

# 老化沥青结合料表面能与其混合料水敏感性的相关性分析

李启东<sup>1</sup>, 李波<sup>1</sup>, 李宁<sup>1,2</sup>, 魏定邦<sup>1,3</sup>, 周家宁<sup>1</sup> 编译

(1. 兰州交通大学 道桥工程灾害防治技术国家地方联合工程实验室, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃恒石公路检测科技有限公司 甘肃省公路路网监测重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省交通规划勘察设计院有限责任公司, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:**为更好地指导工程实践,基于表面能理论和黏附剥落模型,测试沥青与集料的表面能参数,并结合沥青混合料水敏感性评价指标 TSR,进一步对老化前后沥青结合料剥落功与 TSR 的相关性进行分析。结果表明:老化后沥青结合料剥落功与反映沥青混合料水稳定性的指标之间存在良好的相关性,其剥落功越小,沥青混合料的抗水损害能力越好;TiKi 抗剥落剂的加入,能够提升沥青自身的黏聚功以及沥青—集料体系的黏附功,降低沥青—集料体系的剥落功,从而改善沥青混合料的水稳定性;试验还发现可以利用表面能参数对混合料设计中的集料进行优选。

**关键词:**沥青混合料;水损害;老化;表面能

**中图分类号:** U414 **文献标志码:** A

水损害是沥青路面发生松散、坑槽等病害的主要成因之一,其发生机理是路面空隙中的水分在车辆轮胎荷载作用下产生动水压力,形成负压抽吸的反复循环作用,使水分子不断地渗入沥青—集料界面,导致沥青膜从集料表面脱落<sup>[1]</sup>。同时在公路服役期间,沥青不同程度的老化,进一步加快了沥青黏附性能的衰减,逐渐丧失黏结力,继而产生多种病害。水稳定性评价方法是基于水损害发生机理发展起来的,国内外现有评价混合料水稳定性的方法主要有水煮法、浸水马歇尔、浸水车辙和冻融劈裂试验等,但其理论依据并不是十分充分<sup>[2]</sup>。

随着界面理论不断发展,国内外研究人员以表面能理论为切入点,在微观尺度上对沥青—集料体系黏附性能进行研究。Arabani 等<sup>[3]</sup>、廖玉春等<sup>[4]</sup>根据表面能理论建立沥青—集料体系界面黏附性模型,研究发现表面自由能理论可用于表征沥青混凝土的抗水损害性能;Elphinstone<sup>[5]</sup>研究沥青混合料水损害与疲劳性能的关系时,采用系统吉布斯自由能的变化量作为表征油石界面黏附性的指标;陈燕娟等<sup>[6]</sup>通过比较沥青—集料体系的黏附功和剥落功,发现采用剥落功表征的结论与冻融劈裂试验结论基本一致,而且剥落功能更加直观简洁地反映混合料的抗水损害性能;魏建明等<sup>[7]</sup>通过测定基质沥青与掺加抗剥落剂后沥青

的表面自由能发现,抗剥落剂的掺加能够增加沥青的表面自由能,有利于提高混合料的水稳定性能;王倩等<sup>[8]</sup>运用表面自由能理论研究沥青混合料的水损害问题时,发现配伍性较好的沥青—集料体系有助于提高体系的黏附功和抗水损害能力。

文中采用两种沥青和两种集料,基于表面能理论测试沥青、集料的表面能参数,并计算其黏附功和剥落功,结合冻融劈裂试验得到的劈裂强度比,分析老化前后沥青—集料体系剥落功与 TSR 之间的关系,以期更好地指导工程实践,评价沥青混合料水稳定性。

## 1 原材料与试验方法

### 1.1 原材料及其性能

沥青选用 70<sup>#</sup> 和 90<sup>#</sup> 基质沥青,其技术性能指标如表 1 所示;集料选取具有不同亲水和疏水性质的石灰岩(表观密度 2.61 g/cm<sup>3</sup>,吸水率 0.8%)和花岗岩(表观密度 2.65 g/cm<sup>3</sup>,吸水率 1.2%),集料级配如表 2 所示;抗剥落剂为具有非氨基酸结构的 Tiki 抗剥落剂,其自然状态下为液态,高温下具有良好的稳定性。

### 1.2 试验方法

#### (1) 沥青混合料的制备

首先将两种基质沥青和两种集料进行拌和,通过

收稿日期:2021-08-23(修改稿)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:51668038,51868042);甘肃省杰出青年基金资助项目(编号:1606RJDA318);甘肃省自然科学基金资助项目(编号:1506RJZA064);甘肃省高等学校产业支撑引导项目(编号:2020C-13)

制备马歇尔试件,获得沥青最佳用量<sup>[9]</sup>如表 3 所示。再对两种基质沥青添加 Tiki 抗剥落剂进行改性,将得到的两种改性沥青和两种基质沥青通过压力容器老化

(PAV)试验,在 2.1 MPa 压力、100 ℃下对基质沥青和改性沥青进行 20 h 的老化,试验所用沥青集料组合如表 4 所示。

表 1 沥青技术性能指标

沥青类别	针入度(25 ℃)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	延度 (15 ℃)/cm	闪点/ ℃	质量损 失/%	溶解度/ %
70 <sup>#</sup>	69	51	105	262	0.75	99.5
90 <sup>#</sup>	93	48	112	248	0.75	99.5

表 2 集料级配

筛孔直径/mm	通过率/%	筛孔直径/mm	通过率/%
19.0	100	0.3	40
12.5	88	0.25	20
4.75	75	0.106	9
2.36	56	0.075	6

表 3 沥青最佳用量

混合料类型	最佳沥青 用量/%	混合料类型	最佳沥青 用量/%
70 <sup>#</sup> +石灰岩	6.05	70 <sup>#</sup> +花岗岩	5.70
90 <sup>#</sup> +石灰岩	6.20	90 <sup>#</sup> +花岗岩	5.80

表 4 沥青集料组合

集料	沥青类型
石灰岩	70 <sup>#</sup> 、90 <sup>#</sup> 、70 <sup>#</sup> +TiKi、90 <sup>#</sup> +TiKi、老化(70 <sup>#</sup> 、90 <sup>#</sup> 、70 <sup>#</sup> +TiKi、90 <sup>#</sup> +TiKi)
花岗岩	70 <sup>#</sup> 、90 <sup>#</sup> 、70 <sup>#</sup> +TiKi、90 <sup>#</sup> +TiKi、老化(70 <sup>#</sup> 、90 <sup>#</sup> 、70 <sup>#</sup> +TiKi、90 <sup>#</sup> +TiKi)

(2) 改进洛特曼试验

改进洛特曼试验基于传统洛特曼试验与塔内克里弗和鲁特试验对冻融循环的温度、时间、试件尺寸等进行了调整<sup>[10]</sup>,Kandhal<sup>[11]</sup>认为,改进后可以弥补传统洛特曼试验与塔内克里弗和鲁特试验的不足,试件尺寸调整为 ϕ102 mm×102 mm 更有利于保持试验结果的稳定性。首先用马歇尔击实仪成型空隙率为 6.5%~7.5%的试件 6 个,并将试件分成两组,使两组的平均空隙率相近,通过计算冻融劈裂抗拉强度比来评价沥青混合料试件的水稳定性,冻融劈裂抗拉强度比按式(1)计算<sup>[12]</sup>:

$$TSR = \frac{\overline{R}_{T2}}{\overline{R}_{T1}} \times 100$$

(1)

式中:TSR 为冻融劈裂抗拉强度比(%); $\overline{R}_{T1}$  为未冻融循环的第一组有效试件劈裂抗拉强度平均值(MPa); $\overline{R}_{T2}$  为冻融循环后的第二组有效试件劈裂抗拉强度平均值(MPa)。

(3) 原材料表面能参数试验

表面能是指物体表面单位面积分子比内部分子所多出的势能,物质为保持自身稳定,都具有从高能量态向低能量态转化的趋势,物体的表面能越大就越不稳定,其具有的吸附能力就越强<sup>[13]</sup>。一种物质的表面能( $\gamma$ )主要由极性分量( $\gamma^p$ )和色散分量( $\gamma^d$ )组成,其中极性分量包括 Lewis 酸( $\gamma^+$ )和 Lewis 碱( $\gamma^-$ ),其关系如式(2)所示<sup>[14]</sup>:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p = \gamma^d + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

(2)

式中: $\gamma_a^p$  和  $\gamma_s^p$  分别为沥青和集料的极性分量。

沥青混合料在拌和后,集料被沥青包裹,此时根据表面物理化学理论,沥青—集料体系表面能可用式(3)计算:

$$W_{as} = \gamma_a + \gamma_s - \gamma_{as}$$

(3)

式中: $W_{as}$  为沥青—集料体系黏附功; $\gamma_a$  为沥青胶结料表面能; $\gamma_s$  为集料表面能; $\gamma_{as}$  为沥青与集料的界面自由能。

沥青与集料的界面自由能可以用式(4)表示:

$$\gamma_{as} = \gamma_a + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_a^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_a^+ \gamma_s^-} - 2\sqrt{\gamma_a^- \gamma_s^+}$$

(4)

式中: $\gamma_a^d$  和  $\gamma_s^d$  分别为沥青和集料的色散分量。

结合式(2)~(4)可得到适用于计算沥青集料体系黏附功的公式:

$$W_{as} = 2\sqrt{\gamma_a^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_a^+ \gamma_s^-} + 2\sqrt{\gamma_a^- \gamma_s^+}$$

(5)

依据现有的研究,采用蒸气吸附法<sup>[15]</sup>和躺滴法<sup>[16]</sup>分别对集料和沥青进行表面能测量,蒸气吸附法采用测试试剂表面能如表 5 所示,躺滴法采用测试试剂表面能如表 6 所示。

表 5 蒸气吸附法测试试剂表面能  $10^{-3}$  N/m

组分	表面能	色散分量	极性分量	酸	碱
正己烷	18.4	18.4	0	0	0
甲基丙基酮	24.7	24.7	0	0	19.6
蒸馏水	72.8	21.8	51	25.5	25.5

注:1 ergs/cm<sup>2</sup>=0.001 N/m,下同。

表 6 躺滴法测试试剂表面能  $10^{-3}$  N/m

组分	表面能	色散分量	极性分量	酸	碱
蒸馏水	72.6	21.6	51.0	25.5	25.5
丙三酮	62.8	34.0	28.8	3.9	57.4
甲酰胺	58.0	39.0	19.0	2.3	39.6

2 试验结果与分析

2.1 胶结料和集料的表面能计算

老化前后基质沥青和改性沥青表面能计算结果如表 7 所示。

由表 7 可知:经过老化后 4 种沥青表面能都有增加,表明老化在一定程度上能够增加沥青的黏附性能,因为这两种沥青在老化过程中芳香酚转变为胶质的量超过胶质转变为沥青质的量,最终表现为胶质含量增加,黏附性能增加<sup>[17]</sup>;同时其极性分量降低,表明沥青对水分子的吸附能力有不同程度的减弱;添加抗剥落剂后沥青表面能都有不同程度的提高,主要表现为色

表 7 沥青胶结料表面能  $10^{-3}$  N/m

沥青胶结料	老化前					老化后				
	碱	酸	极性分量	色散分量	表面能	碱	酸	极性分量	色散分量	表面能
70 <sup>#</sup>	0.75	1.68	2.24	18.67	20.91	0.54	1.32	1.69	19.73	21.42
70 <sup>#</sup> +Tiki	1.49	1.59	3.08	21.84	24.92	0.92	1.24	2.14	28.38	30.52
90 <sup>#</sup>	0.88	1.61	2.38	14.39	16.77	0.70	1.48	2.04	16.95	18.99
90 <sup>#</sup> +Tiki	1.01	1.47	2.44	19.75	22.19	1.09	1.39	2.46	20.12	22.58

散分量的增加,对于 90<sup>#</sup> 改性沥青,老化后其表面能变化很小,这是因为抗剥落剂的加入,弥补了因老化而降低的极性分量,同时也提升了色散分量。

集料表面能计算结果如表 8 所示。

表 8 集料表面能  $10^{-3}$  N/m

集料	碱	酸	极性分量	色散分量	表面能
石灰岩	486.2	37.1	268.6	58.7	327.3
花岗岩	476.8	47.5	301.0	43.7	344.4

由表 8 可知:花岗岩极性分量比石灰岩大,这是因为花岗岩中含有较多的 SiO<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub> 与水分子同为极性分子,能与水分子中的氢离子以氢键的方式结合,对水的极化能力较强<sup>[18]</sup>;石灰岩色散分量相比花岗岩要高 34%,色散分量主要包括 London 色散力、Debye 诱导力和 Keesom 取向力,属于黏附中物理黏附分量,色散分量越大,物理黏附越大<sup>[19]</sup>;此外,通过对比表 7、8 发现,沥青表面能主要以色散分量为主,而集料以极性分量为主。

2.2 沥青黏聚功

黏聚功表征沥青胶结材料的黏聚特性,黏聚功越

大表明沥青在外力作用下产生相对位移时抵抗变形的能力越强,抗水损害能力随之越高。根据表 7 测定的胶结料表面能计算得到黏聚功结果如图 1 所示。

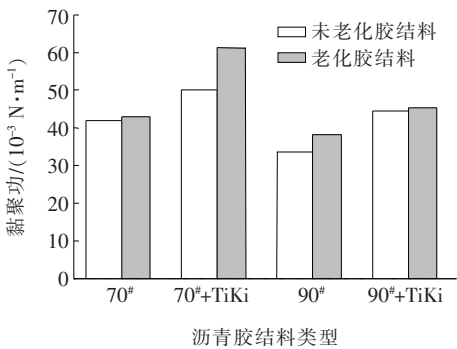


图 1 沥青胶结料老化前后黏聚功

由图 1 可以看出:70<sup>#</sup> 沥青黏聚功明显大于 90<sup>#</sup> 沥青,表明 70<sup>#</sup> 沥青黏聚性更好;添加抗剥落剂后,沥青的黏聚功分别增加了 19%、32%,表明 Tiki 抗剥落剂对沥青的改性效果良好;两种基质沥青在经过老化后黏聚功分别增加了 3%、14%,这是因为轻度的老化使沥青黏聚性能变好,但黏聚功的过度增加会导致集料表面沥青的包裹性降低,黏附性减弱。

### 2.3 沥青—集料体系黏附功

黏附功表征胶结料与集料在干燥条件下的黏附性能,黏附功越大,说明沥青混合料抗水损害能力越强。根据表 7、8 数据计算<sup>[8]</sup>得到沥青—集料体系的黏附功结果如图 2 所示。

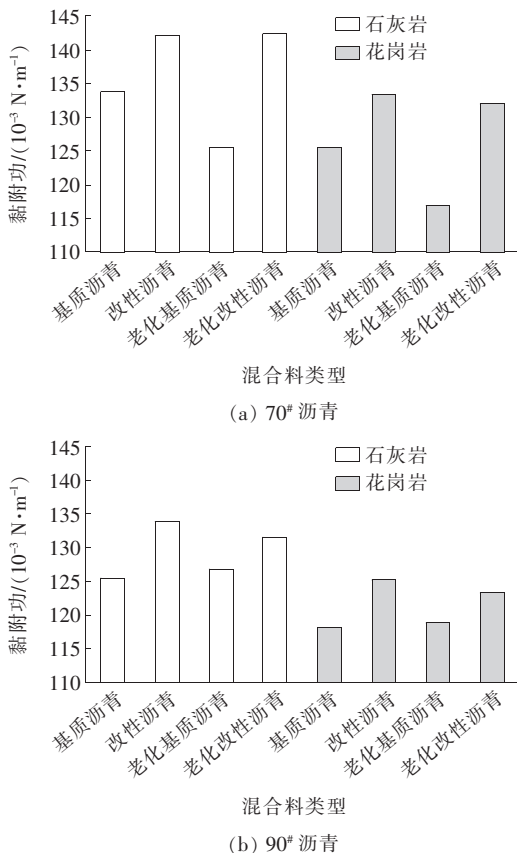


图 2 沥青—集料体系黏附功

从图 2 可以看出:70# 基质沥青和改性沥青与集料都具有较大的黏附功,黏附性更好;对比沥青与不同集料的黏附功发现,石灰岩集料与沥青始终具有较好的黏附性,这也证实了碱性集料相比酸性集料与沥青有更好的黏附性;经过老化后,70# 沥青与集料的黏附功平均下降了 6.5%,这是因为沥青长期老化后胶质含量减少,沥青质增多,导致沥青塑性降低,黏附性减弱;90# 沥青与集料的黏附功略有提高,这可能是因为适度的老化使得 90# 沥青的性能变好;考虑抗剥落剂的加入对黏附功的影响,发现通过加入抗剥落剂,不仅可以弥补 70# 基质沥青因老化而降低的与集料的黏附功,而且可以在未老化基质沥青与集料黏附功的基础上平均提升 6%;此外,抗剥落剂的加入能够不同程度地提高沥青—集料体系的黏附功,这是因为抗剥落剂向沥青中引入了碱性基团,尤其对石灰岩集料和 70# 沥青的效果最好,对 90# 沥青与花岗岩集料效果最差。

### 2.4 沥青—集料体系剥落功

由表面能原理可知,剥落功为负值,剥落功越大,表明沥青混合料对水分越敏感,抗水损害能力越差<sup>[20]</sup>,根据表 7、8 数据计算得到沥青与集料的剥落功结果如图 3 所示。

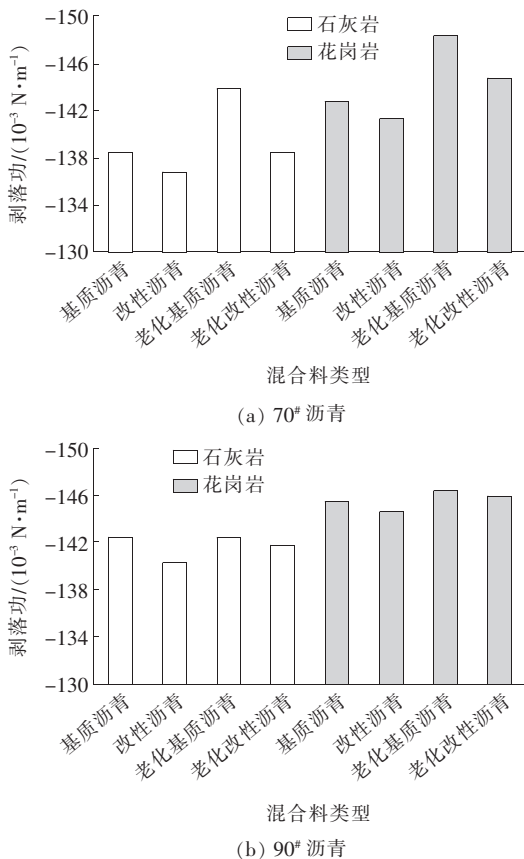


图 3 沥青—集料体系剥落功

从图 3 可以看出:沥青—集料体系经过老化后剥落功都有所增加,说明老化后沥青从集料表面剥离的概率增大。在加入 TiKi 抗剥落剂后,沥青—集料体系的剥落功都有不同程度的降低,这是因为抗剥落剂引入的碱性基团和沥青中的酸性基团产生了化学作用,提高了沥青—集料界面的黏附性<sup>[21]</sup>,其中对 70# 沥青的改性效果最好。总体来看,石灰岩集料与沥青有更低的剥落功,这是因为石灰岩集料属于碱性石料,能很好地和沥青中酸性基团结合,而且石灰岩集料的吸水率较小,有效沥青多<sup>[22]</sup>;90# 基质沥青和改性沥青与集料的剥落功受老化因素影响小,但是具有较高的剥落功,说明 90# 沥青与石灰岩和花岗岩集料的相容性差;此外,剥落功表征的是有水存在的情况下水—集料—沥青 3 个体系的作用过程,而黏附功只表征沥青与集料在干燥无水的状态下黏附力的大小,因此采用剥落功可以相对更好地评价沥青混合料的水稳性,考虑老

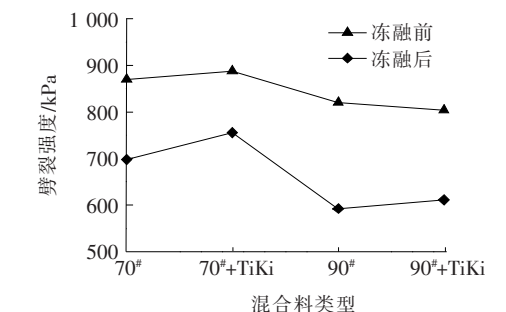


化因素的影响,剥落功与沥青混合料的水稳性相关性还需进一步讨论。

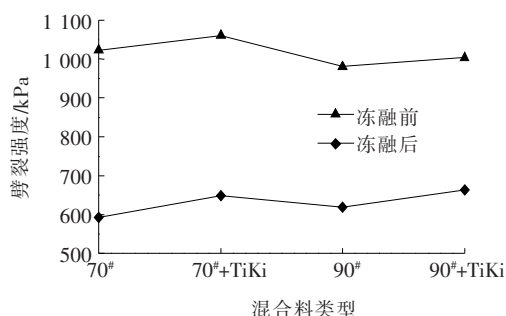
### 3 表面能参数与水稳性相关性分析

#### 3.1 水稳性测试分析

冻融前后各组沥青混合料劈裂强度见图4。



(a) 石灰岩集料



(b) 花岗岩集料

图4 沥青混合料冻融前后劈裂强度

从图4可以看出:冻融循环后,试件劈裂强度要比冻融前劈裂强度低得多,表明混合料在冻融过程中受到了一定的损害;冻融前由花岗岩集料制作的试件要比石灰岩集料强度平均高17%,这是由于花岗岩自身较高强度的结构造成的;冻融循环后与石灰岩集料相比,花岗岩集料制备的试件劈裂强度降低幅度更大,这是由于混合料中的酸性降低了其黏附力和黏聚力;抗剥落剂的加入,使得冻融后试件劈裂强度分别增加了8.3%、3.3%、9.4%、7.2%,说明其抗剥落效果较好,其中对2种集料和70#沥青的试件强度影响较大。

冻融前后劈裂强度比用来表征沥青混合料的水稳性,各组混合料的冻融劈裂强度比计算结果如图5所示。不难看出:抗剥落剂的加入,使得冻融劈裂强度比平均增加6%,花岗岩沥青混合料随着沥青标号的增加,试件劈裂强度比增加,但是石灰岩沥青混合料随着沥青标号的增加,其劈裂强度比降低,同时相比花岗

岩集料,石灰岩集料与沥青具有更好的抗水损害能力,造成这种差异的主要原因之一是沥青最佳用量;添加Tiki抗剥落剂可以使石灰岩沥青混合料和花岗岩沥青混合料的抗水损害能力分别提高5.5%和4.5%,这是因为抗剥落剂的加入增强了沥青自身的黏聚力及其与集料的黏附力,从而使得沥青集料体系的抗水损害能力增加。

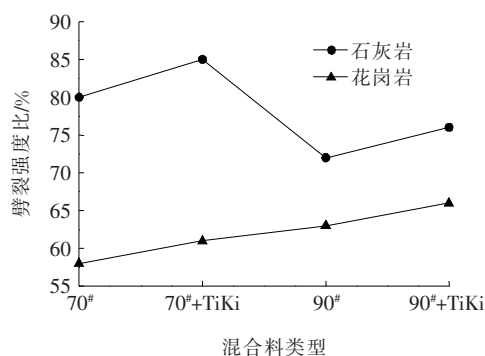


图5 冻融前后劈裂强度比

#### 3.2 相关性分析

通过前面的分析可知,对于相同沥青不同集料的情况下,黏附功并不能很好地评价沥青混合料的抗水损害能力,而剥落功比黏附功更适于评价沥青混合料的抗水损害能力。对比老化沥青剥落功与未老化沥青剥落功和劈裂强度试验的结果如图6、7所示。

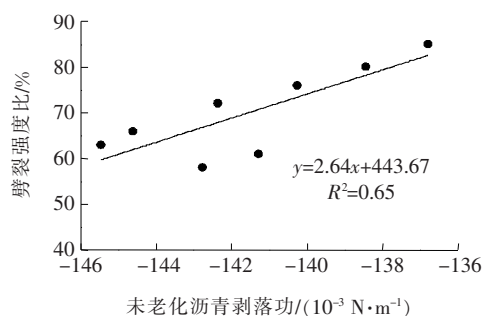


图6 未老化沥青—集料体系剥落功与劈裂强度比相关性

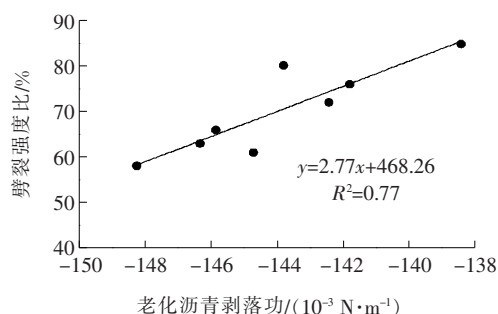


图7 老化沥青—集料体系剥落功与劈裂强度比相关性

从图 6、7 可知:沥青混合料的冻融劈裂强度比随着体系剥落功的减少而增大,宏观上表现为抗水损害能力的增强,它们的相关系数分别为 0.65 和 0.77,老化后沥青剥落功与冻融劈裂强度比的高相关性表明,在评价沥青混合料抗水损害能力时更适宜采用老化后剥落功。

## 4 结 论

基于表面能理论,测试沥青和集料的表面能参数,结合沥青混合料劈裂强度比  $TSR$ ,通过对老化后沥青结合料表面能参数与混合料水敏感性的相关性分析,得到以下结论:

(1) 老化在一定程度上能够提高沥青的黏附性能,同时沥青极性分量减小,使得对极性水分子的吸附能力也减弱。

(2)  $TiKi$  抗剥落剂的加入能够增强沥青自身的黏聚功及其与集料的黏附功,降低沥青—集料体系的剥落功,改善沥青混合料的水稳定性。

(3) 同种集料情况下,改性沥青黏附功要大于基质沥青;同种沥青情况下,相比于花岗岩集料,石灰岩集料与沥青有更好的黏附性,据此可以通过表面能理论对混合料原材进行优选。

(4) 表面能指标与劈裂强度之间的高相关性,表明剥落功相比于黏附功能更好地评价沥青混合料的抗水损害能力。在工程应用中评价沥青混合料抗水损害性能时,宜采用老化后沥青与集料的剥落功进行评价。

## 参考文献:

- [1] 孙瑜,李立寒.基于表面能理论的沥青混合料抗剥落性能[J].建筑材料学报,2016,19(2):285—291.
- [2] 张晨旭,陈华鑫,李毅,等.提升沥青路面抗水损害能力措施综述[J].材料导报,2013,27(s2):293—297.
- [3] ARABANI M, HAMED G H. Using the Surface Free Energy Method to Evaluate the Effects of Polymeric Aggregate Treatment on Moisture Damage in Hot-Mix Asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(6): 802—811.
- [4] 廖玉春,史朝辉,霍典.基于表面能评价沥青—石料界面黏结性能的研究[J].公路,2013,58(5):94—97.
- [5] ELPHINSTONE G. M. Adhesion and Cohesion in Asphalt-Aggregate Systems[D]. College Station, USA:

Texas A&M University, 1997: 154—162.

- [6] 陈燕娟,高建明,陈华鑫.基于表面能理论的沥青—集料体系的粘附特性研究[J].东南大学学报(自然科学版),2014,44(1):183—187.
- [7] 魏建明,张玉贞,张晏,等.抗剥落剂对沥青表面自由能的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(2):162—165.
- [8] 王倩,丛林.沥青—集料表面能参数及其对水损害影响[J].上海公路,2011(4):69—72,12.
- [9] 李波,李涛,滕旭秋,等.基于集料分形特征的沥青混合料配合比设计[J].武汉理工大学学报,2008,30(12):50—53,71.
- [10] 曾俊,肖高霞,罗志刚.沥青混合料水稳定性试验评价方法综述[J].公路交通技术,2011(1):40—46.
- [11] AASHTO. Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing[S]. Washington, D. C.: AASHTO, 1993.
- [12] 杨瑞华,许志鸿,李宇峙.沥青混合料水稳定性评价方法研究[J].同济大学学报(自然科学版),2007(11):1486—1491.
- [13] 刘光军,周恒玉,刘润喜.基于表面能理论对沥青—集料界面的微观研究[J].青海交通科技,2019(3):54—58.
- [14] OSS V, JAN C. Use of the Combined Lifshitz—Van der Waals and Lewis Acid—Base Approaches in Determining the Apolar and Polar Contributions to Surface and Interfacial Tensions and Free Energies[J]. Journal of Adhesion Ence & Technology, 2002, 16(6):669—677.
- [15] 罗蓉,郑松松,张德润,等.基于表面能理论的沥青与集料粘附性能评价[J].中国公路学报,2017,30(6):209—214.
- [16] 李波,张智豪,刘祥,等.基于表面理论的温拌 SBS 改性沥青—集料体系的粘附性[J].材料导报,2017,31(4):115—120.
- [17] 张金升,张银燕,夏小裕,等.沥青材料[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [18] 聂百胜,何学秋,王恩元,等.煤吸附水的微观机理[J].中国矿业大学学报,2004,33(4):379—383.
- [19] 李波,王永宁,吕镇锋.温拌沥青混合料及其结合料短期老化后的水敏感性[J].中国公路学报,2017,30(10):39—44,52.
- [20] 周水文.基于表面能理论低温沥青混合料的抗冻性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [21] 王抒音,王哲人,王翠红.提高沥青混合料抗水损害新技术[J].中国石油大学学报(自然科学版),2002,26(6):95—98.