

纳米 TiO_2 /TLA 复合改性沥青及混合料性能研究

Study on the Properties of Nano- TiO_2 /TLA Composite Modified Asphalt and Mixture

刘 海

(河南交投郑平高速公路有限公司, 河南 郑州 450000)

摘 要: 为研究纳米 TiO_2 、TLA 对 SBS 改性沥青及其混合料性能的影响, 确定最优组合方案, 通过针入度、软化点、延度、黏度、剪切流变及弯曲流变等试验, 研究复合改性沥青的常规性能及高低温流变性能, 并对复合改性沥青混合料的路用性能进行评价分析。结果表明: TLA 或纳米 TiO_2 掺入后会降低 SBS 改性沥青针入度和延度, 提高软化点和黏度, 其中 TLA 影响较大, 且 TLA 掺量不宜大于 25%; 纳米 TiO_2 可提高沥青胶结料的高温抗剪切变形能力, 但同时降低沥青胶结料低温流变性能, 其掺量不宜超过 2%; TLA 和纳米 TiO_2 在提高沥青混合料抗高温车辙能力和抗水损害性能方面效果显著, 但同时 TLA 会明显降低其低温性能, 纳米 TiO_2 影响很小。考虑综合性能推荐 2% 纳米 TiO_2 、25% 的 TLA 的组合为最优方案。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 湖沥青 (TLA); SBS 改性沥青; 沥青混合料; 路用性能

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2024) 05-0121-05

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.05.022

LIU Hai

(Henan Jiaotou Zhengping Highway Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In order to study the effect of nano- TiO_2 and TLA on the performance of SBS modified asphalt and its mixture, and determine the optimal combination scheme, the conventional performance and high and low temperature rheological properties of composite modified asphalt were studied by using penetration, softening point, ductility, viscosity, shear rheology and bending rheology tests, and the road performance of composite modified asphalt mixture was evaluated and analyzed. The results show that the incorporation of TLA or nano- TiO_2 will reduce the penetration and ductility of SBS modified asphalt, and increase the softening point and viscosity. Among them, TLA has a great influence, and the content of TLA should not be more than 25%. Nano- TiO_2 can improve the high temperature shear deformation resistance of asphalt binder, but at the same time reduce the low temperature rheological properties of asphalt binder, and its content should not exceed 2%. TLA and nano- TiO_2 have significant effects on improving the high temperature rutting resistance and water damage resistance of asphalt mixture, but at the same time, TLA will significantly reduce its low temperature performance, and nano- TiO_2 has little effect. Considering the comprehensive performance, the combination of 2% nano- TiO_2 and 25% TLA is recommended as the optimal solution.

Keywords: nano TiO_2 ; lake asphalt (TLA); SBS modified asphalt; asphalt mixture; road performance

0 引言

目前, 高等级道路大多采用沥青路面, 主要在于沥青路面具有行车舒适度高、噪音小、通车速度快和维修简单等优点, 但随着道路上车流量不断增长和重载超载车辆的增加, 很多沥青路面在经历第

道桥技术

一个夏季和冬季后便出现了不同程度的车辙、裂缝等病害。随着对改性沥青的不断研究,采用聚合物、天然沥青及纳米材料等改性剂在道路领域的研究也取得了一定的成果,由于各改性剂自身性能的不同,加入沥青后对于改性沥青的性能影响也有差异。因此,为获得综合性能较好的改性沥青产品,将两种或多种改性剂材料进行了复配研究^[1-3]。

刘大梁等^[4]将纳米 CaCO_3 与 SBS 复掺,研究了纳米 CaCO_3 /SBS 复合改性沥青的常规性能、高低温流变性能,试验结果表明,针入度和软化点增加,但延度下降,当纳米 CaCO_3 和 SBS 掺量均为 5% 时符合美国 SHRP 计划 PG76-22 的要求;李雪峰^[5]首次将纳米 ZnO 和 SBS 复掺制备纳米 ZnO/SBS 改性沥青,研究了制备工艺和微观共混机理,最后确定了纳米 ZnO 与 SBS 的掺量均为 5%,制备温度 170 °C,纳米 ZnO 和 SBS 之间只是一种物理混合,但纳米 ZnO 与沥青之间为化学改性,而 SBS 与沥青之间主要为物理改性;王鹏等^[6]分析碳纳米管 CNTs 对 CNTs/SBS 复合改性沥青性能的影响,并提出了改性沥青最佳制备方案,结果发现 CNTs 对改性沥青高温和低温性能提升较为明显,且采用超声振荡工艺比直接搅拌方式更佳。

为了探究纳米材料与湖沥青复掺对 SBS 改性沥青及混合料性能的影响,将不同掺量的纳米 TiO_2 (1%、2%、3%) 与湖沥青 (20%、25%、30%) 分别掺入成品 SBS 改性沥青中,研究改性沥青及混合料性能,为实际工程应用提供理论参考。

1 原材料及配合比设计

1.1 原材料

试验采用成品埃索 SBS (I-D 型) 改性沥青,其主要技术性能见表 1。纳米 TiO_2 ,其外观为白色粉末,平均粒径为 30 nm,比表面积为 20~80 m^2/g 。由于纳米 TiO_2 表面活性极强,在沥青中很容易聚团,分散不均,采用硅烷偶联剂 KH-550 进行处理,利于纳米 TiO_2 在沥青中分散均匀^[7-8]。湖沥青作为天然物质,具备沥青的三组分,即沥青质、树脂和油分,且本身也含有较多的矿物质,其成分及颗粒筛余量见表 2。粗、细集料采用石灰岩,分为 4 档:1# (0~3 mm)、2# (3~5 mm)、3# (5~10 mm)、

4# (10~15 mm),填料为石灰岩矿粉,粗、细集料和填料各项性能均满足要求。

表 1 SBS 改性沥青技术性能
Table 1 Technical performance of SBS modified asphalt

技术指标	试验结果	规范要求
针入度/ (0.1 mm)	54.3	40~60
软化点/°C	80.6	≥60
延度/cm	41.8	≥20
运动黏度/ (Pa·S)	2.7	≤3
弹性恢复/%	92	≥75
质量变化/%	-0.35	±1.0
TFOT 后 残留针入度比/%	79.6	≥65
残留延度/cm	23.9	≥15

表 2 湖沥青化学组成及颗粒筛余分析
Table 2 Analysis of chemical composition and particle sieve residue of lake asphalt

矿物组成/%				颗粒筛余分析/%		
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	其他	0.2mm	0.17mm	0.01mm
70.4	17.3	7.8	4.5	2.3	8.1	89.6

1.2 沥青混合料配合比设计

级配类型对沥青混合料性能具有很大的影响,目前大多数高等级道路面层采用细粒式密级配 AC-13,因此,沥青混合料性能试验的级配也采用 AC-13 型级配,见表 3。

表 3 AC-13 型级配表
Table 3 AC-13 gradation table

级配类型	过筛孔尺寸 (mm) 通过率/%									
	16	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
级配上限	100	100	85.0	68.0	50.0	38.0	28.0	20.0	15.0	8.0
级配下限	100	90.0	68.0	38.0	24.0	15.0	10.0	7.0	5.0	4.0
级配中值	100	95.0	76.5	53.0	37.0	26.5	19.0	13.5	10.0	6.0
合成级配	100	93.5	75.2	47.1	32.6	21.5	16.8	12.7	8.0	6.2

根据经验初拟 4.0%、4.5%、5.0%、5.5% 和 6.0% 五组油石比进行马歇尔试验,得到与油石比对应的物理力学参数见表 4,并经计算确定出最佳油石比为 4.91%。

表 4 马歇尔试验物理力学参数表
Table 4 Physical and mechanical parameters of Marshall test

油石比/%	毛体积相对密度	空隙率/%	矿料间空隙率/%	饱和度/%	稳定度/kN	流值/mm
4.0	2.345	6.73	14.3	534	14.57	23.3
4.5	2.361	5.15	14.5	63.3	15.55	26.5
5.0	2.373	4.21	14.6	71.4	15.86	29.8
5.5	2.365	3.84	14.9	73.9	15.22	32.6
6.0	2.353	3.81	15.6	75.8	14.74	35.5

2 复合改性沥青性能

2.1 复合改性沥青常规性能

对 TLA 和纳米 TiO_2 改性后的 SBS 改性沥青进行

试验, 试验结果见表 5。当 TLA 与纳米 TiO₂ 单掺时, 随着 TLA 或纳米 TiO₂ 掺量的增加, 针入度均呈降低趋势。TLA 掺量从 0 增加到 30%, 针入度减小了 29.5%, 而纳米 TiO₂ 掺量从 0 增加到 3% 时针入度减小了 2.9%, 显然 TLA 掺量变化对于针入度的影响程度较大。当 TLA 与纳米 TiO₂ 复掺时, TLA 对针入度的影响程度远大于纳米 TiO₂。软化点随着 TLA 或纳米 TiO₂ 掺量增加呈逐渐增大, TLA 对软化点的影响较为明显。在单掺或复掺时, 5 °C 延度均随着 TLA 掺量增加呈逐渐降低趋势, 而纳米 TiO₂ 加入后对延度影响不大, 存在轻微增大趋势。对于 135 °C 黏度, 随着 TLA 或纳米 TiO₂ 掺量的增加, 改性沥青黏度均有不同程度的增加, 且 TLA 对于黏度的影响较大, 在单掺 TLA 掺量为 30% 时, 黏度达到了 4.22 Pa·s, 严重影响了沥青的拌和与运输, TLA 掺量不宜大于 25%。

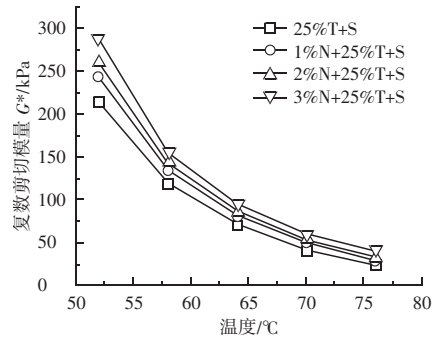
表 5 复合改性沥青常规性能试验结果

Table 5 Conventional performance test results of composite modified asphalt

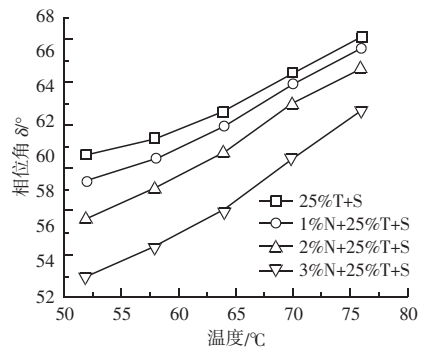
序号	TLA 掺量/%	纳米 TiO ₂ 掺量/%	25 °C 针入度 / (0.1mm)	软化点/°C	5 °C 延度/cm	135 °C 黏度 / (Pa·s)
1	0	0	54.3	75.6	40.3	2.09
2	20	0	46.0	84.3	34.2	2.46
3	25	0	41.9	86.6	32.1	2.93
4	30	0	38.3	88.9	26.8	4.22
5	0	1	53.6	76.2	40.8	1.87
6	0	2	53.1	76.9	41.6	1.91
7	0	3	52.7	77.4	42.5	2.02
8	20	1	46.3	84.1	34.3	2.45
9	20	2	45.9	84.2	34.9	2.51
10	20	3	45.7	84.5	35.3	2.54
11	25	1	42.4	85.9	32.6	2.82
12	25	2	41.9	86.1	32.3	2.98
13	25	3	41.8	86.6	31.8	3.32
14	30	1	38.5	88.3	26.7	4.16
15	30	2	38.3	88.5	27.0	4.25
16	30	3	38.2	88.8	27.3	4.32

2.2 复合改性沥青流变性能

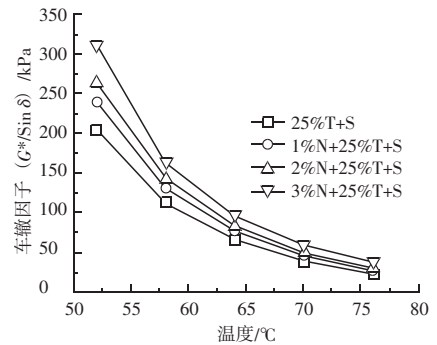
在确定 TLA 适宜掺量下, 采用动态剪切流变仪 (DSR)、弯曲梁流变仪 (BBR) 对复合改性沥青进行高低温流变性能试验, 其中 DSR 试验温度范围为 50~80 °C, 加载频率为 1.59 Hz; BBR 试验温度为 -6、-12 和 -18 °C。为了方便图表内描述, 分别将 SBS、纳米 TiO₂、TLA 缩写为 S、N、T, 如 2%N+25%T+S 表示掺 2% 纳米 TiO₂、25% TLA 及 SBS 的复合改性沥青。复合改性沥青的高温流变试验结果如图 1 所示。



(a) 复数模量



(b) 相位角



(c) 车辙因子

图 1 复合改性沥青高温流变试验结果

Fig. 1 High-temperature rheological test results of composite modified asphalt

随着温度的升高, 复合改性沥青的复数剪切模量逐渐减小, 相位角逐渐增大, 说明温度较高时沥青作为感温性材料, 其弹性在减少, 黏性相应的地增加, 沥青材料的松弛能力和抗剪切变形能力下降。在同一温度下, 随着纳米 TiO₂ 掺量的增加, 复合改性沥青的复数剪切模量增加, 相位角减小, 说明纳米 TiO₂ 对沥青的抗剪切性能具有增强作用, 且阻碍沥青中的弹性向黏性转化。车辙因子随温度的升高而减小, 在同一温度时随着纳米 TiO₂ 掺量提高, 车辙因子不断增大, 说明纳米 TiO₂ 提高了改性沥青的

道桥技术

抗剪切变形能力,其抗车辙性能较好。

表6为复合改性沥青的低温流变试验结果。试验以蠕变劲度 S 和蠕变速率 m 来评价低温流变性能,一般情况下,蠕变劲度 S 值越大,低温脆性越高,材料越容易断裂;蠕变速率 m 值越大,应力松弛能力越好,材料开裂所需要吸收的能量越高,低温性能越好^[9]。温度降低后,复合改性沥青的蠕变劲度增大,蠕变速率减小,在温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,蠕变劲度大于 300 MPa ,蠕变速率小于 0.3 。在同一温度下,随着纳米 TiO_2 掺量增加,复合改性沥青的蠕变劲度不断增大,蠕变速率不断减小,说明纳米 TiO_2 加入后对沥青胶结料低温性能不利。在温度为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,掺入 3% 的纳米 TiO_2 蠕变劲度超过 300 MPa ,蠕变速率小于 0.3 ,说明纳米 TiO_2 掺量过大会削弱复合改性沥青的低温性能,其掺量不宜超过 2% 。

表6 复合改性沥青低温流变试验结果

Table 6 Low-temperature rheological test results of composite modified asphalt

沥青类型	蠕变劲度 S/MPa			蠕变速率/ m		
	$-6\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-6\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$
25% T+S	143	225	359	0.416	0.334	0.235
1% N+25% T+S	168	257	403	0.391	0.314	0.218
2% N+25% T+S	184	281	435	0.378	0.305	0.196
3% N+25% T+S	227	328	489	0.364	0.286	0.182

3 混合料路用性能

3.1 高温稳定性

通过车辙试验对复合改性沥青混合料 $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 标准试件进行高温性能评价。试验温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,轮载速率为 $42\text{ 次}/\text{min}$,以试验开始后 $45\sim 60\text{ min}$ 之间的动稳定度为评价指标,试验结果如图2所示。相对于SBS,25% T+S和2% N+T+S湖

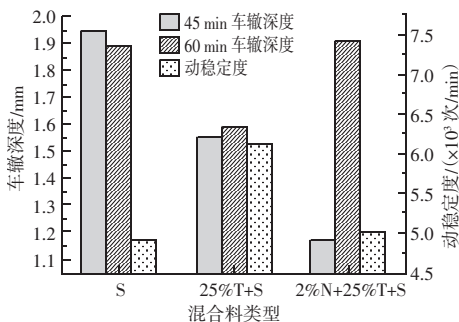


图2 复合改性沥青混合料高温车辙试验结果
Fig. 2 High temperature rutting test results of composite modified asphalt mixture

沥青的复合改性沥青混合料动稳定度分别提高了 29.2% 、 51.7% ,且车辙深度都相对较小,同一时间车辙深度从大到小排列依次为 $S > 25\% T+S > 2\% N+25\% T+S$,说明湖沥青和纳米 TiO_2 在提高沥青混合料抗高温车辙能力方面均具有显著效果。

3.2 低温抗裂性

采用低温小梁弯曲试验评价改性沥青混合料的低温抗裂性能。试验温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,加载速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$,试验结果见表7。相对于SBS,25% T+S的弯曲应变降低了 10.5% ,劲度模量增加了 14.3% ,而 $2\% N+25\% T+S$ 的弯曲应变降低了 8.5% ,劲度模量增加了 13.5% ,且 $2\% N+25\% T+S$ 相对于 $25\% T+S$ 的弯曲应变提高了 2.2% ,劲度模量减小了 0.7% 。说明湖沥青降低改性沥青混合料的低温性能,纳米 TiO_2 对于改性沥青混合料的低温抗裂性能具有改善作用,但影响很小。

表7 复合改性沥青混合料低温小梁弯曲试验结果

Table 7 Low temperature trabecular bending test results of composite modified asphalt mixture

混合料类型	弯拉强度/ MPa	弯曲应变/ μE	劲度模量/ MPa
S	11.08	3503	3162
25% T+S	11.25	3135	3615
2% N+25% T+S	11.58	3204	3589

3.3 水稳定性

采用浸水马歇尔和冻融劈裂试验对改性沥青混合料的抗水损害性能进行评价,结果见图3所示。两种试验结果规律一致,残留稳定度或冻融劈裂强度比从大到小依次为: $2\% N+25\% T+S > 25\% T+S > S$,说明湖沥青和纳米 TiO_2 都可以明显改善复合改性沥青混合料的抗水损害性能,同时掺入湖沥青和纳米 TiO_2 的水稳定性最好,增强了沥青-集料界面的粘结性,阻碍水分进入界面抗水效果好。

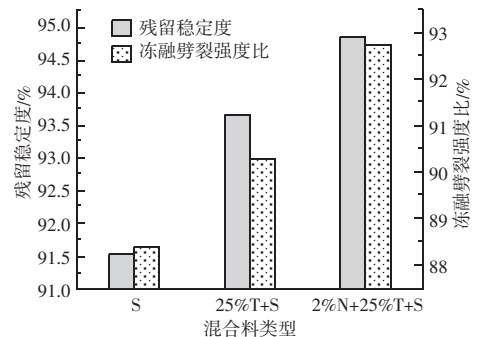


图3 复合改性沥青混合料水稳定性试验结果
Fig. 3 Water stability test results of composite modified asphalt mixture

研究与应用

(2) 博弈论—云模型评价方法经改进集对分析法、后悔理论验证, 验证结果相同, 且该评价结果与此项目的实际情况相吻合, 表明所建立的评价模型在公共医院建筑火灾风险评估中切实可行, 为公共医院建筑火灾风险评估提供了新的研究思路。

参 考 文 献

- [1] 艾斯卡尔·模拉克, 岳麟宣. 基于 BIM 的火灾仿真模拟研究 [J]. 新型工业化, 2021, 11 (3): 55-58.
- [2] 刘进, 高轩能. 基于改进风险矩阵法的医院建筑火灾风险评估 [J]. 数学的实践与认识, 2012, 42 (1): 115-121.
- [3] 张朝晖. 基于层次分析法的医院消防安全评估 [J]. 消防科学与技术, 2014, 33 (8): 954-957.
- [4] 温超敏. 基于脆弱性视角的医院消防安全评价研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- [5] 李杨, 王玉娇, 杨志年. 基于 D-S 证据理论的公共建筑火灾风险评估 [J]. 华北理工大学学报 (自然科学版), 2022, 44 (1): 124-128.

- [6] 刘哈, 赵修茗, 赵鑫, 等. 基于五元联系数的古建筑火灾风险评估 [J]. 西安科技大学学报, 2018, 38 (6): 901-909.
- [7] 张立宁, 苟鹏飞, 安晶, 等. 地下商业综合体火灾风险评估 [J]. 消防科学与技术, 2022, 41 (3): 363-367.
- [8] SAATY T L. The analytic hierarchy process: planning, priority setting, resource allocation [M]. 1980.
- [9] 方成宽, 钟春玲. 基于云模型-熵权法的装配式建筑施工安全风险评估 [J]. 吉林建筑大学学报, 2021, 38 (6): 67-74.
- [10] ZHU D, WANG R, DUAN J, et al. Comprehensive weight method based on game theory for identify critical transmission lines in power system [J]. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 2021, 124: 106362.
- [11] 杨汶明, 郑明新, 李正阳, 等. 基于组合赋权云模型的煤系土边坡失稳风险评价 [J]. 公路交通科技, 2022, 39 (2): 49-57.
- [12] 柏羽珊, 王志. 基于云模型的大型客机火灾风险评估 [J]. 沈阳航空航天大学学报, 2020, 37 (3): 68-75.
- [13] 邹馨捷, 萨木哈尔·波拉提, 郝明, 等. 基于 Pyrosim 和 Pathfinder 的高校学生宿舍火灾人员疏散安全性模拟分析 [J]. 安全与环境工程, 2020, 27 (4): 195-200.

(上接第 124 页)

4 结 论

(1) 随着 TLA 掺量的增加, 改性沥青的针入度和延度逐渐减小, 而软化点和黏度逐渐增大; 随着纳米 TiO_2 掺量的增加, 改性沥青除针入度减小外, 其他指标均增大; TLA 掺量不宜大于 25%, 否则会影响改性沥青的施工和易性。

(2) 随着纳米 TiO_2 掺量的增加, 改性沥青的复数剪切模量、车辙因子增大, 相位角减小, 纳米 TiO_2 提高了沥青胶结料的抗剪切变形能力; 改性沥青的蠕变劲度随着纳米 TiO_2 掺量增加不断增大, 而蠕变速率则减小; 纳米 TiO_2 掺量不宜超过 2%。

(3) 掺入 TLA 可改善沥青混合料高温稳定性和水稳定性, 但对低温抗裂性有一定影响; 掺入纳米 TiO_2 可促进沥青混合料的各路用性能, 综合考虑, 2% 的纳米 TiO_2 、25% 的 TLA 的组合方案最优, 利于沥青混合料的使用性能提升。

参 考 文 献

- [1] 佟天宇, 常慧亮. 改性沥青的研究现状及展望 [J]. 炼油与化工, 2021, 32 (6): 1-5.
- [2] 郭诗惠, 刘炳. 纳米材料复配对 SBS 改性沥青流变及抗老化性能的影响 [J]. 中外公路, 2019, 39 (3): 241-246.
- [3] 毕海鹏. 纳米 $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 玄武岩纤维复合改性沥青混合料性能与细观特性研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [4] 刘大梁, 姚洪波, 包双雁. 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的性能 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2007 (3): 579-582.
- [5] 李雪峰, 肖鹏. 纳米 ZnO/SBS 改性沥青的研究 [J]. 石油沥青, 2006 (5): 15-20.
- [6] 王鹏. 碳纳米管/聚合物复合改性沥青界面增强机制及流变特性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [7] 杨昆, 刘栋. 天然湖沥青 + SBS 复合改性沥青混合料性能研究 [J]. 公路交通科技, 2015, 32 (7): 28-32.
- [8] 莫石秀. 湖沥青改性沥青作用机理及混合料性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [9] 严慧忠, 吕建伟, 赵士峰. 纳米 ZnO/TiO_2 -SBS 复合改性沥青性能和机理研究 [J]. 浙江交通职业技术学院学报, 2018, 19 (4): 19-24.