

文章编号:1005-0523(2013)06-0072-06

# 硫酸钙晶须在沥青路面应用的系统性研究

李军代

(上海浦东路桥建设股份有限公司,上海 201210)

**摘要:**国内首次系统性地研究硫酸钙晶须对沥青及沥青混合料性能的影响、硫酸钙晶须与沥青作用机理以及导致硫酸钙晶须在沥青混合料应用过程中结构破坏的原因,对于硫酸钙晶须在道路领域的应用具有极高指导性和推广意义。硫酸钙晶须能够有效改善沥青的耐高温性能;提高沥青混合料的抗车辙能力;表面改性硫酸钙晶须与沥青通过表面改性剂连接;大孔隙率级配、降低拌和温度、缩短拌和时间等措施均可有效抑制硫酸钙晶须的破坏。

**关键词:**硫酸钙晶须;沥青;沥青混合料;耐高温;抗车辙;破坏

**中图分类号:**TU528.043;U214.7+5

**文献标志码:**A

经历了以消耗资源、牺牲环境为代价高速发展的30多年后,我国经济走到了转型的交叉路口。“十八大”明确提出经济结构转型,倡导低碳环保节能经济。道路行业作为传统的资源与能源消耗主力军之一,转变行业发展模式,研究、开发和应用低碳、节能与环保技术的责任不仅重大,且影响广泛而深远。因此,为了积极响应国家与社会对环境保护、低碳节能的号召与时代发展的趋势,我国道路研究人员对低碳环保技术在道路的研究与应用热情越来越高,生活垃圾焚烧炉渣、废轮胎橡胶粉改性沥青、废塑料抗车辙沥青添加剂等一批固体废弃物<sup>[1]</sup>再利用技术和产品纷纷涌现,取得了良好的经济、环境与社会效益。

脱硫石膏是作为电厂脱硫的副产物,直接利用价值低,被堆放或遗弃却占用大量土地资源,因此,国内外往往通过人为控制,以单晶形式将其生长具有均匀的横截面、完整的外形、完善的内部结构的纤维状(须状)单晶体,即硫酸钙晶须(calcium sulfate whisker, CSW)又叫石膏晶须。而硫酸钙晶须因其高强度、高模量、高韧性、耐磨耗、耐高温等诸多优良性能,既可应用于树脂、橡胶等材料中作补强增韧剂或功能型填料;又可直接作为高绝缘材料。

纵然上述硫酸钙晶须的应用范围广泛,但是应用规模和数量极其有限,若将其应用于道路行业,不仅大规模解决了脱硫石膏的流向问题,推动与扩大了硫酸钙晶须应用范围,还能分担道路行业低碳环保责任,减少企业经济成本,提高企业经济效益和市场竞争能力。

近10年来,已有研究人员致力于硫酸钙晶须在道路中的应用,但研究数量和成果极少。国内的马继红<sup>[2]</sup>等人研究了硫酸钙晶须及表面改性硫酸钙晶须对沥青性能影响情况,发现硫酸钙晶须能够有效提高沥青的耐高温性能。王修山<sup>[3]</sup>研究了直接将硫酸钙晶须应用于沥青混合料后的路用性能,硫酸钙晶须能够有效改善沥青混合料高、低温性能。

纵然国内已有少量研究,但是不全面,硫酸钙晶须对沥青低温性能的影响情况、硫酸钙晶须与沥青的作用机理、以及硫酸钙晶须在施工过程中晶体易被破坏、高温脱水等问题的研究与报导仍然为空白。可见目前国内对硫酸钙晶须在道路领域应用的研究不仅少,且内容较为单一,缺乏系统性与全面性。

因此,本文在首次系统性的研究硫酸钙晶须对沥青及沥青混合料的基本性能影响情况,并提出了表面

收稿日期:2013-09-25

基金项目:浦东新区科技发展基金创新资金项目(PKJ2012-C05)

作者简介:李军代(1967—),男,高级工程师,硕士,研究方向为交通工程。

改性剂改性硫酸钙晶须与沥青的作用机理。此外,还首次研究与分析导致硫酸钙晶须在沥青混合料中应用过程中晶体结构破坏的原因。

## 1 试验部分

### 1.1 硫酸钙晶须改性沥青样品的制备

将SBS改性沥青搅拌并加热至185℃左右,然后加入掺量为5% wt的硫酸钙晶须。在保持温度不变的前提下,继续搅拌15 min。待搅拌结束后,浇模,制备评价沥青性能指标的样品。空白样品的制备则是将SBS改性沥青加热至185℃,然后浇模并制备评价沥青性能指标的样品。

### 1.2 硫酸钙晶须改性沥青混合料样品的制备

根据规范JTGF40-2004<sup>[4]</sup>设计连续密实级配AC-13,选用70#基质沥青。制备步骤如下:

首先将集料加热至160℃,然后将硫酸钙晶须按胶结料(沥青与硫酸钙晶须的复合体)20% wt掺量直接加入,干拌3 min,最后加入70#热基质沥青,继续搅拌3 min,并将拌和后的沥青混合料制成动稳定度测试试样。

对于未使用硫酸钙晶须的空白试验,则是将70#热基质沥青直接加入集料搅拌3 min。

## 2 硫酸钙晶须对沥青及沥青混合料性能影响

### 2.1 硫酸钙晶须对沥青性能影响

硫酸钙晶须对沥青性能指标的影响主要通过硫酸钙晶须改性前后沥青的耐高温性能、低温粘塑性、稠度以及微观形貌变化考察。

#### 2.1.1 硫酸钙晶须改性SBS改性沥青试验结果

1) 常规性能。耐高温性、抗低温性以及稠度是反映沥青常规性能优劣的主要指标,且分别通过软化点、延度以及针入度等参数表现。表1列举了5%的硫酸钙晶须改性SBS沥青前后的常规性能实验结果。

表1 硫酸钙晶须改性SBS沥青前后的常规性能

Tab.1 Conventional properties of SBS modifying asphalt modified by CSW

| 性能  | 常规性能     |                          |                         |
|-----|----------|--------------------------|-------------------------|
|     | 环球法软化点/℃ | 延度/(5℃)·cm <sup>-1</sup> | 针入度/(25℃,100g,5s)/0.1mm |
| 改性前 | 69.9     | 26.4                     | 48.6                    |
| 改性后 | 73.5     | 12.5                     | 40.5                    |

据表1可知,用5%的硫酸钙晶须改性沥青以后,SBS改性沥青的软化点提高3~4℃,印证了硫酸钙晶须有改善沥青高温性能作用的研究<sup>[5-7]</sup>。加入硫酸钙晶须的SBS改性沥青的延度指标有显著衰减,由26 cm衰减至11 cm左右。而同时沥青的稠度增加,针入度由48.67 mm衰减至40 mm左右。

2) 微观形貌。此外,我们还对沥青在硫酸钙晶须改性前后的微观形貌用微观电子显微镜进行了观察,结果见图1。

据图1,在放大800倍的条件下,可以清晰的看到,硫酸钙晶须较好的分散在沥青中,没有看到团聚现象。

3) 发泡现象。将用5%硫酸钙晶须改性的70#基质沥青置于130℃恒温烘箱中,随着时间变化,出现了改性沥青体系发泡,体积逐渐膨胀的现

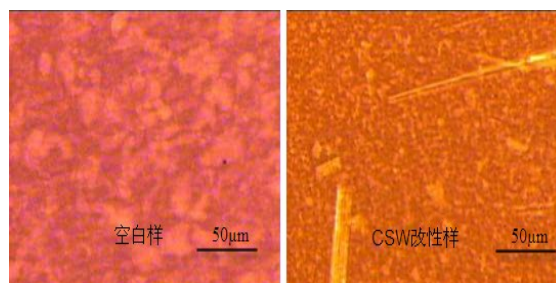


图1 CSW改性SBS改性沥青前后的微观形貌

Fig.1 The microscopic form before and after SBS modifying asphalt modified by CSW

象,且沥青体系的底部粘度增大,对其搅拌,发现底部有沉积物。

### 2.1.2 试验结果分析

硫酸钙晶须对沥青的高温性能有一定程度改善,而衰减了其低温粘塑性和粘滞性,这些现象的产生均与硫酸钙晶须的物理性能和在沥青中的状态有关。

1) 耐高温性能。因为在较高温度条件下,硫酸钙晶须发生晶体结构变化,甚至部分脱水,这一过程需从周围的沥青中吸收热量,因而延缓了沥青软化,进而提高了沥青的耐高温性能。

2) 低温粘塑性与稠度。从图1可知,硫酸钙晶须能够在沥青中较好存在,由于硫酸钙晶须为无机刚性体,与沥青的相容性极差,因此,硫酸钙晶须成为了有机沥青连续体中的应力集中点,进而在低温(10℃)外界拉力下,沥青浇筑样品容易被破坏,因此,延度衰减。

此外,由于沥青中硫酸钙晶须的存在一定程度压缩了沥青中大分子与小分子之间的间隙,因此造成体系的粘滞性增加。

3) 发泡现象。导致发泡现象和粘度增大的主要原因是由硫酸钙晶须分子在高温条件下脱水造成的。

从下列硫酸钙晶须分子受热脱水反应可知:  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。

在长时间高温条件下,原本与沥青相容性不是非常好的硫酸钙晶须脱水,生成硫酸钙,硫酸钙与沥青相容性更差,从而沉降,并以无机填料的形式与沥青混合,从而导致沥青粘度随着时间,即硫酸钙晶须脱水的数量增加而增大。因此,硫酸钙晶须改性沥青后不宜长时间处于高温环境。

## 2.2 表面改性硫酸钙晶须与沥青作用的理论机理

硫酸钙晶须为无机物,与沥青的性质相差较大,界面结合力很小,但经表面改性剂改性后,硫酸钙晶须能与沥青融合在一起<sup>[5]</sup>。可以从界面角度来分析表面改性硫酸钙晶须与沥青的作用机理,分析情况如下:

沥青的改性效果不仅与填料之间的相容性有关,而且还取决于材料本身的性质以及填料-沥青之间的界面性质,而界面性质又取决于两相界面上局部扩散的深度及两相的相互作用,只有具备较好的相容性及界面性质才能得到良好的改性效果<sup>[8-9]</sup>。改性硫酸钙晶须与沥青之间的相互作用可能主要是因为其表面的改性剂引起的,对空白沥青以及硫酸钙晶须改性的沥青样品进行全反射红外(ATR-FTIR)测试与分析,依图2不难发现在720~1 400之间,硫酸钙晶须改性沥青的C-CH<sub>3</sub>的不对称伸缩振动、-CH<sub>2</sub>-的对称伸缩振动、烷基弯曲振动等官能团的吸收峰值更加突出,表明经表面改性的硫酸钙晶须为沥青引入或活化了沥青中的官能团。此外,在3 200~3 500之间出现了由N-H或O-H键引起的较大吸收带。这些均表明表面改性后的硫酸钙晶须与沥青相容良好。

改性硫酸钙晶须添加到沥青中后,改性剂的一端与硫酸钙晶须表面的活性基团发生作用,另一端与沥青中的有机活性基团发生反应,改性剂在硫酸钙晶须-沥青体系中发挥桥梁作用,使得性能差异较大的两种物质紧紧连接在一起,从而形成稳定的硫酸钙晶须-改性剂-沥青体系。表面改性剂以及在它作用范围内的硫酸钙晶须与沥青之间可产生一个应变层,当沥青受到外力剪切等作用时这个应变层对外力产生缓冲作用,使得应力通过这个应变层在沥青和硫酸钙晶须之间传递,从而改善沥青的性能。

## 2.3 硫酸钙晶须对沥青混合料性能影响的研究结果与分析

研究硫酸钙晶须在道路中应用的最终目的是利用其高模量、高强度的突出特点来提高沥青混合料的

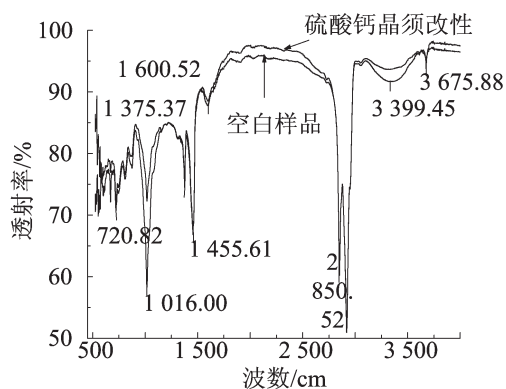


图2 硫酸钙晶须改性沥青前后的全发射红外结果

Fig.2 The ATR-FTIR test results of blank sample and CSW modifying sample



抗车辙能力。而动稳定度(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ )则是评价硫酸钙晶须对沥青混合料强度或抗车辙性能改善效果的核心指标。

表2列举了硫酸钙晶须改性沥青混合料后的动稳定度测试结果,据表2可知,掺入沥青20%的硫酸钙晶须后,沥青混合料的动稳定度均值约在1400次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ 左右,而未加入硫酸钙晶须的沥青混合料动稳定度均值约为1051次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ 。显然硫酸钙晶须发挥了改善或提高沥青混合料模量的效果,这与硫酸钙晶须的高强度、高模量物理性能有关,硫酸钙晶须在混合料中发挥着刚性粒子的作用效果。

表2 AC-13的动稳定度测试结果  
Tab.2 The dynamic stability test result of AC-13 asphalt mixture

| 各次试验动稳定度                       | 壳牌70# | 壳牌70#+20%CSW |
|--------------------------------|-------|--------------|
| 第1次/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ) | 1120  | 1547         |
| 第2次/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ) | 1057  | 1246         |
| 第3次/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ) | 1054  | 1394         |

### 3 导致硫酸钙晶须结构破坏原因研究与分析

硫酸钙晶须尽管提高了沥青混合料的强度,但提升幅度较小,与预期目标相差较远。因此,由于硫酸钙晶须存在易脆、高温脱水的特点,再结合对硫酸钙晶须在沥青混合料中的应用工艺以及沥青混合料级配设计等方面的分析,发现导致硫酸钙晶须改善沥青混合料抗车辙性能不显著的原因,可能表现在以下两个方面。

1) 混合料级配类型。硫酸钙晶须不适合孔隙率小的密实级配AC(孔隙率往往在3%~4%),这是因为硫酸钙晶须质地脆,在动稳定度样品制备过程中受外力碾压,缺乏迁移的空间,因而可能导致晶体结果被破坏,进而丧失改善沥青混合料抗车辙性能的能力。

2) 应用工艺。由于硫酸钙晶须质地脆,在与集料干拌的过程中受集料的碾磨作用,可能导致晶体结构被破坏,丧失补强的能力。此外,沥青混合料的拌和温度高,硫酸钙晶须在长时间高温条件下会脱水,也会导致其补强能力不足。

因此,课题组结合上述分析,进一步开展试验,以论证分析结果。

#### 3.1 级配类型

在前面我们分析了低孔隙率沥青混合料级配类型是导致硫酸钙晶须强度发挥不显著的可能原因之一,因此,课题组选用SMA-13级配(沥青玛蹄脂,孔隙率在4%~5%),以同AC-13一样的硫酸钙晶须使用工艺和沥青混合料拌和工艺来制备样品,并检测样品的动稳定度指标。

试验结果参见表3,可知,更换级配后,沥青混合料的动稳定度指标提高幅度显著,近1600次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ,这一结果论证了前面的分析结果,即低孔隙率的级配类型是导致硫酸钙晶须在沥青混合料中未完全发挥补强作用的原因之一。

此外,对比更换级配类型前后的沥青混合料的SEM测试结果(见图3、图4),可知更换级配前,硫酸钙晶须在沥青中分布稀疏且尺寸较小,而更换级配后,硫酸钙晶须分布紧凑且尺寸较大,这说明经更换级配后,硫酸钙晶须结构被破坏的程度得到改善,同时也印证了动稳定度测试结果与分析。

表3 SMA-13的动稳定度测试结果

Tab.3 The dynamic stability test result of SMA-13 asphalt mixture

| 各次试验动稳定度                       | SBS改性沥青 | SBS改性沥青+20%CaSO <sub>4</sub> |
|--------------------------------|---------|------------------------------|
| 第1次/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ) | 6971    | 9438                         |
| 第2次/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ) | 7054    | 7850                         |
| 第3次/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$ ) | 6819    | 8433                         |

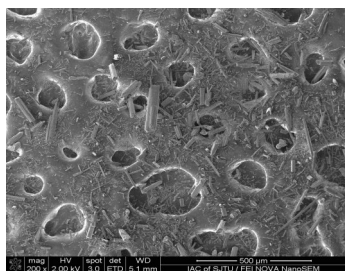


图3 更换级配前沥青混合料的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 The photograph of the SEM test for asphalt mixture before altering gradation

### 3.2 拌和工艺

课题组还在原AC-13级配的基础上,调整了硫酸钙晶须的应用工艺,调整情况如下:

1) 将硫酸钙晶须直接先添加至沥青中,与沥青预混,然后再加入到热集料中;

2) 沥青温度由185℃降低为170℃;

对调整工艺后的沥青混合料试样进行动稳定度测试,测试结果见表4。

表4表明,不变换级配而调整硫酸钙晶须的应用工艺也能实现改善硫酸钙晶须提高沥青混合料动稳定度的效果。同时还对改善工艺前后沥青混合料进行SEM测试,据测试结果图5、图6可知,调整工艺后,硫酸钙晶须在沥青中分布更为致密且尺寸均匀、分布较窄,更利于硫酸钙晶须发挥其高强度的特点,而调整工艺前,虽然硫酸钙晶须分布致密,但尺寸极小,且分布过于离散。

因此,动稳定度与SEM测试结果均表明应用工艺也是影响硫酸钙晶须是否发挥补强作用的重要因素。

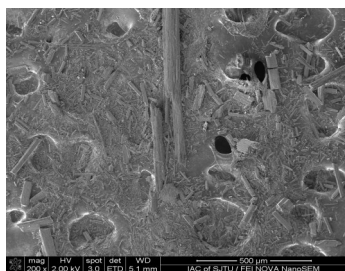


图5 调整工艺前沥青混合料的扫描电子显微镜照片

Fig.5 The photograph of the SEM test for asphalt mixture before adjusting craft

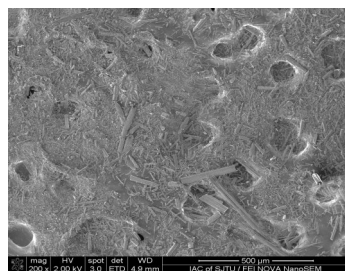


图4 更换级配后沥青混合料的扫描电子显微镜照片

Fig. 4 The photograph of the SEM test for asphalt mixture after altering gradation

表4 AC-13的动稳定度测试结果

Tab.4 The dynamic stability test result of AC-13 asphalt mixture

| 各次试验动稳定度                  | 调整前   | 调整后   |
|---------------------------|-------|-------|
| 第1次/(次·mm <sup>-1</sup> ) | 1 547 | 2 373 |
| 第2次/(次·mm <sup>-1</sup> ) | 1 246 | 2 084 |
| 第3次/(次·mm <sup>-1</sup> ) | 1 394 | 1 609 |

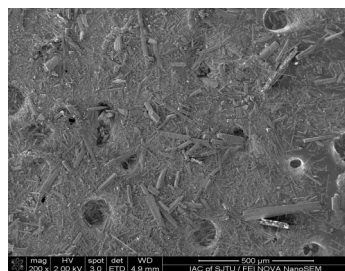


图6 调整工艺后沥青混合料的扫描电子显微镜照片

Fig. 6 The photograph of the SEM test for asphalt mixture after adjusting craft

## 4 结论

根据研究与分析硫酸钙晶须对沥青与沥青混合料的性能影响、硫酸钙晶须与沥青的作用机理以及导致硫酸钙晶须晶体结构破坏原因,可以得出以下结论:

- 1) 硫酸钙晶须能够一定程度的改善沥青的耐高温性能,但致其低温粘塑性和粘滞性衰减;
- 2) 表面改性硫酸钙晶须通过表面改性剂两端的有机和无机官能团与沥青偶联;
- 3) 硫酸钙晶须可以改善沥青混合料的抗车辙能力,即提高沥青混合料的强度;
- 4) 由于硫酸钙晶须存在易脆和高温脱水的物理特性,通过调整其在沥青混合料中的应用工艺和使用大孔隙率级配,均可有效地维护硫酸钙晶须的完整性。

**参考文献:**

- [1] 车常伟,高晓月,陈景雅,等.不同温拌外加剂对沥青混合料的降温效果研究[J].华东交通大学学报,2013,30(2):90-94.
- [2] 马继红,冯传清.硫酸钙晶须在道路改性沥青中的应用研究[J].石油沥青,2005,19(6):21-25.
- [3] 王修山.硫酸钙晶须高模量沥青混凝土的路用性能[J].重庆交通大学学报:自然科学版,2011,30(6):1331-1334.
- [4] 中华人民共和国交通部.JTG F40-2004 公路沥青路面施工技术规范[S].北京:人民交通出版社,2005.
- [5] 印万忠,王晓丽,韩跃新,等.硫酸钙晶须的表面改性研究[J].东北大学学报:自然科学版,2007,28(4):580-583.
- [6] 师存杰,张兴儒,郭祖鹏,等.硫酸钙晶须的制备及其应用进展[J].当代化工,2010,39(4):436-441.
- [7] 韩跃新,于福家,王泽红.以石膏为原料合成的硫酸钙晶须及其应用研究[J].国外金属矿选矿,1996(4):50-52.
- [8] 邢爱萍,孔永健.纤维加强沥青路面在我国的应用[J].东北公路,2003,26(2):27-30.
- [9] 肖庆一,钱春香,解建光.偶联剂改善沥青混凝土性能及油石见面试验研究[J].东南大学学报:自然科学版,2004,34(4):385-390.

## Systematic Study on the Application of Calcium Sulfate Whisker in Asphalt Pavement

Li Jundai

(Shanghai Pudong Road & Bridge Construction Co., Ltd., Shanghai 201210, China)

**Abstract:** The influences of the calcium sulfate whisker on the properties of asphalt and asphalt mixture, the mechanisms of connections between calcium sulfate whisker and asphalt, and reasons causing calcium sulfate whisker damaged in the process of the asphalt mixture application are systematically studied in this paper to promote the application of calcium sulfate whisker in the asphalt pavement. Calcium sulfate whisker can help asphalt to resist the high temperature and improve the resistance of the asphalt mixture to rutting. Surface modifying calcium sulfate whisker and asphalt are connected through the surface modification agent. Employing the high porosity gradation of the asphalt mixture and mixing the asphalt mixture at lower temperature or for shorter time could restrain the breach of calcium sulfate whisker.

**Key words:** calcium sulfate whisker; asphalt; asphalt mixture; resistance to temperature; resistance to rutting; damage