

文章编号:1671-8879(2007)01-0019-04

沥青与矿料粘附性的测定方法

肖庆一, 郝培文, 徐鸥明, 汪海年, 冯新军

(长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘要:探讨采用粘附功试验表征沥青与矿料粘附性的可行性,以润湿-吸附理论为基础,讨论了沥青与矿料的粘附性与粘附力的内在关系;分析了沥青矿料表面润湿性能对界面粘结强度的影响,提出了以粘附功作为沥青与矿料粘附性的表征指标,设计了以沥青表面张力 γ 以及沥青在矿料表面接触面 θ 为基本参数的试验方法;最后对微观分析和水煮试验结果进行了比较。结果表明,粘附功试验表征沥青与矿料粘附性是可行的,试验数据精确,可达到 $0.01 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

关键词:道路工程; 沥青混合料; 粘附性; 润湿; 粘附功; 接触角; 表面张力

中图分类号:U414.75 **文献标志码:**A

New method for evaluating adhesion between asphalt and aggregate

XIAO Qing-yi, HAO Pei-wen, XU Ou-ming, WANG Hai-nian, FENG Xin-jun

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education,

Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

Abstract: The concept of adhesive work is put forward to study the adhesion between asphalt and aggregate. Based on the wetting theory, the relationship between the adhesive performance and the adhesive bond of them is discussed, the influence of wetting on the adhesive bond is analyzed. The adhesive work is taken as the index to present the adhesion between asphalt and aggregate, the test with two parameters, the contact angle θ and asphalt surface tension γ , is carried out, the results are compared with the ones of boiling test and SEM test. The results show that this method has a good precision to $0.01 \times 10^{-3} \text{ N/m}$. 2 tabs, 7 figs, 10 refs.

Key words: road engineering; asphalt mixture; adhesion; wetting; adhesive work; contact angle; surface tension

0 引言

随着中国交通运输的发展,公路里程获得了前所未有的增长,但是公路路面的早期破坏特别是沥青路面的早期水损害,成为降低路面服务性能和路面结构稳定性的重要破坏因素之一,已引起普遍重视^[1-3]。目前中国评价沥青与矿料粘附性的主要方

法是水煮法,这种试验存在着诸多缺点:首先是试验技巧不好掌握,对于微沸状态的理解与掌握因人而异;其次是目测剥落面积百分率很难准确估计^[4]。为此,本文以沥青与矿料粘附的理论角度,探讨一种基于表面理论的新测试方法,即粘附功试验作为表征沥青与矿料粘附性的可行性,并对微观分析和水煮试验结果进行了比较。

收稿日期:2005-11-02

基金项目:国家自然科学基金项目(50578016)

作者简介:肖庆一(1979-),男,天津市人,博士研究生,E-mail:chaphd@sina.com.cn。

1 表面润湿性与粘附性的关系

资料表明,沥青与矿料的粘结力与粘附性具有良好的相关性^[5],粘结力越强,沥青混合料抵抗水破坏和交通荷载作用的能力也越强^[6],因此可以说沥青与矿料的粘结力与它们间的粘附性有着重要的关系。

沥青与矿料间的微观结合力主要有范德华力、氢键和化学键。这 3 种结合力同时存在于沥青与矿料的界面粘结体系之中,它们所起的作用相差悬殊,其中以物理吸附的范德华力为主^[7],因而可以使用范德华力粘附的界面作用理论表征沥青与矿料间的粘附力。沥青与矿料两相的粘附力最大值通过简化可表示为

$$F_{\max} = \frac{\pi n_a n_s A_{as}}{3^{5/2} l_{as}^3} S_{as} \quad (1)$$

式中: n_a 为沥青单位体积内的基本粒子的个数; n_s 为矿料单位体积内的基本粒子的个数; A_{as} 为分子间色散作用能常数; l_{as} 为沥青与矿料间的距离; S_{as} 为沥青与矿料界面面积。

由于式(1)中的几个参数几乎是不可测的,所以直接计算沥青在矿料表面的粘附力是相当困难的。式(1)从侧面反映了粘附力大小与界面面积以及两相间距的关系。

由以上结论推知,提高沥青在矿料表面的润湿性能,有助于沥青浸入和润湿矿料颗粒表面的孔隙和裂纹,这样不但可以减小两相间的距离,而且可以显著提高接触面积,待沥青降温固化后,可形成较高的强度。由此可以推出,沥青在矿料表面的润湿性能,其直接影响到粘附力大小,因此采用润湿性表征粘附强度是合理的。

2 沥青在矿料表面润湿性的表征

由表面理论可知,润湿性好坏是采用粘附功作为指标表示的。粘附功可定义为沥青与矿料相接触而引起整个系统的亥姆霍兹自由能的减少,也可以理解为将已接触的沥青与矿料分离成两个表面所需要做的功。表达式^[8]为

$$W_{as} = r_a + r_s - r_{as} \quad (2)$$

式中: W_{as} 为粘附功; r_a 为沥青表面张力; r_s 为矿料表面张力; r_{as} 为沥青与矿料界面张力。

沥青液滴在矿料表面覆盖面积改变了 $\Delta A = 2\pi R dR$, 则表面自由能的变化为

$$\Delta G = 2\pi R dR(\gamma_{as} - \gamma_s) + 2\pi R dR \gamma_a \cos \theta' \quad (3)$$

当平衡时

$$\lim_{dR \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{2\pi R dR} = 0 \quad (4)$$

当 $dR \rightarrow 0$ 时,由于 $\Delta \theta \rightarrow 0$, 所以 $\theta' = \theta$, 于是式(4)可以变成

$$\gamma_{as} - \gamma_s + \gamma_a \cos \theta = 0 \quad (5)$$

代入式(2)可得

$$W_{as} = \gamma_a (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

式中: R 为沥青液滴在矿料表面的接触半径; θ 为沥青在矿料表面的接触角; θ' 为湿润稳定后沥青在矿料表面的接触角。

由式(6)可知,只需要测定沥青的表面张力以及沥青在矿料表面的接触角,就可以求得沥青在矿料表面的粘附功。

3 粘附功试验方法

试验温度的选择非常重要。在过低的温度下,沥青的粘度非常大,沥青的表面张力很难测定,而且很难判断是否达到平衡,对于接触角的测定非常不利。因此应选取较高的试验温度,例如混合料的拌和温度或者接近沥青混合料的拌和温度。

沥青的表面张力测定相对较为简单,在试验温度的条件下,直接采用全自动数码表面张力测定仪即可获得。

沥青在矿料表面的接触角测定相对复杂一些。制备矿料薄片是非常重要的环节。薄片制备完成后,将玻璃棒、薄片和沥青放于试验温度下,直至恒温,用玻璃棒沾少许沥青滴在薄片上,待沥青在矿料表面的扩散基本稳定后测定接触角。试验接触角采用 POWEREACH™ JC2000A 接触角测量仪测定。

4 试验结果及分析

选用 4 种沥青 RA(AH-70 直馏沥青)、MA(RA 添加 0.3% 界面改性剂^[9-10])、RPA(采用 5% SEBS 改性 AH-70 直馏沥青)和 MPA(RPA+0.3% 界面改性剂),分别对玄武岩和花岗岩进行水煮试验、扫描电镜和粘附功试验,并对结果进行分析。

4.1 水煮试验

4 种沥青与花岗岩和玄武岩水煮试验结果如表 1 所示。RA 沥青与玄武岩的粘附等级可以达到 4~5 级,大部分玄武岩颗粒表面沥青膜基本完整,只有个别玄武岩颗粒的突出棱角部分有少量沥青薄膜脱落;MA 沥青中由于含有抗剥落成分,与花岗岩和玄武岩的粘附性均达到 5 级,仅在花岗岩矿料颗粒有少量沥青膜剥落,剥落沥青膜的面积远小于 10%。

表 1 沥青与矿料的粘附等级 级

粘附等级	RA	MA	RPA	MPA
花岗岩	3	5	4	5
玄武岩	4~5	5	5	5

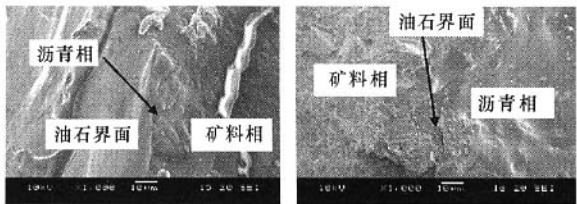
SEBS 改性沥青 RPA 与矿料的粘附性相对于基质沥青 RA 都有一定的提高,分别达到 4 级和 5 级;MPA 与矿料的粘附性全部达到 5 级。RPA 与 MPA 在玄武岩颗粒表面的沥青膜保存完好。

对比 RA、MA、RPA 和 MPA 与玄武岩粘附性试验结果,很难了解 MA 和 MPA 中所含有的表面活性成分对沥青与玄武岩界面粘结力的提高究竟是否起作用以及作用的大小。对这种粘附等级的细微差别,水煮试验的结果就显得非常粗糙。

4.2 沥青与矿料界面粘结亚微观结构研究

油石界面粘结试样制作工艺:无水酒精洗净矿料表面,在 100 ℃烘干,放入 150 ℃沥青中 10 s,迅速取出放入冰水中,待充分冷却后将包裹有沥青的矿料颗粒切割开,再用冷风吹干,进行表面喷金,观察石料与沥青界面粘结处的形貌。

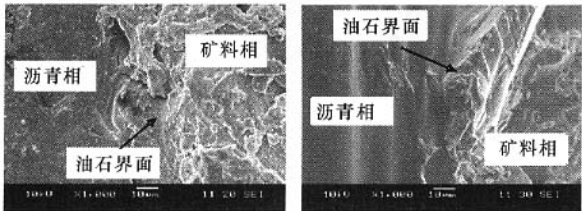
RA-花岗岩和 RA-玄武岩油石界面 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可以看到,沥青与石料的边界非常清晰,而且可以看到少量的孔隙和缺陷,该处界面的粘结是非连续的,说明沥青并未充分润湿矿料颗粒表面。在荷载或者其他外界条件作用下,这些缺陷和孔隙都是导致沥青路面损害的潜在原因。



(a)RA-花岗岩 (b)RA-玄武岩

图 1 RA-花岗岩和 RA-玄武岩油石界面的 SEM 照片

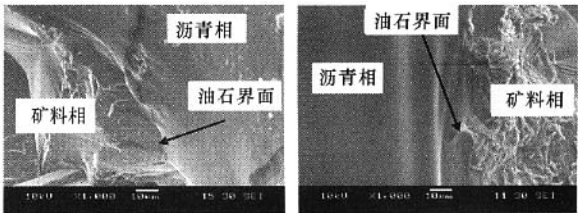
MA-花岗岩和 MA-玄武岩界面 SEM 照片如图 2 所示。从照片中几乎看不到明显的分界线,沥青相与矿料相间过渡区模糊,说明界面粘结连续,沥青充分润湿玄武岩矿料表面。



(a)MA-花岗岩 (b)MA-玄武岩

图 2 MA-花岗岩和 MA-玄武岩油石界面的 SEM 照片

RPA-玄武岩和 MPA-玄武岩油石界面 SEM 照片如图 3 所示。RPA 与玄武岩边界非常模糊,界面三维过渡区连续;MPA 与岩石颗粒表面粘结充分,无瑕疵空隙。RPA-玄武岩和 MPA-玄武岩具有良好的界面粘结,与水煮试验结果相吻合,但很难进一步给出孰优孰劣的结论。



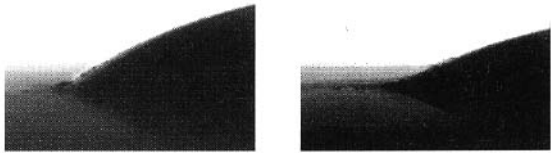
(a)RPA-玄武岩 (b)MPA-玄武岩

图 3 RPA-玄武岩和 MPA-玄武岩油石界面的 SEM 照片

综上所述,SEM 照片可直观地反映沥青与矿料粘结处的形貌,并可对其做出一定的判断,但给出的往往是定性的、而非定量的结果。对于更加细观或者区别不明显的情况,扫描电镜显然不行。

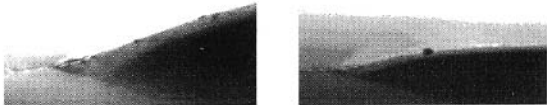
4.3 粘附功试验

首先测量 RA、MA、RPA 和 MPA 沥青在不同矿料薄片表面的接触角,试验温度为 100 ℃,平衡时间通过试验确定为 60 s,结果如图 4~图 7 所示。由图示可以看出,同种沥青在花岗岩表面的接触角要略大于玄武岩的接触角,改性沥青的大于未改性的,添加界面改性剂的均小于未加界面改性剂的。接触角的大小与沥青和矿料的内在性质有关,沥青与矿料接触角越小,说明沥青与矿料的配伍性越好。



(a)RA在花岗岩表面的接触角 (b)RA在玄武岩表面的接触角

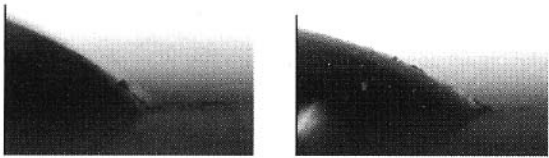
图 4 RA 在花岗岩和玄武岩表面的接触角



(a)MA在花岗岩表面的接触角 (b)MA在玄武岩表面的接触角

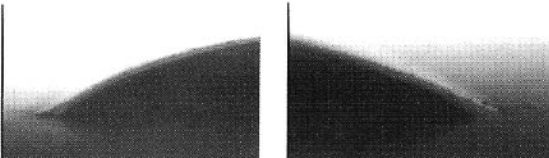
图 5 MA 在花岗岩和玄武岩表面的接触角

按式(6)计算,粘附功结果如表 2 所示。RA 与 MA 在 100 ℃沥青表面张力基本接近,MA 在两种矿料的粘附功较 RA 都有一定程度的提高,其中最为显著的就是与花岗岩的粘附功提高了 $2.50 \times 10^{-3} \text{ N/m}$,对于表面粗糙且布满大量孔隙的矿料颗



(a)RPA在花岗岩表面的接触角 (b)RPA在玄武岩表面的接触角

图6 RPA在花岗岩和玄武岩表面的接触角



(a)MPA在花岗岩表面的接触角 (b)MPA在玄武岩表面的接触角

图7 MPA在花岗岩和玄武岩表面的接触角

粒,其作用相当显著;玄武岩的粘附功仅提高了 $1.65\times10^{-3}\text{N/m}$ 。RPA和MPA由于含有5%SEBS的改性剂,因此表面张力较RA和MA略大;MPA在花岗岩表面的粘附功提高 $3.25\times10^{-3}\text{N/m}$,效果显著,这与水煮试验结果一致;MPA在玄武岩表面粘附功比RPA提高 $2.38\times10^{-3}\text{N/m}$,而水煮试验和SEM照片都无法反映这种细微的差别。另外,从表2还可以看出,改性沥青RPA在不同矿料表面的粘附功比基质沥青RA的都有相当程度的提高,这从表界面理论角度解释了聚合物改性沥青为什么能提高粘附性的原因;表明适当提高沥青的内聚力(表面张力)有助于改善沥青与矿料的粘附性。

表2 粘附功计算结果

沥青 品种	表面张力/ ($10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	接触角 (花岗岩)/ ($^{\circ}$)	接触角 (玄武岩)/ ($^{\circ}$)	粘附功 (花岗岩)/ ($10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	粘附功 (玄武岩)/ ($10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
RA	32.2	32	25	59.50	61.38
MA	32.4	24	19	62.00	63.03
RPA	36.2	44	37	62.24	65.11
MPA	36.0	35	29	65.49	67.49

5 结 语

- (1)粘附功是根据粘附基本理论推导得出,其理论含义清楚。对于水煮试验无法判断的细微差别,都可以使用粘附功做出定量的判断,更重要的是从本质上解释了沥青粘附性提高的原因。
- (2)对于精密的扫描电镜试验来说,油石界面粘结形貌的观测结果具有清楚直观的优点,但这种结果只是定性评价。而粘附功试验对于细微的差别可以做出定量的判断,必要时可采用两种试验相结合的办法,这样的结果具有更强的说服力。
- (3)粘附功试验操作简便,全部数据均由精密仪

器获得,不存在试验条件限定及人为因素造成的偏差,但矿料薄片的制作需要一定的技巧。

(4)粘附功试验表征沥青在矿料表面的粘附性是可行的,具有较高的实用价值和理论研究价值。

参考文献:

References:

[1] 王抒音,周纯秀. 提高沥青-酸性集料抗水损害的试验研究[J]. 中国公路学报,2003,16(1):6-9.
WANG Shu-yin, ZHOU Chun-xiu. Investigation of improving asphalt-acidity aggregate in mixture to resist water damage [J]. China Journal of Highway and Transport, 16(1):6-9.

[2] 延西利,梁春雨. 沥青与石料间的剪切粘附性研究[J]. 中国公路学报,2001,14(4):25-27.
YAN Xi-li, LIANG Chun-yu. Study of the shear adhesiveness between bitumen and rock[J]. China Journal of Highway and Transport, 2001, 14(4):25-27.

[3] 周卫峰,张秀丽,原健安,等. 基于沥青与集料界面粘附性的抗剥落剂的开发[J]. 长安大学学报:自然科学版,2005,25(2):16-20.
ZHOU Wei-feng, ZHANG Xiu-li, YUAN Jian-an, et al. Development of new anti-stripping agent based on adhesion of asphalt with aggregate[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2005, 25(2):16-20.

[4] 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.

[5] 柳永行,范耀华,张昌祥. 石油沥青[M]. 北京:石油工业出版社,1984.

[6] 周卫峰,原健安,戴经梁. 影响粘附性的沥青性质分析[J]. 石油沥青,2003,17(3):22-25.
ZHOU Wei-feng, YUAN Jian-an, DAI Jing-liang. Analysis of asphalt properties influencing adhesion[J]. Petroleum Asphalt, 2003,17(3):22-25.

[7] 王抒音,王哲人,王翠红. 提高沥青混合料抗水损害新技术[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(6):95-98.
WANG Shu-yin, WANG Zhe-ren, WANG Cui-hong. Technical way for improving anti-water ability of asphalt mixture[J]. Journal of the University of Petroleum:Natural Science Edition, 2002, 26(6):95-98.

[8] 程传焯. 表面物理化学[M]. 北京:科学技术文献出版社,1995.

[9] 肖庆一. 沥青混合料油石界面研究[D]. 南京:东南大学,2004.

[10] 胡福增,陈国荣,杜永娟. 材料表界面[M]. 上海:华东理工大学出版社,2001.