长安大学学报(自然科学版)

Journal of Chang'an University (Natural Science Edition)

Vol. 29 No. 4 Jul. 2009

文章编号:1671-8879(2009)04-0013-03

沥青热氧老化的非线性预测

纪小平1,侯月琴2,郑南翔1

(1. 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;

2. 青海大学 建筑工程系,青海 西宁 810016)

摘 要:针对沥青热氧老化预测的不足,采用旋转薄膜烘箱试验研究了克拉玛依 90 ** 沥青在热氧老化过程中的针入度、软化点、粘度、延度与老化时间的关系,建立了预测沥青因热氧老化引起的性能衰减规律和老化速率的非线性老化方程。研究结果表明:非线性老化方程能够精确地预测沥青的针入度、软化点、粘度和延度在热氧老化条件下的老化规律,并能够量化沥青的热氧老化速率及最终老化量;沥青针入度、软化点和 15 ℃延度的老化速率在开始时刻最大,然后随着老化时间的延长而逐渐变小,最后达到平衡。

关键词:道路工程;沥青老化;老化方程;老化速率

中图分类号:U416.2 文献标志码:A

Nonlinear prediction of asphalt thermal and oxygen aging

JI Xiao-ping¹, HOU Yue-qin², ZHENG Nan-xiang¹

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. Department of Building Engineering,

Qinghai University, Xining 810016, Qinghai, China)

Abstract: The current thermal and oxygen aging prediction of asphalt have some deficiencies. So the variation characteristics of penetration, softening point, viscosity, ductility of KLMY 90[#] asphalt in thermal and oxygen aging are studied, and the nonlinear aging equation is developed. The results show that the nonlinear aging equation can predict the attenuation of penetration, soft point, viscosity and ductility in thermal and oxygen aging, and can quantify the aging rate and the ultimate degree. The aging rate of penetration, softening point, ductility of asphalt reaches the peak at the beginning and becomes smaller as the variation of aging time, balances at last. 3 tabs, 2 figs, 9 refs.

Key words: road engineering; asphalt aging; aging equation; aging rate

0 引 言

沥青老化是指沥青在生产、施工及路面使用过程中,在光、氧、雨水等自然气候条件作用下发生的一系列物理及化学变化^[1];同时,矿粉对沥青的老化

性能也有重要影响^[2-3]。现行沥青技术标准采用旋转薄膜烘箱(RTFOT)试验来评价道路沥青的抗老化性能,以老化前后沥青的质量损失、软化点增量、针入度比等指标来表征沥青的抗老化性能^[4-5]。老化试验虽然在一定程度上能反映沥青的抗老化性

收稿日期:2008-08-15

基金项目:交通部行业联合科技攻关项目(200235336228)

作者简介:纪小平(1982-),男,浙江温州人,工学博士研究生,E-mail:jixiaoping2008@yahoo.cn。

能,但不能动态地描述沥青在使用过程中不同时期的老化程度和老化速率。吴传海等[6]认为沥青粘度、针入度与老化时间可以表示为线性关系;李海军等[7]也得出了沥青135 ℃粘度与老化时间呈线性关系的结论;而 Brown等[8]则认为沥青粘度与老化时间成指数关系。显然,目前针对沥青老化的研究,还缺乏一种能够动态地描述沥青在不同时期的老化程度和老化速率的方法。为此,本文应用非线性方程描述沥青性能的热氧老化过程,分析了沥青性能与老化时间的关系,得出量化沥青热氧老化的2个基本特征:老化速率和最终老化程度。

1 沥青老化非线性预测方程的建立

运用式(1)^[9]非线性微分方程预测沥青性能的变化。其基本假设是,沥青的老化过程主要是由2个官能团的接触机会决定的(如沥青的氧化主要是参加反应的沥青分子和氧气分子这2种分子团)。显然,沥青性能的最大改变率出现在老化过程的开始时刻,然后改变率随着这一进程的继续将逐渐下降为0。

$$x'(t) = ax(t) - bx^{2}(t)$$
 (1)

式中:x'(t) 为沥青在t 时刻的老化速率;x(t) 为t 时刻的沥青性能;a、b 均为常数。

为更好地描述老化过程,令a=r,a/b=K,将式(1)改为

$$x'(t) = rx(t)[1 - x(t)/K]$$
(2)
式中: $r \setminus K$ 均为常数。

厂:八八石 均为市效。

将式(2) 进行变量分离,就可得到方程的通解

$$x(t) = K/(1 + Ce^{-t})$$
 (3)

式中: C 为常数。

假设沥青在初始时刻(t=0) 的性能为 x_0 ,则将 t=0 代人式(3),得到 K 和 C 的关系为

$$C = (K/x_0) - 1 (4)$$

将式(4)代入式(3),可得

$$x(t) = K/(1 + (K/x_0 - 1)e^{-t})$$
 (5)

令 $K = Lx_0$,式(5)可简化为

$$x(t) = Lx_0/[1 + (L-1)e^n]$$
 (6)

式中:L 为常数。

对于式(6),当 $t \to \infty$ 时, $L = \lim_{t \to \infty} x(t)/x_0$,说明式(6)的参数 L 是最终时刻和初始时刻沥青性能的比值;换句话说,L 是沥青性能 x(t) 最终增加(或减少)量;同时 r 是任意时刻沥青老化速率的表征。

2 室内沥青热氧老化非线性预测方程

采用 RTFOT(旋转薄膜烘箱),对克拉玛依

90* 沥青,分别进行了 30、85、180、270、360、450 min 的老化试验,然后测定不同老化时间后的沥青针入 度、软化点、延度和 60 \mathbb{C} 粘度。不同老化时间下的 沥青指标见表 1。

表 1 不同老化时间下的沥青指标

老化时间/	针入度 p/	软化点 TRB/	60 ℃粘度 η/	15 ℃延度 Y/
min	0.1 mm	$^{\circ}$	(Pa • s)	cm
0	87.8	45.1	200.8	161.3
30	76.7	49.7	304.3	135.0
85	60.3	53.4	488.8	117.0
180	51.9	57. 7	935.5	24.1
270	44.7	60.8	1 457.3	14.9
360	39.4	63.8	1 812.2	8.6
450	35.3	66.4	2 154.8	6.3

沥青老化的过程就是芳香分→胶质→沥青质的转化过程。由表1可以看出,随着老化时间的延长,针入度、延度逐渐减小,粘度、软化点逐渐增大。以原样沥青的性能为初始值,以老化 450 min 的沥青性能为终值,确定沥青老化的非线性老化方程参数(*L*,*r*),并确定老化方程。经过拟合分析,得到各指标的老化方程参数及老化方程,见表 2。

表 2 室内 RTFOT 老化沥青指标的老化方程参数和老化方程

沥青指标	L	r	老化方程	相关系数 R2
针人度 p	0.402 1	0.004 20	$p=35.3/(1-0.597 9e^{-0.004 2t})$	0.9948
软化点 T _{RB}	1. 472 3	0.007 10	$T_{\text{RB}} = 66.4/(1 + 0.472 \text{ 3e}^{-0.007 \text{ 1}t})$	0.9908
60 ℃粘度 η	10.731 1	0.011 60	η =2 154.8/(1+9.731 1e ^{-0.011 6t})	0.9969
15 ℃延度 Y	0.039 1	0.000 85	$Y = 6.3/(1 - 0.960 9e^{-0.000 85t})$	0.939 2

3 非线性预测方程的验证

3.1 老化性能预测的可靠性验证

沥青老化时间与老化指标的关系见下页图 1。

图 1(a)为沥青针入度与老化时间的关系。由图 1(a)可以看出:针入度随着老化时间的延长而逐渐变小,开始时刻变化速率大,后期逐渐趋于缓慢,直至达到平衡;老化方程与试验值的相关性很好($R^2=0.994~8$),说明热氧老化引起的针入度变化规律可由老化方程表征。

图 1(b)为沥青软化点与老化时间的关系。由图 1(b)可看出:软化点随老化时间的延长而逐渐增大,开始时刻变化速率大,然后变化速率逐渐缓慢;沥青软化点随老化时间的变化规律可由老化方程来

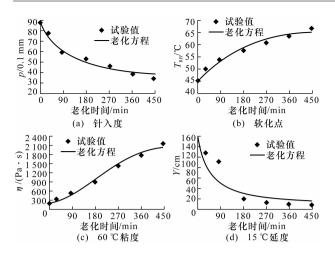


图 1 老化时间与老化指标的关系

预测,并具有很好的相关性($R^2 = 0.9908$)。

图 1(c)为 60 飞粘度随老化时间的变化规律。由图 1(c)可看出:随着老化时间的延长,粘度逐渐增大,变化曲线呈 S 型,说明变化速率并非一直减小;老化方程曲线与试验值有很好的相关性($R^2 = 0.9969$)。

图 1(d)为沥青延度与老化时间的关系。从图 1 (d)可看出:沥青延度随着老化时间的延长而大幅降低,老化 450 min 后仅为原样沥青的 3. 91%;延度的减小主要集中在老化初期阶段,而后期的老化量很小;老化方程与试验值的相关性稍差 ($R^2 = 0.939~2$)。

显然,老化方程 $x(t) = (Lx_0)/[1+(L-1)e^{-r}]$ 中的(L,r)是表征沥青老化量和老化速率的参数,它们因沥青种类、老化条件的不同而不同。

3.2 老化速率预测方程

老化方程表征了沥青指标与老化时间的关系, 对式(6)求导得到沥青在不同时刻的老化速率函数

$$x'(t) = \frac{rLx_0(L-1)e^{-t}}{(1+(L-1)e^{-t})}$$
 (7)

令 $c = rLx_0$, d = L - 1, 式(7) 可写为

$$x'(t) = \frac{cd e^{-n}}{(1 + de^{-n})^2}$$
 (8)

式中:c、d 均为常数。

将表 2 中的老化方程参数 L、r 代入式(7),得到老化沥青各指标的老化速率方程(表 3)。

沥青老化时间与老化速率的关系见图 2。

由图 2 可以看出,沥青针入度、软化点和延度的老化速率在开始时刻最大,随着老化时间的延长,老化速率逐渐减小,最后趋于平衡;而 60 ℃ 粘度的老化速率与时间成钟形曲线,180 min(峰值)后迅速减小,最后逐渐趋于 0,这种特殊的变化趋势是由数据拟合的误差引起的。

表 3 室内 RTFOT 老化沥青各指标的老化速率方程

沥青指标	с	d	老化速率方程
针入度	0.148 30	- 0 . 597 9	$p' = -0.0887 e^{-0.0042t}$
打八及			$(1+0.148 \ 3e^{-0.004 \ 2t})^2$
软化点	0.472 30	0.4714	$T'_{\rm RB} = 0.222 7 {\rm e}^{-0.007 1t} /$
			$(1 + 0.472 \ 3e^{-0.007 \ 1t})^2$
60 ℃ 粘度	9.731 10	24.995 7	$\eta' = 243.2 \mathrm{e}^{-0.011 6t} /$
00 C 怕皮			$(1+9.731\ 1e^{-0.011\ 6t})^2$
15 ℃ 延度	-0.9609	0.0054	$Y' = -0.005 1e^{-0.000 85t} /$
10 ℃ 処皮			$(1-0.960 9e^{-0.000 85t})^2$

注:p'、 T'_{RB} 、 η' 、Y' 分别为 p、 T_{RB} 、 η 、Y 的导数,表示沥青指标的老化速率。

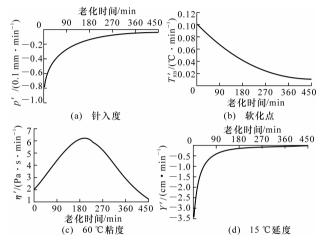


图 2 老化时间与老化速率的关系

4 结 语

(1)沥青针入度、软化点和 15 ℃延度与老化时间存在非线性关系,在开始时刻,老化速率较大,在后期时刻,随着时间的推移,老化速率趋于缓慢,最后达到平衡。

(2)沥青的老化过程可用老化方程 $x(t) = Lx_0$ / $[1+(L-1)e^{-n}]$ 预测;由室内 RTFOT 试验的针入度、软化点、粘度和延度的变化规律,验证了老化方程用于预测沥青因热氧老化引起的性能变化是可靠的。

(3)老化方程能预测沥青因热氧老化引起的性能变化,而老化速率方程 $x'(t) = rLx_0(L-1)e^{-n}/[(1+(L-1)e^{-n})^2]$ 可预测沥青在不同时刻的热氧老化速率。

参考文献:

References:

[1] 谭忆秋,王佳妮,冯中良,等. 沥青结合料紫外老化机 理[J]. 中国公路学报,2008,21(1):19-24.

(下转第38页)