

基于原子力显微镜的新旧沥青融合机理及力学性质研究

关 泊¹, 张德鹏¹, 李 雨², 姚 刚³, 郝培文¹

(1. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064; 2. 中国水利水电第七工程局有限公司, 四川 成都 6100814;

3. 西安建筑科技大学 土木工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用原子力显微镜研究新旧沥青融合再生过程中不同区域的微观形态结构特征及力学性质, 探索新旧沥青融合再生过程中微观形态结构的演变规律. 利用分析软件提取新旧沥青及其融合区沥青微观结构的形态学参数并进行量化分析, 研究再生沥青微观形态学参数与其力学性质的关系.

关键词: 路面工程; 原子力显微镜; 新旧沥青; 融合机理; 力学性质

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)06-0919-06

Research on the fusion mechanism and mechanical property of the old and new asphalt based on atomic force microscope

GUAN Bo¹, ZHANG Depeng¹, LI Yu², YAO Gang³, HAO Peiwen¹

(1. College of highway Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. SinohydroBureau 7 CO. LTD, Chengdu 6100814, China;

3. School of Civil Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an, 710055, China)

Abstract: The paper analyzed the microstructure characteristics and mechanical properties by using atomic force microscopy (AFM) to explore the evolution law of microstructure in the diffusion process of the virgin asphalt and aged asphalt, to ascertain the mechanism of blending between virgin and aged asphalt. The relationship between microcosmic morphology parameters and mechanical properties of recycled asphalt was studied by means of quantitative analysis of microcosmic morphology parameters for virgin and aged asphalt extracted by analysis software. The results showed that part of asphaltene was dissolved so that the number of "bee" structure reduced and the volume of "bee" structure increased, so as to increase the distance between each other and reduce the interaction force. The dense mesh structure became loose and modulus of asphalt reduced. What's more, the morphological parameters and mechanical indexes of fusion area were between aged and new asphalt.

Key words: pavement engineering; atomic force microscope; old and new asphalt; fusion mechanism; mechanical property

沥青路面热再生技术通过在老化沥青中加入再生剂或低粘度的新沥青进行调配, 以恢复老化沥青的各项性能, 从而满足路面使用要求. 可见, 老化沥青的再生是沥青路面再生的核心, 而影响老化沥青再生性能优劣的关键在于回收旧沥青路面(Recycled asphalt pavement, RAP)材料中老化旧沥青与新沥青的融合状况, 包括融合中新旧沥青的相互作用机制以及新旧沥青融合程度.

沥青本身是组成非常复杂的高分子物质, 其老化后的再生过程更是加大了这一体系的复杂程度. 虽然国内外针对新旧沥青融合再生过程开展

了一些初步的探索^[1-4], 但有关新旧沥青的融合机理尚不清晰. RAP 中旧沥青与再生剂(新沥青)融合后, 究竟是两种物质发生了简单的混溶, 还是相互作用生成了第三种新的组分, 这一问题迄今还没有明确的答案. 为了进一步探明新旧沥青融合再生机理, 对再生沥青的性能进行合理地预测, 给沥青及其再生混合料的设计与使用提供依据, 本文采用原子力显微镜研究新旧沥青融合再生过程中不同区域的微观形态结构特征及力学性质, 探索新旧沥青融合再生过程中微观形态结构的演变规律.

收稿日期: 2017-03-10

修改稿日期: 2017-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408050); 陕西省教育厅科研计划项目(17JK0463)

第一作者: 关 泊(1988—), 男, 博士生, 主要从事道路与铁道工程方面的研究. E-mail: guan_bo_2006@163.com

1 原材料与试验方法

1.1 材料与仪器

选用我国道路材料中常用的克拉玛依 90 号基

质沥青作为研究对象,其各项指标见表 1,均满足我国规范要求,并通过室内模拟老化后制得其老化沥青,各项指标见表 2.

表 1 克拉玛依 90# 原样沥青技术指标(新沥青)

Tab. 1 Karamay 90# asphalt technology index (new asphalt)

试验项目	25 ℃ 针入度 /0.1 mm	软化 点/℃	10 ℃ 延度	15 ℃ 延度	含蜡量 /%	闪点 /℃	RTFOT 后残留物		
			/5 cm /min/cm	/5 cm /min/cm			质量变化 /%	25 ℃ 残留 针入度/%	10 ℃ 延度 /5 cm/min, cm
试验结果	83	47.5	>100	>150	1.3	270	-0.04	67.8	43.2
规范标准	80—100	≥45	≥25	≥100	≤2.0	≥245	≤±0.8	≥57	≥8

表 2 克拉玛依 90# 老化沥青技术指标(旧沥青)

Tab. 2 Karamay 90# aged asphalt technology index (old asphalt)

试验项目	单位	实测值	试验方法
针入度(25 ℃, 5 s, 100 g) 0.1 mm		28.5	T0604
针入度指数 PI	—	-1.6	T0604
延度(5 cm/min, 10 ℃)	cm	7.3	T0605
延度(5 cm/min, 15 ℃)	cm	22.6	0605
软化点(环球法)	℃	58.5	T0606

1.2 检测试样的制备

取旧沥青置于试管中,加入一定量新沥青,加入新沥青和旧沥青的试管放入 160 ℃ 烘箱中 6 h,取出冷却至室温,然后置于冰箱中 10 h. 在新沥青与旧沥青交界面处以下,每隔 1 cm 用剪刀截取一段沥青试样,而新沥青与旧沥青交界面以下每隔 6 mm 截取一段,共截取 3 段. 将每段截取的沥青样品取 1.0 g 溶解于 50 ml 二氯甲烷中制得. 利用旋涂法将溶液试样涂于作为显微镜载物片的云母片上. 试验前将旋涂试样置于空气中 24 h,使溶剂蒸发. 使用表面轮廓仪测得涂膜的厚度为 1.5~3.5 μm. 此外,在实验前使用加热灯烤干残余的溶液和表面水分. 控制实验在恒定温度 25 ℃,湿度 70% 的环境下进行. 探针刺入样品的最大压力保持在 20 nN 左右,驱动速度约为 3 μm/s.

1.3 试验方法

采用 Bruke Dimension ICON 原子力显微镜 (AFM) 轻敲法检测沥青样品表面形貌与相位差异,采用接触法获取力-位移(FD)曲线.

2 试验结果与分析

2.1 沥青样品表面形貌与相位

沥青试样不同测试区域见图 1,各区域测试图像见图 2.

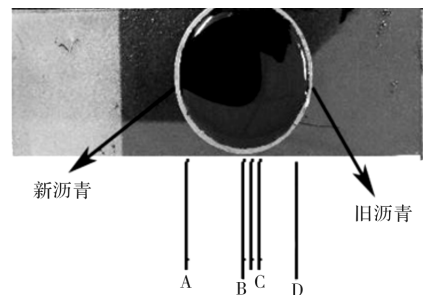


图 1 沥青试样

Fig. 1 Asphalt sample

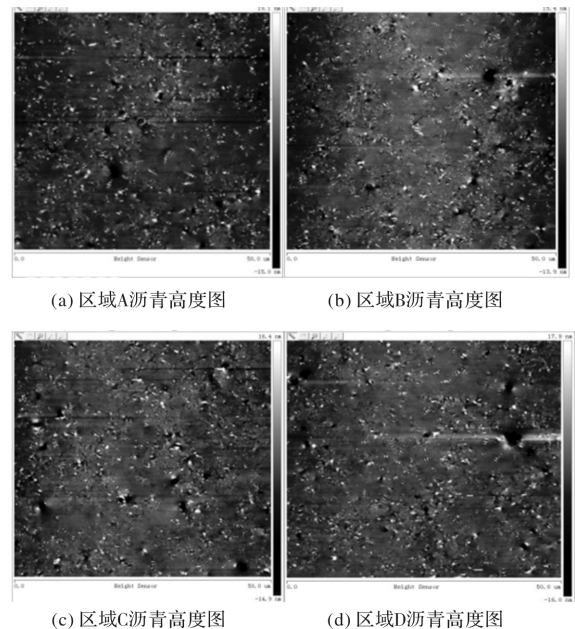


图 2 不同区域沥青高度图

Fig. 2 Asphalt height map of different regions

上图中明暗相间的条纹组成沥青特有的“蜂形”结构. 不同学者认为“蜂形结构的形成有着不同的解释. 在 1996 年, Loeber^[5] 最早利用 AFM 观察到“蜂形结构”, 并认为“蜂形”结构的出现与沥青质的存在有关. Wu^[6] 等人通过 AFM 对 SBS 改性沥青、基质沥青及压力老化后的沥青进行研

究, 同样在老化前后基质沥青及老化后的 SBS 改性沥青中发现 Loeber 声明的“蜂形”结构, 而且基质沥青老化后“蜂形”结构的数量增多, Wu 认为“蜂形”结构的产生与沥青老化过程中增多的沥青质有关. Carbognani^[7]等人认为“蜂形”结构的出现归于沥青中的蜡组分冷却过程中发生结晶, 在结晶过程中出现高度不溶的有机组分使沥青出现相位分离的微观结构, 并导致蜂形结构的出现, 但同时长烷基链沥青质组分在低温下同样会出现结晶现象. 而 Masson^[8]在研究中未发现“蜂形”结构与沥青质组分的关系, 反而发现沥青沿“蜂形”表面起伏的大小与沥青中的钒和镍的含量有关. 李斌将去除沥青质前后沥青的表面形貌图进行对比, 发现不含沥青质的沥青表面平滑, “蜂形”结构消失. 由以上大部分研究成果可知, 沥青中“蜂形”结构的产生与沥青质有关, 其产生的原因是沥青中沥青质组分与其他组分性质不同, 在析出的过程中容易出现相位分离的现象, 形成黑黄相间的条纹.

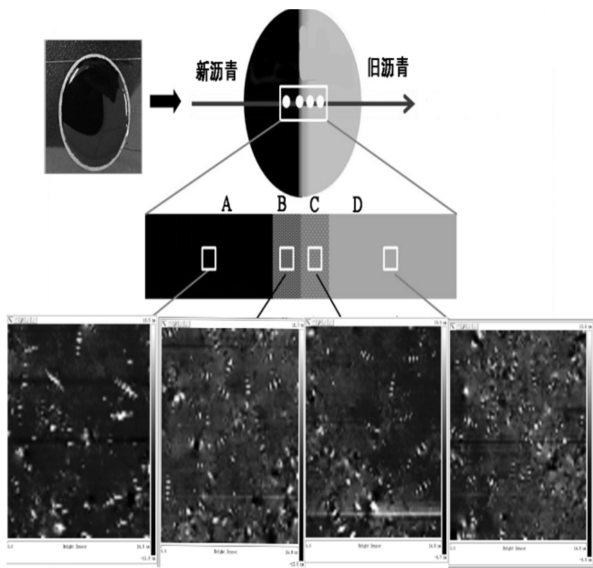


图 3 沿 AFM 针尖轨迹处新沥青、融合区沥青及老化沥青的高度图

Fig. 3 Height map of new asphalt、fusion zone asphalt and aged asphalt along the AFM needle path

为清晰观察新旧沥青及其融合区域内沥青蜂形结构的变化, 选取 $15\text{ }\mu\text{m}\times 15\text{ }\mu\text{m}$ 区域的沥青高度图, 如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 老化沥青与新沥青相比, “蜂形结构”的数量增多, 体积减小, 相互接触形成整体, 团聚现象比较严重. B、C 区域沥青与老化沥青相比, “蜂形结构”的数量减小、尺寸增加, “蜂形”结构间相互搭接团聚的现象得到缓解, 其微观形态介于区域 A 与 D 沥青之间.

这是由于烘箱保温和静置的过程使得新旧沥青在 B、C 区域有充分的时间发生融合, 且融合区域的跨度约有 $200\text{ }\mu\text{m}$, B 区域长度大约 $40\text{ }\mu\text{m}$, C 区域长度大于 $160\text{ }\mu\text{m}$.

2.2 沥青微观结构定量分析

利用 Nanoscope Analysis 1.4 软件对新旧沥青及融合区沥青的沥青“蜂形”结构的长轴长、长宽比(短轴长度/长轴长度)等形态学参数进行定量分析, 所得结果见表 3.

表 3 不同区域内沥青蜂形结构形态学参数平均值

Tab. 3 Morphological parameter mean of asphalt honeybee morphology in different regions

沥青种类	区域 A	区域 B	区域 C	区域 D
项目	沥青	沥青	沥青	沥青
长轴长度/ μm	1.11	0.91	0.79	0.58
长宽比	0.29	0.35	0.38	0.44
数量/个	114	146	154	175

从平均值上看, 老化沥青与新沥青相比, 长轴长度减小, 长宽比及“蜂形”结构数量增加. 区域 B、C 沥青长轴长度和长宽比介于新旧沥青之间, 说明新旧沥青互相渗透扩散, 新旧沥青在 B、C 区域进行了融合, 老化沥青得到了再生, 且再生沥青与老化沥青相比, “蜂形”结构的数量减少, 长度增加, 长宽比降低, 形状由圆形向椭圆形转变, 原先致密的“蜂形”结构变得疏松, 表明老化沥青再生过程中, 沥青质的相对含量降低.

2.3 沥青微观力学性质分析

原子力显微镜不仅能测量试样表面形貌, 还能测量试样表面的力学性质. AFM 典型的力学测量模式为力曲线模式, 在力曲线模式下 AFM 工作原理见图 4.

如图 4(a)所示, 1-2-3 为 AFM 针尖接近试样表面过程中, 4-5 为针尖撤离试样表面过程. 图 4(b)为沿针尖移动轨迹作用力与时间曲线, 通过 AFM 中设定的参数, 力-时间曲线可转化为力-距离曲线, 如图 4(c)所示. 测得的探针针尖与样品的作用力是微悬臂的弹性力, 遵循虎克定律, 见公式 1.

$$F = -k_c d \tag{1}$$

式中: F 为针尖对试样的作用力; k_c 为微悬臂弹性系数; d 为微悬臂偏移量.

力-距离曲线中横坐标代表探针与样品间距离, 纵坐标代表探针与样品间作用力. 整个力-距离曲线周期性图谱是从横轴右侧(1)开始经(2), 再由(3)依次到(4)和(5)结束一个循环. 首先当 AFM

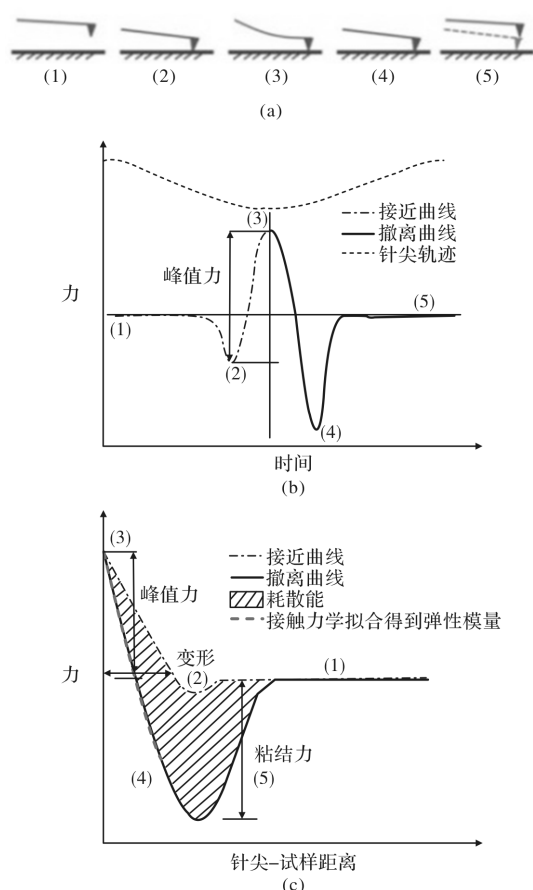


图4 AFM力曲线模式工作原理图

Fig. 4 Operating principle diagram of AFM force curve mode

探针尖远离沥青试样表面时,微悬臂没有发生变形。在(1)-(2)阶段随着探针针尖接近沥青试样,试样表面与探针针尖的吸引力(通常为范德华力)逐渐增大,吸引力大于微悬臂的劲度,使微悬臂由初始无载荷状态逐渐向下弯曲;当吸引力超过弹性力瞬间而位移尚未发生改变时刻,探针针尖在(2)处发生突跳,直接与样品表面接触。随后,探针针尖与沥青试样的吸引力持续增加在探针针尖达到一定距离时吸引力达到最大值,此时探针针尖已压入沥青试样内部,表面发生形变。当探针针尖继续移动,微悬臂因受到沥青试样斥力作用而朝上翘起(2-3),随后斥力继续增加直到针尖压入沥青试样一定深度,此时针尖具有从沥青试样表面撤离的趋势,但样品对探针针尖粘结力比微悬臂弹性力大,探针针尖仍在沥青表面接触区域。微悬臂继续下行并此时由于受沥青表面的排斥力而弹性力逐渐增加(3-4)。当样品相对探针针尖距离持续增大,直到出现弹性力超过黏附力的瞬间而探针针尖位移还未变化时,探针针尖再次发生突跳与沥青试样表面完全脱离(5)。跳离点距零力线的线程表征沥青表面粘结力大小,在撤离曲线图谱线形经常表现出拖拽滞后现象,能够直接从

中获得有关沥青试样黏弹性、黏滞性等信息,根据接触力学理论可以得到沥青试样的力学性质。图5-图8为不同区域内沥青的力曲线图。

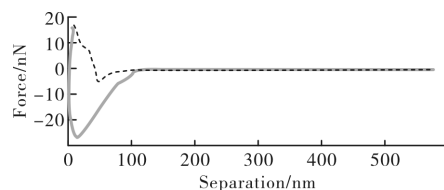


图5 区域A沥青力曲线图

Fig. 5 Force curve of asphalt in area A

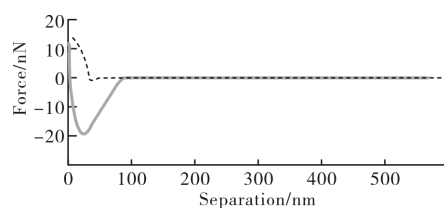


图6 区域B沥青力曲线图

Fig. 6 Force curve of asphalt in area B

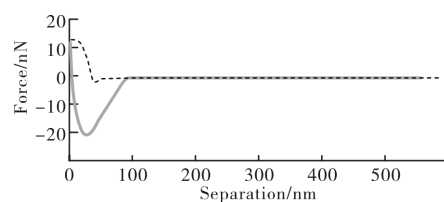


图7 区域C沥青力曲线图

Fig. 7 Force curve of asphalt in area C

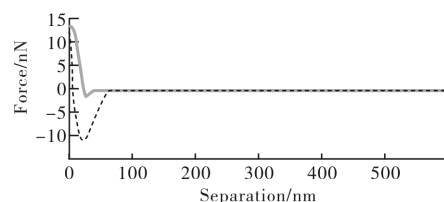


图8 区域D沥青力曲线图

Fig. 8 Force curve of asphalt in area D

耗散能是探针针尖克服沥青试样表面粘结力所需的能量。由沥青力曲线可计算得到, A 区域沥青的粘结力和耗散能最大, D 区域内沥青的粘结力和耗散能最小, B、C 区域沥青介于两者之间, 表明沥青老化后其对探针的吸引力大幅降低。

利用 AFM 力曲线可以得到纳米压痕试验数据, 用来确定不同区域内沥青试样的力学性能。在分析过程中, 将力曲线所得到的标准力-距离曲线转化为力-压痕深度曲线。但与传统压痕试验不同的是, 原子力显微镜中压痕深度由公式2中微悬臂的挠度和压电陶瓷激振器位移计算得出。本文利用接触力学理论来分析纳米压痕实验数据, 如图9所示, 探针针尖与沥青试样表面接触可视为锥

形针尖与弹性半空间体接触,因此用 Sneddon 模型如公式 3 进行拟合来计算沥青试样的弹性模量。

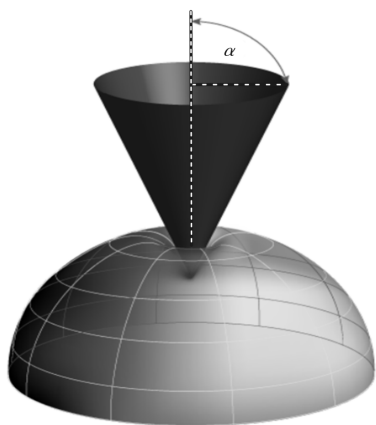


图9 锥形针尖与弹性半空间体接触

Fig. 9 Conical tip in contact with the elastic half space body

$$\delta = z - d \quad (2)$$

$$E_{\text{reduced}} = \frac{\pi}{2} \times \frac{F(1-\mu^2)}{\delta^2 * \tan(\infty)} \quad (3)$$

式中: d 为悬臂挠度, z 为压电陶瓷激振器位移, E_{reduced} 为弹性模量, μ 为试样的泊松比, α 为 AFM 探针倾角一半。利用公式 3 计算 A、B、C、D 不同区域内沥青的弹性模量如图 10 所示。

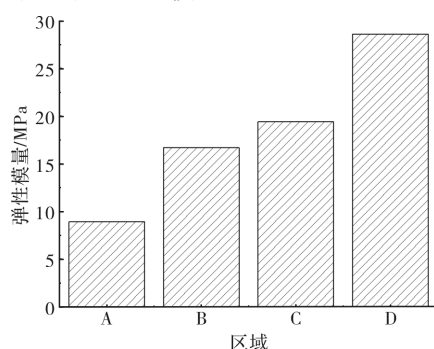


图10 不同区域处沥青的弹性模量

Fig. 10 Elastic modulus of asphalt in different areas

图 10 显示了 4 个区域内沥青试样的弹性模量的平均值,旧沥青的模量值远大于新沥青和 B、C 区域内的沥青,而 B、C 区域内沥青的模量值介于新沥青和旧沥青之间,说明新旧沥青确实发生了融合,而且渗透融合作用是两个方向相互进行的。

图 11-图 13 为沥青“蜂形”结构数量及形态学参数与沥青弹性模量的关系,由其可以看出,沥青弹性模量随“蜂形”结构数量及长宽比增加而增加,随“蜂形”结构长轴长度增加而降低。这是由于“蜂形”结构数量与沥青质的含量相关,沥青老化沥青质含量升高,沥青中“蜂形”结构的数量增多,而且蜂形结构由椭圆形向圆形转变,蜂形结构相互逐渐靠近,在微观上沥青形成了更致密的网状结

构,表现为沥青粘稠性增大,硬度提升,因此老化沥青的模量提升。而再生过程恰恰相反,由于沥青质含量相对降低,“蜂形”结构数量减小,体积增大,彼此间距离增加,相互作用力减小,致密的网状结构开始变得疏松,沥青的模量减小。

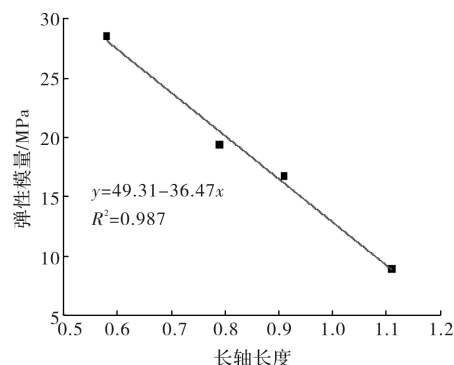


图11 蜂形结构数量与沥青弹性模量的关系

Fig. 11 Relationship between the number of honeybee structure and the elastic modulus of asphalt

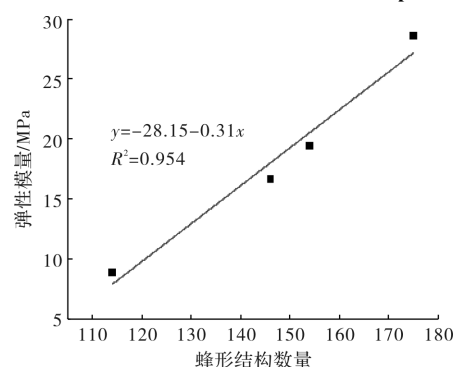


图12 长轴长度与沥青弹性模量的关系

Fig. 12 Relationship between long axis length and asphalt elastic modulus

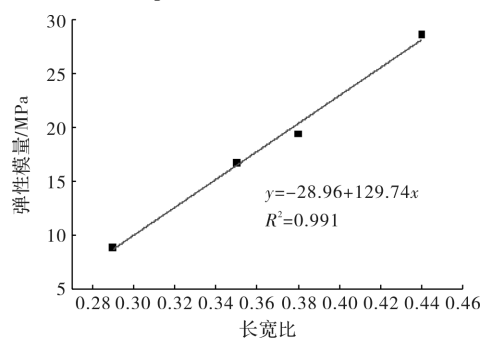


图13 长宽比与沥青弹性模量的关系

Fig. 13 Relationship between length-width ratio and asphalt elastic modulus

3 结论

(1) 老化沥青与新沥青相比,“蜂形结构”的数量增多,体积减小,相互接触形成整体,团聚现象比较严重。

(2) 再生沥青与老化沥青相比,“蜂形”结构的

数量减少,长度增加,长宽比降低,形状由圆形向椭圆形转变,原先致密的“蜂形”结构变得疏松,表明老化沥青再生过程中,沥青质的相对含量降低。

(3)沥青老化沥青质含量升高,沥青中“蜂形”结构的数量增多,而且蜂形结构由椭圆形向圆形转变,蜂形结构相互逐渐靠近,在微观上沥青形成了更致密的网状结构,表现为沥青粘稠性增大,硬度提升,沥青弹性模量随“蜂形”结构数量及长宽比增加而增加,随“蜂形”结构长轴长度增加而降低。

参考文献 References

- [1] 王鹏,董泽蛟,谭忆秋,等. 基于分子模拟的沥青蜂状结构成因探究[J]. 中国公路学报,2016,29(3):9-16.
WANG Peng, DONG Zejiao, TAN Yiqiu, et al. Research on the formation mechanism of bee-like structures in asphalt binders based on molecular simulations [J]. China Journal of Highway and Transport. 2016, 29(3):9-16.
- [2] HUANG SC, BRANTHAVER JF, ROBERTSON RE, et al. Effect of film thickness on the rheological properties of asphalts in contact with aggregate surface[J]. TranspResRec: J Transp Res Board 1998; 1638:31-9.
- [3] 马梦佳,陈玉云,闫志强,等. 原子力显微镜在纳米生物材料研究中的应用[J]. 化学进展, 2013, 25(1): 133-144.
MA Mengjia, CHEN Yuyun, YAN Zhiqiang, et al. Applications of atomic force microscopy in nanobiomaterials research [J]. Progress in Chemistry. 2013, 25(1): 133-144.
- [4] 张铭铭. 多聚磷酸改性沥青微观结构及技术性能研究[D]. 西安:长安大学.
ZHANG Mingming. Research on the microstructure and technical performance of polyphosphoric acid modified asphalt[D]. Xi'an:Chang'an University.
- [5] LOEBER L., SUTTON O, MOREL J. et al. New direct observations of asphalts and asphalt binder by scanning electron microscopy and atomic force microscopy [J]. Journal of Microscopy, 1996, 182:32-39.
- [6] WU S. P, PANG L, MO L T, et al. Influence of aging on the evolution of structure, morphology, and rheology of base and SBS-modified bitumen[J]. Constructions and Building Materials, 2010, 23: 1005-1010.
- [7] CARBOGNANI L, DELIMA L, OREA M, et al. Studies of large crude oil alkanes. II. Isolation and characterization of aromatic waxes and waxy asphalt- enes [J]. Petroleum Science and Technology, 2010, 18:607-634.
- [8] MASSON JF, LEBLOND V, MARGESON, J. Bitumen morphologies by phase detection atomic force microscopy [J]. Journal of Microscopy, 2006, 221:17-29.
- [9] 杨谦,孙润广. 红细胞膜弹性特性的 AFM 力曲线测量[J]. 中国科学(C 辑:生命科学), 2008, 38(11): 1013-1027.
YANG Qian, SUN Runguang, AFM curve measurement of elastic properties of red cell membrane [J]. Science in China (C: Bioscience), 2008, 38(11): 1013-1027.
- [10] LOEBER L, SUTTON O, MOREL J, et al. New direct observations of asphalts and asphalt binder by scanning electron microscopy and atomic force microscopy[J]. Journal of Microscopy, 1996, 182:32-39.
- [11] 张德添,何昆,张飒,等. 原子力显微镜发展近况及其应用[J]. 现代仪器,2002,8(3):6-9.
ZHANG Detian, HE Kun, ZHANG Sa, et al. Development of atomic force microscopy and its application [J]. Modern Instruments, 2002, 8(3):6-9.
- [12] GIESSIBL FJ. Advances in atomic force microscopy [J]. Review of Modern Physics. 2003, (75): 949-983.
- [13] LESUEUR D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification [J]. Adv Colloid Interface Sci 2009, 145(1/2):42-82.
- [14] 杨军,龚明辉,PAULI Troy,等. 基于原子力显微镜的沥青微观结构研究[J]. 石油学报(石油加工),2015, 31(4):959-965.
YANG Jun, GONG Minghui, PAULI Troy et al. Study on micro-structures of asphalt by using atomic force microscopy[J]. ActaPetroleiSinica(Petroleum Processing Section), 2015, 31(4):959-965.
- [15] CARBOGNANI L, DELIMA L, OREA M, et al. Studies of large crude oil alkanes. II. Isolation and characterization of aromatic waxes and waxy asphalt- enes[J]. Petroleum Science and Technology, 2010, 18:607-634.

(编辑 吴海西)