

文章编号: 0451-0712(2005)06-0145-04

中图分类号: TU535.02

文献标识码: A

纳米碳酸钙改性沥青研究

刘大梁¹, 罗立武², 岳爱军¹, 陈琳¹

(1. 长沙理工大学 长沙市 410076; 2. 湖南省公路管理局 长沙市 410011)

摘要: 对纳米碳酸钙改性沥青及沥青混合料进行了一系列室内试验, 包括沥青的技术性能试验、沥青混合料的马歇尔试验、高温车辙试验、低温弯曲试验和残留稳定度试验等, 并应用示差扫描量热(DSC)方法对改性机理进行了研究和分析。结果表明: 在沥青中掺入 8% 的纳米碳酸钙, 可使沥青及沥青混合料的高温性能得到明显的改善, 且掺加工工艺简单方便、价格低廉, 值得推广应用。

关键词: 道路工程; 纳米碳酸钙; 改性沥青

由于纳米粒子具有巨大的比表面积和特殊的表面特性, 因而具有一系列特殊性能。在各种纳米级无机粒子中, 纳米级碳酸钙因其已实现大规模工业化生产、价格较低和应用前景广泛而受到了更多的关注; 已广泛应用于聚合物、粘合剂和涂料等方面^[1], 但尚未见其应用于沥青和沥青混合料改性的报道; 为此, 我们采用纳米碳酸钙对沥青及沥青混合料进行改性, 研究了纳米碳酸钙改性沥青及沥青混合料的性能, 以探讨其在沥青及沥青混合料中的应用前景。

1 原材料性质

1.1 纳米碳酸钙

采用北京纳诺泰克纳米科技有限公司产纳米碳酸钙, 其主要技术指标见表 1。

表 1 纳米碳酸钙主要技术指标

外观	白色粉末
平均粒径/nm	15~40
比表面积(BET)/(m ² /g)	>40±5
白度/%	≥90
粒子形状	立方
吸油值(DOP)/(0.01 g)	35
pH 值	8.9~9.5
水份/%	≤0.3
CaCO ₃ /(%) (已处理)	95
表面处理剂	复合改性剂

1.2 沥青

试验采用国产 AH-70 号沥青作基质沥青, 主要性能指标见表 5。

1.3 矿料

粗、细集料采用玄武岩碎石, 粗集料主要技术性能见表 2; 填料为石灰石矿粉, 各项技术性能见表 3; 矿质混合料级配采用 AC-10-I 型, 其合成级配见表 4。

表 2 粗集料主要技术性能

指标	规范要求	试验结果
石料压碎值/%	≤28	14.1
洛杉矶磨耗损失/%	≤30	19.7
磨光值/BPN	≥42	52
粘附性	≥4 级	4 级
细长扁平颗粒含量/%	≤15	8.2
表观密度/(g/cm ³)	≥2.50	2.802

表 3 矿粉主要技术性能

试验项目	规范标准	试验结果
亲水系数 η	≤1	0.95
视密度/(g/cm ³)	≥2.5	2.63
含水量/%	1	0.87
粒度范围<0.15 mm/%	90~100	99.3
粒度范围<0.075 mm/%	75~100	90.3

表 4 矿质混合料合成级配

筛孔尺寸/mm	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
合成级配/%	100	98.7	69.0	49.0	31.1	19.4	12.9	9.7	7.6
规范要求/%	100	95~100	55~75	38~58	26~43	17~33	10~24	6~16	4~9

2 纳米碳酸钙改性沥青性能试验

将基质沥青加热熔化,按8%(内掺)的比例加入纳米碳酸钙,搅拌均匀,然后按现行试验规程^[2]的方法,测定其技术性能,其结果见表5。

表 5 基质沥青和纳米碳酸钙改性沥青技术性能试验结果

试验项目		AH-70 沥青	纳米碳酸钙 改性沥青
针入度/0.1 mm (100 g, 5 s)	25 C	69.1	53.8
	15 C	26.4	23.2
	5 C	9.2	9.8
延度/cm (5 cm/min)	25 C	>100	68.4
	15 C	>100	52.1
	5 C	5.0	6.0
软化点/C		48.3	51.5
针入度指数 <i>PI</i>		-0.593	0.53
当量软化点/C		49.3	56.7
当量脆点/C		-15.2	-19.7
粘度(60 C)/Pa·s		153	173
TFOT 后	质量损失/%	0.2	0.18
	针入度(25 C)/0.1 mm	46.8	39.4
	延度(25 C)/cm	>100	61.2
	针入度比(25 C)/%	67.8	73.2

从表5可以看出:(1)国产AH-70号沥青经纳米碳酸钙改性后,表现为针入度降低,软化点和60 C粘度提高,说明其高温稳定性得到了改善;(2)国产AH-70号沥青经纳米碳酸钙改性后,当量软化点升高,当量脆点降低,说明基质沥青经改性后其高温稳定性和低温抗裂性均得到了改善;(3)国产AH-70号沥青经纳米碳酸钙改性后,针入度指数(*PI*)升高,说明经改性后其温度敏感性降低了。

3 纳米碳酸钙改性沥青混凝土性能试验

3.1 马歇尔稳定度试验

按照现行试验规程^[2]的方法,进行了基质沥青和纳米碳酸钙改性沥青两种类型混合料的马歇尔稳定度试验,其结果如表6所示。

从马歇尔稳定度来看,纳米碳酸钙改性沥青混凝土比普通沥青混凝土的稳定度有较大的提高。

3.2 车辙试验

按照现行试验规程^[2]的试验方法,测定了两种类型沥青混合料的动稳定度,结果如表7所示。

表 6 沥青混合料马歇尔试验结果

沥青混合料类型	油石比/%	纳米碳酸钙 钙用量/%	毛体积密 度/(g/cm ³)	试件空隙 率/%	矿料间隙 率/%	沥青饱和 度/%	稳定度/kN	流值/(0.1 mm)
普通沥青混合料	5.6	0	2.466	3.8	16.88	77.5	14.21	35.7
纳米碳酸钙改性沥青混合料	5.6	8	2.483	3.1	17.0	81.8	17.8	38.5

表 7 沥青混合料车辙试验结果

沥青混合料 类型	油石比/%	纳米碳酸钙 用量/%	试验温 度/C	轮压/MPa	动稳定度 次/mm
普通沥青 混合料	5.6	0	60	0.7	758
纳米碳酸钙 改性沥青 混合料	5.6	8	60	0.7	1 531

由表7的结果看出,纳米改性沥青混合料的动稳定度,比普通沥青混合料有较大的提高,说明其高温稳定性得到了明显改善。

3.3 低温弯曲试验

按照现行试验规程^[2]的试验方法,采用由轮碾成型的车辙试件切制成长 250 mm ± 2.0 mm、宽

30 mm ± 2.0 mm、高 35 mm ± 2.0 mm 的棱柱体小梁,跨径为 200 mm ± 0.5 mm,跨中加载,加载速率为 50 mm/mm 条件下, -10 C 时两种沥青混合料的抗弯拉强度、极限应变及弯曲劲度模量,结果如表8。

表 8 沥青混合料小梁低温弯曲试验结果

沥青混合料类型	抗弯拉强度	极限应变	弯曲劲度模量
	MPa	×10 ⁻⁶	MPa
普通沥青混合料	8.71	4 260	2 044.6
纳米改性沥青混合料	8.54	4 020	2 124.4

由低温弯曲试验结果看,纳米改性沥青混合料与普通沥青混合料比较,其抗弯拉强度、极限应变及弯曲劲度模量变化不明显。

3.4 浸水马歇尔试验

按照现行试验规程^[2]的方法,测定了两种沥青混合料的浸水马歇尔试验,其结果如表9所示。

表9 沥青混合料浸水马歇尔试验结果

沥青混合料类型	马歇尔稳定度 (浸水0.5 h)/kN	马歇尔稳定度 (浸水48 h)/kN	残留稳定度/%
普通沥青混合料	14.21	13.16	92.6
纳米改性沥青混合料	17.80	15.79	88.7

由浸水马歇尔试验结果说明,虽然纳米改性沥青混合料比普通沥青混合料的残留稳定度有所降低,但其浸水马歇尔稳定度较高,说明其水稳定性并没有下降。

4 纳米碳酸钙改性沥青的原理分析

4.1 纳米碳酸钙改性沥青示差扫描量热(DSC)分析

示差扫描量热(DSC)是一种热分析技术,它测量在程序控制温度升高或降低过程中试样或参比物的温度保持一致的情况下,试样和参比物二者所需热量补偿的差别。DSC能够定量确定试样在升温过程中吸收或释放出的热量。

为了考察纳米碳酸钙改性沥青的改性机理,我们对AH-70沥青及纳米碳酸钙改性AH-70沥青(掺量为8%)进行了示差扫描量热(DSC)试验分析。试验用仪器为德国耐驰(NETZCH)公司STA449C型综合热分析仪,氮气气氛条件下,升温速度为10℃/min。根据DSC曲线(略),计算出二种沥青在28.8℃(常温)~60℃(软化点在内)、60℃~90℃(沥青使用高温区间)的吸热量结果,如表10所示。

表10 改性沥青DSC分析测定吸热量

沥青种类	区间吸热量		总吸热量/(J/g)
	温度区间/℃	吸热量/(J/g)	
AH-70 沥青	28.8~60.0	9.925	13.699
	60.0~90.0	3.774	
纳米碳酸钙改性 AH-70 沥青	28.8~60.0	4.211	7.952
	60.0~90.0	3.741	

文献[3,4]认为:沥青是一种由分子大小不同,相对分子质量不同,化学成份与结构各不相同的众多组分形成的复杂的有机物,众多组分的吸热峰重叠在一起形成一个温度范围较宽的吸热峰,峰的大小、位置反映了沥青的微观性质:吸热峰大,即吸热包围的面积大,说明沥青在该温度区间内发生变化的组分多,在宏观上必定对沥青的物理性质产生较

大的影响;吸热峰大,即吸热量大的沥青必定加热后物理性质的改变程度大,也即表现为热稳定性差。

从示差扫描量热(DSC)试验结果看:基质沥青和纳米碳酸钙改性沥青的DSC曲线形状变化不大,从常温到90℃区间内均为一较宽的吸热峰,但纳米碳酸钙改性沥青的总吸热量比基质沥青降低了41.95%,说明其热稳定性得到了明显的改善。

4.2 纳米碳酸钙改性沥青原理初探

对于纳米粒子改性高分子材料的原理,目前其理论体系尚未建立,有待进一步深入的研究,现按相关理论对纳米碳酸钙改性沥青的原理初步分析如下。

按照现行的沥青混合料强度理论认为^[5]:在沥青混合料中,沥青与矿料之间的作用是一个复杂的物理—化学交互作用过程,沥青与矿粉交互作用后,沥青在矿粉表面产生化学组分的重新排列,在矿粉表面形成一层一定厚度的扩散溶剂膜,在此膜厚度以内的沥青称为“结构沥青”,在此膜厚度以外的沥青称为“自由沥青”。如果矿粉颗粒之间接触处是由结构沥青膜所联结,这样促成沥青具有更高的粘度和更大的扩散溶化膜的接触面积,因而可以获得更大的粘聚力。一般认为影响沥青混合料中结构沥青数量的主要因素有:(1)沥青的化学成份及化学性质;(2)矿粉的矿物成份及表面性质,已有的研究认为在石灰石粉表面能形成较为发育的吸附溶化膜,因而使矿粉之间具有较高的粘聚力;(3)矿粉的总表面积的大小,因结构沥青的形成主要是由于矿料与沥青的交互作用,而引起沥青化学组分在矿料表面的重新分布,所以在相同的沥青用量条件下,矿料愈细,表面积愈大,形成的结构沥青愈多,因而沥青混合料的粘聚力和强度也愈大。依据上述原理,在沥青中掺入纳米碳酸钙是有利于提高沥青混合料的粘聚力与强度的。

按照纳米粒子增强增韧塑料(高分子材料)的作用原理认为^[1]:纳米粒子与高分子材料之间既有物理作用也有化学作用。纳米粒子与高分子之间的物理作用指的是它们之间存在范德华力;换言之,纳米粒子存在于高分子链之间可以改变高分子链之间的作用力。纳米粒子尺寸与高分子链的尺寸已属于同一数量级,甚至纳米粒子尺寸更小。纳米粒子与高分子链之间存在化学作用,因为当粒子尺寸在1~100 nm时,粒子表面原子数大增,由于量子隧道效应等原因在粒子的表面形成活性很大的活性点(即粒子表面的原子处于不饱和状态),有孤独电子存在,从而使

粒子和高分子之间形成化学键,即发生化学作用。改性后高分子材料的特殊性能是由纳米粒子的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应综合作用的结果。有人对增韧机理的解释为:当材料受到冲击时,填料粒子脱落,基体产生空洞化损伤,若基体层厚度小于临界基体层厚度,则基体层塑性变形大大加强,从而使材料韧性大大提高;另外,由于无机刚性粒子不会产生大的伸长变形,在大的拉力作用下,基体和填料会在两极首先产生界面脱落,形成空穴,而赤道位置的压应力为本体的3倍,其局部区域可产生提前屈服,应力集中产生屈服和界面脱粘都需要消耗更多的能量,这就是无机刚性粒子的增韧作用。众多的研究结果表明,只有超细的无机填料才能对塑料基体进行增韧,因为小粒径的无机粒子表面缺陷少,非配对原子多,表面积大,与聚合物发生物理或化学结合的可能性大,粒子与基体间的界面粘结可以承受更大的载荷,从而达到既增强又增韧的目的。与塑料(如聚乙烯)比较,石油沥青也为高分子化合物的混合物,在常温下具有与塑料类似的宏观力学性能,因此,在其中掺入纳米碳酸钙粒子也应能产生的类似的增强增韧作用和效果,沥青性能的提高,有利于增强沥青混合料的综合力学性能。

5 纳米碳酸钙改性沥青的成本分析

对纳米碳酸钙改性沥青的成本分析,可根据纳米碳酸钙的售价进行估算如下:目前经过表面处理的纳米碳酸钙单价约为4 500元/t,按8%的掺量(内掺)计算,每t沥青需掺入80 kg,增加费用为:0.08×

4 500=360元,掺入纳米碳酸钙后等量取代了沥青,沥青单价若以2 500元/t计,则每t沥青实际增加的费用为:0.08×4 500+0.92×2 500-2 500=160元,每t沥青约增加成本6.4%,增加的费用是比較少的。

6 结论

(1) 采用纳米碳酸钙对石油沥青改性,可使其针入度、当量脆点降低,软化点、当量软化点和60℃粘度提高,说明其高、低温性能得到一定的改善,并且经改性后,其针入度指数PI提高,说明其温度敏感性得到了降低。

(2) 经纳米碳酸钙改性后,沥青混合料的马歇尔稳定度、动稳定度及浸水马歇尔稳定度等高温性能得到明显改善,但对其低温性能影响不明显。

(3) 用纳米碳酸钙对石油沥青改性,其掺加工工艺简单方便、价格低廉,值得推广应用。

参考文献:

[1] 张玉龙,李长德,等编. 纳米技术与纳米塑料[M]. 中国轻工业出版社, 2002.
 [2] JTJ0520—2000,公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].
 [3] 梁乃兴,等. 聚合物改性沥青示差扫描量热法(DSC)分析研究[J]. 西安公路交通大学学报, 2000, (3).
 [4] 原健安. 改性沥青温度稳定性因素的研究[J]. 西安石油学院学报, 1999, (6).
 [5] 严家俊,编著. 道路建筑材料[M]. 人民交通出版社 1996.

A Study on Nano Calcium Carbonate Modified Asphalt

LIU Da-liang¹, LUO Li-wu², YUE Ai-jun¹, CHEN Lin¹

(1. Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China;
 2. Highway Administration Bureau of Hunan Province, Changsha 410011, China)

Abstract: A series of tests of the nano calcium carbonate modified asphalt and the mixtures are made. They include asphalt technical property test, Marshall test, rutting test at high temperature, bend test at low temperature and water stability test. The mechanism of asphalt property modified by nano calcium carbonate is studied by DSC method. The results obtained in the paper show that when 8% nano calcium carbonate is put into the asphalt, the stability of the asphalt and its mixture is remarkably increased at high temperature.

Key words: road engineering; nano calcium carbonate; modified asphalt