

基于氧化动态模型的沥青热氧老化性能预测*

刘芳^{1,2}, 夏洪山^{1†}, 艾军³, 刘丽⁴

(1.南京航空航天大学 民航学院,江苏 南京 211106;2.太原理工大学 建筑与土木工程学院,山西 太原 030024;
3.南京航空航天大学 土木工程系,江苏 南京 210016;4.西安建筑科技大学 土木工程学院,陕西 西安 710055)

摘要:为研究沥青热氧老化过程中的动态变化规律,对3种沥青在不同时间和温度条件下进行热氧老化,采用动态流变剪切仪对各老化后的沥青试样进行动态频率扫描试验,得到沥青的复数剪切模量、相位角主曲线,进而获得各试样的交叉模量,分析交叉模量在沥青老化过程中随老化和温度的动态变化规律,建立预测交叉模量的氧化动态模型.研究表明,无论是石油沥青还是改性沥青,交叉模量对数的倒数在老化开始一段时间增长速度较快,后期逐渐缓慢趋于线性增长;氧化动态模型可预测沥青经任意温度和任意时间老化后的交叉模量;每种沥青都有其各自的老化路径.

关键词:沥青;老化;氧化动态模型;预测;交叉模量

中图分类号:U416

文献标志码:A

Prediction of Asphalt Thermal Oxidative Aging Performance Based on Oxidation Dynamic Model

LIU Fang^{1,2}, XIA Hongshan^{1†}, AI Jun³, LIU Li⁴

(1.College of Civil Aviation,Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,Nanjing 211106,China;
2.College of Architecture and Civil Engineering,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024,China;
3.Department of Civil Engineering,Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,Nanjing 210016,China;
4.School of Civil Engineering,Xi'an University of Architecture and Technology,Xi'an 710055,China)

Abstract: In order to study the dynamic evolution laws of asphalt oxidative aging process, three binders were aged at different temperatures and aging periods. The master curve of complex modulus and phase angle of each binder were determined through frequency sweep tests by using a dynamic shear rheometer, and crossover modulus can be determined further. The dynamic evolution laws of crossover modulus with aging time and temperature were analyzed. The oxidation dynamic model which can predict the crossover modulus was established. It is found that the growth rates of the inverse of log crossover modulus are fast at the beginning aging time, and then gradually get slow to linear for both of unmodified and modified binders. The model can predict the crossover modulus of binders with aging time and temperature. Each binder has its own aging path with aging conditions.

Key words: asphalt; aging; oxidation dynamic model; predict; crossover modulus

* 收稿日期:2016-11-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51108375), National Natural Science Foundation of China(51108375)

作者简介:刘芳(1985—),女,山西朔州人,南京航空航天大学博士研究生

† 通讯联系人, E-mail: xhsca@nuaa.edu.cn

沥青道面以其无缝、平整度好、抗滑移能力强、施工维修方便等诸多优点,在普通公路、高速公路和机场跑道中越来越普遍地被采用,然而沥青老化却是一个不可忽视的问题.沥青在拌合、运输、摊铺、碾压以及使用过程中均存在热氧老化^[1-3].老化使得沥青变得松散,路表开裂,从而导致道面破坏,是影响沥青道面使用性能和寿命的重要因素^[4].

目前我国主要根据美国 SHRP 中的短期老化旋转薄膜烘箱试验(RTFO)和长期老化的压力老化容器试验(PAV)来模拟沥青的老化.这些试验是通过室内沥青老化后的性能与大量实际道面沥青经过一定时间使用后的性能进行对比来确定的,但无法动态地描述沥青在使用过程中不同时期的老化程度和老化速率^[5-6],因此试验模拟的老化结果与实际道面相差较远,无法精确模拟其实际条件下的道面老化过程^[7],更无法精确评价和预测道面的老化性能.

同时目前评价沥青老化性能的指标一般以老化前后沥青的软化点、延度和针入度的变化等来表征,但一些研究表明对于不同种类的沥青,虽然其软化点接近,且其针入度随老化温度的变化也基本相同,然而其耐久性却相差较远^[8].莫一魁等^[9]对沥青的这三大指标随老化时间的变化规律进行研究,发现,软化点的升高程度随沥青种类的不同而有很大的不同,沥青延度在高温和低温时相差较大,针入度指数随老化时间的变化较小且无规律可循,这些指标仅能在一定程度上反映沥青的老化性能,但都不适合作为准确评价沥青老化程度的指标.沥青是一种黏弹性材料,其性能是在广泛的温度和频率范围内随温度或频率连续变化的,应用动态力学分析方法获得流变学的指标来评价沥青的老化性能,可以在一定程度上避免这些常规指标经验性的不足,从而更加真实地反映沥青的黏弹性能.

为此,本文从沥青老化机理出发研究沥青的老化过程,对几种沥青在不同老化和老化温度条件下的性能进行测试,从而揭示沥青老化的动态变化规律,给出评价沥青老化程度的指标,建立预测沥青老化性能的动态模型,为沥青道面的长期性能研究提供参考.

1 试验材料与方法

为研究沥青老化性能随老化和老化温度的变化规律,根据 ASTM D6373—15 规定的沥青等

级(Superpave 规范 PG 分级),本试验选取 3 种不同种类的沥青:石油沥青 PG64-28,改性沥青 PG 70-22(SBS),改性沥青 PG 76-28(SBS).将这 3 种沥青的原样罐装沥青放入烘箱内,使其在一定的温度下融化,接着倒入直径为 10 cm 的铝盘中,每个铝盘大约有 10 g 沥青,在 130 °C 条件下经自流平形成约 1 mm 厚度的薄膜,冷却至室温.重复制作多个类似试样,然后将铝盘沥青试样分别放入 4 个相同的标准大气压控制强制通风烘箱中进行不同温度下的氧化老化.老化的温度和时间安排如下:

55 °C—2,5,10,18,26,35,45,60,90 d;

70 °C—1,3,6,10,15,22,30,40 d;

85 °C—1,3,5,10,18,24,30 d;

100 °C—1,3,5,10,15,20 d.

采用动态流变剪切仪(Dynamic Shear Rheometer, DSR)对 3 种不同沥青经不同老化条件老化后的试样进行连续动态频率扫描试验,沥青试样夹在圆形平行板中,平行板直径为 8 mm,板之间设置的间隙值为 2 mm,试验温度取为 5 °C,15 °C,25 °C,35 °C,45 °C 五组,每组加载的角频率 ω 范围为 0.1 ~ 100 rad/s.在不同温度、频率下对沥青试样的复数剪切模量、储能模量、损失模量和相位角等进行测试,各试样进行 3 组平行试验.

2 结果与分析

2.1 主曲线的确定

采用时温等效原理把所有不同加载频率和温度下的沥青复数剪切模量、相位角通过平移后形成一条在参考温度下的光滑曲线,即主曲线^[10-12].利用主曲线可以预测更宽温度和频率范围内的沥青力学性质,同时由于仪器设备的限制,不能从试验中得到的力学性质也可通过主曲线确定.

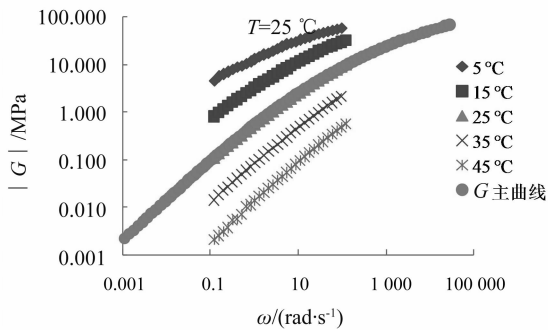
由动态频率扫描试验测得的不同温度和不同频率下的沥青复数剪切模量和相位角如图 1 所示.可以看出在同一频率下,复数剪切模量越小,其相位角就越大,而在同一温度下随着频率的增大,复数剪切模量逐渐增大,其相位角却逐渐减小.根据时温等效原理,采用非线性最小二乘法和西格摩德(Sigmoidal)函数^[13]如式(1)(2)所示,得到了参考温度 25 °C 条件下的各沥青试样的复数剪切模量、相位角主曲线如图 1 所示,可以看出主曲线将频率范围拓宽,全面地表征了沥青黏弹特性.

$$\log G = a_1 + \frac{b_1}{1 + e^{c_1 + d_1(\log f_T)}}, \quad (1a)$$

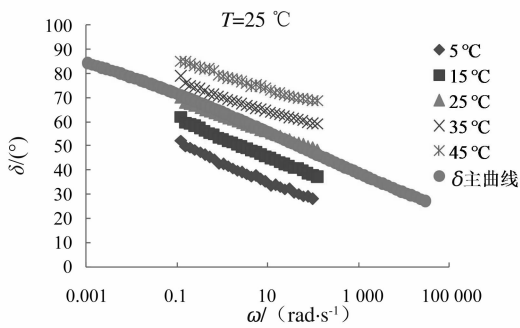
$$\log \delta = a_2 + \frac{b_2}{1 + e^{c_2 + d_2(\log f_\gamma)}}, \quad (1b)$$

$$f_\gamma = \frac{aT(T)}{f}. \quad (2)$$

式中: f_γ 为参考温度下的荷载频率; f 为测定温度下的荷载频率; $aT(T)$ 为频率-温度转化因子; T 为温度; G 为复数剪切模量; δ 为相位角; $a_1, b_1, c_1, d_1, a_2, b_2, c_2, d_2$ 为回归参数.



(a)复数剪切模量 G 主曲线



(b)相位角 δ 主曲线

图1 PG64-28 在 70 °C 条件下老化 40 d 后的主曲线

Fig.1 Master curve of complex shear modulus and phase angle of PG64-28 aged 40 days at 70 °C

2.2 交叉模量结果分析

在获得 3 种沥青在不同老化温度和老化时间条件下的复数剪切模量 G 、相位角 δ 主曲线的同时,也可得到沥青储能模量 G' 和损失模量 G'' 的主曲线.

其中 G 与 G', G'' 以及 δ 之间的关系如图 2 所示.

$$G' = G \cos \delta; G'' = G \sin \delta.$$

沥青储能模量 G' 和损失模量 G'' 的主曲线如图 3 所示.从图 3 中可看出在低频段范围内 G'' 大于 G' , 随着频率的减小 G'' 与 G' 的差距逐渐增大,表明在该频率范围内沥青的黏性成分占主导.在高频段范围内 G'' 小于 G' ,随着频率的增大 G'' 与 G' 的差距逐渐增大,表明在该频率范围内沥青的弹性成分占主导.

当储能模量 G' 与损失模量 G'' 主曲线相交时,

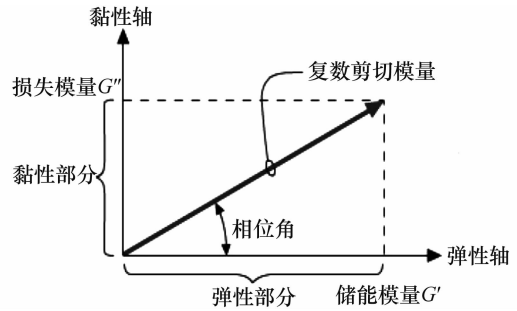


图 2 复数剪切模量与相位角示意图

Fig.2 Sketch of complex shear modulus and phase angle

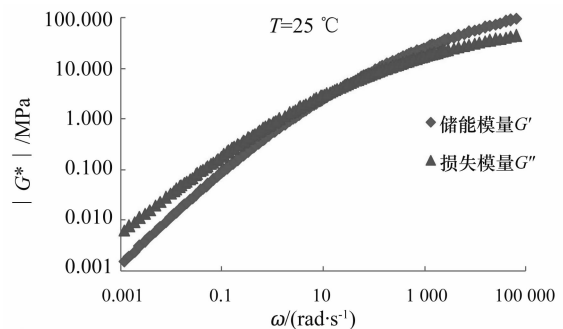


图 3 PG64-28 在 70 °C 条件下老化 40 d 后的储能模量 G' 与损失模量 G'' 主曲线

Fig.3 Master curve of storage modulus G' and loss modulus G'' of PG64-28 aged 40 days at 70 °C

G' 等于 G'' , 即相位角 δ 为 45°, 则 $\delta = 45^\circ$ 对应的复数剪切模量 G 为交叉模量 G^* .

图 4 所示为 3 种不同种类的沥青试样在相同老化温度 70 °C 条件下随着老化时间的延长其交叉模量 G^* 的变化情况.对比发现 3 种沥青的 G^* 均随着老化时间的延长而减小,但不同的老化阶段其减小的幅度不同.从初始的原样沥青到老化初期的较短时间范围内 G^* 减小的幅度均较大,而在老化后期其减小幅度却逐渐减弱,表明沥青老化过程中交叉模量的变化与时间有关.图 5 所示为 3 种不同种类沥青在不同老化温度下老化 10 d 后其交叉模量的变化情况,与原样沥青的交叉模量进行对比发现,老化温度越高交叉模量的减小幅度越大,表明老化温度对沥青交叉模量产生着显著的影响.同时也可看出无论是在相同老化时间还是相同老化温度条件下,石油沥青 PG64-28 的交叉模量减小幅度较大,PG70-22 次之,PG76-28 减小的幅度最小,表明改性沥青抗老化性能更好.

2.3 沥青氧化动态模型的建立

现在普遍接受的观点为沥青老化的主要原因是氧化^[14],但沥青的氧化老化过程比较复杂.Petersen^[15] 基于沥青老化机理,指出沥青氧化老化

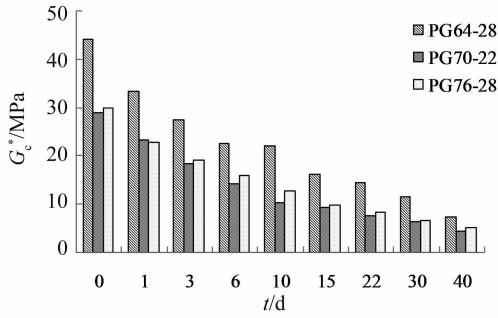


图 4 3 种不同沥青在相同老化温度 70 °C 下的交叉模量 G_c^*
Fig.4 Crossover modulus of three asphalt binders at the same aged temperature 70 °C

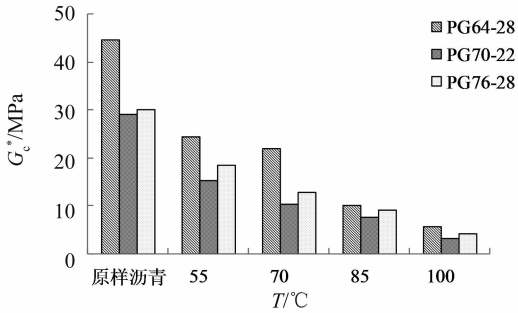


图 5 3 种不同沥青老化 10 d 后的交叉模量 G_c^*
Fig.5 Crossover modulus of three asphalt binder saged 10 days

主要分为两个阶段,即非线性快速反应阶段和线性慢速反应阶段,但在相同的老化条件下,沥青的种类不同其反应速率各不相同,即每种沥青都有其各自的老化路径.同时越来越多的学者指出沥青中羰基含量是评价沥青老化程度的一个重要指标^[16-18].基于此 Jin 等^[19]测定了 15 种沥青在不同老化条件下的羰基含量,提出了羰基含量氧化动态模型如下:

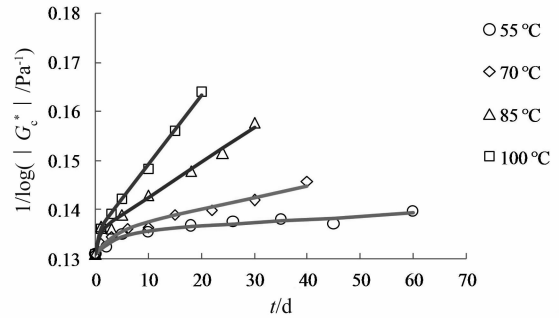
$$CA = CA_{\text{tank}} + M(1 - e^{-k_f t}) + k_c t \quad (3)$$

式中: CA_{tank} 是原样沥青的羰基含量; M 为羰基含量的变化量; k_f 和 k_c 分别为快速反应和慢速反应速率; t 为老化时间.

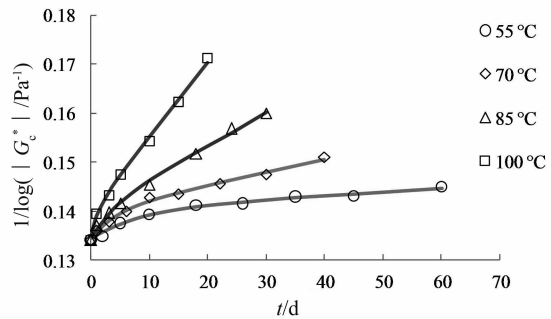
该模型虽然从沥青老化机理出发考虑问题,但仅预测了沥青化学成分随老化时间的动态变化量,没有与沥青的物理性能或流变性能联系起来.因此本文以沥青交叉模量为指标,研究其在沥青老化过程中的动态变化.

为找出交叉模量随老化时间和老化温度的变化规律,将 3 种不同种类沥青在不同老化时间和 4 种不同老化温度条件下老化后的交叉模量分别进行分析研究.如图 6 所示,空心点为 3 种沥青在不同老化状态下的交叉模量对数的倒数 $1/\log G_c^*$,可以看出在相同老化温度下无论是石油沥青还是改性

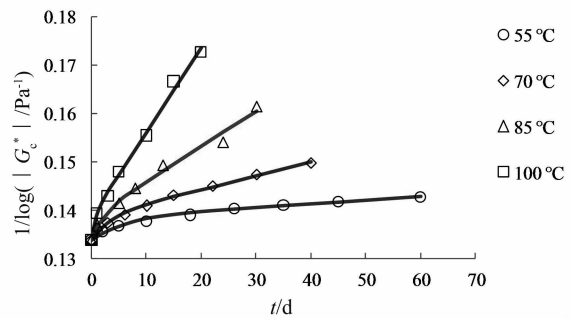
沥青其 $1/\log G_c^*$ 值均随时间的延长逐渐增大,开始一段时间的增长速度较快,后期逐渐缓慢趋于线性增长.这与 Petersen^[5] 提出的沥青氧化老化两阶段反应相符.



(a) PG64-28



(b) PG70-22



(c) PG76-28

图 6 3 种沥青的 $1/\log G_c^*$ 在不同温度下随老化时间的增长

Fig.6 $1/\log G_c^*$ growth with aging time at different temperature

综上所述,基于羰基含量氧化动态模型、Petersen^[15] 的两阶段反应和 Arrhenius 理论,可通过老化前后沥青的 $1/\log G_c^*$ 值建立交叉模量氧化动态模型如下:

$$\frac{1}{\log G_c^*} = \frac{1}{\log G_{c,\text{original}}^*} + G_{\infty}(1 - e^{-k_f t}) + k_c t \quad (4)$$

$$k_f = A_f e^{-E_{af}/RT} \quad (5)$$

$$k_c = A_c e^{-E_{ac}/RT} \quad (6)$$

$$G_{\infty} = \frac{1}{\log G_{c,0}^*} - \frac{1}{\log G_{c,original}^*} \quad (7)$$

式(4)右边第一项 $1/\log G_{c,original}^*$ 是原样沥青交叉模量对数的倒数,也是老化的起始点,第二项为快速反应的老化阶段,第三项为慢速反应的老化阶段。 k_f 和 k_c 分别为快速反应和慢速反应速率; A_f 和 A_c 分别为快速反应和慢速反应的频率因子; E_{af} 和 E_{ac} 分别为快速反应和慢速反应的活化能; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度; t 为老化时间。式(7)中 G_{∞} 与碳基含量模型中的 M 类似,与老化温度无关^[20],只与沥青种类和氧压有关。 $1/\log G_{c,0}^*$ 为慢速反应线性增长直线的截距。

该模型中 $G_{c,original}^*$ 为老化的初始值,可由原样沥青直接测得。其他参数如 M 、 A_f 、 E_{af} 、 A_c 和 E_{ac} 可由3种沥青在不同老化条件下的实测数据(如图6空心点所示)代入式(4)~(7)进行优化计算得到。得到的各参数见表1,可以看出沥青种类不同, M 、 A_f 、 E_{af} 、 A_c 和 E_{ac} 等参数也各不相同,由式(5)(6)可知3种沥青的老化速率(快速反应速率 k_f 和慢速反应速率 k_c) 均不相同,表明即使在相同老化条件下,不同沥青的老化路径也各不相同。

表1 三种沥青的优化参数

Tab.1 Optimized parameters of the three binders

| 沥青种类 | $\log[M/(\text{Pa}^{-1})]$ | $\log[A_f/(\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})]$ | $E_{af}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $A_c/(\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | $E_{ac}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---------|----------------------------|--|--|--|--|
| PG64-28 | 0.004 39 | 1.89×10^4 | 30.76 | 8.94×10^6 | 69.59 |
| PG70-22 | 0.005 85 | 1.16×10^4 | 37.40 | 3.46×10^6 | 66.62 |
| PG76-28 | 0.004 72 | 6.16×10^5 | 41.46 | 2.06×10^7 | 71.65 |

3 试验结果分析

由式(4)~(7)计算得到3种沥青经过不同老化温度和老化时间后的 $1/\log G_c^*$ 值如图6中实线所示,与实测值即图6空心点吻合良好。

为验证模型的有效性,另取3种沥青的原样罐装沥青试样按第1节中的试验方法分别在55℃、70℃、85℃、100℃条件下老化12d。对老化后3种沥青试样的 $1/\log G_c^*$ 值进行测试,并与通过模型计算的 $1/\log G_c^*$ 值进行对比,如图7所示,其相关性较好($R^2=0.985$),表明了该模型的有效性,即由老化引起的沥青交叉模量变化规律可由该模型表征。因此该模型可作为预估模型预测沥青经任意温度和任意时间老化后的交叉模量,而不局限于试验中的几种老化温度和老化时间,且无论是石油沥青还是

改性沥青均适用。

同时由图6也可看出 $1/\log G_c^*$ 在老化作用下的变化规律与碳基含量的变化规律类似,而沥青中碳基含量是评价沥青老化程度的指标^[16-18],因此 $1/\log G_c^*$ 也可作为评价沥青老化程度的指标,即交叉模量 G_c^* 也用来评价沥青的老化程度。

该模型是从沥青的动态黏弹性角度出发来考虑的,并真实地反映了沥青的流变特性,从而在一定程度上避免了常规指标经验性的不足,将沥青的黏弹性能与沥青老化的动态过程紧密相连,进一步揭示了沥青的老化机理。而沥青的黏弹性能与沥青道面的路用性能紧密相连,因此该模型可作为预测沥青道面性能的依据。在工程实际中,结合当地气候条件及有关气象资料可获得沥青道面温度场分布特性及随时间的变化规律,同时只需测得每种沥青的交叉模量初始值,即可由该模型预测沥青的老化性能,为更好地区分不同沥青的路用性能优劣,选用优质沥青提供参考。

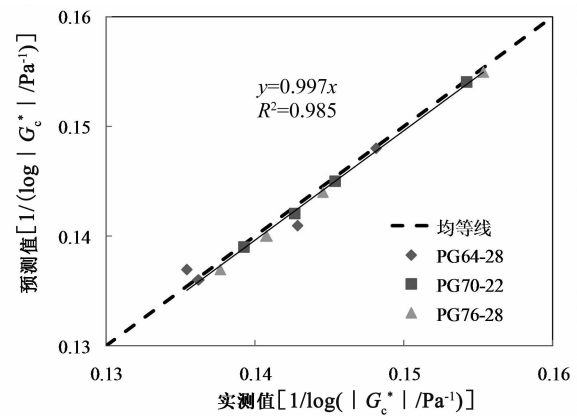


图7 3种沥青分别老化12d后的实测 $1/\log G_c^*$ 值与预测值的比较

Fig.7 Comparison between predicted and measured $1/\log G_c^*$ of the three binders aged 12 days

4 结论

1)由沥青复数剪切模量、相位角主曲线得到的指标交叉模量可以反映沥青老化前后的不同变化特点。无论是石油沥青还是改性沥青,其 $1/\log G_c^*$ 值在相同老化温度下均随老化时间的延长逐渐增大,开始一段时间的增长速度较快,后期逐渐缓慢趋于线性增长。

2)每种沥青的 $1/\log G_c^*$ 值随老化条件的变化都有各自的增长规律,不同种类的沥青其老化路径

各不相同。

3)交叉模量氧化动态模型可预测经任意温度任意时间老化后的 $1/\log G^*$ 值,该模型不仅适用于石油沥青,还适用于改性沥青。

参考文献

- [1] 徐静,洪锦祥,刘加平.沥青老化机理综述[J].石油沥青,2011,25(4):1-7.
XU J, HONG J X, LIU J P. Literature review of asphalt aging mechanism [J]. Petroleum Asphalt, 2011, 25(4): 1-7. (In Chinese)
- [2] SIDDIQUI M N. NMR finger printing of chemical changes in asphalt fractions on oxidation [J]. Petroleum Science and Technology, 2009, 27: 2033-2045.
- [3] WOO W J, CHOWDHURY A, GLOVER C J. Field aging of unmodified asphalt binder in three Texas long-term performance pavements [J]. Transportation Research Record, 2008, 2051: 15-22.
- [4] 陈峰.基质沥青和 SBS 改性沥青老化行为与机理研究[D].西安:长安大学公路学院,2012:48-51.
CHEN F. Aging behavior and mechanism of base asphalt and SBS modified asphalt [D]. Xi'an: School of Highway, Chang'an University, 2012: 48-51. (In Chinese)
- [5] 庞凌.沥青紫外光老化特性研究[D].武汉:武汉理工大学材料科学与工程学院,2008:28-42.
PANG L. Ultraviolet aging characteristics of asphalt binders [D]. Wuhan: School of Materials and Engineering, Wuhan University of Technology, 2008: 28-42. (In Chinese)
- [6] JIN X, CUI Y, GLOVER C J. Modeling asphalt oxidation in pavement with field validation [J]. Petroleum Science and Technology, 2013, 31(13): 1398-1405.
- [7] HAGOS E T. Chemical characterization of laboratory and field bitumen aging in porous asphalt concrete [J]. Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials, 2009, 1(2): 173-184.
- [8] RUAN Y, DAVISON R R, GLOVER C J. An investigation of asphalt durability: relationships between ductility and rheological properties for unmodified asphalts [J]. Petroleum Science and Technology, 2003, 21(1/2): 231-254.
- [9] 莫一魁,田小草,王文强.沥青使用性能随老化时间变化关系的研究[J].公路与汽运,2004(2):59-61.
MO Y K, TIAN X G, WANG W Q. Research on the asphalt performance with aging time [J]. Highways & Automotive Applications, 2004(2): 59-61. (In Chinese)
- [10] GORDON D A, BEHZAD R, ANDREW C C. Linear rheological behavior of bituminous paving materials [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2004, 16(3): 212-220.
- [11] CHOA Y H, PARK B D W, HWANG S D. A predictive equation for dynamic modulus of asphalt mixtures used in Korea [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(4): 513-519.
- [12] 罗桑,钱振东, HARVEY J. 环氧沥青混合料动态模量及其主曲线研究[J].中国公路学报,2010,23(6):16-20.
LUO S, QIAN Z D, HARVEY J. Research on dynamic modulus for epoxy asphalt mixtures and its master curve [J]. China Journal of Highway and Transport, 2010, 23(6): 16-20. (In Chinese)
- [13] LOULIZI A, FLINTSCH G W, AI-QADI I, *et al.* Comparing resilient modulus and dynamic modulus of hot-mix asphalt as material properties for flexible pavement design [J]. Journal of the Transportation Research Board, 2006, 1970: 161-170.
- [14] GLOVER C J, MARTIN A E, CHOWDHURY A. Evaluation of binder aging and its influence in aging of hot mix asphalt concrete: literature review and experimental design [R]. Austin, Texas: Texas Transportation Institute, 2009: 1-22.
- [15] PETERSEN J, HAMSBERGER P. Asphalt aging: dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt composition and oxidative age hardening [J]. Journal of the Transportation Research Board, 1988, 1638: 47-55.
- [16] MARTIN K L, DAVISON R R, GLOVER C J. Asphalt aging in Texas roads and test sections [J]. Journal of the Transportation Research Board, 1990, 1269: 9-19.
- [17] LIU M, FERRY M A, DAVISON R R. Oxygen uptake as correlated to carbonyl growth in aged asphalts and asphalt corbett fractions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37: 4669-4674.
- [18] MORIAN N, HAJJ E Y, GLOVER C J. Oxidative aging of asphalt binders in hot mix asphalt mixtures [J]. Transportation Research Record, 2011, 2207(1): 107-116
- [19] JIN X, HAN R B, CUI Y C, *et al.* Fast rate-constant rate oxidation kinetics model for asphalt binders [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 13373-13379.
- [20] DOMKE C H, DAVISON R R, GLOVER C J. Effect of oxidation pressure on asphalt oxidation kinetics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(3): 592-598.