

不同矿质集料表面能影响因素研究

祁文洋

[上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海市 200092]

摘要: 沥青混合料水稳定性的主要影响因素之一为沥青混合料中矿质集料的表面能。为探究沥青混合料中矿质集料表面能的影响因素,并揭示集料表面能行为机理,基于表面能试验,测试分析了不同种类矿质集料的表面能参数,计算分析了不同种类、不同表面性状的集料的表面能参数。测试结果表明:当集料表面能为25~50 mJ/m²时,不同种类集料表面能参数的差异主要取决于集料晶面的构造及其矿物组成;矿质集料所含的碱性矿物越多,矿质集料的表面能越大,其中石灰岩的表面能最大为45.25 mJ/m²。同一矿质下,表面能受集料表面的含泥量、表面粗糙度及表面含水量的影响:表面含泥量为1%时,表面能为25.93 mJ/m²,与表面不含泥时相比降低约20%;表面含水率为1%时,表面能为29.26 mJ/m²,与表面不含水时相比降低约9%。

关键词: 沥青混合料;集料;表面能;影响因素

中图分类号: TU528.42

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2025)04-0284-04

Study on Influencing Factors of Surface Energy of Different Mineral Aggregates

QI Wenyang

[Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, China]

Abstract: One of the main factors affecting the water stability of asphalt mixture is the surface energy of mineral aggregate in asphalt mixture. In order to explore the factors affecting the surface energy of mineral aggregate in asphalt mixture and to reveal its mechanism, the surface energy parameters of different mineral aggregates are tested and analyzed by surface energy test, and the surface energy parameters of aggregates of different types and surface properties are calculated and analyzed. The results show that the surface energy of aggregates is 25~50 mJ/m², and the differences of surface energy parameters of different aggregates mainly depend on the crystal surface structure and mineral composition of aggregates. The more alkaline minerals contained in the mineral aggregate, the greater the surface energy of the mineral aggregate, in which the maximum surface energy of limestone is 45.25 mJ/m². Under the same mineral, the surface energy is affected by the mud content, surface roughness and surface water content of the aggregate surface. When the surface mud content is 1%, the surface energy is 25.93 mJ/m², which is about 20% lower than that when the surface does not contain mud. When the surface water content is 1%, the surface energy is 29.26 mJ/m², which is about 9% lower than that when the surface is water-free.

Keywords: asphalt mixture; aggregate; surface energy; influencing factors

0 引言

沥青路面水损坏问题一直是道路科研领域的重大研究课题。从20世纪20年代开始,已有研究表明水会对沥青、集料之间的粘结性和沥青粘聚力造成不利影响,并通过测试集料表明沥青膜的剥离状况可作为测试混合料抗水损坏性能的指标。

Hveem通过调研发现,沥青与集料在其接触界

面上的黏结性决定了沥青混合料的抗水损坏性能,并基于此提出了提高接触界面黏结性的方法^[1];2002年,Schmal研究揭示了集料的表面活性与沥青-集料接触界面黏结力的关系,结果表明沥青-集料接触截面的黏结力与集料表面能正相关^[2];原健安提出了采用集料表面的接触角评价混合料水稳定性的测定方法^[3];延西利基于沥青-集料接触界面黏结力的剪切试验,分析了沥青-集料界面黏结力的影响因素,结果表明黏结力主要取决于集料的表面性质^[4];周卫峰分析了集料表面电位及抗剥落剂处理集料对黏结力的影响,结果说明集料表面电位越高,沥青的

收稿日期: 2024-08-29

作者简介: 祁文洋(1985—),男,博士,高级工程师,从事道路交通设计研究工作。

黏附性能越好^[5];王威娜等对沥青与集料之间的黏附作用及其评价方法进行了综述,并指出基于表面能理论的沥青与集料之间的黏附作用机理尚待进一步研究^[6]。

已有研究主要集中于探究沥青-集料黏附性评价方法及沥青表面能的测试方法,而对于矿质集料表面能机理的研究尚有欠缺。本文设计了针对集料表面能的试验方案,采用躺滴法试验,测试分析了不同种类、不同表面性状的集料的表面能参数,以期为后续路面工程中的集料选择和沥青混合料设计提供参考。

1 试验设计

1.1 试验材料

试验选取了 5 种具有代表性的集料:辉绿岩、玄武岩、砂岩、石灰岩与花岗岩,各集料的密度与吸水率如表 1 所列。

表 1 集料表观密度与吸水率

集料种类	玄武岩	辉绿岩	石灰岩	砂岩	花岗岩
密度/ (g·cm ⁻³)	2.916	2.789	2.717	2.651	3.027
吸水率/%	2.3	1.8	1.4	4.1	0.9

1.2 试验方案

(1)不同集料表面能试验设计

对表 1 中的 5 种集料进行表面能测试,分析不同种类集料表面能的差异。

(2)不同表面粗糙度集料表面能试验设计

集料的表面粗糙程度是影响沥青-集料界面黏结力和混合料抗水损坏性能的重要因素。粗糙度越大,集料吸附沥青的表面积越大,二者间的黏结力也越大;而对于表面光滑的集料,沥青无法有效吸附于集料表面上,从而容易剥落。

为了充分了解集料表面粗糙度变化对沥青混合料水稳定性能的影响,文中设计了一组对比试验,来探讨表面粗糙度对集料表面能的影响,对比试验采用不同型号的水砂纸人工打磨集料,从而获得不同的表面粗糙程度。其具体步骤为:分别用 180#、240# 和 320# 水砂纸对同一批玄武岩表面进行打磨,水洗烘干后再进行表面能试验测试。

(3)不同表面含泥量集料表面能试验设计

集料在破碎、采集、加工、堆放等过程中,表面附带尘土颗粒,这些尘土颗粒的存在会使沥青与集料之间的黏结出现薄弱层,遇水浸入后容易出现剥落

现象,从而造成路面水损坏。为探讨表面含泥量对沥青混合料的影响机理,本文选择了 0.2%、0.6%、1% 3 个含泥量进行对比研究。

含泥量的人工处理过程为:将石块埋置在已收集的小于 0.075 mm 粒径的尘土颗粒中,若干天取出后测其质量,若达到试验含泥量则取出备用,不满足的再使用小毛刷进行处理,使其达到条件后,再进行表面能测试。

(4)不同表面含水量集料表面能试验设计

水分浸入到沥青-集料接触界面时,会导致沥青从集料表面脱落,其根本原因是水的表面能比沥青更大,更容易浸润集料,从而会取代沥青包裹集料。为了深入了解水分子对沥青混合料水稳定性能的影响机理,本文选择 0.5%、1%、1.5% 三个含水量进行对比研究。

表面含水量的模拟试验方法为:将事先称好干重的洁净石块放入蒸馏水中浸泡一天,然后取出在室温条件(25℃)下慢慢风干,中间每隔 1 min 称其质量,当其含水量接近试验模拟条件时,立即进行表面能试验。

1.3 集料表面能试验

采用躺滴法进行集料表面能的试验。躺滴法是一种基于光学影像分析的测量方法,可直接测量介于液滴基线和液-固-气三相接触点处的液-气界面切线间的接触角,具体试验原理参见孙瑜等人^[7]的研究。试验所用仪器为美国科诺有限公司研发的 SL200B 型接触角仪,如图 1 所示。

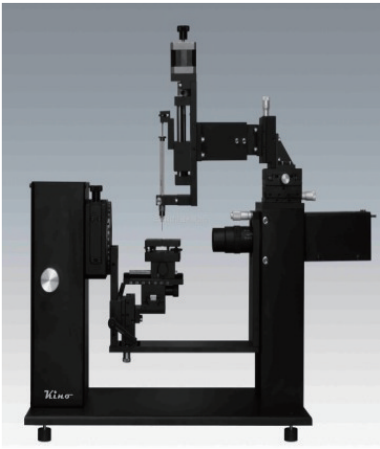


图 1 SL200B 型号的标准光学接触角仪

集料表面能试验具体步骤为:(1)使用水锯将从采石场获得的石块切分为小石块,尺寸为:5 cm×5 cm×1 cm;(2)小石块经抛光处理后,用清水冲洗并晾干,尔后使用 240# 水砂纸进行细致打磨;(3)采用

乙醇含量不低于 95% 的酒精(分析纯)对石块进行浸泡,用蒸馏水冲洗干净,最后放置于 100 ℃烘箱中 5 h,烘干后将其放入干燥器中;(4)打开实验仪器自带的界面化学分析软件,对样品台进行调节后开始试验,试验温度为 25 ℃,对试验中每个小石块都用一种液体进行测试,且测试位置不低于 3 个,对测试结果计算平均值,在所有液体均完成测试后,记录并保存试验数据。

1.4 集料表面能的计算

表面能试验所得的试验结果只是已知液体与集料表面的接触角值,要进一步计算才能得到集料的表面能参数。依据液固润湿特性,液体与集料的表面能参数的关系如式(1)所示。

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_a^{LW}\gamma_l^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_a^+\gamma_l^+} + 2\sqrt{\gamma_a^-\gamma_l^-} \quad (1)$$
式中: γ_l 为液体的表面能, mJ/m²; γ_a^{LW} 为沥青的范德华力分量, mJ/m²; γ_a^{AB} 为液体的范德华力分量, mJ/m²; γ_a^+ 为集料的酸基; γ_l^+ 为液体的酸基, mJ/m²; γ_a^- 为沥青的碱基, mJ/m²; γ_l^- 为集料的碱基, mJ/m²; θ 为液体与集料试样间的接触角, °。

液体或固体的表面能 γ 可采用范德华力参数 γ^{LW} 、酸碱极性参数 γ^{AB} 表示。其中,酸碱极性参数 γ^{AB} 可采用酸基参数 γ^+ 、碱基参数 γ^- 表示,其具体关系如式(2)所示。

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}; \gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (2)$$
式中: γ^{LW} 为分子间范德华力(包括色散力、诱导力和取向力), mJ/m²; γ^{AB} 为 Lewis 酸碱力(包括共价键、离子键), mJ/m²; γ^+ 为电子受体, mJ/m²; γ^- 为电子供体, mJ/m²。

已知蒸馏水、乙二醇、甲酰胺 3 种液体在 25 ℃时的表面能参数如表 2 所列,分别测定其与集料的接触角,依据式(1)可得到 3 组方程,计算方程组即可得到表面能各项参数值 γ_a^{LW} 、 γ_a^+ 、 γ_a^- ;采用式(2)计算可得到表面能 γ 和酸碱力 γ^{AB} 。

表 2 蒸馏水、乙二醇、甲酰胺表面能参数 单位: mJ/m ²					
液体类型	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
蒸馏水	72.8	21.6	51.0	25.5	25.5
乙二醇	48.3	29.3	19.0	1.92	47
甲酰胺	58.2	39.5	18.7	2.28	39.6

2 结果与讨论

2.1 集料种类对表面能参数的影响

测试液体与不同种类集料表明的接触角值,并计算其表面能参数,计算结果如表 3 所列。

表 3 各类沥青表面能参数					单位: mJ/m ²
集料种类	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^{+}	γ^{-}
玄武岩	32.21	32.21	0.00	0.00	28.87
辉绿岩	34.08	34.08	0.00	0.00	33.64
石灰岩	45.25	45.25	0.00	0.00	40.97
砂岩	46.18	46.18	0.00	0.00	42.63
花岗岩	29.48	29.48	0.00	0.00	24.66

分析表 3 可知,集料内部作用力主要由分子间的范德华力 γ^{LW} 提供,酸碱极性力大小为 0,原因是集料内部固体分子间间距较小,分子间作用力即范德华力作用较强,且集料表面的固体分子较活跃,供电子能力较强,碱基作用较强,酸基作用较弱,故酸碱极性作用为零。

从表 3 可以看出,不同集料的表面能参数有所差异,表面能变化范围在 25~50 mJ/m² 间。各集料的表面能大小排序依次是砂岩>石灰岩>辉绿岩>玄武岩>花岗岩,造成这一差异的主要原因是集料的晶面构造不同(即原子组成和排列各向异性,也称表面不均匀性),且矿物成分与含量不同。砂岩和石灰岩属于沉积岩,表面构造呈现多孔,所受不饱和分子间作用力大,故其表面能 γ 与范德华力作用 γ^{LW} 均偏大;玄武岩、辉绿岩、花岗岩同属岩浆岩,大多呈晶质或玻璃质结构,晶面原子堆积紧密,故表面能与范德华力作用均比沉积岩低。由此可见,集料晶面原子构造越分散,表面能与范德华力作用越大。

各集料的化学组成如表 4 所列,可以看出砂岩与石灰岩所含的碱性矿物 CaO 较多,其表面能 γ 及碱基参数 γ^- 作用较大;玄武岩、辉绿岩和花岗岩中所含酸性矿物 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量较多,集料表面能及碱基参数较小。可见,碱性矿物的含量越多,集料表面能及碱基参数作用越大。

表 4 各集料化学组成成分比例 单位: %					
集料种类	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
玄武岩	51.55	14.68	3.20	8.89	6.80
辉绿岩	50.84	19.82	2.45	9.47	6.86
石灰岩	1.01	0.27	0.27	56.27	0.27
砂岩	22.31	1.26	1.39	49.81	3.82
花岗岩	69.62	15.69	2.60	1.81	0.02

2.2 集料表面性状对表面能参数的影响

(1) 粗糙度

测试液体与不同粗糙度玄武岩集料表面的接触角值,并计算各项表面能参数,结果如表 5 所列。

分析表 5 可以看出,随着水砂粒径的变细,集料表面粗糙程度变小,集料表面能也逐渐减小,表面能

表 5 不同表面粗糙度的玄武岩集料表面能参数 单位: mJ/m^2

	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
120#	36.32	36.31	0.01	0.00	31.11
240#	32.21	32.21	0.00	0.00	28.87
320#	30.16	30.16	0.00	0.00	25.77

参数中范德华力作用与碱基作用成分也变小。这一变化的原因可能是经过粗型号水砂纸打磨后的集料表面裸露出的游离态固体分子较多,这些游离态分子与空气分子之间的接触空间大,分子间距小,从而固-气分子间作用力更强;同时集料中的强碱分子如钙、镁,由嵌固态变成游离态,极性作用增强,表面能变大;而经细砂打磨后,试验结果则相反。

(2) 含泥量

测试液体与不同含泥量集料表面的接触角值,计算其表面能参数,计算结果如表 6 所列。

表 6 不同含泥量玄武岩集料表面能参数 单位: mJ/m^2

含泥量/%	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
0.2	30.30	30.29	0.01	0.00	28.03
0.6	28.54	28.52	0.02	0.00	32.10
1.0	25.93	25.92	0.00	0.00	34.40

由表 6 可以看出,随着含泥量的增加,集料表面能和表面能参数范德华力作用减小,但碱基作用成分增加。说明泥土的加入改变了集料表面的颗粒分布和集料表面活性,泥土作为颗粒黏附在集料表面,增加集料表面分子间距,降低分子间相互作用力;同时泥土中一般含有矿物质、有机质等活性成分,随着泥土含量增加,集料表面活性提升,碱基作用成分增加,而由于酸基参数几乎为零,最终酸碱极性力为零。

(3) 含水量

测试液体与不同含水量集料表面的接触角值,计算其表面能参数,计算结果如表 7 所列。

表 7 不同含水量玄武岩集料表面能参数 单位: mJ/m^2

含水量/%	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
0.5	31.74	31.74	0.00	0.00	28.86
1.0	29.26	29.26	0.00	0.01	27.11
1.5	26.83	26.82	0.00	0.01	25.11

随着集料表面自由水含量的增加,集料表面能降低,范德华力作用 γ^{LW} 与碱基作用成分 γ^- 也降低。其原因可能是集料表面存在的水分子的酸性氢键力

会与集料表面部分碱性活性分子发生反应,降低了集料表面能参数。

3 结 语

本文采用躺滴法表面能试验对集料表面能的影响因素进行了分析,得到结论如下所列。

(1)集料表面能在 $25\sim50\text{ mJ}/\text{m}^2$,不同种类集料的表面能参数的差异主要取决于集料晶面的构造及其矿物组成;集料所含碱性矿物越多,则晶面越分散,表面能参数越大。

(2)集料表面粗糙度越大,其表面能越高:集料表面粗糙度较小时,由于裸露出的游离态固体分子较多,与空气分子间的接触空间大,分子间距小,从而固-气分子间作用力较强而固-液分子间作用力减弱。

(3)集料表面的含泥量越大,集料表面能越小:泥土的加入改变了集料表面的颗粒分布和集料表面活性。泥土作为颗粒黏附在集料表面,会增加集料表面分子间距,降低分子间相互作用力。

(4)集料表面的含水量越大,集料表面能越小:集料表面存在的水分子的酸性氢键力会与集料表面部分碱性活性分子发生反应,降低了集料表面能参数。

(5)未来,探究沥青及集料的表面能与混合料抗水损坏性能的相关关系等的研究还有待进一步开展。

参考文献:

[1] 李芬. 沥青混凝土微观结构和水破坏研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.

[2] 冯新军, 郝培文. 集料表面能对热拌沥青混合料性能的影响[J]. 中外公路, 2005, 25(1): 88-90.

[3] 原健安, 张登良. 沥青与集料黏附性研究[J]. 中国公路学报, 1995, 8(4): 7-10.

[4] 延西利, 梁春雨. 沥青与石料间的剪切粘附性研究[J]. 中国公路学报, 2001, 14(4): 25-27.

[5] 周卫峰. 沥青与集料界面粘附性研究[D]. 西安: 长安大学, 2002.

[6] 王威娜, 徐青杰, 周圣雄, 等. 沥青-集料黏附作用评价方法综述[J]. 材料导报, 2019, 33(13): 2197-2205.

[7] 孙瑜, 李立寒, 孙艳娜. 沥青表面能试验方法与试验条件[J]. 建筑材料学报, 2017, 103(3): 489-494.