

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ ПОРОШКІВ НА АСФАЛЬТОПОЛІМЕРНЕ В'ЯЖУЧЕ

Гончаренко Є.К.

Доценко О.М.

ДерждорНДІ

Створення бітумів, модифікованих полімерами та із спеціальними добавками тісно пов'язане із впровадженням у виробництво нових складів асфальтобетонних сумішей для влаштування верхніх шарів дорожніх покриттів відносно невеликої товщини. Це дозволяє забезпечити більшу довговічність та кращу зносостійкість.

Починаючи з 2000 року, науково-технічну політику Укравтодору спрямовано на застосування у дорожніх покриттях на дорогах державного значення бітумополімерних в'язучих.

Реологія модифікованих бітумів, як правило, є більш складною, ніж чистих бітумів. Зміна реологічних характеристик в'язучого відбивається, з деяким наближенням, на реологічних характеристиках асфальтобетону. При цьому модуль пружності асфальтобетону росте з підвищенням твердості бітумів; термічна чутливість асфальтобетону змінюється з використанням бітумів з широким інтервалом пластичності; значення модуля пружності асфальтобетону за високих температур збільшується при використанні бітумополімерних в'язучих.

Значна роль в регулюванні процесу взаємодії бітуму з мінеральними поверхнями належить мінеральному порошку. Завдяки високорозвинутій питомій поверхні (на частку мінерального порошку припадає до 90-95 % сумарної поверхні зерен, що входять до складу асфальтобетону) мінеральний порошок сприяє збільшенню числа контактів між структуроутворюючими компонентами асфальтобетону. Основне призначення мінерального порошку полягає в тому, щоб переводити бітум із об'ємного стану в плівковий. В такому стані бітум набуває підвищеної в'язкості та міцності, а внаслідок стабілізуючої дії мінерального порошку менше змінюється під впливом температури. Разом з бітумом мінеральний порошок утворює структуровану дисперсну систему, яка і виконує роль асфальтов'язучого. Чим більша питома поверхня мінерального порошку, тим більшою мірою виявляється його структурвальна дія на бітум, і, таким чином, на асфальтобетон. Однак дуже висока дисперсність мінеральних порошоків часто не реалізується в асфальтобетоні внаслідок агрегування найдрібніших частинок. Утворені таким чином агрегати не тільки зменшують питому поверхню порошку, але й зменшують густину та корозійну стійкість асфальтобетону. Оптимальною вважається така дисперсність порошку, за якої питома поверхня становить $4000 - 5000 \text{ см}^2/\text{г}$ [1].

Інше призначення мінерального порошку – заповнення дрібних пор між крупнішими частинками. Недостатня кількість мінерального порошку призводить до необхідності збільшення кількості бітуму для заповнення пор.

Отже, основна роль мінерального порошку полягає в структуруванні бітуму та переведенні його з об'ємного в плівковий стан – тобто утворенні асфальтов'язучої речовини, що повинна забезпечувати високу якість асфальтобетону.

Вплив модифікації бітуму виражається тим істотніше, чим вище температура навколишнього середовища. Ефект залежить також від сумісності між бітумом і полімером, що застосовується. Результат залежить від природи вихідного бітуму для одного і того ж полімеру і від дозування полімеру.

Дотепер немає систематичних досліджень щодо водостійкості асфальтобетонів на бітумополімерних в'язучих. Проте, при використанні бітумів, модифікованих полімером Elvaloy або латексом Butonal, плівка в'язучого на поверхні кам'яних матеріалів зберігається довше, ніж у випадку використання звичайних бітумів. Але необхідно мати на увазі, що у випадку поганого зчеплення в'язучого з кам'яними матеріалами лише модифікація бітуму вищезазначеними полімерами або модифікація бітуму полімерами Kraton (SBS), ДСТ та іншими може виявитись недостатньою, і для поліпшення зчеплення необхідно використовувати адгезійні добавки, як правило катіоноактивні, зокрема розробленої ДерждорНДІ катіоноактивної добавки УДОМ-2.

З метою консервації позитивних властивостей свіжоутворених поверхонь мінеральних порошоків під час помелу їх активують різноманітними поверхнево-активними добавками.

Асфальтобетони з активованими мінеральними порошками відрізняються добрими показниками теплостійкості. Навіть на малов'язких бітумах такі асфальтобетони характеризуються високими показниками міцності за температури 50 °С. Вони є менше бітумовмісними. Витрати бітуму зменшуються в середньому на 20-30 %. Особливо це актуально при використанні бітумополімерних в'язучих, які приблизно в 1,3-2,0 рази дорожчі, ніж звичайний бітум.

Ступінь зміни міцності асфальтобетону як і ступінь зниження витрат бітуму можуть регулюватись властивостями активованого мінерального порошку, а також його кількістю в асфальтобетонній суміші. Необхідні фізико-механічні властивості асфальтобетону і вміст у ньому бітуму повинні призначатись відповідно до кліматичних і експлуатаційних умов. Можливість регулювання кількості об'ємного бітуму в асфальтобетоні має важливе значення. Так, для районів надлишкового зволоження для підвищення водостійкості асфальтобетону та корозійної стійкості покриттів кількість об'ємного бітуму повинна бути більшою, ніж для районів із спекотним кліматом.

Мінеральні порошки виготовляють відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-121-2003 згідно з технологічними регламентами, затвердженими у встановленому порядку.

Властивості мінеральних порошоків характеризуються природою їх поверхні, хіміко-мінералогічним складом, гідрофобністю, дисперсністю, пористістю, геометричною формою частинок та ін.

Від цих характеристик мінеральних порошоків залежить їх здатність до зчеплення з в'язучим, що в свою чергу великою мірою впливає на такі властивості асфальтобетону як міцність, водостійкість, морозостійкість, теплостійкість, корозійна стійкість.

Краще зчеплення з бітумом мають карбонатні і основні вивержені гірські породи. Аніоноактивні поверхнево-активні речовини бітуму (зокрема, асфальтогенні кислоти) здатні утворювати в зоні контакту бітуму з мінеральними поверхнями водонерозчинні хімічні сполуки. Це значить, що мінеральні порошки мусять бути здатними до хемосорбційної взаємодії з бітумами.

Тому в складі асфальтобетонів традиційно використовують мінеральні порошки, отримані із вапняків, доломітів, доломітизованих вапняків та інших карбонатних гірських порід.

Кислі гірські породи (до них відносять породи, що мають у своєму складі понад 65 % SiO_2) при взаємодії з бітумами не утворюють сорбційних сполук [1]. Внаслідок цього адгезія бітуму до подібних мінеральних зерен знижена, особливо в присутності води. Мінеральний порошок, отриманий із кислих гірських порід, не структурує бітум належним чином. Асфальтобетон, виготовлений на основі такого порошку, як правило, має знижені показники міцності, водостійкості, теплостійкості та корозійної стійкості.

За величиною показника зчеплення бітуму з мінеральною поверхнею, кам'яні матеріали однієї природи, але з різних родовищ, або ж навіть різних горизонтів одного родовища можуть суттєво відрізнятися за своїм хімічним і мінералогічним складом і, відповідно, поверхневою активністю. Електроповерхневі властивості мінеральних матеріалів різного походження визначають їхню адсорбційну та адгезійну активність відносно нафтових дорожніх бітумів, та суттєво впливають на термодинамічні характеристики змочування їх поверхні як водою, так і бітумом [2].

Активність і міцність зчеплення мінеральних матеріалів з бітумом пов'язана з вмістом оксидів (катіонів) лужних, луго-земельних і важких металів. За впливом мінерального складу порошків на їх активність, порошки діляться на чотири групи [3]:

- до першої відносяться порошки, які мають високий позитивний потенціал і велике число адсорбційних центрів у вигляді катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (кальцит, вапняк, доломіт);
- до другої відносяться порошки, поверхня зерен яких має негативний заряд з великим числом адсорбційних центрів у вигляді іонів O^{2-} (кварц, каолін, граніт, кремій);
- до третьої відносяться порошки, які мають знижений потенціал негативного знаку за наявності на поверхні частинок компенсуювальних катіонів різної валентності K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (слюда, азбест, габро, польовий шпат тощо);
- до четвертої відносяться порошки з нейтральною поверхнею (тальк, графіт тощо).

Найбільшою активністю характеризується перша група порошків. Завдяки хемосорбційним зв'язкам бітумні плівки міцно утримуються на поверхні частинок, надаючи дисперсній системі "бітум-порошок" значну міцність та водостійкість.

Друга група викликає зворотне явище – негативну адсорбцію. Частинки порошку в цьому випадку тільки механічно заповнюють мікропорожнини бітумної просторової сітки. Бітум, який їх обволікає, утримується на поверхні дуже слабо. Суміші бітуму з такими порошками відрізняються недостатньою міцністю, великою пластичністю та зниженою водостійкістю.

Третя група може бути активною і неактивною залежно від переваги тих чи інших катіонів. Якщо гірська порода вміщує багато трьох- і двовалентних катіонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} (діабаз, габро), то їх суміш з бітумом буде мати добру міцність і знижену пластичність. Навпаки, при збільшенні одновалентних катіонів K^+ , Na^+ (слюда, польовий шпат) система буде характеризуватись зниженими механічними властивостями та збільшеною пластичністю.

Четверта група з нейтральною поверхнею дає ефект тільки за рахунок безпосереднього контакту мінеральних зерен одне з одним. Їх нейтральна поверхня не знижує полярності

бітуму. Оскільки поверхнева активність речовин бітуму при наповненні таким порошком залишається вільною, відбувається інтенсивна солюбілізація суміші.

Із збільшенням у складі кам'яного матеріалу загальної кількості Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO і MgO показник водостійкості бітуму на мінеральній поверхні зростає. Зменшення показника водостійкості бітуму на мінеральній поверхні спостерігається при збільшенні у складі кам'яного матеріалу SiO_2 .

Навпаки, чим менше у складі гірської породи сумарного вмісту Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO та більше SiO_2 , тим більше частинок мінерального порошку, отриманого помелом кам'яного матеріалу, мають негативний заряд поверхні.

Показник водостійкості бітумних плівок на поверхні мінерального матеріалу суттєво зростає при зменшенні кількості частинок мінерального порошку з негативним зарядом поверхні та зростанні сумарної кількості зерен порошку з нейтральним та позитивним зарядом поверхні.

Отже, нейтральні та позитивно заряджені частинки мінерального порошку позитивно впливають на формування міцних адгезійних зв'язків, які визначають тривалу водостійкість асфальтобетону.

Мета цієї роботи полягала у визначенні ступеню впливу мінеральних порошоків в залежності від їх хіміко-геологічного складу на властивості асфальтополімерного в'язучого та встановленні відмінностей між властивостями асфальтов'язучих і асфальтополімерних в'язучих речовин.

Хімічний склад сировинних матеріалів для приготування мінеральних порошоків, які потім досліджувались, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад матеріалів, %

Назва матеріалу	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3
Вапняк Скала-Подільський	85,0	7,7	1,2	0,7	4,4	-
Вапняк Закупнянський	99,3	0,2	0,2	0,1	0,1	-
Вапняк Тягинський	CaO-52,5	0,7	1,3	1,5	9,0	-
Вапнякові "хвости" флотації сірки	73,0	0,7	0,3	-	4,8	13,5
Гранітний відсів (Запорізька обл.)	CaO-1,8	MgO-0,3	14,3	-	73,7	-
Кварцит Овруцький	-	-	1,2	0,7	97,0	-
Шлак відвальний	CaO-49,0	MgO-2,5	9,0	1,2	35,2	2,1

Фізико-механічні властивості сировинних матеріалів для приготування мінеральних порошоків наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості матеріалів

Найменування показника	Вапняк Скала-Подільський	Вапняк Закупнянський	Вапняк Тягинський	“Хвости” флотації сірки	Гранітний відсів	Кварцит	Шлак відвальний
Границя міцності при стиску, МПа	120,0	70,0	15,0	-	-	320,0	100,0
Дійсна густина, г/см ³	2,72	2,59	2,68	2,85	2,62	2,65	2,91
Середня густина, г/см ³	2,70	2,40	2,15	1,84	2,40	2,47	2,02

Показники властивостей мінеральних порошоків, приготовлених з цих сировинних матеріалів, наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Властивості мінеральних порошоків

Найменування показника	Вид порошку						
	Скала-Подільський вапняк	Закупнянський вапняк	Тягинський вапняк	“Хвости” флотації сірки	Гранітний відсів	Шлак відвальний	Кварцит
Вміст частинок, % за масою, - дрібніше 0,071 мм - дрібніше 1,25 мм	78	69	70	78	70	70	70
	100	100	100	100	100	100	100
Пористість при ущільненні 40МПа, % за об’ємом	28	25	27	26	19	22	20
Набрякання зразків сумішей порошоків з бітумом, % за об’ємом	2,4	2,1	2,5	3,2	0,9	1,8	1,5
Показник бітумоємності, г/см ³	50	60	65	53,4	20	55	10

Результати випробувань асфальтов’яжучих та асфальтополімерних в’яжучих речовин на основі різних мінеральних порошоків та в’яжучих наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Властивості асфальтов'язучих і асфальтополімерних в'язучих речовин

№п/п	Вид мінерального порошку	Результати випробувань асфальтов'язучого					
		В'язкість, при 25 °С, 0,1 мм		Розтяжність, при 25 °С, см		Температура розм'якшення, °С	
		на немодифіков. бітумі	на модифіков. бітумі	на немодифіков. бітумі	на модифіков. бітумі	на немодифіков. бітумі	на модифіков. бітумі
1	Вапняковий (Скала-Подільська)	30,2	23,7	10,0	15,9	55,0	63,7
2	Вапняковий (Закупне)	34,8	29,5	9,0	14,1	55,2	59,0
3	Вапняковий маломіцний (Тягино)	34,0	28,7	9,7	15,9	56,2	61,2
4	Вапнякові "хвости" флотації сірки	50,3	38,8	14,8	20,9	49,5	53,7
5	Гранітний відсів (Запорізька обл.)	32,6	33,0	11,7	24,6	55,2	60,5
6	Суміш 75 % вапняку з 25 % гранітного відсіву	42,6	24,3	12,6	15,2	54,6	61,5
7	Суміш 50 % вапняку з 50 % гранітного відсіву	39,0	31,7	10,3	11,2	55,0	61,2
8	Суміш 25 % вапняку з 75 % гранітного відсіву	33,6	23,5	14,8	12,1	55,5	61,0
9	Шлак відвальний доменний	30,2	29,0	22,0	19,9	55,2	67,2
10	Кварцит (Овруч)	32,1	27,2	13,2	17,1	55,7	62,5

Примітка: Для модифікації бітуму використовувався латекс «Butonal NS 198»

Аналіз даних таблиці 4 свідчить про те, що:

- мінеральні порошки при змішуванні з модифікованим бітумом утворюють більш структуроване асфальтополімерне в'язуче, ніж асфальтов'язуче при використанні немодифікованого бітуму;
- ефект структурування асфальтополімерного в'язучого на основі модифікованого бітуму в більшій мірі залежить від пористості та природи мінерального порошку, ніж структурування асфальтов'язучого при застосуванні немодифікованого бітуму;
- у порівнянні з органічними в'язучими асфальтов'язуче та асфальтополімерне в'язуче характеризуються значно більшою в'язкістю, вищою теплостійкістю та малою розтяжністю при 25 °С;

- порівняно вища теплостійкість асфальтополімерних в'язучих на основі відвального шлаку зумовлена високим вмістом заліза у вигляді окислів Fe_2O_3 , що виступають як каталізатори подальшої полімеризації модифікованого бітуму;
- наявність у вапнякових «хвостах» флотації сірки великого вмісту водорозчинних сполук у вигляді сульфатів (13,5 %) зумовлює пластифікацію в'язучого і протидіє структуруванню асфальтов'язучого та асфальтополімерного в'язучого.

Як впливає з даних табл. 4, властивості асфальтов'язучих і асфальтополімерних в'язучих речовин значно відрізняються, причому властивості асфальтополімерних в'язучих речовин завжди кращі ніж властивості асфальтов'язучих, але між ними спостерігається певна кореляція.

Тому результати усіх досліджень впливу компонентів асфальтобетонних сумішей на асфальтобетон на основі звичайних бітумів можна проектувати з відповідним поправним коефіцієнтом і на асфальтобетони на бітумополімерних в'язучих.

На властивості асфальтов'язучого, а відповідно і асфальтобетону великою мірою впливає структура мінерального порошку. Насамперед, це відноситься до пористості мінерального порошку, яка впливає на сорбційні процеси. Особливості взаємодії бітуму з пористими матеріалами зумовлено характером поверхні і структури сорбента (розміром і розташуванням пор) та активністю і груповим складом бітуму. Наявність мікропор на поверхні мінеральних частинок суттєво змінюють сорбційні процеси, що відбуваються при взаємодії пористих адсорбентів з бітумом і можуть характеризуватись таким чином: асфальтени адсорбуються на поверхні мінеральних частинок, смоли сорбуються в дрібних порах на поверхні частинок. Найменш активний і малов'язкий компонент бітуму – масла проникають по капілярах всередину матеріалу [4].

Таким чином, при застосуванні пористих матеріалів адсорбційні шари бітуму на поверхні мінеральних частинок дещо збіднюються смолами і маслами. Внаслідок збільшення концентрації асфальтенів в'язкість поверхневих шарів бітуму зростає.

При взаємодії мінерального порошку з бітумом поряд із сорбційними процесами має місце капілярна фільтрація бітуму і його компонентів всередину зерен мінерального порошку. Інтенсивність цього процесу залежить головним чином від характеру пористості і гідрофобності мінерального порошку. Дослідження структури мінеральних порошоків показало, що в зразках щільної будови (кальцит, кварцит) бітум не проникає в тіло матеріалу. Помітно тільки його проникання по мікротріщинах і площинах спайності кристалів. Тому мінеральні порошки, отримані з таких гірських порід, сорбують бітум без помітної зміни його властивостей. В тонкопористих зразках спостерігається вибіркова дифузія компонентів бітуму. Внаслідок цього тонкопористі мінеральні порошки суттєво змінюють властивості бітумних шарів. Для асфальтобетонів, мінеральна частина яких складається із тонкопористих вапняків, мартенівських шлаків та інших подібних матеріалів характерні висока механічна міцність, підвищена теплостійкість, але інтенсивне наростання жорсткості в часі – старіння [5].

У крупнопористих зразках (вапняк-черепашник) бітум проникає в пори без фракціонування. Тому мінеральні порошки, отримані із крупнопористих вапняків, хоч і поглинають підвищену кількість бітуму, практично не змінюють властивостей бітумних шарів. Таким чином, характер взаємодії бітуму з мінеральними поверхнями і утворення на них адсорбційно-сольватного шару

певного складу і товщини визначається природою поверхні, ступенем її гідрофобності та пористістю.

Змінивши властивості поверхні мінерального матеріалу, можна змінити характер її взаємодії з бітумом або бітумополімерним в'язучим і, відповідно, характер процесів структуроутворення асфальтобетону.

Висновки

1. Властивості асфальтов'язучих і асфальтополімерних в'язучих речовин значно відрізняються. Причому, властивості асфальтополімерних в'язучих речовин завжди кращі ніж властивості асфальтов'язучих, але між ними спостерігається певна кореляція. Тому результати усіх досліджень впливу компонентів асфальтобетонних сумішей на асфальтобетон на основі звичайних бітумів можна проектувати з відповідним поправним коефіцієнтом і на асфальтобетони на бітумополімерних в'язучих.
2. На властивості асфальтов'язучого та асфальтополімерного в'язучого великою мірою впливає структура мінерального порошку. Насамперед, це відноситься до пористості мінерального порошку, яка впливає на сорбційні процеси. Характер взаємодії бітуму з мінеральними поверхнями і утворення на них адсорбційно-сольватного шару певного складу і товщини визначається природою поверхні, ступенем її гідрофобності та пористістю.

Література

1. Гезенцевей Л.Б. Дорожный асфальтобетон. М., «Транспорт», 1976. – 336 с.
2. Жданюк В.К., Івженко А.О., Шрестха Р.Б. Вплив хімічного складу кам'яних матеріалів на показник зчеплення з нафтовими дорожніми бітумами. Автошляховик України – 2004 – № 1. – С. 39-40.
3. Рыбьев И.А. Асфальтовые бетоны. М., “Высшая школа”, 1971. – 399 с.
4. Смирнов В.М. Структура и механические свойства асфальтового бетона. Харьков. Изд. ХГУ. 1954. (Труды Харьковского автомобильно-дорожного института. Выпуск 17).
5. Борщ И.М., Терлецкая Л.С. Минеральные порошки для асфальтовых материалов. Труды ХАДИ. Вып. 26. 1961. – С. 10-17.