其高温性能。通过在沥青上施加正弦应力,可测得沥青的复数剪切模量(G^*)和相位角(δ)。然后采用复合剪切模量最大剪应力和最大剪应变的比值,能够表征沥青在重复剪切应力条件下的抗变形性能;相位角表征应力和应变之间的时间滞后。同时,依据 SHRP 的研究结果,选择车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 值作为评价沥青高温性能的指标。 $G^*/\sin\delta$ 值越大表明沥青材料抵抗车辙的能力越强。

按照 AASHTO TP5 中规定的试验方法,原样以及 TFOT 老化后动态剪切试验均采用直径 25 mm、厚度为 1 mm 的试样。对于由 PG 64-22 制备的样品,使用原始和 RTFOT 老化的沥青在 64、70 ℃ 下测量 $G^*/\sin\delta$ 值。对于由 PG 76-22 制备的样品,原样使用 82、88 ℃ 的测试温度,而 RTFOT 老化样品使用 76、82 ℃ 两个较低温度。原样沥青及 TFOT 老化后沥青试验结果分别见表 3、4。

表 3 不同温度不同纳米碳酸钙掺量下原样沥青的车辙因子试验结果

沥青种类	温度/℃	不同纳米碳酸钙掺量(%)下原样沥青的车辙因子/kPa		
		0	5	10
PG 64-22	64	1.47	1.76	2.19
	70	0.73	0.87	1.02
PG 76-22	82	1.04	1.17	1.38
	88	0.62	0.69	0.83

表 4 不同温度不同纳米碳酸钙掺量下 RTFOT 老化后的车辙因子试验结果

沥青种类	温度/ ℃	不同纳米碳酸钙掺量(%)下 RTFOT 老化后沥青的车辙因子/kPa		
		0	5	10
PG 64-22	64	2.78	3.27	4.11
	70	1.26	1.49	1.98
PG 76-22	76	3.62	3.91	4.65
	82	2.18	2.35	2.56

由表 3、4 可知,无论老化条件如何,随着纳米碳酸钙掺量的增加, $G^*/\sin\delta$ 不断增大。表明纳米碳酸钙改性沥青样品的 $G^*/\sin\delta$ 值比原样沥青大,纳米碳酸钙能够提高沥青的 $G^*/\sin\delta$ 值,因此在高温下具有更好的抗车辙能力。同时,由于加入纳米碳酸钙,抗车辙性的改善取决于沥青类型。具体而言,与 PG 76-22 沥青(SBS 沥青)相比,PG 64-22 沥青(基质沥青)的抗车辙性提高更加显著。

2.3 弯曲梁流变试验

采用 BBR 试验测定沥青在低温条件下的蠕变劲度和应力松弛方面的能力,分别采用蠕变劲度模量 S 和 m 值评价沥青的低温性能。蠕变劲度能够评价沥青抵抗恒定载荷的能力, m 值为荷载作用时劲度随时间的变化率,它们反映温度和时间对沥青低温流变性能的影响。

按照 AASHTO TP1 规范进行试验。然后将沥青样品进行老化处理。使用 AASHTO T-240 中的旋转薄膜烘箱(RTFOT)方法人工模拟沥青的短期老化。使用 AASHTO R-28 中规定的压力老化试验(PAV)模拟现场道路使用 10 年后沥青的长期老化。在-12、-18℃,60 s 的时间范围内,其 BBR 试验结果如表 5 所示。

表 5 不同纳米碳酸钙掺量下 BBR 试验结果

沥青种类	纳米碳酸 钙含量/%	S 值/MPa		m 值	
		-12℃	-18℃	-12℃	-18℃
PG 64-22	0	142	332	0.382	0.325
	5	159	340	0.371	0.318
	10	203	396	0.336	0.299
PG 76-22	0	208	426	0.358	0.279
	5	215	440	0.350	0.260
	10	247	471	0.329	0.231

由表 5 可以发现:随着试验温度的升高,所有沥青试样的蠕变劲度模量都下降,而蠕变曲线的变化率却增加。同样,加入纳米碳酸钙后,纳米碳酸钙改性沥青的劲度模量 S 值均比原样沥青要大,且随着其含量的增加而增大;其蠕变曲线的变化率 m 值比原样沥青要小,且随着其含量的增加而减小。

同时,与原样沥青相比,纳米碳酸钙改性沥青显示出稍大的蠕变劲度以及较小的 m 值。当纳米碳酸钙含量为 5% 时,其变化很小,可以忽略不计,而当纳米碳酸钙含量达到 10% 时则变得明显。结果表明,纳米碳酸钙用量低于 10%,纳米碳酸钙改性沥青与原样沥青具有相似的低温能力。因此,纳米碳酸钙对沥青的低温性能影响不大。

2.4 多重应力蠕变恢复试验

美国采用该试验来评估沥青的可恢复和不可恢复变形,进而评价聚合物改性沥青的高温性能。与 SHRP 车辙参数相比,MSCR 试验结果与聚合物改性沥青的抗车辙性能有较好的相关性。且 MSCR 试验中应用较高的应力水平导致聚合物内部结构的破坏或重新排列,从而可以全面地评估聚合物改性沥青的性能。

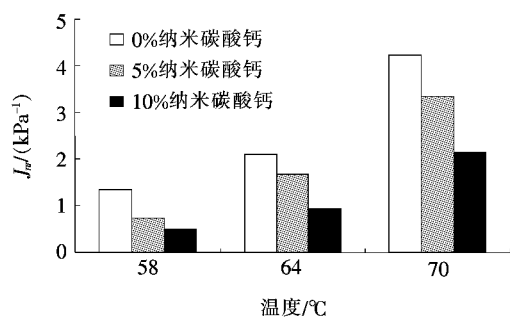
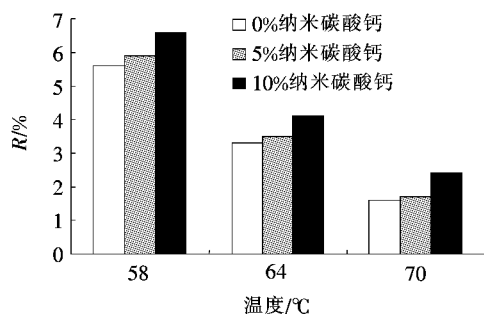
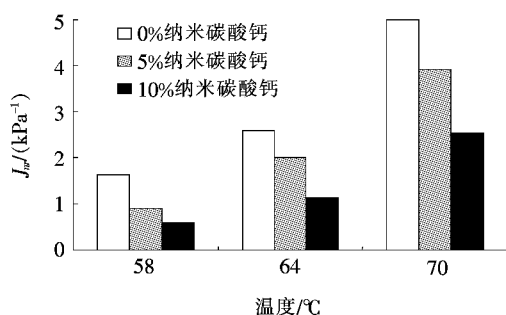
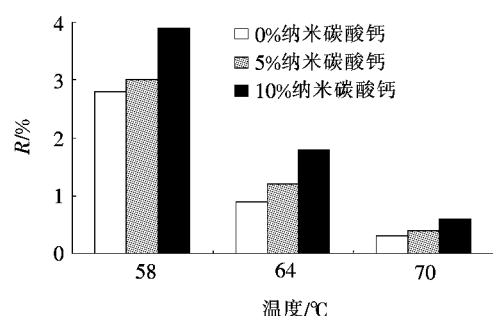
按照 AASHTO TP70-13 中的规定,选择 3 种温度 58、64 和 70℃,PG 76-22 沥青试样在承受 1 s 的蠕变荷载后,随后在接下来的 9 s 内进行卸载。通常应用两个应力水平(0.1、3.2 MPa)进行试验。首先应用 0.1 MPa 的较低应力水平进行 10 个循环,接着在 3.2 MPa 的较高应力水平进行另外的 10 个循环。按照式(1)、(2)计算不可恢复蠕变柔量(J_{nr})和恢复百分比(R),试验结果见图 1~4。其中,不可恢复蠕变柔量表征在预设的荷载消除之后的不可恢复应变,恢复百分比只是指沥青材料回复原状的能力,它们都作为评估沥青材料的抗永久变形的指标。

$$J_{nr} = \frac{\gamma_p - \gamma_o}{\tau} \tag{1}$$

$$R = \frac{\gamma_p - \gamma_n}{\gamma_p - \gamma_o} \tag{2}$$

式中: γ_o 为循环开始时的剪切应变; γ_p 为 1 s 蠕变持续时间时的峰值应变; γ_n 为 9 s 后的不可恢复应变; τ 为蠕变加载应力。

由图 1~4 可知: J_{nr} 和 R 值取决于试验温度和施加的应力。同时, J_{nr} 值随着温度和应力水平的增加而增加,而 R 值则与这两个因素呈负相关。这是由于沥青对温度十分敏感且在高温下更容易变形。

图1 0.1 MPa 应力下不同温度的 J_{nr} 结果图2 0.1 MPa 应力下不同温度的 R 结果图3 3.2 MPa 应力下不同温度的 J_{nr} 结果图4 3.2 MPa 应力下不同温度的 R 结果

此外,在3种试验温度下,沥青试样在70℃时的 J_{nr} 值最大。原样沥青在每个试验温度和应力水平下,其 J_{nr} 值最大,且随着纳米碳酸钙含量的增大而减小。这表明纳米碳酸钙改性沥青的抗车辙性能有所提高,这与使用SHRP车辙参数的结果一致。而对于恢复百分比 R ,纳米碳酸钙改性沥青比原样沥青要大,当纳

米碳酸钙含量为5%时表现不是特别明显。说明纳米碳酸钙的添加增加了沥青的弹性,变形恢复更多。

综合上述结果可知:纳米碳酸钙的存在增加了沥青的抗车辙能力,从而提高了高温稳定性。

2.5 线性振幅扫描试验

线性振幅扫描试验(LAS)是通过控制应变,对荷载进行全程扫描,与传统的时间扫描(TS)相比,试验过程简单易操作且时间可控,能够在短时间内预测沥青的疲劳损伤,进而得出其疲劳寿命,因此也称为快速疲劳试验。

LAS试验按照AASHTO TP101-14试验方法,采用DSR仪器,使用直径8 mm的标准平行板,平行板之间间隔2 mm。扫描时间一般为300 s,在这个时间段内,采用线性增加的方式增加荷载,其振幅范围为0.1%~30%。试验分两步进行,首先进行频率扫描测试,将沥青样品进行流变性能测试。在0.2~30 Hz的频率范围,对沥青样品施加具有0.1%幅度的应变载荷。在每个频率下,测量并记录动态剪切模量和相位角。然后,使用应变扫描来加载沥青样品,其中10 Hz频率用于振荡剪切加载。材料的损伤强度按照式(3)~(5)计算。

$$D(t_i) \cong \sum_{i=1}^N \{ \pi \gamma_0^2 [C(t_i) - C(t_{i-1})] \}^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \times$$

$$(t_i - t_{i-1})^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (3)$$

式中: $D(t)$ 为时间 t 下的累积损伤强度,无量纲; $C(t)$ 为时间 t 下的复数模量与初始复数模量的比值,定义为材料的完整性参数; γ_0 为应变(%); t 为试验时间(s); $\alpha = m^{-1}$, m 为频率和储存模量的拟合曲线斜率。

$$C(t) = C_0 - C_1 D(t)^{C_2} \quad (4)$$

式中: $C_0 = 1$; C_1 和 C_2 为拟合曲线的回归系数。

$$D_f = \left(\frac{C_0 - C_{\text{最大剪应力}}}{C_1} \right)^{1/C_2} \quad (5)$$

式中: D_f 为最大剪应力下的累积损伤强度; $C_{\text{最大剪应力}}$ 为最大剪应力条件下对应的完整性参数。

图5为PAV老化后,PG 64-22的LAS测试结果。 C 值等于1时,表示沥青为未损坏状态,零值表示沥青试样完全破坏。由图5可知,在相同的损伤条件下,未添加纳米碳酸钙的原样沥青具有最大的 C 值,即该试样具有较高的完整性。随着纳米碳酸钙含量的增加, C 值降低,表明纳米碳酸钙可降低沥青的抗疲劳损伤能力。

根据损伤强度公式,可采用式(6)、(7)推导出疲劳寿命 N_f 。

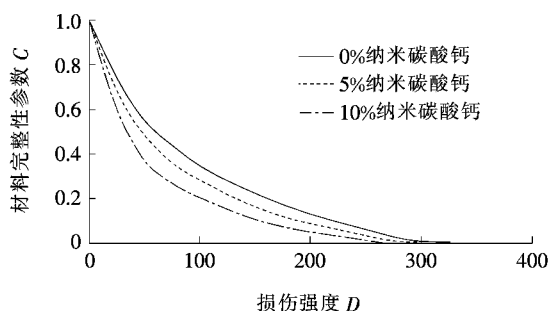


图 5 PAV 老化后, PG 64—22 中损伤强度 D 和材料完整性参数 C 的关系

$$N_f = A (\gamma_{\max})^{-B} \quad (6)$$

$$A = \frac{f \times D_f \times [1 + (1 - C_2) \alpha]}{[1 + (1 - C_2) \alpha] \times (\pi C_1)^\alpha} \quad (7)$$

式中: γ_{\max} 为最大施加应变; f 为 10 Hz 的加载频率; $B = 2\alpha$ 。

根据疲劳寿命方程, 可计算出在不同应变水平下, 不同掺量的纳米碳酸钙的疲劳寿命, 试验结果见表 6。

表 6 不同应变水平下 PG 64—22 的疲劳寿命结果

沥青	应变水平/%	不同纳米碳酸钙掺量(%)下 沥青的疲劳寿命/次		
		0	5	10
PG 64—22	5	19 800	16 300	11 900
	10	8 720	8 060	7 290

由表 6 可知: 随着应变水平的增加, 疲劳寿命 (N_f) 值呈明显的下降趋势。同时, 纳米碳酸钙含量也和疲劳寿命有较大的关联。具体表现为, 随着纳米碳酸钙含量的增加, 其疲劳寿命明显降低。在 5% 应变水平下, 当纳米碳酸钙含量为 5% 和 10% 时, 其疲劳寿命分别降低了 17.7% 和 39.9%; 在 10% 应变水平下, 当纳米碳酸钙含量为 5% 和 10% 时, 其疲劳寿命分别降低了 7.6% 和 16.4%。同时, 在较高的应变水平下, 纳米碳酸钙含量为 5% 时, 其疲劳寿命较原样沥青是显著下降的; 而添加 10% 时, 则减缓了这种下降趋势。因此, 添加纳米碳酸钙可能会导致沥青结合料的疲劳寿命降低。分析原因为: ① 纳米碳酸钙表面的开口空隙能够吸收沥青中的轻质组分, 使得沥青趋于凝胶型; ② 纳米颗粒对沥青的自由移动存在阻碍作用, 使得沥青的黏度增大, 趋于硬化。

3 结论

(1) 相比于原样沥青, 添加纳米碳酸钙改性后, 沥青黏度增大, 且随着纳米碳酸钙含量的增大, 黏度进一步增大。

(2) MSCR 试验与 DSR 试验结果一致, 表明纳米碳酸钙能够显著提高沥青胶结料的高温抗车辙性能, 且随着纳米碳酸钙含量的增加, 其改善效果更显著。

(3) 低温 BBR 试验结果表明, 当纳米碳酸钙用量低于 10%, 纳米碳酸钙改性沥青与原样沥青具有相似的低温能力。因此, 纳米碳酸钙对沥青的低温性能影响不大。

(4) LAS 结果表明: 添加纳米碳酸钙对沥青的抗疲劳性能有不利影响。在低应变水平下, 随着纳米碳酸钙用量的增加, 当纳米碳酸钙含量为 5% 和 10% 时, 其疲劳寿命分别降低了 17.7% 和 39.9%, 而在高应变水平下的疲劳寿命变化不明显, 当纳米碳酸钙含量为 5% 和 10% 时, 其疲劳寿命分别降低了 7.6% 和 16.4%。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国交通部. “十三五”公路养护管理发展纲要[Z], 2016.
- [2] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- [3] 张登良. 沥青路面工程手册[M]. 北京: 人民交通出版社, 2004.
- [4] 李诗琦, 李闯民, 陈桥. 一种新型沥青混合料添加剂改性沥青混合料的路用性能试验研究[J]. 公路, 2017(1).
- [5] 吴中华. 橡胶粉改性沥青及混合料路用性能研究[D]. 浙江大学硕士学位论文, 2013.
- [6] 杨光, 申爱琴, 陈志国, 等. 季冻区橡胶粉与 SBS 复合改性沥青混合料性能及改性机理[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2015(6).
- [7] JTG E20—2011 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].
- [8] 樊向阳, 罗蓉, 冯光乐, 等. 抗车辙剂改性沥青的高温性能评价指标[J]. 武汉理工大学学报: 交通科学与工程版, 2017(4).
- [9] 叶青. 基于粘弹性的沥青混合料疲劳性能研究[D]. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2016.