

基于 CAM 复数模量模型的沥青混合料 玻璃态转变温度确定

周维锋

(山西省交通科学研究院, 山西 太原 030006)

摘要: 利用频率扫描试验数据建立沥青混合料在参考温度下的 CAM 复数模量主曲线方程, 通过非线性最小二乘法拟合得到 CAM 复数模量主曲线模型和 WLF 方程的参数, 再根据 CAM 复数模量主曲线模型、WLF 推导得到沥青混合料玻璃态转变温度计算公式, 并通过温度扫描试验测定沥青混合料玻璃态转变温度对计算结果进行验证。结果表明, 通过 CAM 复数模量主曲线模型计算沥青混合料玻璃态转变温度的方法可行, 且沥青混合料的玻璃态转变温度随着荷载作用频率的增加而升高。

关键词: 公路; 沥青混合料; 玻璃态转变温度; CAM 复数模量模型; 时间-温度等效原理

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2019)02-0052-05

沥青混合料是一种具有显著温度依赖性的热流变粘弹性材料, 随着温度从低到高变化, 呈现玻璃态、橡胶态、粘流态。通常把玻璃态与橡胶态之间的转变称为玻璃态转变, 其所对应的转变温度为玻璃态转变温度 T_g 。在玻璃态转变温度处, 材料的物理性能指标发生骤变, 故玻璃态转变温度是研究沥青混合料性能的一个重要参数。

目前常见的玻璃态转变温度确定方法主要有体积变化法、热力学性质变化法、电磁性质变化法和力学性质变化法。前两种方法为静态测试方法, 电磁性质变化法是一种动态测试方法, 力学性质变化法既包括动态法也包括静态法。近年来, 利用动态力学试验确定材料的玻璃态转变温度的方法逐渐受到重视, 如黄优、尹应梅等通过移位因子和 WLF 方程拟合得到了沥青的玻璃态转变温度, 曹丽萍通过温度扫描试验确定了沥青在 0.1 Hz 下的玻璃态转变温度并发现其玻璃态转变温度与沥青混合料的低温性能有良好的相关性, 陈静云提出了基于 MHN 复数模量模型和 WLF 公式的沥青玻璃态转变温度确定方法。目前对于相态转变温度的研究大多针对沥青混合料, 且均在材料剪切受力模式下进行试验。该文采用动态力学分析仪对沥青混合料在弯拉受力模式下进行试验, 以 CAM 复数模量主曲线模型为基础, 结合 WLF 方程, 以复数模量主曲线由玻璃态平台区进入橡胶态的曲线转折点为玻璃态转变标志, 推导沥青混合料玻璃态转变温度计算公式。

1 玻璃态转变温度求解公式推导

1.1 时间-温度等效原理与法则

沥青与沥青混合料作为高分子聚合物, 同一个力学松弛现象可在较高温度下于较短时间内观察到, 也可在较低温度下于较长时间内看到, 即升高温度与延长观察时间对聚合物的粘弹性是等效的, 此即高分子的时间-温度等效原理。为进一步定量描述沥青与沥青混合料的时间-温度等效原理, 采用数学模型对其进行表述, 并把这一数学关系称为时间-温度等效法则。其表达式如下:

$$E_T^*(t) = E_{T_0}^*(t/\alpha_T) \quad (1)$$

采用角频率 ω 代替静载函数的时间坐标 t , 得到动载特征函数下的时间-温度等效法则:

$$E_T^*(\omega) = E_{T_0}^*(\omega\alpha_T) \quad (2)$$

根据 WLF 方程, 移位因子 α_T 为:

$$\lg\alpha_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (3)$$

将式(3)代入式(2), 得到时间-温度等效法则:

$$E_T^*(\omega) = E_{T_0}^* \left[\omega \cdot 10^{\frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)}} \right] \quad (4)$$

1.2 CAM 主曲线模型

沥青混合料作为一种粘弹性材料, 其力学响应受温度、频率、时间、荷载等因素的影响, 其主曲线在二维空间中呈 S 形。常用于描述沥青与沥青混合料的数学模型有 Sigmoidal、Power Law、H-N 等, 2011 年 Zeng M. 提出了意义更明确, 且同时适用于

沥青与沥青混合料的CAM模型。完整的CAM模型包括复数模量主曲线方程、储能模量主曲线方程、相位角主曲线方程、温度-移位因子和应变-移位因子方程。该文只涉及材料在线粘弹性范围内的频率扫描试验,故只考虑材料的复数模量主曲线。材料在弯拉受力模式下的CAM复数模量主曲线模型见式(5),CAM模型复数模量主曲线见图1。

$$E^* = \alpha + \frac{\beta - \alpha}{[1 + (f_c/f)^k]^{m_e/k}} \quad (5)$$

式中: E^* 为沥青混合料在弯拉受力模式下的复数模量; α 为低频端橡胶态平台区复数模量; β 为高频端玻璃态平台区复数模量; f_c 为交叉频率,即沥青混合料的储能模量和损耗模量相等时的频率; f 为试验频率; m_e 、 k 为形状参数。

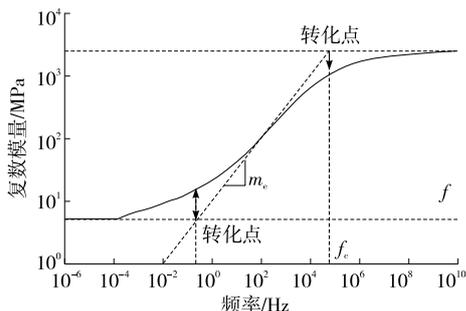


图1 CAM模型复数模量主曲线示意图

1.3 T_g 求解公式推导

由式(2)~(4)可得:

$$\omega(T) = \omega(T_0) \cdot \alpha_T \quad (6)$$

令式(6)中 $T = T_g$, 并代入式(3), 得:

$$\omega(T_g) = \omega(T_0) \cdot 10^{-C_1(T_g - T_0) / [C_2 + (T_g - T_0)]} \quad (7)$$

式(7)左右两边取对数, 整理后得:

$$T_g = T_0 - \frac{C_2 \lg[\omega(T_g) / \omega(T_0)]}{C_1 + \lg[\omega(T_g) / \omega(T_0)]} \quad (8)$$

图1中转化点前后沥青混合料的复数模量从稳定进入急速变化阶段, 标志着沥青混合料玻璃态转变的出现, 该点所对应的缩减频率即为材料的玻璃态转变频率 $\omega(T_g)$ 。根据CAM复数模量主曲线模型参数的定义, 材料的 $\omega(T_g)$ 表达式为:

$$\omega(T_g) = f_c \quad (9)$$

将式(9)代入式(8), 得到材料的玻璃态转变温

度计算公式:

$$T_g = T_0 - \frac{C_2 [\lg(f_c) - \lg \omega(T_0)]}{C_1 + \lg(f_c) - \lg \omega(T_0)} \quad (10)$$

式中: T_0 为基准温度; $\omega(T_0)$ 为基准频率。

在确定基准温度后, 只需知道CAM主曲线模型中的 f_c 及WLF方程中的系数 C_1 、 C_2 , 即可利用式(10)计算得到材料的玻璃态转变温度。

1.4 主曲线建立

根据以上分析, 要按式(10)计算沥青混合料的玻璃态转变温度, 需利用时间-温度等效原理, 将不同温度下的复数模量通过平移得到一条在参考温度下的曲线即复数模量主曲线, 再采用MATLAB对主曲线进行拟合, 获得CAM模型的参数。因此, 将不同温度、不同频率下沥青混合料的复数模量按式(4)进行平移, 得到沥青混合料在基准温度下的复数模量主曲线。不同温度下复数模量的水平移位因子通过非线性最小二乘法确定。将计算得到的非基准温度下的移位因子 α_T 代入WLF方程, 通过非线性最小二乘法拟合得到 C_1 、 C_2 。

2 沥青混合料玻璃态转变温度求解

2.1 频率扫描试验

2.1.1 试验设备

频率扫描试验采用美国TA公司生产的DMA(Q800)动态力学分析仪。该仪器可供操作的试验模式有多频模式、多应变模式、蠕变模式和应力松弛模式, 具有宽广的频率、温度和载荷范围, 频率可在 $-0.01 \sim 200$ Hz内连续变化, 温度可控范围为 $-150 \sim 600$ °C, 可同时对沥青、沥青胶浆及沥青混合料进行测试。频率扫描试验选择多应变模式, 在控制应变输入的条件下, 通过空气驱动给试件施加动态正弦弯拉荷载。

2.1.2 试验材料

频率扫描试验所用材料为AC20-SBS和AC20-50#两种沥青混合料, 其配合比见表1。用SGC压实成型试件, 并切割成长60 mm、宽13 mm、厚3.5 mm的DMA试验切片(见图2)。

表1 沥青混合料的矿料级配

混合料类型	油石比/%	下列筛孔(mm)的通过率/%													
		19	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075				
AC20-SBS	4.60														
AC20-50#	4.26	100	72.9	52.6	30.4	21.1	14.7	12	9.5	7.7	5.9				



图2 沥青混合料试件

2.1.3 试验方法

试验时将试件固定在双悬臂夹具上,在弯拉受力模式下对试件进行频率扫描。为保证沥青混合料频率扫描试验处于线粘弹性范围,试验前用DMA设备对试件进行应变扫描,确定沥青混合料的线粘弹性范围,并据此确定试验应变水平为30%。动态频率扫描的频率为0.1~80 Hz,试验温度为-20~40℃,温度间隔为10℃。为保证试件内部温度平衡,温度平衡时间取15 min。

2.2 主曲线建立与参数拟合

在进行主曲线拟合前,为减少由测试仪器本身

或操作不当产生的误差,对测试数据进行筛选,摒弃误差较大的数据。筛选方法是将测得的损耗因子和复数模量数据绘制在双对数坐标上,由于复数模量和损耗因子都是折算频率的唯一函数,损耗因子必定是复数模量唯一的函数,在损耗因子-复数模量图上必定存在唯一的函数关系曲线,即无论测试频率和温度如何,所有有效数据都应落在或接近这条曲线。对试验数据进行筛选后,以20℃为基准温度建立沥青混合料复数模量主曲线(见图3)。CAM复数模量主曲线模型参数和WLF方程系数见表2,复数模量主曲线模型统计分析结果表3。

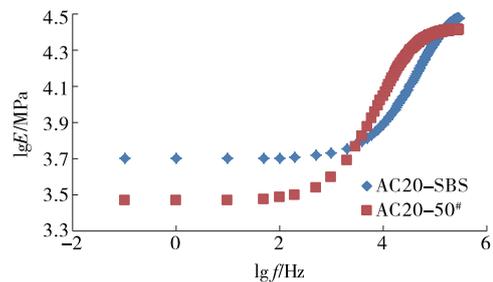


图3 沥青混合料的复数模量主曲线

表2 沥青混合料复数模量主曲线参数和WLF方程系数

混合料类型	CAM 复数模量主曲线模型参数					WLF 方程系数	
	α	β	f_c	m_c	k	C_1	C_2
AC20-SBS	5 014.2	32 658.80	137 290.3	1.872 1	0.879 6	13.42	166.70
AC20-50 [#]	2 937.5	26 185.45	26 634.2	1.545 0	0.942 8	12.86	168.11

表3 沥青混合料复数模量主曲线模型统计分析结果

混合料类型	CAM 模型	R^2	SSR	SSE	SST
AC20-SBS	$E^* = 5\,014.2 + \frac{32\,658.8 - 501\,4.2}{[1 + (137\,290.3/f)^{0.879\,6}]^{1.872\,1/0.879\,6}}$	0.999 3	387.286	0.000 311	387.286
AC20-50 [#]	$E^* = 2\,937.5 + \frac{26\,185.45 - 2\,937.5}{[1 + (26\,634.2/f)^{0.942\,8}]^{1.545\,0/0.942\,8}}$	0.998 4	350.124	0.000 413	350.124

2.3 T_g 温度计算

将表2中数据代入式(10),即可得到沥青混合料玻璃态转变温度 T_g 在基准温度下关于参考频率 $\omega(T_0)$ 的计算公式。分别计算0.1、1、5、10、25、80 Hz加载频率下沥青混合料的玻璃态转变温度 T_g ,结果见表4。由表4可知:随着加载频率的增加,沥青混合料的 T_g 增大。

为进一步明确材料的玻璃态转变温度与频率之间的关系,以 T_g 为纵坐标、 $\lg f$ 为横坐标,得到图4所示关系曲线。由图4可知:AC20-SBS沥青混合料的 T_g 低于AC20-50[#],且按照主曲线模型计算

表4 不同频率下沥青混合料的玻璃态转变温度 T_g

混合料类型	不同频率(Hz)下的 $T_g/^\circ\text{C}$					
	0.1	1	5	10	25	80
AC20-50 [#]	-29.87	-23.03	-17.76	-15.36	-12.03	-7.57
AC20-SBS	-32.33	-26.15	-21.43	-19.28	-16.33	-12.38

得到的沥青混合料玻璃态转变温度 T_g 与 $\lg f$ 之间存在良好的线性相关性,相关系数均大于0.99。

3 玻璃态转变温度计算值与实测值对比

为验证上述玻璃态转变温度计算方法的可靠性、有效性,采用DMA(Q800)设备对AC20-50[#]沥

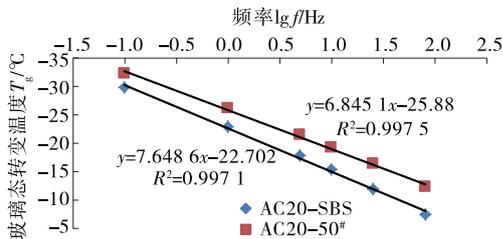


图4 沥青混合料玻璃态转变温度与频率的关系

青混合料进行温度扫描试验,确定材料的玻璃态转变温度并与计算值进行对比。

温度扫描试验采用DMA多频率模式,对沥青混合料试件在某一加载频率下施加一恒定应变和线性加热速率,获得升温过程中沥青混合料的粘弹参数及玻璃态转变温度。试验开始前,试件在-20℃下恒温10min后以2℃/min的速率升温至80℃。试验应变水平与频率扫描一致,均为30%;扫描频率分别为0.1、1、5、10、25、80Hz。试验中DMA(Q800)设备以0.01s的时间间隔采集沥青混合料的复数模量,得到沥青混合料的复数模量温度谱,其中第一转化点对应的温度即为沥青混合料的玻璃态转变温度T_g(见图5)。

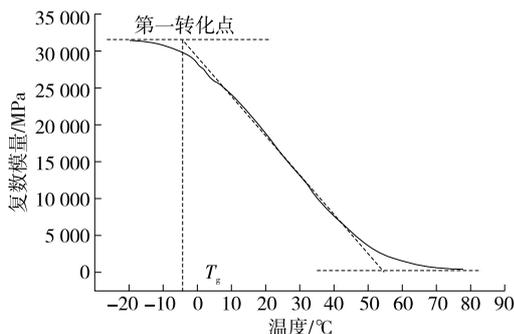


图5 动力学性能温度谱确定玻璃态转变温度T_g

温度扫描试验得到的沥青混合料在不同荷载频率下的玻璃态转变温度见表5、图6,与计算玻璃态转变温度的对比见图7。根据图6,温度扫描试验得到的T_g与lgf间存在良好的线性相关性。由图7可知:试验和计算得到的沥青混合料的玻璃态转变温度较为接近,相同试验频率下极差为2.57℃。考虑到试验与计算的系统误差与随机误差,可认为两种方法得到的T_g具有一致性。

综上,不论是利用复数模量主曲线计算或通过温度扫描试验测试,沥青混合料的玻璃态转变温度均与载荷施加频率有关。主要原因在于玻璃态转变时高聚物分子链段的冻结或解冻过程,而链段运动

表5 温度扫描试验所得不同频率下沥青混合料的玻璃态转变温度 T_g

频率 f / Hz	玻璃态转变温度 T _g / °C	频率 f / Hz	玻璃态转变温度 T _g / °C
0.1	-28.4	10.0	-16.0
1.0	-24.2	25.0	-11.5
5.0	-18.2	80.0	-5.0

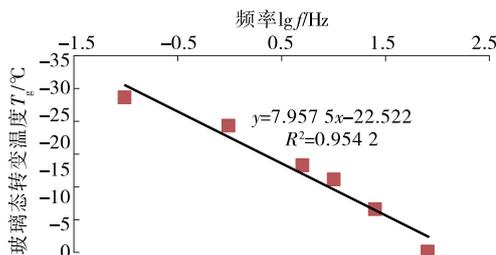


图6 试验测试玻璃态转变温度与频率的关系

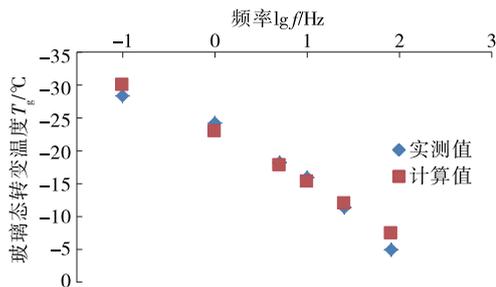


图7 玻璃态转变温度计算值与实测值对比

的几率P与自由体积分数f有关,f→0时P=0,f→∞时P=1。几率的函数形式为:

$$P = \exp\left(-\frac{B}{f}\right) \tag{11}$$

式中:B为常数。

取测量频率的倒数作为测量周期t,并假定Pt=K,式(11)变为:

$$\log Pt = -\frac{B}{f} \log e + \log t \tag{12}$$

假定两种测定沥青混合料玻璃态转变温度的测量周期分别为t₁、t₂,则:

$$\log t_2 - \log t_1 = B \log e \left(\frac{1}{f_2} - \frac{1}{f_1} \right) \tag{13}$$

根据式(13),测试频率的变化相当于引起沥青混合料内部自由体积分数的变化,较短的测试周期(较高的测试频率)相当于较大的自由体积分数,而较长的测试周期(较低的测试频率)相当于较小的自由体积分数。因此,沥青混合料的玻璃态转变温度T_g随着频率的增高而升高。

4 结论

(1) 基于时间-温度等效原理,通过非线性最小二乘法拟合得到 AC20-50[#]、AC20-SBS 沥青混合料的 CAM 复数模量主曲线模型,拟合精度较高,CAM 复数模量主曲线模型可较好地表征沥青混合料的流变学行为。

(2) 以 CAM 复数模量主曲线模型、WLF 公式为基础,推导得到沥青混合料的玻璃态转变温度计算公式,并计算得到 AC20-50[#]、AC20-SBS 沥青混合料在 0.1、1、5、10、25、80 Hz 下的玻璃态转变温度。与相应频率下温度扫描试验得到的玻璃态转变温度具有一致性,可基于 CAM 复数模量主曲线模型计算沥青混合料相态转变温度。

(3) AC20-SBS 沥青混合料的玻璃态转变温度低于 AC20-50[#],这是由 AC20-SBS 添加改性剂所致。

(4) 沥青混合料的玻璃态转变温度受试验频率的影响,频率越高,玻璃态转变温度越高。频率对玻璃态转变温度的影响是通过影响沥青混合料内部自由体积分数实现的。

参考文献:

- [1] 常冠军.粘弹性阻尼材料[M].北京:国防工业出版社,2012.
- [2] Tan Y Q,Guo M.Study on the phase behavior asphalt mastic[J].Construction and Building Material,2013,47.
- [3] 黄优,刘朝辉,李盛.沥青材料玻璃态转变温度求解及低温性能分析[J].材料学报,2016,30(8).
- [4] 尹应梅.基于 DMA 方法的沥青混合料动态粘弹特性及剪切模量预估方法研究[D].广州:华南理工大学,2010.
- [5] 曹丽萍,谭忆秋,董泽蛟,等.应用玻璃化温度评价 SBS 改性沥青低温性能[J].中国公路学报,2006,19(2).
- [6] 陈静云,刘佳音,孙依人,等.基于 MHN 复数模量模型的沥青玻璃化转变温度确定方法[J].东南大学学报:自然科学版,2016,46(6).
- [7] 张肖宁.沥青与沥青混合料的粘弹力学原理及其应用[M].北京:人民交通出版社,2006.
- [8] 詹小丽.基于 DMA 方法对沥青粘弹性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- [9] Zeng M,Bahia H U,Zhai H,et al.Rheological modeling of modified asphalt binders and mixtures[A].Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologist [C].2001.
- [10] Soliman H,Shalaby A.Characterizing the low-temperature performance of hot-pour bituminous sealants using glass transition temperature and dynamic stiffness modulus[J].Journal of Materials in Civil Engineering,2009,21(11).
- [11] Gordon DAirey.Use of black diagrams to identify inconsistencies in rheological data[J].Road Materials and Pavement Design,2002,3(4).
- [12] 谭忆秋.沥青与沥青混合料[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007.
- [13] 何曼君,陈维孝.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2000.
- [14] 尹应梅,张肖宁,邹桂莲.基于玻璃化转变温度的沥青混合料低温性能研究[J].华南理工大学学报:自然科学版,2010,38(10).
- [15] M T Shaw,W J Macknight.Introduction to polymer viscoelasticity[M].3rd Edition.John Wiley & Sons, Inc.,2005.
- [16] 常明丰,张冬冬,刘勇,等.沥青砂浆的动态模量及其主曲线研究[J].公路交通科技,2016,33(5).
- [17] 张肖宁,任永利,迟凤霞.基于动态频率扫描的环氧沥青混合料性能研究[J].华中科技大学学报:自然科学版,2009,37(7).
- [18] 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).
- [19] Terihi K Pellinen,Matthew W Witezak,Ramon F Bonquist.Asphalt mix master murve monstruction using sigmoidal fitting function with non-linear least squares optimization[A].Engineering Mechanics Division Conference [C].2003.
- [20] 迟凤霞,张肖宁,王丽健,等.沥青混合料动态剪切模量主曲线的确定[J].吉林大学学报:工学版,2009,39(2).
- [21] Levenberg E,Shah A.Interpretation of complex modulus test results for asphalt-aggregate mixes[J].Journal of Testing and Evaluation,2008,36(4).
- [22] Zhang Xiaoning,Chi Fengxia,Wang Lijian,et al.Study on viscoelastic performance of asphalt mixture based on CAM model[J].Journal of Southeast University: English Edition,2008,24(4).
- [23] 李强,李国芬,王宏畅.受力模式对沥青混合料动态模量的影响[J].建筑材料学报,2014,17(5).
- [24] 姚波,程刚,王晓.基于弯曲试验模式的环氧沥青混合料动态模量[J].东南大学学报:自然科学版,2011,41(3).

(下转第 59 页)

混合料的性能良好,各项指标能满足施工技术要求。

3 试验段铺筑

试验路段采用4.5%的油石比,橡胶粉用量为沥青用量的20%,设计厚度4 cm。沥青混合料采用间歇式拌和站集中拌和,运至施工现场,平均运距36 km,各种热料比例为11~19 mm:6~11 mm:3~6 mm:0~3 mm:矿粉=25:44:5:25:1。施工时天气晴朗,气温37~39℃,风力3级。碾压方案如下:第一种为初压(钢轮静压1遍)+复压(钢轮碾压4遍)+终压(钢轮静压1遍);第二种为初压(钢轮静压1遍)+复压(钢轮碾压3遍,胶轮碾压1遍)+终压(钢轮静压1遍)。两种碾压方案下的路用性能见表6。

表6 不同碾压方案下的路用性能

碾压方案	压实度/%	路面现场空隙率/%	渗水系数/(mL·min ⁻¹)
第一种方案	97.1	6.3	33
第二种方案	99.3	5.1	14
技术要求	≥97	3~7	≤300

由表6可知:两种碾压方案下的路用性能指标都能满足规范要求,其中第一种碾压方案下路面压实度处于规范要求的下限,第二种碾压方案下路面经过胶轮揉搓后压实度和渗水系数明显改善,建议在路面温度降至100~120℃时进行胶轮碾压。

4 结论

干法橡胶沥青混合料目前在国内研究及应用较少,且由于施工温度及质量控制的制约一直难以大面积推广。该文通过对干拌直投式复合胶粉改性沥青混合料的室内试验及试验路段验证,得到以下主要结论:

(1) 采用间断密集配生产干拌直投式胶粉改性沥青混合料,不仅其各项路用性能满足规范要求,节约沥青用量,降低工程造价,且相对于湿法施工更便捷,可用于改性沥青路面。

(2) 低沥青含量的干拌直投式胶粉改性沥青混合料施工中,若只采用钢轮进行碾压,路面压实度在规范要求的下限,而在合适的温度下采用胶轮碾压可改善路面的压实度及密水性,提高沥青路面的耐久性能。

参考文献:

- [1] 韩秀山.我国公路应推广使用废胶粉改性沥青[J].橡胶工业,2001(8).
- [2] State of California Department of Transportation. Use of scrap tire rubber: state of the technology and best practices[S].2005.
- [3] State of California Department of Transportation. Asphalt rubber usage guide[S].2003.
- [4] 叶智刚,孔宪明,余剑英,等.橡胶粉改性沥青的研究[J].武汉理工大学学报,2003,25(1).
- [5] 王琪.废旧胶粉改性沥青的实验与应用[J].辽宁交通科技,2000(6).
- [6] 吕伟民.橡胶沥青路面技术[M].北京:人民交通出版社,2011.
- [7] 曾蔚.干拌法橡胶粉沥青混合料的蠕变试验研究[A].橡胶沥青在路面工程中应用技术交流会论文资料汇编[C].2006.
- [8] 傅大放,惠先宝,符冠华,等.废弃轮胎胶粉干法改性热拌沥青混合料(RUMAC)试验研究[J].公路交通科技,2001,18(5).
- [9] 许光宇,李志刚.小浪底专线改造工程 CTOR 干法橡胶沥青混合料性能研究[J].交通科技,2013(6).
- [10] 郭桂爽,封晓桃.成品湿法橡胶沥青 SMA13 混合料应用特点分析[J].公路与汽运,2018(2).

收稿日期:2018-09-18

(上接第56页)

- [25] Anderson D, Marasteanu M. Physical hardening of asphalt binders relative to their glass transition temperatures[J]. Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board, 1999, 1661(1).
- [26] Zhang Lei, Tan Yiqiu, Hussain Bahia. Relationship between glass transition temperature and low temperature properties of oil modified binder[J]. Construction Building Material, 2016, 104.

- [27] Crisian Druta. A micromechanical approach for predicting the complex shear modulus and accumulated shear strain of asphalt mixtures from binder and mastics [D]. Louisiana State University Dissertation, 2006.
- [28] 郭永梅,倪富健.基于DSR的改性沥青及混合料动态粘弹性能[J].东南大学学报:自然科学版,2014,44(2).

收稿日期:2018-09-07