

基于分子动力学模拟的沥青膜内氧气扩散行为研究

张宇¹,李政²,方珑¹,韩波³,王伟成²,毛自根⁴,刘奇⁵,于斌^{5*}

(1.张家港市交通运输局,江苏 张家港 215638;2.华设设计集团股份有限公司,江苏 南京 210014;3.连云港市交通运输局,江苏 连云港 222006;4.安吉县交通投资发展集团有限公司,浙江 湖州 313399;5.东南大学 交通学院,江苏 南京 210018)

摘要:沥青的老化是沥青路面使用过程中最受关注的问题之一。然而,沥青通常以薄膜的形式存在于混合料中。氧气扩散是影响沥青老化的重要因素,为了探究不同工况下氧气在沥青膜中的扩散行为,该研究建立了氧气-沥青-集料(OAA)模型,以模拟在实际情况下集料表面沥青膜状态。在不同时间、温度、氧气分子浓度和集料类型条件下,对OAA模型中氧气扩散和沥青组分迁移规律进行研究。通过计算分子的相对分子浓度、径向分布函数、均方位移和扩散系数,比较各因素对模型分子行为的影响,进一步分析各参数之间的联系。从分子模拟结果可知,氧气分子浓度随扩散时间的增加而增加,且集料与沥青界面处的氧气分子浓度明显上升。随着温度的升高,氧气向沥青膜内的扩散能力增强,氧气分子浓度随之线性增加。增加氧分子数量,沥青膜内的氧气相对分子浓度整体上升,CaCO₃集料更利于氧气向沥青膜内扩散。

关键词:道路材料;氧气扩散;沥青膜;分子动力学模拟;组分迁移;相对分子浓度

中图分类号:U414

文献标志码:A

Oxygen Diffusion Behavior in Asphalt Film Based on Molecular Dynamics Simulation

ZHANG Yu¹, LI Zheng², FANG Long¹, HAN Bo³, WANG Weicheng², MAO Zigen⁴, LIU Qi⁵, YU Bin^{5*}

(1. Zhangjiagang Municipal Transportation Bureau, Zhangjiagang, Jiangsu 215638, China; 2. China Design Group Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210014, China; 3. Lianyungang Municipal Transportation Bureau, Lianyungang, Jiangsu 222006, China; 4. Anji County Transportation Investment and Development Group Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313399, China; 5. School of Transportation, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract: Asphalt aging is one of the most important concerns during the use of asphalt pavement. However, asphalt usually exists in the form of a film in the mixture. Oxygen diffusion is an important factor affecting asphalt aging. To investigate the oxygen diffusion behavior in asphalt film under different working conditions, an oxygen-asphalt-aggregate (OAA) model was developed in this study to simulate the state of the asphalt film on the aggregate surface under real conditions. Oxygen diffusion and asphalt component migration in the OAA model were investigated under different conditions of time, temperature, oxygen concentration, and aggregate type. The influence of each factor on the molecular behavior of the model was compared by calculating the relative concentration of molecules, radial distribution function, mean square displacement, and diffusion coefficient, and the connection between the parameters was further analyzed. From the molecular simulation results, it is clear that the oxygen concentration increases with the increase in diffusion time, and the oxygen concentration at the interface between aggregate and asphalt increases significantly. Higher temperature promotes the diffusion of oxygen into the asphalt film, and oxygen concentration varies nearly linearly with temperature. Increasing the number of oxygen molecules can make the relative concentration of oxygen

收稿日期:2023-08-03

基金项目:江苏省交通运输科技项目(编号:2020Y19-1(1))

作者简介:张宇,男,高级工程师.E-mail:249448692@qq.com

*通信作者:于斌,男,博士,教授.E-mail:yb@seu.edu.cn

molecules within the asphalt film increase overall, and the CaCO_3 aggregate is more favorable for oxygen diffusion into the asphalt film.

Keywords: road materials; oxygen diffusion; asphalt film; molecular dynamics simulation; component migration; relative molecule concentration

0 引言

沥青路面具有优越的服务性能和相对较低的成本,现已经被认可,并广泛应用^[1]。虽然沥青黏结剂的质量在沥青混合料中最多占7%,但对路面抵抗车辆荷载和环境影响有很大的贡献^[2-3]。沥青混合料的老化和随之而来的性能恶化是路面研究领域的关键问题^[4]。对于沥青路面来说,老化是指沥青混合料在生产过程中不可避免的化学、物理和机械变化(短期老化),以及在使用过程中持续暴露在环境条件下产生的老化(长期老化)^[5]。此外,道路表面的光化学老化也起着关键作用^[6]。沥青材料的老化主要分为4种机制:挥发、氧化、紫外线辐射和物理硬化,这些机制共同导致沥青使用性能下降^[7-8]。一般来说,随着沥青混合料的老化,其模量上升,水分减少、开裂增加和抗疲劳性能下降,最终导致其使用寿命缩短^[9-10]。因此,研究沥青材料的老化行为对沥青路面的设计、施工和养护具有重要意义。

众所周知,热氧化是导致沥青材料劣化的重要因素^[11]。目前,大多研究集中在氧化的作用机制及其对沥青性能的影响^[12-13]。在实际的沥青路面中,黏结剂是以薄薄的沥青膜形式存在于集料表面或集料之间^[14]。通常情况下,沥青薄膜上的热氧化过程是一个从薄膜表面逐渐深入的渐进现象^[15],这导致了不同厚度的沥青膜在老化行为上存在差异。沥青膜的梯度老化行为直接影响其内部的均匀性,使得在车辆荷载和外部环境的共同作用下,沥青膜内部极易出现微裂缝^[16]。这些微裂缝逐渐扩展,最终会导致沥青路面的开裂、松散及剥落等^[17]。

沥青的氧化程度受氧气扩散行为的影响,随着时间的推移,氧气会扩散到沥青中,为沥青的氧化反应提供氧气^[18]。因此,活性沥青成分可以与氧气反应,导致沥青硬化和脆化^[19]。关于氧化后沥青的化学、物理化学和机械特性,已经在进行相关研究。沥青的化学成分随原油来源的不同而有很大差异,不

同类型的沥青的测试数据可能显示出不同的性能和特点^[20]。沥青中的氧化反应主要取决于沥青的微观结构和化学成分,但也取决于温度、压力和紫外线^[21]。沥青中来自氧化反应的极性基团和强关联基团的比例随着老化时间的推移而变化,随之而来的是分子团聚和结构重排。氧化反应不断消耗沥青中扩散的氧气,导致氧气的进一步扩散^[22]。当沥青中没有更多的反应物,且没有氧的浓度梯度时,就可以达到终结状态^[23]。沥青中的氧气扩散和反应过程的耦合可以显示动态的氧气浓度和反应动力学,还可以用于寿命预测。扰动的微观结构和沥青的极性增加会通过更密集的分子分布阻碍氧气的进一步扩散。氧气是路面恶化的重要因素,导致沥青的持续降解。因此,研究不同因素下氧气在沥青中的行为尤为重要。

1 分子模型

从分子的角度来看,沥青的热氧老化主要是由于轻质组分分子的损失,以及沥青质和树脂分子与沥青中的氧气反应生成羰基、亚砷基等极性基团,最终导致沥青变硬、变脆。氧气分子浓度的大小决定了氧化反应进行的程度。而温度为氧气扩散提供能量,能量越高氧分子越活跃。除温度的影响外,现有老化试验通过增加压强的方式来加速氧气在沥青中的扩散。本研究采用Materials Studio (MS) 2020软件,建立了四组分十二分子组成的AAA-1沥青、集料和氧气模型。为探究在热氧老化条件下集料表面沥青材料的氧气扩散和组分迁移特性,最终组建了氧气-沥青-集料(OAA)三层模型。

1.1 沥青

为建立沥青模型,将各组分分子按照AAA-1沥青模型的分子数量添加到分子动力学计算软件MS中Modules-Amorphous Cell模块,AAA-1沥青模型的分子组成如表1所示。模型初始密度设定为 0.1 g/cm^3 ,以消除沥青组分之间的聚集效应。然后,采用智能

优化算法对初始结构进行5 000次迭代优化,之后在恒定压力和温度(NPT)系综下进行500 ps(1 ps= 10^{-12} s)的MD模拟,进一步获得平衡的分子结构,时间步长为1 fs(1 fs= 10^{-15} s)。其中,压力为101.325 kPa,温度设置为298.15 K,最后在正则系综(NVT)下扩散500 ps得到沥青模型如图1所示。AAA-1沥青模型的相关性质参数列于表2中。

表1 AAA-1沥青模型的分子组成

Table 1 Composition of AAA-1 asphalt model

四组分	分子名称	分子式	分子数量	摩尔质量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	质量分数/%
胶质	苯并双苯噻吩	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2$	15		
	三甲基苯氧烷	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$	5		
	喹啉藿烷	$\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{N}$	4	13 062.0	39.93
	吡啶藿烷	$\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}$	4		
	硫代异海绵烷	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{S}$	4		
沥青质	吡咯	$\text{C}_{66}\text{H}_{81}\text{N}$	2		
	噻吩	$\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{S}$	3	5 623.6	17.19
	苯酚	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}$	3		
饱和分	藿烷	$\text{C}_{35}\text{H}_{62}$	4		
	角鲨烷	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	4	3 623.6	11.08
芳香分	二辛基环己烷萘	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}$	13		
	全氢菲萘	$\text{C}_{35}\text{H}_{44}$	11	10 401.2	31.80

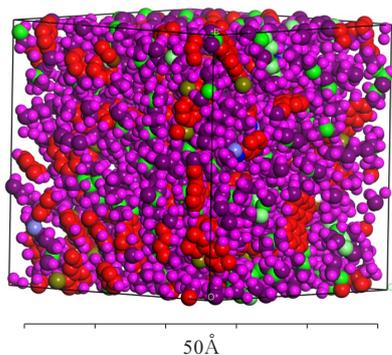


图1 AAA-1沥青模型

Figure 1 AAA-1 asphalt model

表2 AAA-1沥青模型性质参数

Table 2 Properties of AAA-1 asphalt model

密度 (298 K)/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	内聚能 密度/ ($10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$)	溶解度 参数/ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	表面 自由能/ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	玻璃态 转化温 度/K
1.028	2.662	16.316	64.758	271.960

1.2 集料

采用XRD测试确定了本研究选用的石灰岩矿料的主要成分为 CaCO_3 。 SiO_2 为沥青混合料常用集料的主要氧化物成分之一,较多研究将其作为集料的分子模型。因此,本研究分别建立了 CaCO_3 和 SiO_2 晶体模型,用于模拟集料对氧气和沥青分子行为的影响。以 CaCO_3 模型为例,先从MS软件中导出 CaCO_3 晶胞模型,通过Morphology tools工具确定切面,选取暴露可能性最大的(1-1 2)晶面进行切割,厚度设置为25.22 Å,截断半径15.50 Å。最后,根据沥青模型尺寸进行扩胞得到 CaCO_3 超晶胞分子模型,具体过程如图2所示。

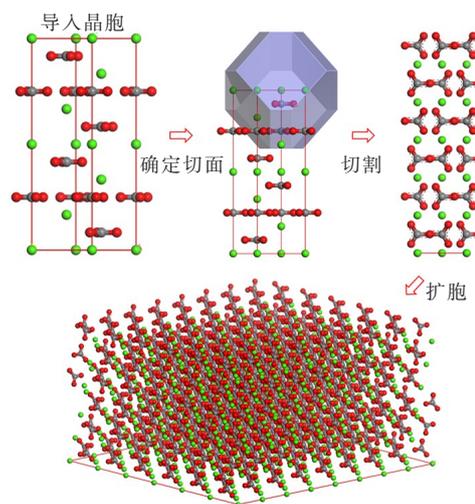


图2 集料分子模型建立过程示意图

Figure 2 Aggregate molecular modelling process

1.3 氧气

先将300个优化后的氧分子导入Amorphous Cell模块,并根据沥青模型尺寸设定氧气模型的初始密度,使得氧气模型的尺寸与沥青模型接近,得到氧气模型。然后,对氧气模型进行5 000步的几何优化,最终得到如图3所示的氧气模型。

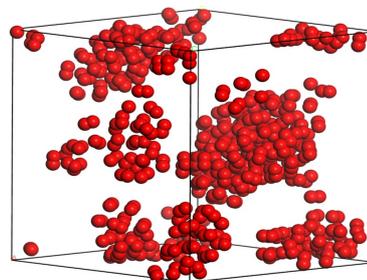


图3 氧气模型

Figure 3 Oxygen model

2 分子动力学模拟过程

2.1 组建氧气-沥青-集料三层分子模型

为了从分子尺度模拟集料表面沥青膜在热氧条件下的氧气及沥青组分的扩散和迁移行为,分别建立氧气、沥青和集料模型,然后通过MS软件中的Build layers功能依次导入集料、沥青和氧气分子模型,并在氧气模型上方增加50 Å真空层得到氧气-沥青-集料(OAA)三层分子模型,如图4所示。

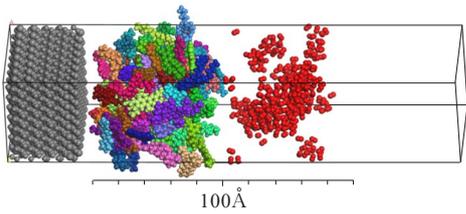


图4 氧气-沥青-集料三层分子模型

Figure 4 OAA three-layer model

2.2 OAA模型分子动力学模拟过程

探究集料表面沥青膜中氧气扩散和沥青组分迁移过程,对研究沥青膜梯度老化的分子机制具有重要意义。本研究借助分子动力学计算软件MS,对建立的OAA三层分子模型进行分子模拟。采用COMPASS力场,首先将OAA模型(SiO_2 和 CaCO_3)进行5 000步的几何优化,在NVT系综(压强为101.325 kPa,温度分别为436.15 K、353.15 K、298.15 K、253.15 K)下,进行了1 000 ps、2 000 ps和3 000 ps的分子扩散模拟。氧分子数量分别为200个、300个,用于模拟不同氧气分子浓度。最后,利用Forcite模块中的Analysis计算不同模型的沥青组分和氧分子的相对分子浓度、径向分布函数和均方位移,并进行数据分析。

3 分子动力学参数

3.1 相对分子浓度

相对分子浓度是指某一分子相对于整个分子体系的浓度,通过计算体系中某一组分在坐标轴方向上的相对分子浓度来研究组分的分布情况。根据公式(1)、(2)计算相对分子浓度。

$$C_{RC,i} = \frac{C_i}{C_{\text{bulk}}} \quad (1)$$

$$C_i = \frac{N_i}{V_i} \quad (2)$$

式中: $C_{RC,i}$ 为*i*组分的相对分子浓度; C_i 为*i*组分的分子浓度; C_{bulk} 为体积分数; N_i 为*i*组分的颗粒数; V_i 为组分*i*的体积。

3.2 径向分布函数

利用径向分布函数(RDF),表征沥青系统中分子在一定距离内的分布,反映系统中存在的分子的吸附行为。因此,RDF可以用来评估沥青成分、橡胶和废油分子的分布。RDF由式(3)计算:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \cdot \frac{dN}{dr} \quad (3)$$

式中: r 为粒子间的距离; N 为体系的粒子个数; ρ 为体系的平均密度。

3.3 均方位移和扩散系数

均方位移(S_{MSD})和扩散系数 D 之间存在对应关系,如式(4)、(5)所示。 S_{MSD} 和扩散系数被用来研究不同因素对分子扩散行为的影响。

$$S_{\text{MSD}}(t) = [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (4)$$

$$D = a \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \cdot S_{\text{MSD}}(t) \quad (5)$$

式中: a 为常数,与模型维度和移动方向有关; $\mathbf{r}_i(t)$ 为粒子*i*在时间*t*的位置向量; $\mathbf{r}_i(0)$ 为原子*i*在初始时刻的位置向量。

4 分子模拟结果与分析

4.1 沥青组分和氧气相对浓度影响因素分析

SARA法将沥青分为沥青质(Asphaltene)、芳香分(Aromatic)、胶质(Resin)和饱和分(Saturate)。沥青四组分在沥青中具有不同的作用,沥青质是硬质的分散相,为沥青材料提供黏附性和强度;饱和分和芳香分作为轻质组分是沥青质的分散介质,轻质组分含量多会增加热沥青的流动性,同时常温时沥青较软;胶质与沥青质形成胶团,均匀地分散在轻质组分中,形成稳定的胶体结构,使得沥青成为均质的胶结材料。四组分的分布情况决定了沥青膜的性质,沥青膜中组分的迁移会导致其不同厚度位置的材料结构和特性发生变化。通常用于道路铺筑的沥青材料为均质状态。然而,在沥青混合料高温拌和、与集料接触以及沥青路面的实际使用过程中,受温度、集料和环境因素等影响,沥青膜内的组分会发生迁移。因此,探究组分的迁移规律对研究沥青梯度老化行为具有重要意义。

沥青组分在热氧状态下发生氧化反应是沥青老

化的重要原因之一,沥青内部氧气分子浓度决定了沥青的氧化程度。然而,沥青内部的氧气从表面逐渐向内部扩散,其分布规律直接影响沥青膜的老化速度和程度。本研究利用MS软件中的分子浓度分析功能,对OAA模型中沥青内部的氧气分子浓度进行了计算。

4.1.1 模拟时间

老化时间是影响沥青老化程度的重要因素之一,沥青组分的迁移和氧气的扩散行为随着时间的增加逐渐发展。本研究在NVT系综下对OAA模型分别进行了1 000 ps、2 000 ps和3 000 ps的扩散模拟,并计算了体系中沥青各组分和氧分子的相对分子浓度,结果如图5所示。图5(a)为沥青质的结果,图中有两处明显的峰值,分别位于25 Å和40 Å附近。在25 Å处,3种模拟时间下,沥青质的浓度较为接近。而在40 Å处三者的差异较大,表现为随着模拟时间的增加相对分子浓度增大。40 Å接近于沥青的中部,该结果表明沥青质分子从沥青膜表面向中间迁移。从图5(b)中可以看出:随着模拟时间的增加,胶质的相对分子浓度变化明显。在25.26 Å、31.26 Å和50.26 Å出现了3处峰值,在25.26 Å处的相对分子浓度:3 000 ps > 2 000 ps > 1 000 ps,与50.26 Å处的浓度变化规律相反。而在31.26 Å处:2 000 ps > 3 000 ps,1 000 ps的结果中没有峰值。这充分说明随着时间的增加胶质从沥青表面向集料界面迁移。图5(c)为芳香分相对分子浓度的结果,随着模拟时间的增加,在集料界面处饱和分子浓度先增加后减小。而在氧气界面处的变化规律为先减小后增加。出现这种现象的主要原因是集料对轻质组分的吸附,而随着模拟时间的增加轻质组分挥发。饱和分的相对分子浓度如图5(d)所示,随着时间的增加,饱和分的变化规律与芳香分类似,会同时受到集料吸附和轻质组分挥发的影响。

图5(e)为不同模拟时间沥青膜内氧气分子浓度的结果,从图5(e)中可以看出:随着扩散时间和距离的变化,沥青中氧气分子浓度差异较为明显。50 Å处3种扩散时间沥青内的氧气分子浓度呈现出显著的变化。从沥青内部(40~50 Å)氧气分子浓度可以看出:在常压436.15 K条件下,氧气分子浓度随扩散时间的增加而增加。集料与沥青界面处的氧气分子浓度均明显上升,氧气分子浓度的大小决定了沥青

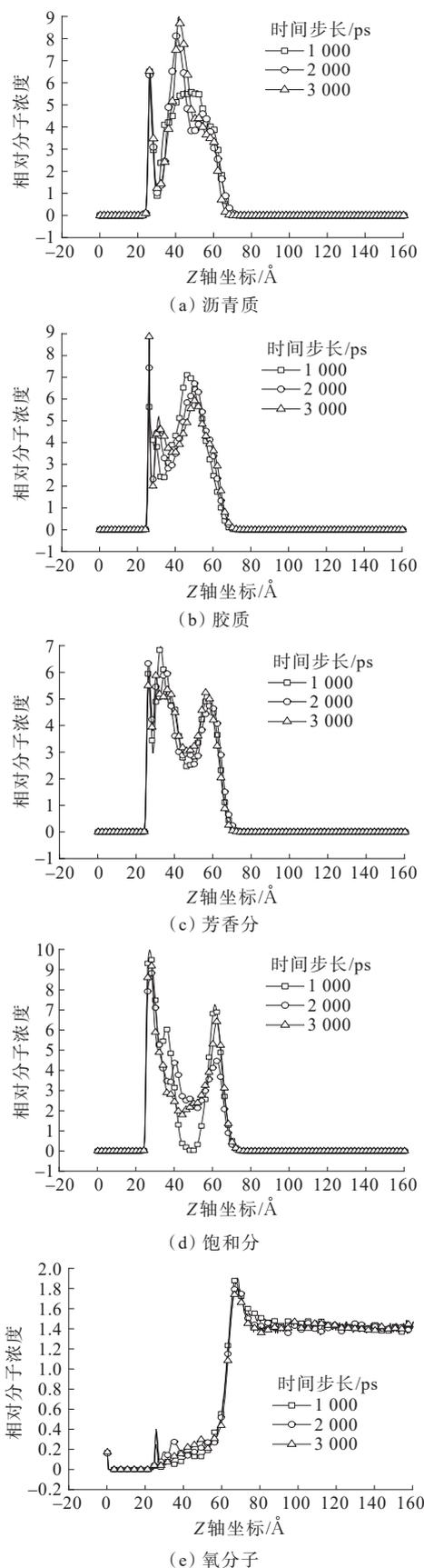


图5 不同模拟时间OAA模型的沥青组分和氧气相对分子浓度
Figure 5 Relative concentrations of asphalt components and oxygen molecules in OAA model at different simulation time

热氧老化的程度,氧气分子浓度的纵向差异促使沥青膜梯度老化特性的产生。

4.1.2 温度

温度也是影响沥青老化程度的重要因素之一,温度越高分子活性越高,从而提升分子间反应的概率和速率。目前,通过分子动力学模拟还无法实现分子间的化学反应。然而,不同温度下分子浓度同样能显示反应发生的概率。为了模拟低温、常温和高温3种实际工作温度下氧气在沥青膜中的扩散行为,本研究将OAA模型在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行扩散模拟。图6为3种不同温度下沥青组分和氧分子浓度的模拟结果。从图6(a)可以看出:在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,沥青质的相对分子浓度曲线较为接近。当温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $30\text{ }\text{\AA}$ 附近的峰值明显小于另外两种温度。这说明低温条件沥青质分子不易发生迁移。另外,随着温度的升高,沥青质分子表现为从中间向两界面处迁移的现象;而从图6(b)中胶质相对分子浓度曲线峰值分布的状况来看,当温度增加时,胶质分子有整体向集料表面运动的趋势;从图6(c)中可以看出:随着温度的升高,集料界面和沥青膜表面的饱和分分子浓度分别表现为先减小后增大和先增大后减小的变化趋势。这表明温度升高导致饱和分分子活性增加迁移规律动态变化;图6(d)中,在 $60\text{ }\text{\AA}$ 附近饱和分分子浓度曲线出现了明显的峰值,分子浓度的变化规律为: $-20\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C} > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,且 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的分子浓度差大于其与 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的分子浓度差。这表明温度是影响饱和分迁移的重要因素,低温条件下分子惰性显著;从图6(e)中可以看出:在氧气与沥青的界面处,随着温度的升高氧气分子浓度逐渐下降,3种温度之间的浓度差较为接近。这说明温度升高可以促进氧气向沥青膜内的扩散,且氧气分子浓度随温度接近线性变化。通常,增加温度能加剧沥青老化的程度,其中一部分原因为氧气扩散行为的改变。

4.1.3 氧分子数量

热氧化是沥青材料老化的主要原因,氧气分子浓度会影响沥青老化的程度。不同海拔地区的沥青路面的使用环境中氧气的含量不同,因此有必要研究不同氧气分子浓度下沥青组分和氧分子的扩散行为。图7为不同氧分子数量(200个,300个)的OAA模型 x 、 y 和 z 轴3个方向上相对分子浓度的结果。从图7可以看出:沥青组分和氧气相对分子浓度在 x 和

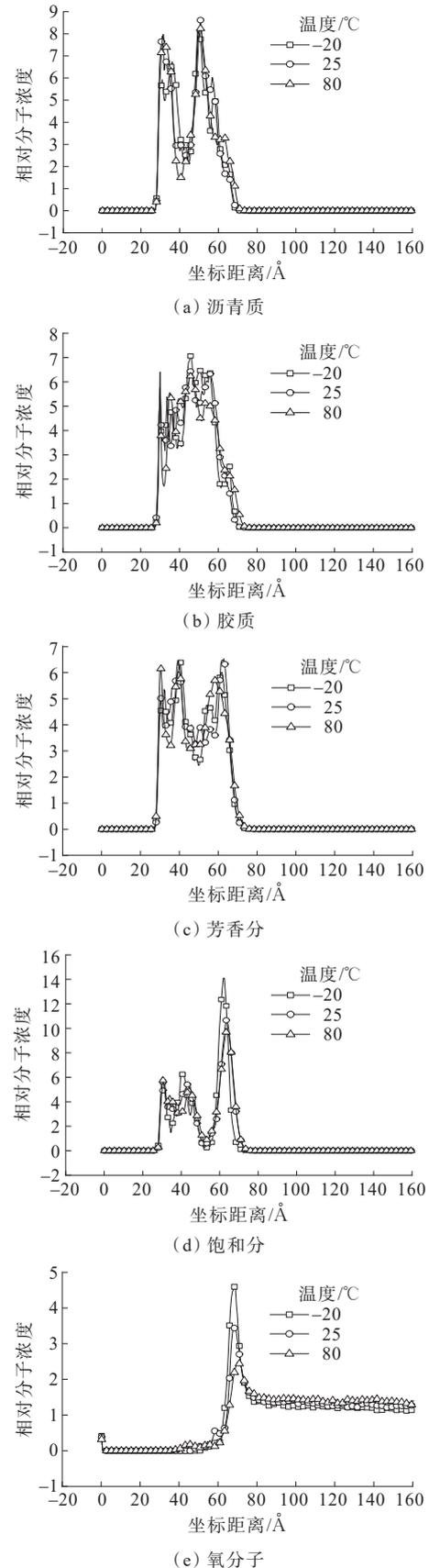


图6 不同温度OAA模型的沥青组分和氧气相对分子浓度
Figure 6 Relative concentrations of asphalt components and oxygen molecules in OAA model at different temperatures

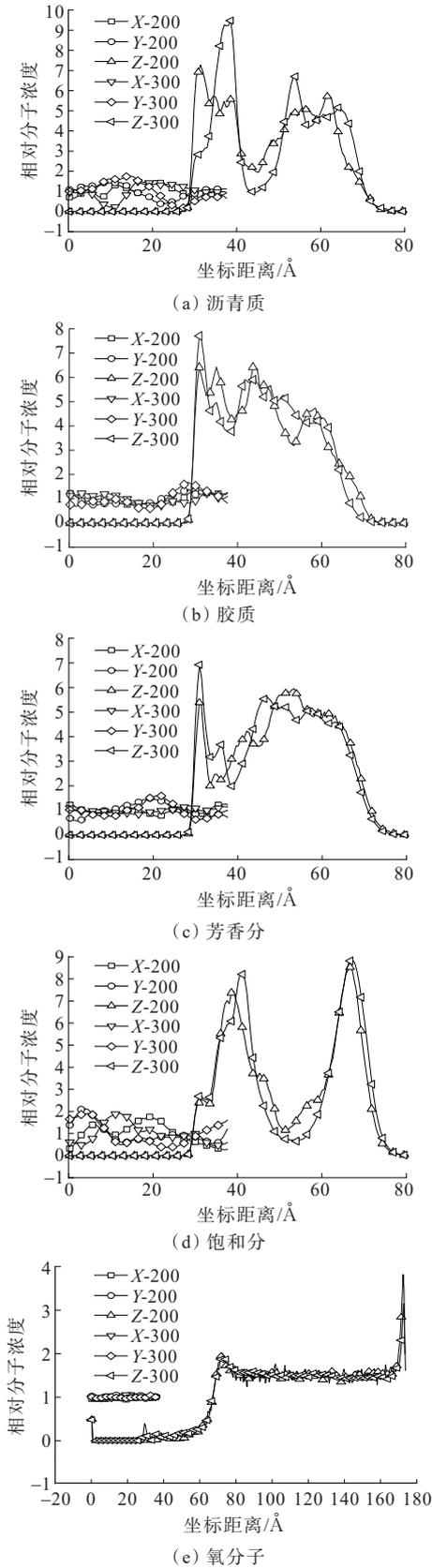


图 7 不同氧分子数 OAA 模型的沥青组分和氧气相对分子浓度
 Figure 7 Relative concentrations of asphalt components and oxygen molecules in OAA model with different numbers of oxygen molecules

y轴方向上的波动较小,且不同氧气分子浓度间的差异性较小,而z轴方向上存在显著不同。从图7(a)可以看出:当氧分子数量为200时,沥青质相对分子浓度最大值出现在30 Å附近,而Z-300曲线的最大值出现在40 Å附近。对比两曲线发现,氧气分子浓度增加,沥青质呈现向沥青膜表面移动的趋势。这是因为沥青质分子易于与氧分子发生反应;在图7(b)中,胶质的相对分子浓度变化与沥青质表现出相反的规律,当氧分子数量增加时,接近集料表面的胶质分子相对分子浓度会随之增加;从图7(c)和(d)可知:随着氧分子数量的增加,芳香分浓度的变化规律与胶质一致,饱和分则与沥青质类似;图7(e)为氧分子相对分子浓度曲线。从图7(e)中可以看出:增加氧分子数量,沥青膜内的氧气相对分子浓度整体上升。Z-300曲线在集料-沥青界面处出现明显峰值,说明氧气会在界面处聚集,这将提升界面处沥青发生氧化的概率。

4.1.4 集料类型

目前,沥青混合料生产使用较多的集料类型为石灰岩和玄武岩,两者的主要成分为碳酸钙和二氧化硅。为研究不同集料类型对沥青组分和氧分子扩散行为的影响,本研究选用CaCO₃和SiO₂两种集料的OAA模型进行模拟扩散。图8为沥青组分和氧气相对分子浓度曲线。

从图8可以看出:集料类型对沥青质和胶质相对分子浓度的影响较为明显,对芳香分和饱和分的影响相对较小。具体来说,从图8(a)可以看出:SiO₂曲线在35 Å附近出现明显峰值,并且远大于CaCO₃对应的相对分子浓度值。这说明二氧化硅对沥青质的吸附能力较弱,沥青质分子向氧气界面移动;图8(b)中,CaCO₃的胶质相对分子浓度曲线出现最大峰值,但两者均表现为在沥青-氧气界面处的分子浓度最高;芳香分和饱和分均为沥青的轻质组分,从图8(c)和(d)可以看出:两者的分子浓度变化规律类似,均表现为在集料界面附近的分子浓度较高。这主要是由于集料的吸附作用所致,从分子浓度值的变化可以看出:SiO₂对芳香分的吸附能力更强,而对饱和分的吸附能力弱于CaCO₃;图8(e)为两种不同集料模型的氧气相对分子浓度曲线图。从图中可以看出:在40~70 Å范围内,CaCO₃模型的氧气相对分子浓度高于SiO₂,这表明在CaCO₃模型中更利于氧气向沥青膜内扩散。并且在更接近集料界面的位置,出现了大于SiO₂模型的氧气相对分子浓度峰值,这进

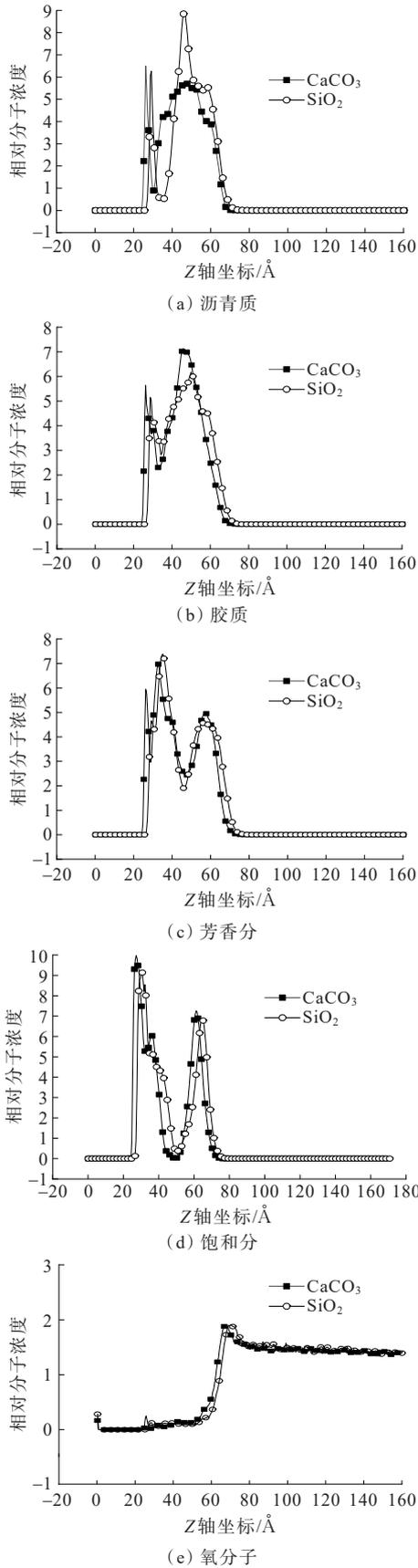


图 8 不同集料类型 OAA 模型的沥青组分和氧气相对分子浓度
 Figure 8 Relative concentrations of asphalt components and oxygen molecules in OAA model with different aggregate types

一步为前述结论提供了有力的佐证。

4.2 沥青组分与氧分子聚集态分析

径向分布函数是指在某个粒子半径为 r 的球壳空间内另外一种粒子出现的概率,可用于表征沥青内分子的聚集和分布状态。本研究分别以集料模型和沥青组分分子质心为中心,计算了沥青四组分和氧分子的 RDF,以此来表征集料表面组分的分布特点和四组分与氧分子间的聚集状态。

图 9 和图 10 为径向分布函数的结果。

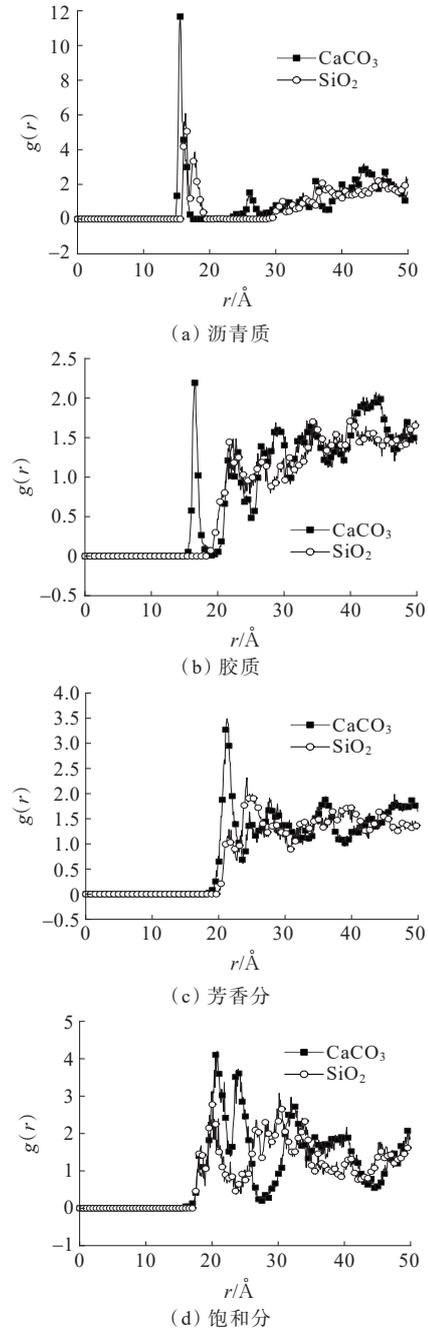


图 9 OAA 模型中沥青组分与集料间径向分布函数
 Figure 9 Radial distribution function between asphalt components and aggregates in OAA model

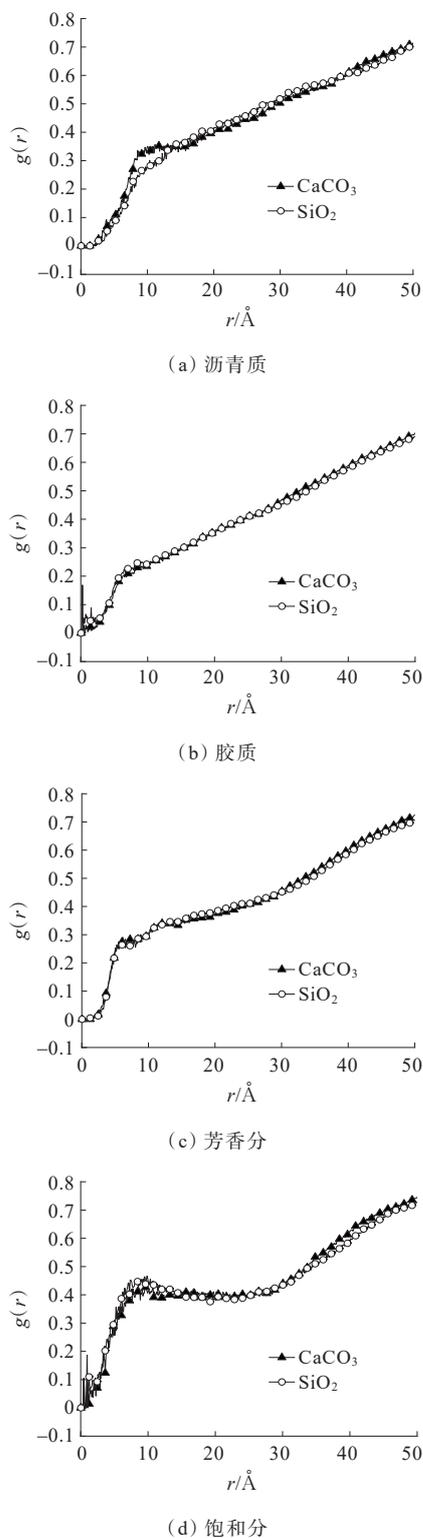


图10 OAA模型中沥青组分与氧分子间径向分布函数

Figure 10 Radial distribution function between asphalt components and oxygen molecules in OAA model

从图9可以看出:随着 r 的增大, $g(r)$ 值呈现明显的波动,且峰值数量增加,并且不同集料类型沥青组分的径向分布函数结果也存在显著差异。在图9(a)

中,半径约15 Å处出现了明显峰值分别为11.66和6.09。这表明沥青质组分向集料的位置移动,与沥青质相对分子浓度的结果一致。 CaCO_3 的径向分布数值约为 SiO_2 的2倍,说明 CaCO_3 对沥青质的吸附能力更强;从图9(b)可以看出: CaCO_3 的曲线出现了峰值,而 SiO_2 的曲线虽有波动但没有出现明显峰值。这说明胶质分子的移动受 SiO_2 的影响较小;根据图9(c)和(d)可知,约在20 Å附近, CaCO_3 模型对应的芳香分和饱和分 $g(r)$ 均出现了最大峰值,而 SiO_2 模型在较大半径波动,说明无聚集现象。综上所述,石灰岩集料对沥青组分的吸附能力较强,这与组分相对分子浓度的结果存在对应关系。从图10可以看出:除沥青质之外,另外3种沥青组分分子的 $g(r)$ 均无明显差别。说明胶质、饱和分和芳香分与氧分子之间的相互作用受集料类型的影响较小。比较图10(a)两种集料类型对应的沥青质径向分布函数结果可知,当半径为10 Å时, CaCO_3 对应的曲线有出现峰值的趋势。因此,认为沥青质分子与氧气分子在石灰岩表面更容易发生聚集,增大了两者发生反应的概率。在图10(b)、(c)和(d)中,两种集料对应的胶质、饱和分和芳香分径向分布函数的结果差异较小,且均未出现明显峰值。

4.3 沥青组分与氧分子的扩散

为了研究沥青组分和氧分子的扩散行为计算均方位移和扩散系数。图11、12分别为两种集料类型模型的沥青组分和氧分子的均方位移曲线,扩散系数的结果列于表3中。

从图11可以看出:不同沥青组分的均方位移曲线存在明显差异,两种集料类型对应均方位移曲线的变化趋势不同。曲线从上至下依次为饱和分、胶质、芳香分、沥青质,这主要受分子质量和数量的影响。在图12中,随着模拟时间的增加,两种模型中氧分子的均方位移曲线差异逐渐增大。结合表3中扩散系数值, SiO_2 模型对应的沥青质和氧分子扩散系数大于 CaCO_3 模型,而其余分子的扩散系数值均小于 CaCO_3 模型。由扩散系数的结果说明,沥青质和氧分子更易在 SiO_2 集料表面扩散,与相对分子浓度结果并不一致。计算扩散系数时,统计了模型内所有的氧分子,根据相对分子浓度的结果发现,在 CaCO_3 模型中沥青膜内的氧分子数量较多,而这部分氧分子

的移动受沥青分子的影响会导致整体氧分子的扩散系数下降。

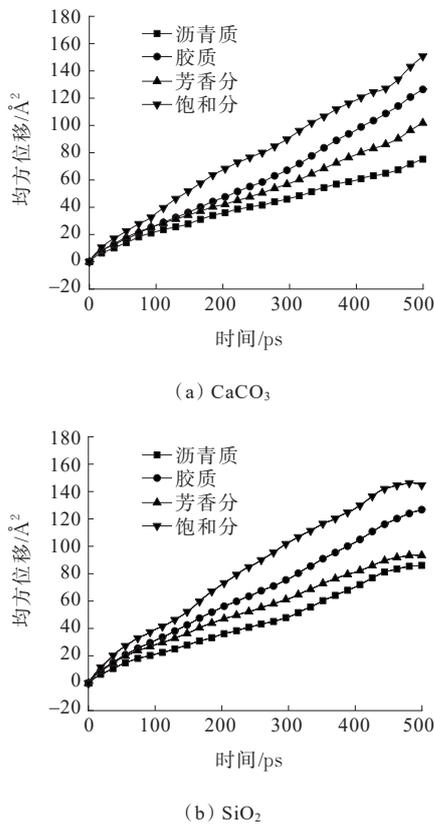


图 11 OAA 模型中沥青组分的均方位移

Figure 11 Mean square displacement of asphalt components in OAA model

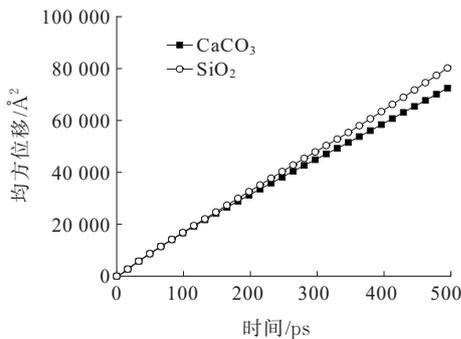


图 12 OAA 模型中氧分子均方位移

Figure 12 Mean square displacement of oxygen molecules in OAA model

表 3 沥青组分和氧分子的扩散系数

Table 3 Diffusion coefficients of asphalt components and oxygen molecules

集料类型	沥青质	胶质	芳香分	饱和分	氧气	R^2
CaCO ₃	0.022	0.047	0.034	0.045	23.099	>0.99
SiO ₂	0.034	0.043	0.029	0.042	26.898	

5 结论

(1) 随着模拟时间的增加,沥青质分子从沥青膜表面向中心迁移,而胶质分子从沥青表面向集料界面迁移。由于集料对轻质组分的吸附,在集料界面处,饱和分分子浓度先增加后减小,而在氧气界面处的变化规律为先减小后增加,饱和分的变化规律与芳香分类似,均受集料吸附和轻质组分挥发的双重影响。同时,氧气分子浓度随扩散时间的增加而上升。特别是在集料与沥青界面处,氧气分子浓度上升明显。

(2) 低温条件下沥青质分子不易发生迁移。然而,随着温度的升高,沥青质分子表现为从中间向两界面处迁移的现象。胶质分子有整体向集料表面运动的趋势。集料界面和沥青膜表面的饱和分分子浓度变化各异,分别表现为先减小后增大和先增大后减小的变化趋势。温度是影响饱和分迁移的重要因素,低温条件下分子惰性显著,而高温可以促进氧气向沥青膜内的扩散,且氧气分子浓度随温度接近线性增长。

(3) 当氧气分子浓度增加时,沥青质分子有向沥青膜表面移动的趋势。同时,接近集料表面的胶质分子相对分子浓度也随之增加。芳香分分子浓度的变化规律与胶质相似,而饱和分则与沥青质的变化趋势相近。氧气在界面处的聚集现象,提高了界面处沥青发生氧化的概率。

(4) 集料类型对沥青质和胶质分子相对分子浓度的影响较为明显,但对芳香分和饱和分的影响相对较小。在 CaCO₃ 模型中,氧分子的相对分子浓度高于 SiO₂ 模型,表明 CaCO₃ 模型更有利于氧气向沥青膜内扩散。

(5) 沥青质组分向集料位置的移动与沥青质相对分子浓度的变化结果相吻合,进一步证实了碳酸钙对沥青质的吸附能力更强。相比之下,胶质分子的移动受 SiO₂ 的影响较小。石灰岩集料对沥青组分的吸附能力较强,这与组分相对分子浓度的结果存在对应关系。尽管胶质、饱和分和芳香分与氧分子之间的相互作用受集料类型的影响较小,但沥青质分子与氧分子在石灰岩表面更容易发生聚集。

参考文献:

References:

- [1] 梁波,兰芳,郑健龙. 沥青的老化机理与疲劳性能关系的研究进展[J]. 材料导报,2021,35(9):9083-9096.
LIANG Bo, LAN Fang, ZHENG Jianlong. Research and development of relationship between aging mechanism and fatigue properties of asphalt[J]. Materials Reports, 2021,35(9):9083-9096.
- [2] 郭猛,任鑫,焦峪波,等. 沥青及沥青混合料老化与抗老化研究综述[J]. 中国公路学报,2022,35(4):41-59.
GUO Meng, REN Xin, JIAO Yubo, et al. Review of aging and antiaging of asphalt and asphalt mixtures[J]. China Journal of Highway and Transport,2022,35(4):41-59.
- [3] 邱延峻,丁海波. 基于热分析与低温光谱的沥青热可逆老化机理[J]. 中国公路学报,2022,35(6):221-229.
QIU Yanjun, DING Haibo. Mechanisms of thermoreversible aging of asphalt binders based on thermal analysis and low-temperature fourier-transform infrared spectroscopy [J]. China Journal of Highway and Transport,2022, 35(6): 221-229.
- [4] 徐浩,张文武,何兆益,等. 沥青老化及再生对自愈合性能的影响[J]. 建筑材料学报,2022,25(10):1070-1076.
XU Hao, ZHANG Wenwu, HE Zhaoyi, et al. Influence of asphalt aging and regeneration on self-healing performance[J]. Journal of Building Materials,2022,25(10): 1070-1076.
- [5] 王珊珊,郑华宇,朱建国,等. 基于固相萃取法结合顶空 GC-MS 技术的沥青老化机理研究[J]. 中国公路学报, 2022,35(10):114-124.
WANG Shanshan, ZHENG Huayu, ZHU Jianguo, et al. Study on asphalt aging mechanism based on solid phase extraction combined with headspace GC-MS[J]. China Journal of Highway and Transport,2022,35(10):114-124.
- [6] 王淋,郭乃胜,温彦凯,等. 考虑老化影响的岩沥青复合改性沥青流变特性及微观机制[J]. 材料导报,2020,34(18): 18065-18073.
WANG Lin, GUO Naisheng, WEN Yankai, et al. Rheological properties and microscopic mechanism of rock asphalt composite modified asphalt with consideration of aging effect[J]. Materials Reports,2020,34 (18):18065-18073.
- [7] 崔亚楠,周军,赵琳. 热老化下沥青胶浆微观结构及自愈合性能评价[J]. 建筑材料学报,2021,24(6):1271-1279.
CUI Yanan, ZHOU Jun, ZHAO Lin. Evaluation of microstructure and self-healing properties of asphalt mortar under heat aging[J]. Journal of Building Materials, 2021,24(6):1271-1279.
- [8] 闫景晨,马炎沛,闫俊杰. 不同重复加载频率下老化沥青混凝土开裂性能[J]. 中外公路,2023,43(2):219-226.
YAN Jingchen, MA Yanpei, YAN Junjie. Aging asphalt concrete cracking performance under different cyclic loading frequencies[J]. Journal of China & Foreign Highway,2023, 43(2):219-226.
- [9] 《中国公路学报》编辑部. 中国路面工程学术研究综述·2020[J]. 中国公路学报,2020,33(10):1-66.
Editorial Office of China Journal of Highway and Transport. Review on China's pavement engineering research·2020[J]. China Journal of Highway and Transport, 2020,33(10):1-66.
- [10] 叶向前,邹晓翎,田发富. 紫外老化对 SBS-MCR 复合改性沥青流变性能影响规律研究[J]. 中外公路,2022,42(6): 236-240.
YE Xiangqian, ZOU Xiaoling, TIAN Fafu. Study on influence of ultraviolet radiation aging on rheological properties of SBS-MCR modified asphalt[J]. Journal of China & Foreign Highway,2022, 42(6):236-240.
- [11] 余琦,赵兵,易凯,等. 基于流变指标的沥青老化程度评价与机理分析[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2021,45(5):965-970.
YU Qi, ZHAO Bing, YI Kai, et al. Evaluation and mechanism analysis of asphalt aging degree based on rheological index[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering),2021, 45(5):965-970.
- [12] WANG F, XIAO Y, CUI P D, et al. Correlation of asphalt performance indicators and aging degrees: A review[J]. Construction and Building Materials,2020,250:118824.
- [13] LIU Q, WU J T, XIE L L, et al. Micro-scale investigation of aging gradient within bitumen film around air-binder interface[J]. Fuel,2021,286:119404.
- [14] YAO Z H, LU G L, YANG J, et al. Nanoindentation characterization of aging gradient of mastic in asphalt mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214:187-195.
- [15] 邢超,谭忆秋,张凯,等. 基于材料基因组方法的沥青混合料基因特性综述及展望[J]. 中国公路学报,2020,33(10):

- 76-90.
- XING Chao, TAN Yiqiu, ZHANG Kai, et al. Review and prospect of genetic characteristics of asphalt mixture based on material genome method[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2020, 33(10): 76-90.
- [16] 谭忆秋, 李冠男, 单丽岩, 等. 沥青微观结构组成研究进展[J]. *交通运输工程学报*, 2020, 20(6): 1-17.
- TAN Yiqiu, LI Guannan, SHAN Liyan, et al. Research progress of bitumen microstructures and components[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2020, 20(6): 1-17.
- [17] 汪海年, 丁鹤洋, 冯珀楠, 等. 沥青混合料分子模拟技术综述[J]. *交通运输工程学报*, 2020, 20(2): 1-14.
- WANG Hainian, DING Heyang, FENG Ponan, et al. Advances on molecular simulation technique in asphalt mixture[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2020, 20(2): 1-14.
- [18] 王雨瑾, 文科, 陶志华, 等. 基于模拟服役状态的沥青紫外老化性能研究[J]. *武汉理工大学学报(交通科学与工程版)*, 2018, 42(1): 83-86, 92.
- WANG Yujin, WEN Ke, TAO Zhihua, et al. Research on the performance of ultraviolet aged asphalt based on simulated service condition[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering)*, 2018, 42(1): 83-86, 92.
- [19] 李萍, 慕博博, 念腾飞, 等. 红外光谱(FTIR)和荧光显微镜(FM)表征再生剂在老化沥青中的扩散行为[J]. *材料科学与工程学报*, 2022, 40(5): 767-773, 784.
- LI Ping, MU Bobo, NIAN Tengfei, et al. Characterization the diffusion behavior of regenerant in aged asphalt by FTIR and FM[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2022, 40(5): 767-773, 784.
- [20] 司应科, 林梅, 张伟, 等. 回收废旧沥青再生的黏弹特性分析[J]. *公路*, 2022, 67(10): 386-389.
- SI Yingke, LIN Mei, ZHANG Wei, et al. Analysis of viscoelastic properties of recycled waste asphalt rejuvenation[J]. *Highway*, 2022, 67(10): 386-389.
- [21] 桑帆, 陈忠华, 于晓贺, 等. 紫外老化对抗燃油沥青混凝土抵抗疲劳开裂性能的影响[J]. *武汉理工大学学报(交通科学与工程版)*, 2023, 47(6): 1131-1135.
- SANG Fan, CHEN Zhonghua, YU Xiaohe, et al. Effect of ultraviolet aging on fatigue cracking resistance of asphalt concrete[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering)*, 2023, 47(6): 1131-1135.
- [22] 崔鹏. 硬质沥青对老化沥青及沥青混合料性能的影响[J]. *公路交通科技*, 2022, 39(9): 33-42.
- CUI Peng. Influence of hard asphalt on performance of aged asphalt and asphalt mixture[J]. *Journal of Highway and Transportation Research and Development*, 2022, 39(9): 33-42.
- [23] 汪海年, 徐宁, 陈玉, 等. 生物油再生老化沥青材料研究进展[J]. *中国公路学报*, 2023, 36(5): 1-20.
- WANG Hainian, XU Ning, CHEN Yu, et al. Advances in bio-oil regenerated aged asphalt materials[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2023, 36(5): 1-20.