

В. Н. Яромко, профессор РУП «БелдорНИИ»;
И. Л. Жайлович, инженер РУП «БелдорНИИ»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА

The work is dealing with actual problems of the road sector and the quality problem, in particular, and relates to development of the new express method of evaluation of mechanical behavior of asphalt.

Опыт развития производства показывает, что наличие сбоев и выход из строя оборудования характерен даже для самых современных и высокоточных производств. В этом случае особое значение приобретает фактор оценки качества выпускаемого материала на возможно более ранней стадии. Существенное сокращение временного интервала между изготовлением образцов и их испытанием (12–48 ч) [1] с одновременным обеспечением соответствия качества свежеформованных образцов стандартным позволит операционному контролю не только фиксировать брак, но и своевременно предупредить его.

В асфальтобетоне, при объединении минеральной части и битума на границе их раздела протекают сложные процессы физико-химического взаимодействия, которые ведут к образованию в разной степени развитого адсорбционного слоя (слоя повышенной концентрации высокомолекулярных составляющих битума) вокруг минеральных частиц, за которым следует свободный битум [2].

Механическая прочность асфальтовых материалов ($R_{АБ}$) в первую очередь зависит [3], [4] от внутреннего трения и заклинивания минеральных частиц смеси (φ) и сил сцепления минеральных частиц вязущим (c):

$$R_{АБ} = f(\varphi, c). \quad (1)$$

В свою очередь, силы внутреннего трения (φ) зависят от гранулометрического состава минерального остова, его плотности (ρ_m^0), размера (d), формы и характера поверхности зерен (k):

$$\varphi = f(\rho_m^0, d, k). \quad (2)$$

На долю минерального порошка, как наиболее дисперсной части, приходится от 70 до 95% всей поверхности минеральной части. Поэтому частицы минерального порошка адсорбируют большую часть битума и играют особую роль в процессах структурообразования в асфальтовых материалах. Адсорбционные оболочки, образующиеся на поверхности зерен минерального порошка, являются связующими звеньями между частицами минерального остова и позволяют достигнуть высокой механической прочности материалу асфальтобетона. Минеральный порошок является структурообразующей составляющей асфаль-

тового материала, обуславливающей образование пространственной структурной решетки повышенной прочности.

После уплотнения образцов асфальтобетон приобретает монолитное состояние с заданной плотностью, а также обладает некоторой начальной механической прочностью и находится в начальной стадии затвердевания, которая протекает самопроизвольно, под влиянием в основном снижения температуры. При этом взаиморасположение структуры первого уровня (макроструктуры), формирующейся из крупного и мелкого заполнителей, остается неизменной. Это означает, что изменение механической прочности образцов с течением времени не связано с внутренним трением и заклиниванием зерен материала макроструктуры.

Рабочая гипотеза, объясняющая рост прочности образцов, состояла в том, что с течением времени продолжается процесс упорядочивания структуры асфальтобетона.

Силы сцепления частиц минерального остова с вязущим являются функцией ряда факторов. Сцепление частиц осуществляется как свободным, так и физически связанным (адсорбционным) битумом, обладающим повышенной вязкостью. Силы сцепления зависят от вязкости битума и его физико-химического взаимодействия с минеральными материалами, обуславливающими образование адсорбционных слоев, увеличивающих вероятность контактов по связанному битуму:

$$c = f(\eta_0, \eta_{ст}), \quad (3)$$

где η_0 – вязкость объемного битума; $\eta_{ст}$ – вязкость структурированного битума.

Плотность и вязкость диффузных структурированных оболочек битума имеют наивысшее значение непосредственно у границы раздела битум – минеральный материал [5].

Схема образования диффузной структурированной оболочки битума на минеральных зернах и взаимодействие оболочек по Н. В. Михайлову заключается в том, что вокруг зерен минерального порошка битум образует диффузную структурированную оболочку, вязкость, плотность и прочность, которой убывают по мере удаления от поверхности минерального зерна, а пластичность возрастает (рисунок).

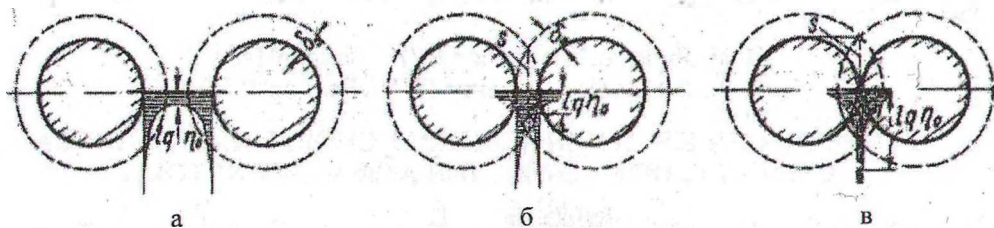


Рис. Схема образования диффузной структурированной битумной оболочки на зернах минерального порошка и схемы взаимодействия зерен [6]:
 δ_0 – толщина диффузной сольватной оболочки; S – площадь контакта;
 η – вязкость дисперсной среды в месте контакта

Для описания модели процесса структурообразования в свежеформованных асфальтобетонных образцах исходили из следующего положения об образовании диффузной структурированной оболочки битума на минеральных зернах и взаимодействии оболочек. После извлечения образца из формы для прессования (температура образца 90–100°C [7]) определенная часть зерен минерального материала микроструктуры асфальтобетона находится друг от друга на расстоянии, превышающем сумму толщин структурированных оболочек (рис. а). Связь между ними определяется свойствами исходного битума в объемном состоянии, а кинетическая энергия высокомолекулярных соединений битума E_6 превышает энергию поверхности твердого тела E_T .

$$E_6 > E_T. \quad (4)$$

В этом случае система будет неустойчивой, т. к. энергетические потенциалы, присущие каждому структурному компоненту системы, не затрачены полностью на образование межфазных связей на границе контакта. Сила склеивания зерен мала и одинакова как в местах сближений их поверхностей, так и в пазухах между ними и равна когезии (сцеплению) объемного битума.

В процессе охлаждения асфальтобетона и снижения скорости броуновского движения, обусловленного тепловым внутримолекулярным перемещением, кинетическая энергия высокомолекулярных соединений битума снижается и становится меньше поверхностной энергии твердого тела.

$$E_6 < E_T. \quad (5)$$

В результате адсорбции минеральной поверхностью слоя битума формируются адсорбционные слои (слои повышенной концентрации высокомолекулярных составляющих битума). Наряду с адсорбционным взаимодействием на границе битум – минеральный материал проявляют свое действие межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы. При снижении кинетической энергии высокомолекулярных соединений битума они, под влиянием дальнедействующих поверхностных сил, действие которых

распространяется на несколько сотен и даже тысяч ангстрем, проявляя «эстафетное действие», образуют цепочки, перпендикулярные к поверхности минеральных зерен [8].

Рабочая гипотеза, объясняющая рост прочности образцов, состояла в том, что с течением времени в асфальтобетонных образцах продолжают процессы упорядочивания структуры. Под влиянием коллоидных и надмолекулярных структур асфальтосмолистых компонентов в углеводородной среде, определяющих пространственную структуру битума, и вследствие активного воздействия минеральной поверхности на тонкий слой битума происходит дальнейшее изменение его структуры в граничащем с поверхностью минерального материала слое. Эти изменения обусловлены дальнейшим упорядочиванием молекул битума к поверхности минерального материала и увеличением в результате этого процесса структурированной зоны. В дальнейшем это приводит к изменению соотношения между объемным и структурированным битумом в пользу последнего, меняется характер взаимодействия адсорбционно-сольватных оболочек с увеличением площади их соприкосновения (рис. б, в).

Кроме того, в результате взаимного влияния полярных сил со стороны соседних минеральных частиц микроструктуры и совместного воздействия коллоидных и надмолекулярных структур асфальтосмолистых компонентов происходит перераспределение и выравнивание молекулярного силового поля с миграцией свободного и слабоструктурированного битума в зоны меньших напряжений. В результате этого с течением времени система переходит в состояние сравнительно устойчивого равновесия (минимальная внутренняя энергия системы), при котором возможно определенное изменение взаиморасположения отдельных минеральных частиц до соприкосновения структурированных оболочек (рис. б) или еще более плотного взаимодействия (рис. в). Система стремится приобрести минимальную внутреннюю энергию, обеспечивающую ее наибольшую устойчивость. Для достижения такого энергетического равновесия необходимо определенное время.

Этим обстоятельством обусловлен временной интервал (12–48 ч) между изготовлением образцов и началом их испытания.

Увеличение площади соприкосновения структурированных оболочек приводит к изменению реологических свойств битума – увеличивается его когезионная прочность, а также вязкость структурированного битума $\eta_{ст}$, что, согласно формуле (3), приводит к дальнейшему упрочнению системы в целом.

Упрочнение в зонах контакта битумных пленок наступает в результате взаимного проникновения (диффузии) отдельных концов или звеньев молекул в пограничные слои [9]. Эти процессы устанавливаются тем медленнее, чем тоньше пленки, а температура ниже. В этом случае битумная пленка прочнее в местах контактов, чем в местах заполнения пустот, так как в местах контактов он находится в виде тонкой структурированной прослойки, а в местах заполнения пустот в виде исходного, объемного битума, прочность которого значительно меньше, чем прочность тонкой оболочки. Наибольшей прочности система достигает при сближении зерен до соприкосновения первых граничных слоев с ориентированными мицеллами (рис. в) и предельном заполнении пустот между зернами объемным битумом, играющим в этом случае роль упругого демпфера [6]. Вязкость интенсивно возрастает при дальнейшем сближении на расстояние, меньшее суммы толщин оболочек. Площадь контактов структурированных оболочек возрастает, соприкосновение их происходит по все более плотным слоям, а вместе с тем растет и сила склеивания зерен. Граничный структурированный слой, отличающийся повышенными механическими свойствами, переходит при постепенном понижении когезии в объемную фазу с беспорядочно расположенными в процессе теплового движения элементами структуры.

Увеличение вязкости в слое битума, контактирующем с подкладкой, отчасти может происходить вследствие поглощения каменным материалом некоторого количества масел из битума и за счет наличия твердых парафиновых кристаллизующихся на асфальтенах, что приводит к появлению дополнительной кристаллизационной структурной сетки внутри основного коагуляционного каркаса [10] и увеличению молекулярного веса ассоциативных комплексов. С охлаждением асфальтобетона в битуме, переведенном в пленочное состояние, протекают процессы дополнительного структурообразования с появлением центров новой фазы и их последующим обрастанием. Обрастание структурных центров проходит как путем присоеди-

нения новых микрочастиц с образованием агрегатных частиц, так и путем сольватации и имобилизации среды битума. Расстояние между центрами структурообразования сокращается, битум в пленках уплотняется, а структурно-механические свойства (прочность, вязкость и др.) битума и асфальтового бетона повышаются. Асфальтены, как лиофильные наполнители, значительно эффективнее структурируют среду битума, чем наиболее активные минеральные порошки [9]. В результате возможно увеличение молекулярной массы высокомолекулярных соединений битума.

Таким образом, в материале асфальтобетона полярные силы твердой поверхности первоначально адсорбируют (физическая адсорбция) мономолекулярный слой, который будучи более упорядоченным, чем объемный битум, простирает полярные межмолекулярные силы на несколько последующих молекулярных слоев. В образцах асфальтобетона после остывания до комнатной температуры процессы упорядочивания продолжают, что приводит к изменению в размерах зон между объемным и структурированным битумом в пользу последнего. В зависимости от взаимного расположения соседних частиц микроструктуры асфальтобетона и в результате действия межмолекулярных сил притяжения ближнего порядка в слоях структурированных оболочек происходит изменение характера их взаимодействия с увеличением площади их соприкосновения и некоторое изменение взаиморасположения отдельных минеральных частиц. Для достижения энергетического равновесия с минимальной внутренней энергией необходимо определенное время, в течение которого система приобретает наибольшую устойчивость.

Силы межмолекулярного взаимодействия приводят к образованию ассоциативных комплексов и упорядочиванию структуры асфальтобетона. Переход к понятию ассоциативных комплексов оправдан тем, что силы взаимного притяжения между молекулами разного типа в битумах настолько велики, что они образуют совместно более крупные, относительно стабильные структурные элементы – высокомолекулярные соединения. Такие элементы считаются очень близкими по своим свойствам [11].

В отличие от физической адсорбции, которая распространяется на несколько молекулярных слоев, химическая адсорбция распространяется только на мономолекулярный слой. В то же время механизм действия полярных сил со стороны каменного материала на битум и межмолекулярные взаимодействия в самом битуме и характерные для этого изменения в нем при

химической адсорбции подобны тому, что характерно для физической адсорбции.

Таким образом, рост прочностных показателей битумо-минерального материала с течением времени связан с изменением структуры битума в граничащем с поверхностью минерального материала слоя, приводящем к изменению реологических свойств битума, и, как следствие, к упорядочиванию структуры асфальтобетонного образца в целом. В свою очередь, изменение физических свойств тонких пленок битума, имеющих большое значение для обеспечения механической прочности асфальтобетона, заключается в увеличении вязкости и эластической прочности тонких пленок с течением времени на поверхности твердого тела. Наличие на поверхности полярных компонентов усиливает этот эффект.

Из вышесказанного следует, что если ускорить эти процессы, обеспечив при этом получение материала, свойства которого будут аналогичны свойствам стандартного метода, можно сократить временной интервал между изготовлением образцов и их испытанием. Одно из преимуществ такого пути решения заключается в том, что это позволит сделать метод универсальным, не зависящим от температуры испытаний и условий деформирования образца (метода испытаний).

Таким образом, ключевым моментом в решении поставленной задачи является разработка метода ускорения процесса структурообразования асфальтобетона.

На основании рабочей гипотезы [7] предположили, что ускорить процесс структурообразования можно созданием определенного температурного градиента в материале асфальтобетона при гидротемпературном воздействии, позволяющем интенсивно охладить образец. Появление в материале устойчивого температурного градиента, направленного по нормали в сторону возрастания температуры [12], вызовет в пленках битума определенные термонапряжения, вектор действия сил которых совпадает по направлению с действием полярных сил со стороны минерального материала.

В результате интенсивного охлаждения образца асфальтобетона и снижения скорости броуновского движения энергия молекул битума становится меньше поверхностной энергии твердого тела за более короткий промежуток времени. В результате этого молекулы битума, попадая в зону действия полярных сил со стороны минерального зерна, будут быстрее переходить в ориентированное по отношению к минеральному зерну положение, увеличивая при этом зону структурированного би-

тума. Для разных типов атомов или групп атомов в сложной молекуле силы притяжения различны, и можно ожидать, что при охлаждении расположение молекул будет изменяться. У центров с сильным притяжением уменьшение объема будет больше, чем в точках с более слабым притяжением. Суммарный эффект при этом может выражаться линейной зависимостью объема от температуры при постоянном давлении. Аналогично допускается такое распределение межмолекулярных сил, при котором средняя их величина зависит только от объема и, следовательно, от температуры. Такое расположение молекул при охлаждении приводит к образованию ассоциативных комплексов [11].

Кроме того, совпадение направлений векторов сил, действующих со стороны минерального материала и возникающих термонапряжений ускорит процесс сближения отдельных зерен микроструктуры, увеличивая таким образом площади взаимодействия их структурированных оболочек. Степень взаимодействия будет зависеть от начальных расстояний между частицами микроструктуры.

При извлечении асфальтобетонного образца из формы когезионная прочность битума уже достаточно велика, т. к. способна удержать структуру асфальтобетонного образца от разуплотнения вследствие возникновения деформаций упругого последдействия, возникающих после снятия нагрузки. Таким образом, гидротемпературное воздействие происходит в период нарастания вязкости. Фаза перехода битума из жидкого состояния в вязкое уже миновала, а скорость фазового перехода битума из жидкого состояния в вязкопластичное достаточно растянута во времени. Это позволяет компенсировать различия в объемном расширении битума и минерального материала, избежать возникновения значительных внутренних напряжений в пленке битума, приводящих к нарушению ее целостности.

Одним из методов проверки рабочей гипотезы явились сравнительные испытания по оценке механических характеристик различных типов асфальтобетонов при испытании по стандартной и экспресс-методикам. Для приготовления асфальтобетонов использовались как исходные (чистые) битумы, так и битумы, модифицированные эластомером SBS с пластификатором (масло ПН-6Ш) и пластомером EVA 33.45.

Исследования проводили на асфальтобетонах типов ЦМАг, ЦМБг, ЦМСц, каждый из которых был представлен двумя составами. При этом определялись такие механические показатели, как предел прочности при одноосном сжатии ($R_{сж}^{50}$) и сдвиге ($R_{сдв}^{50}$) при температуре

50°C, предел прочности при растяжении при температуре 0°C (R_p^0), индекс трещиностойкости при температуре 0°C ($U_{тр}$).

Средняя разность результатов испытаний по всем типам асфальтобетонов и механическим показателям между стандартной и экспресс-методиками для определенного вяжущего составляет:

- БНД 60/90 – 3,06%;
- БНД 60/90+SBS+(ПН-6Ш) – 2,22%;
- БНД 90/130 – 3,01%;
- БНД 90/130+EVA – 3,19%.

Очевидно, что эти различия обусловлены в большей степени структурной неоднородностью асфальтобетона и субъективными факторами, связанными с изготовлением образцов.

Литература

1. СТБ 1115-2004. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Методы испытаний. – Мн., 2004.
2. Королев И. В. О битумной пленке на минеральных зернах асфальтобетона // Автомобильные дороги. – 1981. – № 7. – С. 23.
3. Гезенцвей Л. Б. Дорожный асфальтобетон. – М.: Транспорт, 1976. – С. 126.
4. Борщ И. М. Процессы структурообразования в асфальтовых материалах // Опыт строительства асфальтобетонных покрытий / МАДИ. – М., 1958. – С. 37–41.
5. Шалыт С. Я. и др. Влияние активного наполнителя и растворителя на структурно-механические свойства битума // Коллоидный журнал / АН СССР. – 1957. – Т. XIX. Вып. 2. – С. 244.
6. Горельшев Н. В. Механические свойства битума в тонких пленках // Опыт строительства асфальтобетонных покрытий / МАДИ. – М., 1958. – С. 42–54.
7. Жайлович И. Л. Ускоренный метод определения механических характеристик асфальтобетона // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и мостов: Сб. – Мн.: БелдорНИИ, 1998. – С. 51–58.
8. Дерягин Б. В. Исследования в области поверхностных сил: Сб. – М.: Наука, 1967.
9. Рыбьев И. А. Асфальтовые бетоны. – М.: Высшая школа, 1969. – С. 158–159.
10. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт, 1973. – С. 264.
11. Хойберг А. Дж. Битумные материалы: асфальты, смолы, пеки. – М.: Химия, 1974. – С. 20.
12. Лыков А. В., Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – С. 6.