

文章编号:1005-0523(2019)03-0119-06

含除冰剂的沥青性能研究

何忠义¹,熊丽萍¹,杨为德²,刘 坚¹,胡 林¹

(1. 华东交通大学材料科学与工程学院,江西 南昌 330013;

2. 江西省高速公路投资集团有限责任公司修平项目办,江西 修水 332400)

摘要:在沥青路面中添加炭黑以及自主研发的除冰剂可以减少沥青路面由于冻胀或温度应力产生的裂缝造成的路面磨损,对改性沥青性能进行针入度、软化点、延度和马歇尔试验等评定。结果表明,随着炭黑含量的增加,沥青的针入度和延度呈减小趋势,软化点稍有降低;当炭黑的含量为10%时,沥青的改性效果最好。当制备的除冰剂和炭黑复合加入到沥青中,沥青芯样有一定的防腐和防冻性能;改性后的沥青混合料稳定性和流值都增加,增加了沥青路面的耐磨性能。

关键词:沥青;炭黑;除冰剂;耐磨性

中图分类号:U414

文献标志码:A

冰雪天气下,一是会造成沥青路面打滑,出现交通事故;二是会由于冻胀作用^[1],使路面出现裂缝而加剧路面磨损。目前的解决主要方法是加铺抗滑表层^[2],进行沥青混合料的表面处理,或用乳化的沥青稀浆封层,另一个方法就是改善沥青对于温度的敏感性^[3]。

现有的研究主要集中于沥青路面的抗剥落性能、低温开裂性、老化性能以及抗疲劳性能等,但是研究沥青混合料耐磨性的实验却很少。研究表明,在沥青中加入一定比例的橡胶粉可以改善沥青路面的很多性能^[4],如提高路面的耐磨性能,降低车辆行驶时的噪声灯光。炭黑 N330 的表面存在很多微孔,且比表面积较大,这使得炭黑 N330 能完全分散在沥青中。并且炭黑可以起增强作用,因而可以用来增强沥青的耐磨耗性,耐久性,以及温度-粘度敏感性^[5]。

针对冰雪天气对路面使用性能的影响,在沥青中混合除冰剂是有效方法之一^[6],为了研究自主研发的除冰剂和沥青添加剂复配后使用性能的改变,将炭黑 N330 分别作为2种不同的添加剂,和自主研发的除冰剂一起在沥青中混合使用,根据各项分析结果得出沥青添加剂含量的最佳比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所需的化学试剂均为西陇化工股份有限公司生产的分析纯试剂;93#SBS 改性沥青;炭黑 N330 为天津天一世纪化工产品科技发展有限公司生产(100目筛余物比例 $\leq 10\%$;氮吸附比表面积 $103\text{ m}^2/\text{kg}$);除冰剂为本实验室制备,白色颗粒。LJS-马歇尔电动击实仪、DF-5 马歇尔稳定度测试仪、CXS-2801 型全自动沥青针入度仪、CXS-2806 型全自动软化点测定仪和 SY-2.0C 型自动恒温双数显沥青延伸度仪均购买于浙江辰鑫机械设备有限公司。

收稿日期:2018-10-24

基金项目:国家自然科学基金(21563012);江西省交通厅项目(2016C009);江西省教育厅项目(GJJ170371);江西省科技厅项目(20143ACB20003,20162BCB22020)

作者简介:何忠义(1971—),男,教授,博士,研究方向为环境友好润滑油添加剂。

1.2 沥青的改性

按照文献[7]中的方法将沥青脱水备用。方法是將沥青在 80 ℃的鼓风恒温烘箱中加热至无气泡。在金属碗中加入称重的 4 个沥青试样,加热熔化后,在电子恒速搅拌器的搅拌下加入不同计量的炭黑^[8-9],等到完全混合均匀后,取出,倒入清洗干净并干燥的易拉罐中,贴好标签,待测性能。

1.3 试样的准备

将已经制备的不同添加剂含量的沥青放入 135 ℃鼓风烘箱中加热^[10],2 h 后,将沥青过标准筛,再灌模。

1.4 改性沥青的性能测定^[11]

按照 JTJ/T 0604-2011 实验方法测定改性沥青的针入度;按照 GB/T 4508-1999 和 JTJ/T 0605-2011 实验方法测定改性沥青的延度;按照 JTJ/T 0606 实验方法测定改性沥青的软化点。

1.5 马歇尔稳定度试验

利用马歇尔稳定度试验^[12]对沥青混合料的配比进行设计和检测。利用浸水马歇尔稳定度试验评价沥青的抗剥落能力^[13]。本文测试所用沥青的油石比为 4.8%。

2 试验结果与分析

2.1 针入度分析

各试样的针入度值(单位为 0.1 mm)的结果如图 1 所示。由图 1 可知,基质沥青的针入度为 60,根据聚合物改性沥青技术要求^[12]可知,该沥青属于 SBS(I-D)类。在沥青中添加改性剂会使沥青的针入度下降,并且随添加量的增加而加剧下降,而添加胶粉的沥青,其针入度一直大于添加炭黑的沥青。

2.2 延度分析

试样在 25 ℃,拉伸速度为 5 cm/min 条件下的延度值如图 2 所示,从图中可以得出,基质沥青的延度>100 cm。添加了炭黑的沥青的延度值随添加量的增大而减小。

2.3 软化点分析

各试样按照 JTJ/T 0606 试验方法测定的软化点的结果如图 3 所示。基质沥青的软化点为 77.6 ℃,含不同添加量的沥青试样的软化点都大于 60 ℃,改性沥青的软化点都低于基质沥青的软化点,符合技术要求。当添加剂含量为 10%的时候,沥青的软化点最低。这是因为炭黑粉末与沥青分子存在一定的相互作用,在一定程度上阻碍了沥青分子链受热时发生的运动,从而导致软化点低于基质沥青。

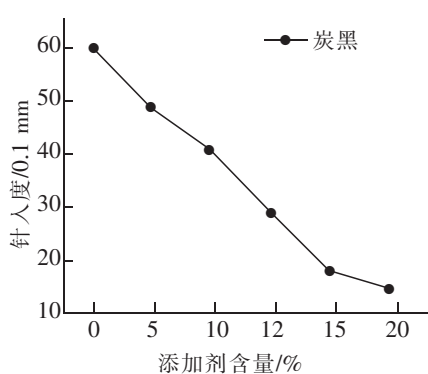


图 1 针入度和添加剂含量的关系

Fig.1 Relationship between penetration and additive content

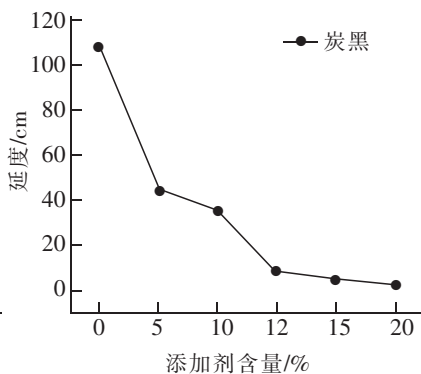


图 2 延度与添加剂含量的关系

Fig.2 Relationship between ductility and additive content

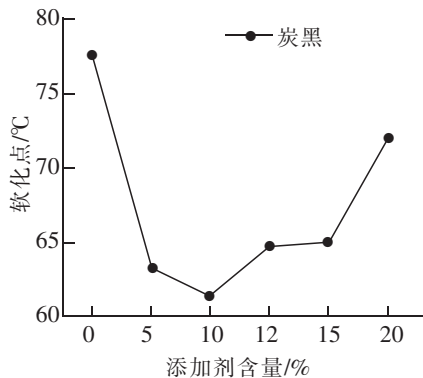


图 3 软化点与添加剂含量的关系

Fig.3 Relationship between softening point and additive content

2.4 马歇尔稳定度试验

1) 集料的筛分。将集料按照标准^[14]用分料器筛分至要求的试样所需量。风干后备用。按筛孔的大小依次将集料过筛。各种集料和矿粉筛分的实验结果如表 1 所示。

表 1 集料筛分结果过方孔筛的比率

Tab.1 Results of sieving of aggregate

%

试件编号	筛孔尺寸/mm									
	16.0	13.2	9.5	4.75	2.36	1.16	0.6	0.3	0.15	1.175
1#	100	92.4	14.1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4
2#	100	100	97.6	14.7	4.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4
3#	100	100	100	93.5	73.1	56.2	38.6	27.5	18.6	12.8
4#	100	100	100	100	100	100	100	100	97.8	88.8

其中,筛孔尺寸单位为 mm。1# 为孔径 10~15 mm 的集料,2# 为 5~10 mm 的集料,3# 为 0~5 mm 的集料,4# 为矿粉。

2) 集料密度的测定。取按标准筛分好的集料,测定密度所需的试样的最小质量^[15]如表 2 所示。

表 2 每档集料的所需最小量

Tab.2 Minimum amount of aggregate per gear

最大公称粒径/mm	4.75	9.5	16	19	26.5	31.5	37.5	63	75
每份集料的最小质量/g	0.8	1	1	1	1.5	1.5	2	3	3

将每一份集料在高于集料表面 20 mm 的水中浸泡 24 h,利用网篮法^[31]称取每份集料在不同环境中的质量,根据测量的数据得出矿料的密度为 2.695 g/cm³。

3) 沥青混合料的马歇尔试件制备、试件密度和吸水率的测定。本实验中集料的最大公称直径为 16 mm,按表 3 所示的比例和质量称取 7 200 g 筛选并烘干的集料。将按比例取好的集料、盛沥青用的铁碗以及马歇尔试件的模具放入 180 ℃烘箱中保温 1 h。沥青在另一烘箱中加热至 160 ℃。把已经保温的热集料按从大到小倒入料筒中,再加入 290.304 g 热沥青。搅拌 90 s 后同时加入矿粉和提前称好的 20.736 g 除冰剂和 34.56 g 炭黑 N330,加完后再搅拌 3 min。将事先放在烘箱保温的铁碗,装入 1 200 g 左右已经搅拌好的集料,称量后在放在烘箱中保温至少 10 min。启动马歇尔电动击实仪,击实次数为 75 次^[16]。

表 3 每档集料所占比例和质量

Tab.3 Percentage and quality of each gear collection

参数	集料直径范围/mm				
	16~9.5	9.5~4.75	4.75~2.36	2.36~0	矿粉
所占比例/%	23	32	14	28	3
质量/g	1 656	2 304	1 008	2 016	216

马歇尔试件的质量和高度如表 4 所示。利用表干法^[17]测试试件的吸水率(S_a),毛体积相对密度(γ_f)和毛体积密度(ρ_f)。各个试件所测质量和计算的密度如表 6 和表 7 所示。

表 4 马歇尔试件的质量和高度

Tab.4 Quality and height of Marshall specimen

参数	试件编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
试件质量/g	1 169.4	1 174.4	1 184.0	1 178.5	1 170.9	1 168.5
试件高度/mm	63.9	62.5	63.2	65.3	65.7	63.9
S_a /%	1.2	1.6	1.6	1.1	0.7	1.2
γ_f	2.308	2.299	2.293	2.320	2.317	2.300
$\rho_f/(g/cm^3)$	2.255	2.246	2.240	2.267	2.264	2.247
空隙率/%	10.3	10.7	10.9	9.9	10.0	10.6

根据实验结果,试件的吸水率都小于 2%,说明击实的马歇尔试件符合要求。从表中可以观察到,要的试件质量虽然小,但试件高度却较大,可能是沥青混合料倒入试模时,速度太慢,导致沥青混合料的温度下降,从而马歇尔试件的密实度较小。

4) 标准马歇尔稳定度试验。将测完密度并晾干的试件,放入恒温 60 ℃的水箱中保温 30 min。其稳定度和流值结果如表 5 所示。根据沥青稳定碎石混合料的马歇尔试验配合比设计标准,使用改性沥青的沥青稳定度应不小于 7.5 kN,流值应在 15~40(0.1 mm)范围内。而试验测得数据是符合标准的。添加胶粉和炭黑以及除冰剂的流值和稳定度相差不大。

表 5 标准马歇尔试验流值和稳定度
Tab.5 Standard Marshall test flow value and stability

系数	试件编号			
	1#	2#	3#	平均值
流值/(0.1 mm)	23.7	23.6	23.5	23.6
稳定度/kN	14.82	12.98	11.42	13.07

5) 浸水马歇尔稳定度试验。浸水马歇尔试验和标准马歇尔试验的试验方法不同之处就是,浸水马歇尔试验的试件在 60 ℃恒温水箱中的保温时间是 48 h。实验结果如表 6 所示。结果表明添加了除冰剂,不影响沥青的使用性能。

表 6 浸水马歇尔稳定度
Tab.6 Soaking Marshall stability

试件编号	1#	2#	3#	平均值
稳定度/kN	9.68	9.34	9.13	9.38

2.5 除冰剂的抗冻试验

1) 除冰剂的抗冻试验。取 4 只烧杯分别加入 3 g 氯化钠、3 g 除冰剂和 3 g 市售除冰剂和 3 g 水,加入等量的去离子水。放入冰箱冷冻区(-20 ℃)冷冻,结果看出 6 h 后水已经完全结冰,氯化钠溶液基本都结冰,除冰剂有一些碎冰,市售除冰剂有一层较薄的冰层,说明研制的除冰剂可以很好地降低水的冰点,除冰性能达到国外产品性能。

2) 除冰剂的防腐试验。取 4 只广口瓶加入等质量的去离子水,分别加入 5 g CaCl₂、5 g 市售除冰剂、5 g 除冰剂,和 5 g 水,超声分散,待其溶解后,将已打磨好的螺纹钢放入广口瓶中,观察生锈情况。如表 7 和图 4 所示。

表 7 5 种溶液对钢筋腐蚀
Tab.7 Corrosion of reinforcing bars in five solutions

试验	水	CaCl ₂	除冰剂	市售除冰剂	时间
pH	7	6~7	13~14	13~14	0 h
现象	清澈透亮无色无锈	清澈透亮无色无锈	成乳液状无锈	白色悬浮层溶液成乳液状无锈	
pH	5~6	6~7	13~14	13~14	3 h
现象	溶液微黄少量层锈	溶液清澈透亮无锈	清澈透亮无锈	溶液成乳液状有白色悬浮无锈	
pH	5~6	6~7	13~14	13~14	10 h
现象	溶液变黄布满锈	溶液微黄少量层锈	无色透亮无锈	溶液无色透亮 有白色悬浮无锈	
pH	5~6	6~7	13~14	13~14	35 h
现象	溶液黄褐色;钢筋表面满锈且黑	溶液变黑;大量层锈钢筋变黑	澄清,有几点锈斑	溶液澄清,有白色悬浮,无锈	
pH	5~6	6~7	13~14	13~14	15 d
现象	溶液呈深褐色,钢筋变深黑色	溶液呈深褐色,钢筋变深黑色	澄清,少量锈斑	溶液澄清少量锈斑	

图 4 中,(a)为在市售除冰剂中浸泡的钢筋,有几点锈斑;(c)为在除冰剂中浸泡的钢筋,有几点锈斑;(d)为在 CaCl_2 中浸泡的钢筋,布满锈,求钢筋变黑;(e)为在水中浸泡的钢筋,布满锈且变成深黑色;(f)为浸泡液的结果。除冰剂中的氯离子会对钢筋表面钝化膜进行破坏,使得基体的局部(点)露出了铁基体,与尚完好的钝化膜区域之间构成腐蚀电池,从而使钢筋发生锈蚀。

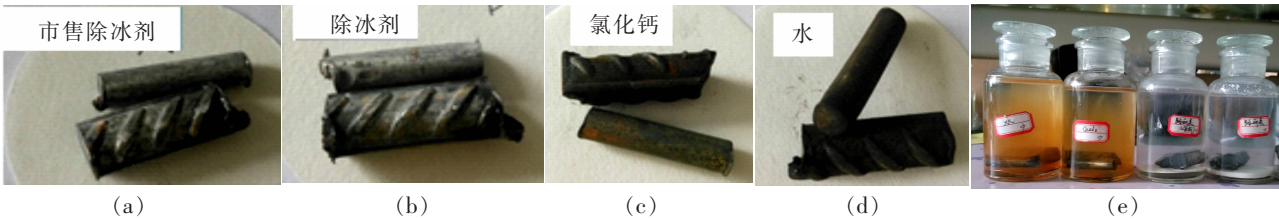


图 4 钢筋浸泡结果图
Fig.4 Soaking result of steel bar

2.6 浸出液的金属元素分析

利用 ICP 测定浸出液的金属元素含量,其结果如表 8 所示。螺纹钢的主要成分是 Fe,C,Si,Mn 和 S 等元素,从表中可知,水浸泡液中 Fe,P,S 等元素含量较高,腐蚀情况最严重,且表面有呈深黑色的 FeS 存在。 CaCl_2 浸泡液中同样有很多 S 元素,而市售除冰剂和制备的除冰剂浸泡液中浸出的元素含量均比水和 CaCl_2 浸泡液中的低,说明除冰剂和市售除冰剂对螺纹钢基本上无腐蚀。

表 8 浸泡液元素分析结果
Tab.8 Qualitative analysis results of soaking liquid elements

浸泡液中各元素含量	mg/L			
	水	市售除冰剂	氯化钙	除冰剂
Cu	0.018 78	0.009	0.007 79	0.003 74
Fe	0.157 84	0.121 8	0.077 01	0.145 04
V	0.001 44	0.005 98	0.003 75	0.004 28
Mn	0.059 1	0.019 58	0.025 72	0.038 14
S	0.306 7	0.070 85	0.245 5	0.098 2
Si	0.218 37	0.177 39	0.191 57	0.165 78

根据观察钢筋的腐蚀情况,可以得出市售除冰剂和文章所述除冰剂对钢筋不产生腐蚀,在铺沥青路面时,可以在沥青中加入一定量的除冰剂不会对桥梁产生腐蚀。同时,通过对比加入 CaCl_2 和除冰剂的 2 个实验对比,得出除冰剂的防锈效果不是因为 CaCl_2 ,而是除冰剂的结构(表面修饰 CaCl_2)。对于进口的商用除冰剂和合成的除冰剂,合成的除冰剂的防腐蚀效果与市售除冰剂相当,均能起到很好的防锈效果。根据除冰剂的结冰试验可以得出,市售除冰剂和制备的除冰剂均有很好的除冰能力。

3 结论

根据以上分析结果,可以得出以下结论:

- 1) 综合针入度、延度和软化点的数值来评定沥青的改性情况,根据本次试验的数据,用胶粉和炭黑改性沥青的结果都是符合沥青改性技术要求的,当添加剂为 10%时,改性效果较好;
- 2) 市售除冰剂和制备的除冰剂对钢筋有很好的防腐能力,同时也表现出良好的抗冻效果。防止路面在低温时结冰,对于路面能起到一定的养护作用;
- 3) 马歇尔试验测得添加炭黑 N330 都会使稳定度和流值都增加,这说明了添加剂的加入会使沥青混合料的刚度和稳定度增加,即可增加沥青路面的耐磨性。

参考文献:

- [1] 侯明昊. 水-温耦合作用对沥青混合料性能影响及防治措施研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [2] 魏明艳, 陈慧. 路面薄层抗滑材料在公路工程中的应用[J]. 交通节能与环保, 2017, 13(6): 73-75.
- [3] 李林萍, 郭欣, 于江, 等. SBS 复合改性沥青存储稳定性与常规性能的灰色关联分析[J]. 科学技术与工程, 2017(35): 318-324.
- [4] TAN YIQIU, GUO MENG, CAO LIPING, ZHANG LEI. Performance optimization of composite modified asphalt sealant based on rheological behavior[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 799-805.
- [5] 中华人民共和国交通部. 公路沥青设计规范 JTG D50-1997[S]. 北京: 人民交通出版社, 1997.
- [6] 肖劲松, 邹孟秋. 物理-化学综合融雪除冰沥青混合料研究[J]. 公路, 2017(8): 248-252.
- [7] 中华人民共和国交通运输部. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程 JTG E20-2011[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- [8] 韩秀山. 我国废旧橡胶利用的发展趋势[J]. 再生资源与循环经济, 2001(1): 19-19.
- [9] 吕伟民. 沥青混合料设计原理与方法[M]. 广州: 同济大学出版社, 2001.
- [10] 沈金安. 沥青及沥青混合料的路用性能[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- [11] 候林杰. 纳米石墨烯改性沥青流变性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2018, (4): 133-137.
- [12] 张健. 二次就地热再生沥青混合料耐久性试验研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2017.
- [13] 杨耀辉, 宋剑鹏, 何建新, 等. 沥青混凝土水稳定性影响因素分析[J]. 新疆农业大学学报, 2016, 39(6): 495-499.
- [14] 中华人民共和国交通部. 公路工程集料试验规程 JTG E42-2005[S]. 北京: 人民交通出版社, 2005.
- [15] KETT I. Viscosity temperature chart for asphalt[M]. Asphalt Materials and Mix Design Manual. 1998.
- [16] 孙立斌, 霍宏志, 许晓东. 沥青混合料热再生配合比设计[J]. 吉林建筑大学学报, 2012, 29(1): 31-34.
- [17] 高磊, 林鹏. 厂拌热再生沥青混合料的最佳 RAP 掺量研究[J]. 华东交通大学学报, 2018, 35(1): 103-106.

Study on Performance of Asphalt Containing Deicer Agent

He Zhongyi¹, Xiong Liping¹, Yang Weide², Liu Jian¹, Hu Lin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2. XiuPing Project Office, Jiangxi Expressway Investment Group Co., Ltd., Xiushui 332400, China)

Abstract: In order to reduce the pavement wear caused by cracks which were made by frost heave or temperature stress, the carbon black had been added to the asphalt roadbed with the as-prepared deicer agent, and the properties of the modified asphalt were evaluated through penetration, softening point, ductility and Marshall tests. The results showed that with the increase of the content of carbon black, the penetration and ductility of the asphalt decreased, and the softening point decreased slightly. When the content of rubber powder and carbon black was 10%, the modified effect of asphalt was the best. When the as-prepared deicer agent and rubber powder (carbon black) were added into the asphalt, the asphalt had some antiseptic and anti-freezing properties, and the stability and flow value of the modified asphalt mixture increased with increased wear resistance of the asphalt pavement.

Key words: asphalt; carbon black; deicer agent; wear resistance