

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



Ивкин Алексей Сергеевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМА С МИНЕРАЛЬНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОИЗВОДСТВА
АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Васильев Валентин Всеволодович

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ – 2019 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Общие сведения об асфальтобетонных смесях.....	9
1.2 Разрушающие факторы, воздействующие на асфальтобетон в процессе его эксплуатации ...	10
1.3 Нефтяные битумы	11
1.3.1 Состав и строение дисперсной системы битумов	12
1.3.2 Причины низкого качества отечественных дорожных битумов.....	13
1.3.3 Адсорбция компонентов битума на поверхности заполнителя	13
1.4 Минеральные материалы, применяемые для производства асфальтобетонных смесей.....	16
1.4.1 Классификация и минеральный состав горных пород, применяемых для производства асфальтобетонных смесей	17
1.4.2 Химический состав и структура основных породообразующих минералов	20
1.5 Теории адгезии применительно к взаимодействию в системах «битум-заполнитель»	23
1.5.1 Теория слабых граничных слоев.....	23
1.5.2 Механическая теория	25
1.5.3 Электростатическая теория	26
1.5.4 Теория химических связей.....	28
1.6 Сведения об адгезии битума с основными породообразующими минералами в сухих и влажных условиях	31
1.7 Применение адгезионных добавок для улучшения сцепления битума с минеральными материалами.....	33
1.8 Методы оценки сцепления битума с минеральными материалами	36
Выводы по главе 1:.....	39
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1 Объекты исследования	41
2.1.1 Нефтяные вяжущие	41
2.1.2 Минеральные материалы	41
2.1.3 Адгезивы.....	43
2.2. Методы исследования.....	44
2.2.1 Оценка сцепления битума с минеральными материалами	44
2.2.2 Петрографический анализ	44
2.2.3 Рентгенофлуоресцентный анализ	45
2.2.4 Синхронный термический анализ.....	45
2.2.5 Определение параметров шероховатости поверхности.....	45

2.2.6 Инфракрасная спектроскопия	45
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ СЦЕПЛЕНИЯ БИТУМА С МИНЕРАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	46
Выводы по главе 3:.....	59
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВОВ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИХ СЦЕПЛЕНИЕ С БИТУМОМ И ЕГО ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ	60
4.1 Влияние элементного состава минеральных материалов на их сцепление с дорожным битумом.....	60
4.2 Закономерности распределения битума на поверхности минеральных материалов	66
4.3 Влияние порообразующих минералов на термоокислительное старение битума.....	70
Выводы по главе 4:.....	77
ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ АДГЕЗИВОВ И СПОСОБОВ ИХ ВВЕДЕНИЯ В БИТУМОМИНЕРАЛЬНЫЕ СМЕСИ.....	79
5.1 Поверхностная обработка минерального материала водными растворами адгезивов	79
5.2 Влияние продолжительности термостатирования, температуры термостатирования и расхода адгезивов на эффективность поверхностной обработки минеральных материалов.....	80
5.3 Оценка эффективности поверхностной обработки минерального материала водными растворами коммерческих адгезионных добавок	85
5.4 Изучение термической стабильности адгезионных добавок	92
Выводы по главе 5:.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	99
СПИСОК ТЕРМИНОВ	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	110
Приложение А	110
Приложение Б.....	111

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с Транспортной стратегией Российской Федерации на период до 2030 года [1], одним из основных направлений развития научного обеспечения в дорожном хозяйстве является проведение прикладных исследований, обеспечивающих увеличение межремонтных сроков службы автомобильных дорог и разработка энергосберегающих и ресурсосберегающих технологий.

За рубежом межремонтный период асфальтовых автомобильных дорог составляет 10-12 лет, в России – 3-4 года. В России значительная часть материальных, трудовых и энергетических ресурсов расходуется на ремонт и реконструкцию, а не на строительство новых дорог [2,3].

Основными причинами преждевременного разрушения дорожных покрытий является малая водо- и морозостойкость асфальтобетона [3–7].

Вода проникает в поры и трещины асфальтобетона и при понижении температуры приводит к растрескиванию битума и минерального материала. В течение многих циклов оттаивания-замораживания происходит постепенная потеря прочности дорожного покрытия. Однако основным фактором разрушения является взаимодействие воды и заполнителя, в результате чего битум постепенно вытесняется с поверхности минерального материала. Воздействие динамических нагрузок от проезжающих автомобилей на участки дорожного покрытия с пониженной прочностью приводит к разрушению последнего [5,8].

Главной причиной проникновения влаги в асфальтобетон и вытеснения битума водой с поверхности минерального материала является плохая адгезия битума к заполнителю [6–8].

По мнению [9] адгезия – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

До сих пор механизмы адгезионного взаимодействия в системах «битум-заполнитель» до конца не выяснены. Поэтому этой проблеме посвящено большое количество научных работ. Понимание механизмов адгезии между заполнителями и битумом необходимо для обеспечения прочности и долговечности асфальтовых дорожных покрытий [5,7,10–19].

Преимущественно на адгезию влияет качество минерального материала, так как горные породы, которые наиболее часто используются в качестве заполнителей асфальтобетонных смесей, состоят из разных минералов, каждый из которых характеризуется своим химическим составом, а значит и специфическими механизмами взаимодействия с битумом. Кроме участия в адгезионном взаимодействии, заполнители ускоряют процесс окислительного старения битума, которое происходит из-за действия ультрафиолетового излучения, высоких температур

и динамических нагрузок на дорожное покрытие. Из-за этого битум становится более хрупким, что, в конечном счете, также сокращает срок службы автомобильных дорог [5,8,12,14,20,21].

Установление закономерностей влияния элементного и минерального составов заполнителей на стойкость битумо-минеральных смесей к действию воды и изучение влияния породообразующих минералов на термоокислительное старение битума позволит подбирать битум, минеральный материал и адгезионные добавки для производства качественных асфальтобетонных смесей, обеспечивающих требуемую долговечность дорожных покрытий, что делает данную работу **актуальной**.

Цель работы – установление закономерностей взаимодействия битума с минеральными материалами в зависимости от их качества и условий подготовки поверхности.

Для реализации поставленной цели диссертационной работы необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику оценки сцепления битума с минеральными материалами с минимальным влиянием субъективных факторов и относительной погрешностью не более 15 %;
2. С помощью разработанной методики установить тенденции влияния элементного и минерального составов материалов на их сцепление с битумом;
3. Установить влияние основных породообразующих минералов на термоокислительное старение битума;
4. Для нужд ГК ОАО «АБЗ-1» с помощью разработанной методики и установленных закономерностей определить заполнители (граниты, габбро и др.) из различных карьеров, которые имеют наилучшее сцепление с битумом;
5. Произвести сравнительную оценку эффективности действия различных адгезионных добавок и методов их введения в битумо-минеральные смеси.

Степень разработанности темы исследования.

Проблемам качества нефтяных битумов, в том числе адгезионному взаимодействию битума с минеральными материалами посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных авторов: Р.Б. Гуна [22], А.А. Гуреева [21], И.В. Королева [23], В.В. Ядыкиной [24], В.А. Золотарева [25], Л.Б. Гезенцева [26], Н.В. Горелышева [27], Arno Hefer и Dallas Little [5] и многих др.

Разработке и усовершенствованию методов оценки сцепления битума с минеральными материалами посвящены работы отечественных и зарубежных ученых: А.С. Колбановской [28], Т.С. Худяковой [29], В.А. Золотарева [25], С.В. Ефремова [30], Hanna Kallenn [31], Jun Yuan и соавт. [32] и др. Данные исследования направлены на разработку способов количественной характеристики сцепления.

Научная новизна:

1. Разработана методика оценки сцепления битума с минеральными материалами, в которой степень покрытия минерального материала битумом производится с помощью компьютерных средств. Новизна работы подтверждена патентом РФ № 2686340 «Способ оценки сцепления битума с минеральными материалами»;
2. Установлено, что с увеличением суммарного содержания кальция, магния, железа и алюминия (в пересчете на оксиды) в минеральных материалах их сцепление с битумом повышается, а с увеличением суммарного содержания кремния, калия, натрия и углерода (в пересчете на оксиды) их сцепление с битумом понижается;
3. Впервые установлено, что сцепление битума с минеральным материалом обусловлено устойчивостью пленки битумного вяжущего, удерживаемой на поверхности материала за счет когезии внутри слоя битума между участками с прочным адгезионным взаимодействием битума с наполнителем. Такими участками на поверхности горных пород являются зерна определенных минералов: кальцит, биотит, роговая обманка и пироксены;
4. Методом термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ-ДСК) в атмосфере воздуха при скорости нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ установлено, что термоокислительное старение битума значительно ускоряется при его контакте с минеральными материалами. Для битума тепловой эффект экзотермической реакции окисления с максимумом в интервале $290\text{--}310\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $1,7\%$ от суммарного, для смесей: с гранитом – $44,0\%$, с кальцитом – $60,0\%$, с калиево-натриевым полевым шпатом – $60,0\%$, с роговой обманкой – $65,0\%$, олигоклазом – $67,0\%$, с мусковитом – $69,0\%$, с кварцем – $74,0\%$, ортоклаз-пертитом – $89,0\%$. По значениям температуры, при которой наблюдается экзотермический максимум, соответствующий окончательному окислению битума, минералы можно расположить в ряду: роговая обманка ($366,16\text{ }^{\circ}\text{C}$), мусковит ($385,18\text{ }^{\circ}\text{C}$), олигоклаз ($391,47\text{ }^{\circ}\text{C}$), калиево-натриевый полевой шпат ($395,43\text{ }^{\circ}\text{C}$), ортоклаз-пертит ($411,76\text{ }^{\circ}\text{C}$), кальцит ($433,26\text{ }^{\circ}\text{C}$) и кварц ($441,52\text{ }^{\circ}\text{C}$);
5. Установлено, что поверхностная обработка минерального материала водными растворами адгезионных добавок позволяет улучшить его сцепление с битумом. Наилучший эффект среди исследованных добавок при 3-х кратном уменьшении расхода по сравнению с модификацией битума наблюдается для Cescabase RT 945 и Iterlene PE-31.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Теоретическая значимость заключается в проведении комплексного исследования взаимодействия битума с минеральными материалами с использованием современных аналитических методов и разработанной методики, которое позволило установить и обосновать влияние элементного и минерального составов наполнителей на их сцепление с битумом, а также влияние порообразующих минералов на термоокислительное превращение битума;

2. Практическая значимость заключается в разработке методики, которая позволяет производителям асфальтобетонных смесей выбирать каменные материалы и нефтяной битум с наилучшими адгезионными свойствами, а также оценивать эффективность действия адгезионных добавок;
3. Для ГК ОАО «АБЗ-1» с помощью разработанной методики из 14 предоставленных образцов были установлены минеральные материалы с наилучшим сцеплением с БНД-60/90. Такими материалами являются: диорит с карьера «Щелейки» (сцепление 70 %), габбро с Западно-Каккаровского месторождения (сцепление 75 %) и габбро-диабаз с карьера «Чевжавара» (сцепление 85 %). Остальные материалы из предоставленных характеризуются сцеплением ниже 70 %. Результаты проведенной работы зафиксированы актом внедрения;
4. С помощью разработанной методики оценена эффективность действия различных адгезионных добавок. При введении добавок в количестве 0,6 % масс. в БНД-50/70 его сцепление с гранитом возрастает с 18 % до: 34 % для Cecabase RT 945, 54 % для добавки «Образец № 3», 59 % для добавки «Образец № 4», 85 % для Iterlene PE 31, 88 % для Stardope 130 P и 93 % для АМДОР;
5. С помощью разработанной методики оценена эффективность действия адгезионных добавок при их нанесении на поверхность минеральных материалов в виде водных растворов. Сцепление БНД-50/70 с гранитом, содержащим ~0,18 г добавки на 1 м² поверхности (в расчете на сухое вещество) составило: 33 % для добавки «Образец № 4», 43 % для добавки «Образец № 3», 55 % для Cecabase RT 945, 59 % для Iterlene PE 31, 69 % для Stardope 130 P, 75 % для Zycosoil и 80 % для АМДОР;
6. На основе п. 4 и 5 можно заключить, что универсальными добавками являются АМДОР, Stardope 130 P, Iterlene PE 31, которые имеют высокую эффективность и при введении их в битум, и при поверхностной обработке;
7. С помощью ТГ-ДСК анализа было установлено, что испарение, окисление и разложение добавок начинается при температуре: ~100 °С для добавки «Образец № 3», ~125 °С для добавки «Образец № 4», ~150 °С для Zycosoil, ~180 °С для Cecabase RT 945; ~200 °С для Stardope 130 P, Iterlene PE 31 и АМДОР.

Методология и методы исследования. Для реализации поставленной цели диссертационного исследования использовалась современная лабораторная база кафедры химических технологий и переработки энергоносителей и Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Используются различные современные физико-химические методы исследований: синхронный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, а также оптическая микроскопия,

петрографический анализ, разработанная методика оценки сцепления битума с минеральными материалами.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанная методика оценки сцепления битума с минеральными материалами с применением компьютерных средств для определения степени покрытия поверхности минерального материала битумом после проведения испытания.
2. Установленные закономерности влияния элементного и минерального составов заполнителей на их сцепление с битумом, а также влияние основных породообразующих минералов на термоокислительные превращения битума.
3. Результаты сравнительной оценки эффективности способов введения адгезионных добавок в битумо-минеральные смеси.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов работы основывается на применении современных физико-химических методов исследования и поверенных приборов, сходимости и воспроизводимости экспериментальных данных.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на следующих конференциях и конкурсах: Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» в 2016 г. (г. Санкт-Петербург); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» в 2016 г. (г. Уфа); международной конференции «11 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler» в 2016 г. (г. Фрайберг); III Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие технологии функциональных материалов» в 2016 г. (г. Санкт-Петербург), получена грамота за 1 место; III Всероссийской научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии в дизайне» в 2017 г. (г. Санкт-Петербург); финале ежегодного всероссийского конкурса молодежных проектов по инновационному развитию бизнеса «Технократ» в 2017 г. (г. Москва); VIII Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки-2018» в 2018 г. (г. Санкт-Петербург); 73-ей Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2019» (Москва, 2019 г.). За научный проект в рамках диссертационной работы был получен грант компании BP (Великобритания).

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях научных изданий, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 1 статьи, опубликованной в журнале, цитируемом Scopus и тезисах докладов 10 международных и всероссийских конференций. Получен патент РФ на изобретение.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения об асфальтобетонных смесях

Для устройства покрытий и оснований автомобильных дорог применяют асфальтобетонные смеси, которые производят путем смешения битума с минеральными материалами. Уплотненную асфальтобетонную смесь называют асфальтобетоном [33].

В состав асфальтобетона обычно входит щебень или гравий, песок, минеральный порошок и нефтяной битум, которые смешиваются в определенных соотношениях [27]. Пределы содержания компонентов асфальтобетона представлены в Таблице 1. Точное дозирование компонентов и наличие минерального порошка являются отличительными особенностями асфальтобетона по сравнению с другими битумо-минеральными смесями [27].

Таблица 1 – Содержание компонентов в асфальтобетоне [27]

Компонент	Содержание в асфальтобетоне, % масс.
Щебень или гравий	20-65
Песок	30-66
Минеральный порошок	4-14
Битум	5-7

Основные механические нагрузки в асфальтобетоне несет минеральный компонент, поэтому большое внимание уделяется его твердости. Битум упруго фиксирует минеральные частицы относительно друг друга [8].

Конструкция дорожной одежды включает покрытие, основание и подстилающий слой [27]. Покрытие включает один или два слоя асфальтобетона. Основание включает верхний слой из связных материалов и нижний из дискретных. Дискретными материалами являются: щебень, гравий, отходы промышленности [27].

Качество асфальтобетонного покрытия и дорожной одежды в целом зависит от многих причин, начиная с соблюдения правил укладки дорожного полотна и кончая качеством используемых материалов [8,27].

Протяженность автомобильных дорог в России в настоящее время составляет около 1 млн. км. По данным Федеральной дорожной службы России для удовлетворения потребности страны протяженность сети автомобильных дорог должна составлять не менее 1500 тыс. км [3].

1.2 Разрушающие факторы, воздействующие на асфальтобетон в процессе его эксплуатации

В процессе эксплуатации асфальтовое дорожное покрытие подвергается разрушающему воздействию динамических нагрузок от проезжающего автомобильного транспорта, погоды и климатических условий, в результате чего может происходить периодическое увлажнение и высушивание, замораживание и оттаивание [8,34].

В связи с действием указанных разрушающих факторов асфальтовое дорожное покрытие должно обладать следующими эксплуатационными свойствами:

- прочностью на сжатие;
- морозоустойчивостью;
- деформативностью;
- теплоустойчивостью.

Тип и марка асфальтобетонной смеси выбираются в зависимости от климатических условий и интенсивности транспортных потоков [8].

Отличительной особенностью асфальтобетона от цементобетона и других бетонов является размягчение и снижение прочности (термопластичность) до 0,8-1,0 МПа при температурах 40-50 °С, а также повышение твердости и прочности до 10,0-15,0 МПа при отрицательной температуре. Термопластичность асфальтобетона обусловлена термопластичностью битума [27].

Термопластичность асфальтобетона обуславливает характер деформаций дорожного покрытия: летом может происходить образование волн, колеи; зимой – растрескивание, а весной – выкрашивание частиц заполнителя [27].

Интенсивность движения на дорогах может достигать нескольких десятков тысяч автомобилей в сутки. Осенью и весной плотность и прочность асфальтобетона снижается из-за водонасыщения и набухания. В разных климатических зонах температура покрытия может опускаться до минус 50 °С, или подниматься до 60 °С. Поэтому для создания покрытий со сроком службы 20 и более лет необходимо учитывать интенсивность движения и климатические условия [27].

Основными характеристиками качества асфальтобетона являются: сопротивление растяжению при изгибе от транспортных нагрузок, осевому растяжению при морозных усадках и сопротивление сдвигу от касательных колесных нагрузок [27]. Также на срок службы асфальтобетонных покрытий (АБП) влияет теплофизическая совместимость материалов покрытия и основания [27].

Механическая прочность асфальтобетона, как композиционного материала во многом зависит от деформативности битума и его сцепления с минеральным материалом.

При понижении температуры окружающей среды ниже 4 °С под влиянием влажности в частицах каменного материала и самом битуме могут возникать трещины. В эти трещины может проникать вода, которая при охлаждении ниже 4 °С расширяется, увеличивая размер трещин, а при оттаивании препятствует их релаксации.

Из-за гидрофильности минерального материала происходит постепенное вытеснение с его поверхности пленки нефтяного битума при проникновении воды на межфазную поверхность [8,34]. Данный тип разрушения асфальтобетонных смесей обусловлен недостаточным адгезионным взаимодействием между вяжущим и минеральным материалом.

Из-за отслаивания битума водой с поверхности минерального материала, механические характеристики асфальтобетона с течением времени ухудшаются. Что приводит под действием динамических нагрузок от транспортных средств к выкрашиванию частиц каменного материала, образованию ям.

Для увеличения срока службы дорожных покрытий необходимо обеспечение прочного адгезионного взаимодействия между компонентами асфальтобетонных смесей [8].

Другой причиной разрушения асфальтовых дорожных покрытий является старение битума, которое определяется как совокупность обратимых и необратимых изменений его химического состава и структурно-механических свойств при производстве и эксплуатации асфальтобетона [3,39]. Старение связывают с термоокислительными превращениями, избирательной адсорбцией компонентов битума поверхностью минерального материала, воздействием инфракрасного и ультрафиолетового излучения и механическими нагрузками. Старение битума при контакте с минеральными материалами значительно ускоряется [21,36].

1.3 Нефтяные битумы

Нефтяные битумы составляют 3-4 % от мирового объема производства товарных нефтепродуктов. Основным потребителем битумов является дорожная отрасль (~85 %), так как битум является наиболее дешевым и универсальным материалом для производства асфальтобетонных смесей [3].

В России ежегодно производится около 5 млн. т битума, это составляет около 4 % от мирового производства. Для строительства 1 км дороги с асфальтобетонным покрытием требуется от 50 до 200 т битума [3].

Основные свойства нефтяных битумов, применяемых для дорожного строительства, определяются нормативными документами [37–39]. К ним относятся: прочность при

повышенных температурах (теплостойкость), пластичность при отрицательных температурах (морозостойкость), сопротивление сжатию, удару, разрыву под воздействием движущегося транспорта, хорошее сцепление с сухой и влажной минеральной и металлической поверхностью, сохранение в течение длительного времени первоначальной вязкости и прочности и др. [8].

1.3.1 Состав и строение дисперсной системы битумов

Нефтяные битумы подразделяются по способу производства на остаточные, окисленные, осажденные и компаундированные. Свойства нефтяных битумов зависят главным образом от их химического состава, который обусловлен природой нефтяного сырья и технологией производства [3,22,40].

По современным данным битумы представляют собой нефтяные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются ассоциаты асфальтенов и смол, а дисперсионной средой – раствор парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов или спиртобензольных смол [3,21,24].

Смолы и асфальтены являются наиболее полярными компонентами битума. Эти компоненты характеризуются наибольшим размером молекул и наибольшей молекулярной массой. Гетероатомные соединения также придают молекулам битума полярность. Наибольшее количество гетероатомных соединений представлено смолами и асфальтенами [5,20,41].

Соединения компонентов битума способны к ассоциации, однако процесс ассоциации не заканчивается на стадии производства. Поэтому в ходе хранения свойства битума изменяются [20,36].

В работе [36] установлено, что дисперсная система битума достигает термодинамического равновесия при комнатной температуре в течение 10-60 дней, а при температуре 160 °С в течение ~5 часов. На скорость достижения равновесия помимо температуры влияет содержание дисперсной фазы битума. При более высоком содержании дисперсной фазы термодинамическое равновесие достигается быстрее за счет более высокой скорости встречи молекул способных к ассоциации путем диффузии.

При температурах термостатирования 140 и 160 °С увеличение жесткости в дисперсной системе битума в основном связано со структурными изменениями. Вклад окислительных процессов при данных температурах незначителен [36].

Полная поверхностная энергия битумов составляет от 50 до 55 мДж/м² – примерно столько же, как и у парафиновых углеводородов, т.е. в условиях равновесия на поверхности

битума преобладают СН_3 -группы. Этим объясняется гидрофобность различных битумных материалов [42].

1.3.2 Причины низкого качества отечественных дорожных битумов

По мнению [3] для достижения срока службы дорожных покрытий до 25 лет достаточно использовать качественный битум. Отечественные нефтяные вяжущие обладают рядом недостатков, из-за чего совместно с влиянием других факторов снижается срок службы дорог.

Для производства битумов наиболее пригодны сернистые высокосмолистые нефти нафтенового основания. Из более чем 1500 известных в мире марок нефти только единицы пригодны для производства высококачественных дорожных битумов. В России к таким маркам относятся, например, нефти Ярегского месторождения [20].

В дорожном строительстве за рубежом в основном используют остаточные битумы. В нашей стране из-за того, что подавляющее количество российских нефтей характеризуется малым содержанием смол и асфальтенов, производят в основном окисленные битумы. В ходе процесса окисления концентрация компонентов в битуме изменяется, возрастает содержание асфальтенов. Также отечественные нефти характеризуются относительно высоким содержанием парафинов, что может отрицательно сказываться на сцеплении с заполнителем [3,22].

Кроме того существующие требования к дорожным битумам, сформулированные в ГОСТ 33133-2014, являются несовершенными, так как соответствие показателей, сформулированных в ГОСТ не обеспечивает должный срок службы дорог [3]. Поэтому в настоящее время в России вводится комплексная система проектирования асфальтобетонных смесей Superpave [43,44]. Эта система помимо метода проектирования состава асфальтобетонных смесей включает принципиально иные методы испытания для дорожных битумов и асфальтобетонных смесей, что позволяет очень точно подбирать вяжущее и заполнитель под конкретные условия эксплуатации. Методология SuperPave уже давно применяется в развитых странах и зарекомендовала себя как надежный способ повышения срока службы асфальтовых дорожных покрытий.

1.3.3 Адсорбция компонентов битума на поверхности заполнителя

Непосредственно контактирует с поверхностью минеральных материалов часть битумного вяжущего, которая содержит карбоксильные группы и обладает хорошей адгезией только к материалам основной природы [8].

Химически активные участки на поверхности заполнителя способствуют адсорбции/хемосорбции особо полярных компонентов битума, однако, покрытие этих участков неполярными углеводородами может полностью нивелировать их активность [5,8,24].

Однако при контакте битума с заполнителем при высоких температурах, более полярные компоненты должны вытеснять менее полярные на поверхности заполнителя [41]. В [36] установлено, что сцепление гранита с битумом возрастает по ГОСТ 11508-74 при увеличении продолжительности термостатирования. Максимальное значение сцепления достигается к 3-4 часам термостатирования битумоминеральных смесей (БМС) при 160 °С, то есть наступает адсорбционное равновесие.

Учеными [41,45,46] были проведены исследования по определению соединений битума, которые адсорбируются на поверхности заполнителя, а также склонности этих соединений к вытеснению водой. В Таблице 2 представлены результаты изучения сродства соединений битума с поверхностью заполнителей.

Таблица 2 – Общее сродство соединений битума с поверхностью заполнителей

Наиболее сильно адсорбирующиеся соединения битума на поверхности заполнителей		
По данным [46]	По данным [41]	По данным [45]
Карбоновые кислоты Ангидриды 2-Хинолины Сульфоксиды Пиридин Кетоны	Карбоновые кислоты Ангидриды Фенолы 2-Хинолины Сульфоксиды Кетоны Пиридин	Карбоновые кислоты Сульфоксиды Пиридин Фенолы Кетоны
Восприимчивость адсорбированных соединений битума к вытеснению водой (сверху вниз в порядке уменьшения)		
Карбоновые кислоты Ангидриды Сульфоксиды Пиридин 2-Хинолины Кетоны	Ангидриды Карбоновые кислоты Пиридин Сульфоксиды Кетоны Фенолы	Сульфоксиды Карбоновые кислоты Кетоны Пиридин Фенолы

Из данных видно, что соединения битума, которые наиболее сильно адсорбируются на поверхности заполнителей, также легко вытесняются водой. Среди этих соединений вещества в основном кислого типа. Эти вещества содержатся в битуме в очень небольших количествах, однако во фракции, которая адсорбируется на заполнителе, их концентрация наиболее высокая [5]. Исследования [47] подтвердили, что карбоновые кислоты мигрируют на границу раздела кварц-битум со временем.

Карбоновые кислоты и сульфоксиды составляют почти половину всех веществ, адсорбирующихся на заполнителе. Это гидрофильные моnofункциональные соединения с алифатическими структурами. Это может способствовать их вытеснению водой.

Полифункциональные соединения, содержащиеся в битуме, более сильно адсорбированы. Типичные полифункциональные молекулы содержат кетоны, ангидриды и азот [5].

Как показали исследования [48] десорбция растворителями таких соединений как пиридин и пиррол с поверхности заполнителя не всегда осуществима. Пиридин удалось десорбировать с поверхности заполнителя при 240 °С только с добавлением воды. В этих исследованиях пиридин имитировал основные азотные соединения в битуме, а также действие аминовой адгезионной добавки. Результаты показали, что имеет значение, какое соединение сначала покрывает поверхность заполнителя. Если сначала заполнитель покрывает карбоновая кислота, то пиридин легко вытесняется водой [5].

На Рисунке 1 представлены функциональные группы соединений, содержащихся в битуме, которые в основном участвуют во взаимодействии битума с заполнителем [5].

В работе [8] проведена оценка сцепления отдельных компонентов битума с гранитом и мрамором (Таблица 3).

По данным Таблицы 3 видно, что на поверхности гранита лучше всего отслаивающему действию воды сопротивляются парафино-нафтеносодержащие углеводороды и спирто-толуольные смолы. Мрамор показывает хорошее сцепление со всеми компонентами битума.

Пленка из адсорбированных соединений компонентов битума на поверхности кислого минерального материала, устойчивая к отслаивающему действию воды, значительно тоньше, чем на поверхности мрамора и поэтому не обеспечивает когезионной связи с массой битума [8].

Прочность и долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий в значительной степени зависит от устойчивости к термической и термоокислительной деструкции, что обусловлено наличием легкоокисляющихся групп в молекулах тяжелых фракций переработки углеводородного сырья [49].

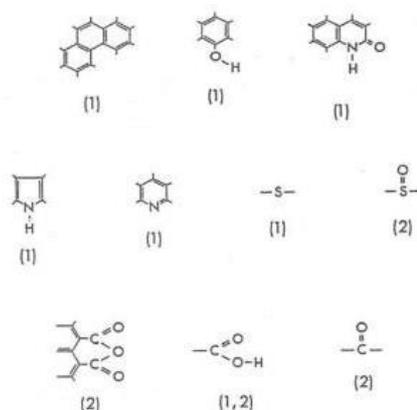


Рисунок 1 – Примеры важных химических функциональных групп (1) природного происхождения и (2) образованных при окислительном старении [50]

Таблица 3 – Сцепление БНД-60/90 и отдельных его фракций с минеральными материалами разной химической природы [8]

Образец	Кислотное число, мг КОН/г	Сцепление с гранитом		Сцепление с мрамором	
		Визуально по ГОСТ 11508-74	По методике [29]	Визуально по ГОСТ 11508-74	По методике [29]
Битум	0,4000	Не соответствует	16	Контр. обр. 1	59
ПН	0,0886	Контр. обр. 3	30	Контр. обр. 1	62
МЦА	0,1037	Не соответствует	12	Контр. обр. 1	55
БЦА	0,1450	Не соответствует	14	Контр. обр. 1	54
ТС	0,4934	Не соответствует	13	Контр. обр. 1	57
СТС	3,7168	Контр. обр. 2-3	60	Контр. обр. 1	69

ПН – парафино-нафтеновые углеводороды; МЦА – моноциклоароматические углеводороды; БЦА – бициклоароматические углеводороды; ТС – толуольные смолы; СТС – спирто-толуольные смолы

1.4 Минеральные материалы, применяемые для производства асфальтобетонных смесей

Качество минеральных материалов, применяемых в дорожном строительстве на территории Российской Федерации регламентируется техническими условиями ГОСТ 3344-83, ГОСТ 8267-93, ГОСТ 8736-2014 и ГОСТ Р 52129-2003. Минеральные материалы для дорожного строительства применяются в виде щебня, гравия, песка и минерального порошка.

К допущенным для дорожного строительства на территории Российской Федерации относятся песок и щебень природного происхождения, а также шлаковые щебень и песок, получаемые на металлургических и фосфорных производствах. Эти материалы используются для возведения оснований, дополнительных слоёв оснований, покрытий и других конструктивных слоёв дорожной одежды [51–54].

"Щебнем, применяемым в строительстве и в том числе для производства асфальтобетонных смесей, называется неорганический зернистый сыпучий материал с зёрнами крупностью свыше 5 мм, получаемый дроблением горных пород, гравия и валунов, попутно добываемых вскрышных и вмещающих пород или некондиционных отходов горных предприятий по переработке руд и неметаллических ископаемых других отраслей промышленности и последующим рассевом продуктов дробления" [52].

"Гравием называется неорганический зернистый сыпучий материал с зёрнами крупностью свыше 5 мм, получаемый рассевом природных гравийно-песчаных смесей" [52].

"Щебень и гравий выпускают в виде следующих основных фракций: от 5 (3) до 10 мм; свыше 10 до 15 мм; свыше 10 до 20 мм; свыше 15 до 20 мм; свыше 20 до 40 мм; свыше 40 до 80 (70) мм и смеси фракций от 5 (3) до 20 мм" [52].

Песок – это природный неорганический сыпучий материал с крупностью зёрен до 5 мм, образовавшийся в результате естественного разрушения скальных горных пород и получаемый при разработке валунно-гравийно-песчаных, гравийно-песчаных и песчаных месторождений [53].

Минеральный порошок – это продукт помола горных пород или других минеральных материалов [54].

1.4.1 Классификация и минеральный состав горных пород, применяемых для производства асфальтобетонных смесей

В качестве заполнителей асфальтобетонных смесей преимущественно используются материалы природного происхождения – горные породы.

Все горные породы по происхождению делятся на три большие генетические группы: магматические (изверженные), метаморфические и осадочные. При застывании изверженной магмы в недрах земли образуются так называемые глубинные магматические породы, а при застывании магмы на поверхности земли образуются излившиеся магматические породы. Осадочными называются породы, которые образовались в результате разрушения и выветривания горных пород, а также в результате осаждения из воды минеральных веществ и накопления остатков и продуктов жизнедеятельности растений и животных.

Под воздействием высоких температур и давления, например, в земных недрах, горные породы могут вновь претерпевать изменения и превращаться из магматических или осадочных в метаморфические.

В качестве сырья для природных каменных дорожно-строительных материалов широко используются горные породы всех трех генетических групп: изверженных, осадочных и метаморфических (Таблица 4).

Горные породы различаются по минеральному составу. Из более 7000 известных на сегодняшний момент минералов в существенных количествах и наиболее часто в природе встречаются только около 100 – их называют пороодообразующими [4]. Горные породы часто весьма неоднородны по количественному соотношению пороодообразующих минералов и текстуре слагаемых ими агрегатов [2] (Таблица 5).

Магматические и метаморфические горные породы, в основной массе, являются наиболее качественным по механическим характеристикам минеральным сырьём для получения прочного щебня по сравнению с осадочными породами [2].

Таблица 4 – Классификация горных пород по происхождению [4]

Генетическая группа	Генетическая подгруппа		Горные породы
Магматические	Глубинные		Гранит, сиенит, диорит, габбро
	Излившиеся		Порфир, порфирит, диабаз, липарит, трахит, андезит, базальт
Осадочные	Обломочные	Рыхлые	Вулканический пепел, пемза
		Цементированные	Вулканический туф, трассы, туфолавы
	Механические отложения	Рыхлые	Глина, песок, гравий, природный щебень, валуны
		Цементированные	Песчаники, конгломераты, брекчии
	Химические осадки		Гипс, ангидрид, магнезит, известковые туфы, доломиты, некоторые известняки,
	Органогенные отложения		Известняки, мел, ракушечник, диатомит, трепел,
Метаморфические	Продукты видоизменения магматических пород		Гнейсы
	То же осадочных пород		Кварциты, мрамор, глинистые сланцы

Таблица 5 – Классификация и минеральный состав магматических горных пород [4]

Горные породы	Содержание SiO ₂ , % масс.	Минералы, входящие в состав породы	Вид породы		
			Глубинные	Излившиеся	
				Древние	Молодые
Кислые	Свыше 65	Полевые шпаты, кварц, слюды	Гранит	Кварцевый порфир, вулканический туф	Липарит
Средние	52-65	Полевые шпаты (ортоклаз), роговая обманка, биотит, авгит	Сиенит	Ортоклазовый порфир	Трахит
		Полевые шпаты (плагиоклаз), роговая обманка, биотит, авгит	Диорит	Порфирит	Андезит
Основные	40-52	Полевые шпаты (часто лабрадор), авгит, иногда оливин	Габбро	Диабаз	Базальт
Ультраосновные	Менее 40	Авгит	Пироксенит	-	-
		Авгит, оливин, рудные минералы	Перидотит	-	Пикрит
		Оливин, рудные минералы	Дунит	-	-

Одними из наиболее качественных из магматических горных пород для изготовления асфальтобетона являются габброидные породы (габбро-диабазы, габбро-нориты, габбро-диориты и др.). Щебень этих пород обладает высокой прочностью (1200-1400 МПа) и морозостойкостью (F300, F200), низкими показателями истираемости (И1) и отличным сцеплением с битумом.

Однако не всегда возможно использовать качественный минеральный материал для производства асфальтобетонных смесей.

Месторождения прочных изверженных пород распространены крайне неравномерно. При этом некоторые из них имеют небольшой объем запасов.

К наиболее распространенным изверженным породам относятся граниты, гранито-гнейсы и т.п. породы [8]. Эти кислые горные породы являются преобладающим видом сырья для производства асфальта в нашей стране. Наиболее богаты месторождениями прочных изверженных пород Республика Карелия, Ленинградская, Свердловская и Челябинская области [4].

Граниты обладают плохим сцеплением с нефтяным битумом, поэтому может происходить преждевременное разрушение асфальтовых дорожных покрытий на основе этих заполнителей.

В Таблице 6 представлено распределение горных пород по распространенности в природе.

Таблица 6 – Удельный вес месторождений горных пород разных генетических групп [4]

Генетическая группа	Горные породы	Удельный вес месторождений, % от общего количества
Магматические породы	Гранит	30,0
	Диорит	1,4
	Сиенит	1,2
	Габбро	2,7
	Андезит	1,8
	Кварцевый порфир	4,5
	Базальт	2,3
	Туф	1,8
	Диабаз	1,8
Итого		47,5
Осадочные породы	Известняки и доломиты	35,5
	Песчаники	12,7
Итого		48,2
Метаморфические породы	Мраморы	1,0
	Кварциты	0,6
	Гнейсы	2,7
Итого		4,3

Эксперты рынка отмечают, что транспортная составляющая может достигать 50 % стоимости каменного и песчаного материала, а перевозка в соседний регион щебня и гравия повышает их стоимость на 20-30 %, а песка – на 90 %. В себестоимости производства асфальтобетонных смесей материалоемкость продукции составляет наибольшую часть и достигает 82 % [2].

Важно, что частицы минерального материала одного месторождения могут существенно отличаться по минеральному и химическому составу. Примером может служить одна проба гранитного щебня, зёрна которого существенно разнятся по содержанию биотита. В одном зерне содержание этого темноватого минерала может быть не более 3 %, а в другом зерне порядка 15 %, что, естественно, отличает поверхностные особенности зёрен, в том числе и адгезионные свойства.

Такое свойство, как спайность, которая определяет способность кристаллов минералов раскалываться параллельно определенным сеткам пространственной решетки, отличающимся наиболее слабыми силами связи, во многом определяет морфологию зёрен щебня [2].

Линзы и прослои кварцевого состава в песчаном доломите, как отличающиеся по всем показателям от карбонатной матрицы, станут вероятными плоскостями разрушения породы в процессе дробления. Такие поверхности зёрен щебня будут сложены кварцем и отличаться от поверхностей того же зерна, сложенных доломитом, что, несомненно, будет определять неоднородность адгезионных свойств по отношению к битуму [2].

Не случайны поэтому оговорки производителей щебня в сертификатах продукции о том, что документ действителен лишь для конкретной пробы [2].

Таким образом, результаты комплексного исследования состава и свойств предназначенных для производства щебня различных типов горных пород различных месторождений, расположенных в различных регионах РФ, позволяют заключить, что обеспечение высокого качества асфальтобетона существенно определяется как исходными природными (первичными), так и приобретёнными в ходе технологического процесса производства (вторичными) физико-механическими свойствами минерального сырья [2].

1.4.2 Химический состав и структура основных породообразующих минералов

Горные породы состоят из одного, например, мрамор или нескольких минералов, которые имеют определенный химический состав и строение кристаллической структуры. Внутри структуры, каждый атом связан с соседними атомами через электростатические координационные связи. Полярные вещества состоят из молекул с ионной связью.

Кварц

Кристаллическая структура кварца (SiO_2) построена из кремнекислородных тетраэдров, расположенных винтообразно по отношению к главной оси кристалла [55].

В общем случае на поверхности кварца можно выделить следующие типы центров, которые могут участвовать в процессах адсорбции: 1) электроноакцепторные орбитали катионов металла; 2) электронодонорные ионы кислорода; 3) гидроксильно-гидратный покров, образующийся при различных формах адсорбции молекул воды и других ионов.

Также на поверхности кварца могут содержаться пленки оксидов, различных минералов и других частиц, которые будут определять химическую и адсорбционную активность частиц кварца [56].

Группа оливина

К этой группе относятся силикаты с изолированным тетраэдром SiO_4 в кристаллических структурах подкласса «А» с формулой $\text{A}_2[\text{SiO}_4]$, где $\text{A} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}$ и Pb . Все они, за исключением Ca и Pb , в кристаллических структурах изоморфно замещают друг друга [57].

Роговая обманка

Роговая обманка – главный породообразующий минерал амфиболитов – относится к группе моноклинных амфиболов и характеризуется сложным химическим составом $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, отличающимся как колебаниями соотношений основных компонентов, так и широким спектром элементов-примесей ($\text{K}, \text{Ba}, \text{Rb}, \text{TR}, \text{Y}, \text{Sr}, \text{U}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Ga}, \text{Li}, \text{Zn}, \text{Sc}$) [57].

Полевые шпаты

Все полевые шпаты весьма сходны между собой по форме кристаллов и по физическим свойствам. Минералы этой группы образуют изоморфные, главным образом бинарные ряды: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (плагиоклазы), $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (калиево-натриевые полевые шпаты) и $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (гиалофаны) [57]. Классификация плагиоклазов приведена в Таблице 7.

Таблица 7 – Классификация подгруппы плагиоклазов [57]

Минерал	Содержание аноритовой молекулы (An), %
Альбит (Ab) - $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	0-10
Изоморфные смеси Ab + An: олигоклаз	10-30
Андезин	30-50
Лабрадор	50-70
Битовнит	70-90
Анортит (An) - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	90-100

Калиево-натриевые полевые шпаты в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в разных модификациях (моноклинной и триклинной). Общую их систематику в соответствии с имеющимися данными можно представить в следующем виде [57]:

Моноклинный высокотемпературный ряд:

- санидин - $K[AlSi_3O_8]$;
- натронсанидин - $(K,Na)[AlSi_3O_8]$;

Моноклинный низкотемпературный ряд:

- ортоклаз - $K[AlSi_3O_8]$;
- натронортоклаз - $(Na,K)[AlSi_3O_8]$;

Триклинный ряд:

- микроклин - $K[AlSi_3O_8]$;
- анортоклаз - $(Na,K)(AlSi_3O_8)$.

Подгруппа биотита

К этой подгруппе относятся триоктаэдрические магнезиально-железистые слюды: крайние члены ряда флогопит и аннит; твердые растворы между ними называются биотитом. Флогопит – $KMg_3[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$, или $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ (в переводе F на OH) [55,57].

Пироксены

Пироксены – группа (семейство) породообразующих минералов подкласса цепочечных силикатов с общей формулой $M'MSi_2O_6$, где M' – Mg, Fe^{2+} , Na, Ca, Li; M – Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , V^{3+} [57].

Цепочки SiO_4 -тетраэдров вытянуты параллельно цепочкам катионных полиэдров. В соседних цепочках тетраэдры ориентированы в противоположные стороны. Катионы, связывающие Si_2O_6 -цепочки, находятся в двух неэквивалентных положениях – M1 и M2. Позиция M1 всегда октаэдрическая, тетраэдры цепочек обращены к ней свободными вершинами. Позиция M2 представлена искаженными октаэдрами в ромбических пироксенах или восьмивершинниками в моноклинных. В октаэдрах располагаются катионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} ; в восьмивершинниках – более крупные катионы Ca^{2+} , Na^+ .

Авгит

Авгит – моноклинный пироксен $(Ca,Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al,Ti)_2(Si,Al)_2O_6$. Состав весьма изменчив, постоянно присутствуют Al_2O_3 (1-3 %, реже до 8-10 %, в титанавгите до 14 %), FeO (до 20 %), Fe_2O_3 (до 3 %, реже до 13 %) и TiO_2 (до 3,0-5,7 % в титанавгите). Обычны примеси Na, K, Mn, реже Ni, V, Cr [57].

Когда заполнители разрушаются, атомы на вновь образовавшихся поверхностях лишены некоторых из соседних атомов, а некоторые из координационных связей разорваны. Эти атомы стремятся сформировать новые координационные связи, чтобы заменить старые разрушенные. Новые координационные связи могут быть сформированы путем направления некоторые из сил внутрь с коррекцией ориентации кристаллической решетки, в результате чего атомы притягиваются ближе друг к другу. Другим способом заполнить разрушенные связи является привлечение примесей, таких как вода и органические вещества [58].

Участки на поверхности заполнителя, на которых присутствуют магний, железо и кальций являются сильными электроположительными кислотами Льюиса.

Кислород на поверхности кремнезема и других минералов может выступать в качестве Льюисовского основания. Кислородные и гидроксильные функциональные группы на поверхности минералов действуют как сильные участки для адсорбции молекул воды. В свою очередь, вода служит связью для различных органических молекул.

Таким образом, из-за различия в химическом составе и строении кристаллических решеток активные участки на поверхности минералов характеризуется различной природой. Из-за чего, очевидно, сцепление в системах «битум-заполнитель» будет в наибольшей степени варьироваться от природы заполнителя.

Вода, органические соединения и другие вещества могут адсорбироваться из окружающей среды на поверхности минералов из-за нескомпенсированности связей на их поверхности. В результате чего адсорбционная и химическая активность поверхности заполнителей может сильно изменяться.

1.5 Теории адгезии применительно к взаимодействию в системах «битум-заполнитель»

Адгезия является чрезвычайно сложным явлением, поскольку может быть обусловлена действием сил различной природы: физической и/или химической адсорбцией компонентов адгезива на поверхности субстрата, электростатическими взаимодействиями, механическим заклиниванием адгезива в порах, трещинах и углублениях поверхности субстрата и др. Поэтому для наиболее всестороннего рассмотрения адгезии в системах «битум-заполнитель» ниже приводится описание этого явления с точки зрения нескольких теорий адгезии.

1.5.1 Теория слабых граничных слоев

Согласно этой теории разрушение межфазных контактов происходит из-за низкой когезионной прочности контактирующих тел вблизи межфазной поверхности, то есть

происходит не адгезионное, а когезионное разрушение [59]. Образование слабых граничных слоев может быть обусловлено:

1. Недостаточной степенью смачивания поверхности минерального материала битумом. Недостаточная степень смачивания в свою очередь может происходить из-за наличия загрязняющих веществ на межфазной поверхности, например, органических веществ, пыли, воды и воздуха [27]; особенностей естественной шероховатости поверхности минерального материала и недостаточной температурой смешивания [5]. Для предотвращения образования слабых граничных слоев может выполняться механическая чистка субстратов от загрязнений [60].

2. Растворением заполнителя в присутствии воды. В карбонатах растворение происходит на уровнях pH ниже 6, а в кремнистых минералах – на уровнях pH более 8 [61].

3. Пористостью заполнителей. Поверхности заполнителей, обладающие высокой пористостью, могут действовать как молекулярные сита, которые пропускают только низкомолекулярные компоненты битума, в результате чего битум на межфазной поверхности становится твердым и хрупким [5].

В заполнителях с относительно небольшим размером пор, например, известняке может происходить избирательная диффузия компонентов битума: масла проникают внутрь материала по капиллярам, смолы сорбируются более крупными порами, асфальтены адсорбируются на поверхности минеральных частиц, вследствие чего свойства битумных слоев заметно изменяются.

В крупнопористых образцах битум проникает в поры без фракционирования, поэтому свойства битумных слоев практически не изменяются. В образцах плотного строения (кальцит, кварцит) свойства битумных слоев также не изменяются, поскольку в данных минеральных материалах поры практически отсутствуют [5,26].

4. Окислительным старением. Заполнитель действует на битум как катализатор окислительного старения, из-за чего при контакте битума с заполнителем образуются слабые граничные слои [5,21].

Помимо ослабления прочности граничных слоев может происходить их усиление. Авторы [62] с помощью чувствительного микрокалориметра фиксировали выделение энергии при взаимодействии заполнителя с битумом. В начальный момент времени высвобождается максимальное количество энергии. Это может отражать адсорбцию первого слоя молекул битума на поверхности заполнителя. Одним концом молекулы прикрепляются к участкам заполнителя, а противоположные концы служат для связи с другими молекулами битума. Предполагается, что эти адсорбционные слои должны увеличивать влагостойкость асфальтобетона [62].

В работе [23] представлена гипотетическая модель строения битумной пленки на поверхности минерального материала (Рисунок 2).

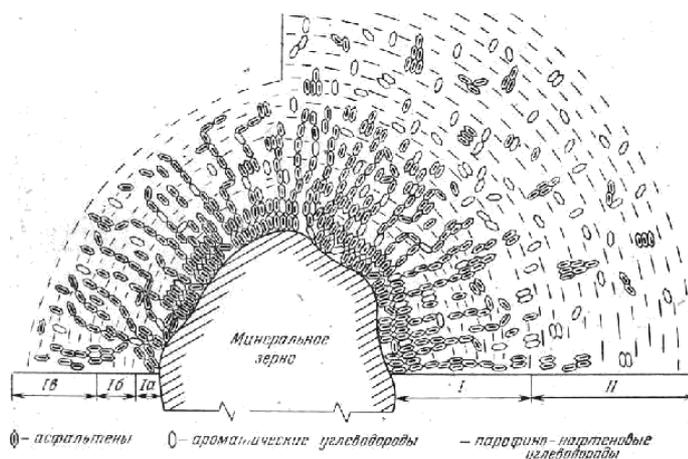


Рисунок 2 - Строение плёнки битума на минеральном зерне:

I – ориентированный слой; II – объемный битум;

1 – твердообразная зона; 2 – структурированная зона; 3 – диффузная зона; 4 – асфальтены; 5 – ароматические углеводороды; 6 – парафино-нафтеновые углеводороды [23]

Согласно [23] в структуре битумного слоя, контактирующего с поверхностью частиц минерального материала, происходит перераспределение компонентов. У самой поверхности заполнителя формируется так называемая твердообразная зона толщиной 1-2 мкм, которая состоит преимущественно из асфальтенов. Далее в порядке удаления от поверхности заполнителя располагается структурированная и диффузная зоны. Степень упорядоченности структуры и когезионной прочности битума в этом ряду понижается. Эти зоны формируют ориентированный слой, за которым располагается объемный битум, на структуре и свойствах которого уже не сказывается влияние минерального материала.

Прочность склеивания зёрен с увеличением содержания объёмного битума уменьшается. То есть соотношение толщины ориентированного слоя и объёмного битума на частицах минерального заполнителя определяет прочность склеивания частиц между собой и в конечном итоге прочность и долговечность асфальтобетона [23].

1.5.2 Механическая теория

Известно, что заполнители с пористой поверхностью будут способствовать адгезии, обеспечивая эффект механического заклинивания. Также упрочнение адгезионных связей наблюдается при росте шероховатости и площади поверхности субстратов. Это можно объяснить увеличением площади межфазного контакта и усилением действия механизмов диссипации энергии в адгезиве [5,8,26,63].

В других работах установлено, что также на адгезию влияет форма неровностей поверхности на микроскопическом уровне [5].

Однако достижение эффективного взаимодействия между гладкими поверхностями свидетельствует об ограниченной применимости теории механического зацепления. Такой вывод следует, например, из данных по адгезии двух абсолютно гладких слюдяных поверхностей. Также, увеличение шероховатости с одной стороны увеличивает площадь межфазного контакта, но с другой стороны, как было написано в предыдущем разделе, ухудшает смачиваемость [5,60].

Таким образом, согласно механической теории на адгезию влияет текстура поверхности (форма неровностей на микроскопическом уровне) заполнителя, площадь контакта адгезива и субстрата, размер и число пор на поверхности заполнителя.

Механическая теория не рассматривает химический состав и структуру кристаллической решетки минеральных материалов как фактор, влияющий на адгезию к битуму.

1.5.3 Электростатическая теория

Данная теория объясняет адгезию действием Кулоновских сил. Многочисленные эксперименты показывают, что поверхности на границе раздела фаз могут быть наэлектризованы противоположными зарядами. Поэтому систему, в которой взаимодействуют две твердые поверхности можно представить в виде конденсатора [5,60].

Электрические заряды образуются вследствие перехода через фазовую границу электронов функциональных групп от одной фазы к другой (при наличии доноров и акцепторов) или в результате ориентированной адсорбции полярных групп одной фазы на поверхности другой [5,60].

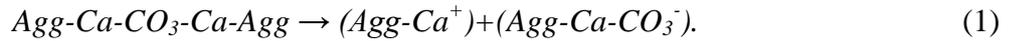
Однако, установлено, что кулоновские силы не обеспечивают создания прочных адгезионных соединений [59,60].

Электростатическая теория раскрывает механизмы разрушения адгезионных связей между битумом и минеральными материалами в присутствии воды [5].

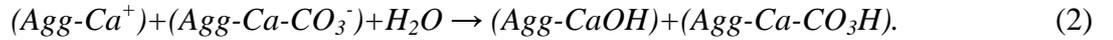
При механическом разрушении заполнителя нарушаются электростатические связи и на вновь образованных поверхностях появляются нескомпенсированные заряды ионов. Водяной пар мгновенно адсорбируется на заполнителе для того чтобы скомпенсировать разрушенные связи [5].

После сушки минерального материала на АБЗ хотя бы мономолекулярный слой воды остается на его поверхности [58].

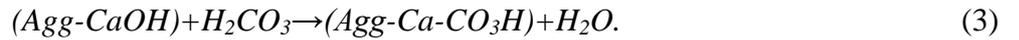
Следующая упрощенная реакция описывает процесс разрыва электростатических связей с последующим образованием нескомпенсированных зарядов [5]:



Где Agg представляет собой массив структуры заполнителя. Водяной пар мгновенно адсорбируется на заполнителе для того чтобы скомпенсировать разрушенные связи [5]:



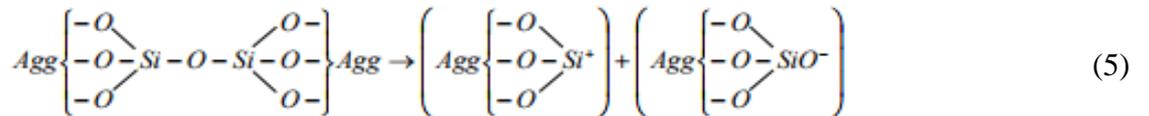
Далее происходит адсорбция углекислого газа, растворенного в воде [5]:



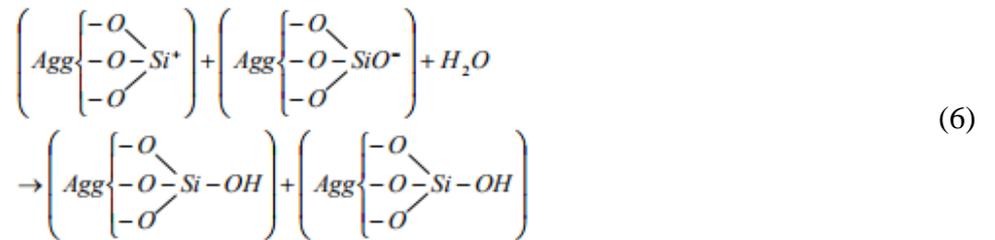
Поэтому, сразу после разрушения заполнителя, независимо от знака заряда окончательная структура поверхности заполнителя будет представлена правой стороной реакции. При контакте с водой, эта структура склонна диссоциировать с образованием характерных для известняка электроположительных зарядов [5,24]:



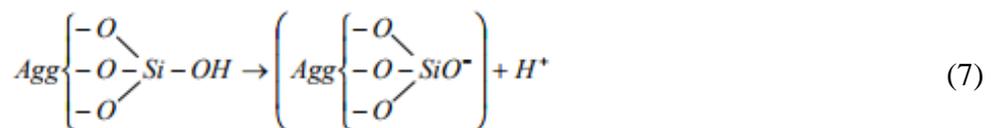
При разрушении кварца образование нескомпенсированных связей может быть представлено следующим образом [5]:



Как и в предыдущем случае, процесс гидратации происходит из-за наличия нескомпенсированных зарядов. Строение поверхности кремнезема после адсорбции воды может быть представлено следующим образом [5]:



Внешний слой находится в равновесии с водяным паром в воздухе и приблизительно проявляет те же свойства, что и свободная вода при температуре окружающей среды. Отрицательный электрический заряд поверхность кремнезема приобретает за счет диссоциации поверхностных гидроксильных групп, отдающих протоны при контакте с водой [5,24]:

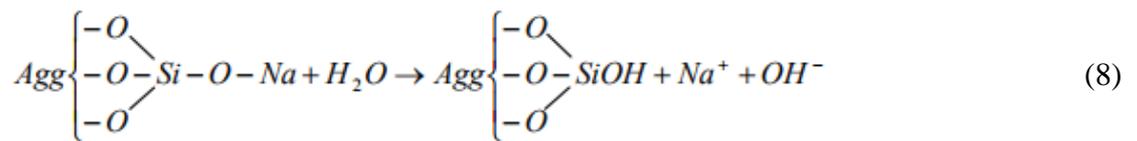


Степень протекания этих реакций зависит от рН контактирующей воды. Вода с высоким значением рН стимулирует диссоциацию групп силанола, и поэтому поверхность кварца

становиться отрицательно заряженной. При низких значениях pH воды, поверхность кремнезема может быть положительно заряженной [5,64].

Также и другие группы: карбоксильные, сульфатные и аминогруппы на поверхности заполнителя могут диссоциировать с формированием зарядов. Степень протекания этих реакций также будет зависеть от pH контактирующей воды.

На pH контактирующей воды в реальных условиях эксплуатации асфальтобетона оказывают влияние факторы окружающей среды, а также природа самого заполнителя. В работе [65] доказано, что из-за гидролиза соединений на поверхности заполнителей, содержащих натрий, калий, кальций и магний, pH контактирующей воды постепенно повышается. Например, может происходить следующая реакция с выделением гидроксид-ион:



Большинство заполнителей, включая граниты, доломит, известняк, кварцевый песок и др. повышают pH контактирующей воды выше 7 [5].

Карбоновые кислоты, содержащиеся в битуме, в присутствии воды диссоциируют на $(\text{R}-\text{COO})^-$ и H^+ , что является причиной отрицательного заряда поверхности битума. Увеличение pH воды увеличивает количество диссоциирующих молекул кислоты [5].

Приобретение поверхностью заполнителя и битума зарядов одного знака при контакте с водой может способствовать разрушению этих адгезионных соединений [5].

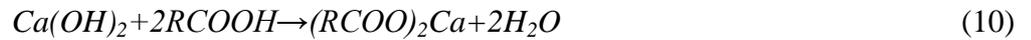
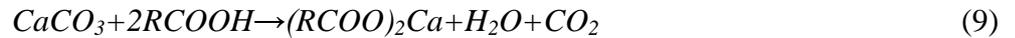
Таким образом, при контакте заполнителей с водой их поверхность приобретает заряды, знак которых может меняться в зависимости от значений pH контактирующей воды. Помимо окружающей среды на pH воды оказывает влияние сам заполнитель, из-за гидролиза некоторых элементов, входящих в его состав. Заряды одного знака заполнителя и битума будут способствовать их разделению.

1.5.4 Теория химических связей

Согласно теории химических связей реакционноспособные компоненты в адгезиве и субстрате взаимодействуют между собой с образованием химических связей.

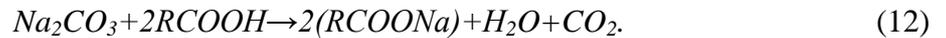
Взаимодействие кислых и основных компонентов в системах «битум-заполнитель» приводит к образованию нерастворимых в воде соединений. Широкое распространение получили идеи о том, что карбоновые кислоты играют основную роль в этом взаимодействии. При этом карбоновые кислоты содержатся в крайне малых количествах в битуме, но они обычно являются основным компонентом во фракции, адсорбированной на заполнителе [5].

Карбонат кальция реагирует с карбоновыми кислотами в битуме, которые являются слабыми кислотами. При температурах, при которых производят асфальт, образуются нерастворимые соли карбоновых кислот, вода, и углекислый газ. Этот процесс описывается реакцией (9) [5]:



Реакция (10) протекает, когда во взаимодействии участвует гидроксид кальция. Реакция (11) протекает, когда заполнители подвергаются воздействию прямого пламени на АБЗ, в эти моменты температура может повысится до 700 °С [5].

Следующая реакция описывает образование солей щелочных металлов, когда основной заполнитель, содержащий натрий или калий, реагирует с карбоновой кислотой, содержащейся в битуме:



Подобные реакции получения растворимых солей щелочных металлов могут быть инициированы $NaHCO_3$, $NaOH$ или Na -содержащей глиной. Естественно, наличие этих соединений должно способствовать повышению чувствительности к влаге, так как образующиеся мыла растворимы в воде.

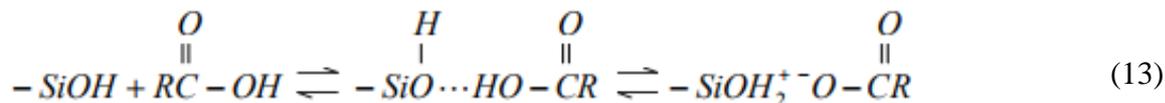
Многочисленные эксперименты подтвердили, что прочность адгезионного соединения в системах «битум-заполнитель» напрямую зависит от количества водонерастворимых соединений на межфазной границе [5]. Многочисленные исследования указывают на пользу добавления гашеной извести к битуму для того чтобы повысить влагостойкость асфальтобетонной смеси. По мнению авторов [66] гашеная известь связывает избыток карбоновых кислот и 2-хинолона в битуме с образованием нерастворимых органических солей кальция, что предотвращает образование водорастворимых соединений на поверхности кислых заполнителей. Благодаря этому активные участки на поверхности кислого заполнителя остаются свободными для образования прочных водостойких связей с азотными группами в битуме.

В целом к образованию хемосорбционных связей с высокомолекулярными органическими кислотами, присутствующими в битуме, способны катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , которые входят в кристаллическую решетку определенных минералов. Эти химические связи устойчивы к разрушающему действию воды [24].

Слабокислые группы силанола ($SiOH$) доминируют на поверхности кремнезема, а также других кислых минералов. По оценкам авторов [67], на плоской поверхности кристаллического кремнезема содержится от четырех до пяти OH -групп на одном квадратном нанометре.

Известно, что карбоновые кислоты активно взаимодействуют с поверхностью кремнеземсодержащих наполнителей, но образующиеся соединения легко вытесняются водой.

Реакция взаимодействия между силанольной группой и карбоновой кислотой представлена ниже [5]:

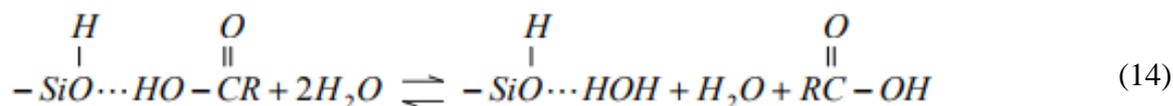


Где «...» означает водородную связь.

Это взаимодействие между функциональной группой минерала и органической функциональной группой может колебаться от полностью ковалентного к полностью ионному. Энергия связи увеличивается по мере сдвига равновесия вправо. Максимальная прочность связи возникает, когда на поверхности гидроксильная группа действует как сильное основание, а органическая функциональность действует как сильная кислота.

Из-за единственной пары электронов на кислороде в силанольной группе, существует частично отрицательный диполь и возникает притяжение к частично положительно заряженному диполу на водороде карбоновой кислоты. В ситуации, когда поляризованность этих частей схожа, Кислород жертвует эти электроны для ковалентной связи с H без передачи связи, тем самым принимая водородную связь. Сила кислоты определяется по длине и типу группы R. Сильные кислоты, как правило, жертвуют протон более легко. Известно, что карбоновые кислоты в битуме – это слабые кислоты, поэтому правая сторона реакции менее вероятна.

Образующиеся водородные связи к разрушению водой согласно следующей реакции [5]:



Вода, действуя как основание или кислота, образует более сильные водородные связи с силанольными группами по сравнению с водородными связями между функциональными группами наполнителя и органическими кислотами. Таким образом, между кислыми наполнителями и битумом практически не образуется хемосорбционных соединений [24,26].

Таким образом, можно заключить, что кислотно-основное взаимодействие играет ключевую роль во взаимодействии битума с минеральными материалами. При этом образующиеся соединения могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в воде. В результате чего водостойкость битумо-минеральных композитов в значительной степени зависит от природы минеральных материалов.

По результатам рассмотрения взаимодействия в системах «битум-наполнитель» с точки зрения разных теорий адгезии, можно заключить, что первые две теории указывают на

важность физических характеристик поверхности заполнителя. Избирательная адсорбция компонентов битума в поры заполнителя, а также действие заполнителя в качестве катализатора окислительного старения битума может приводить к образованию слабых граничных слоев. К этому же приводит наличие воды, пыли и различных загрязняющих веществ на межфазной поверхности.

Смачивание заполнителя остается важным условием хорошей адгезии и обеспечивается не только технологией смешивания, но также и чистотой поверхности заполнителя.

Согласно электростатической теории, в присутствии воды на поверхности заполнителя образуются двойные электрические слои. Эти слои могут усиливать или ослаблять адгезионное соединение. РН контактирующей воды вносит свой вклад в процесс образования двойных электрических слоев и может определять стабильность адгезионной связи.

Обзор исследований по адсорбции-десорбции подтверждает, что адгезия в битумо-минеральных системах не может быть адекватно рассмотрена без учета влияния действия воды: функциональные группы битума, ответственные за адгезию в сухом состоянии также наиболее легко вытесняются при наличии воды. Исследование показало, что химический состав поверхности заполнителя преобладает в обеспечении адгезионной прочности в системах «битум-заполнитель».

В экологически неблагоприятных условиях, для обеспечения надежного адгезионного соединения, между битумом и заполнителем должны существовать стабильные химические связи, которые не разрушаются под действием воды [5].

Это может быть достигнуто путем правильного выбора пары «битум-заполнитель» или путем применения адгезионных добавок.

1.6 Сведения об адгезии битума с основными порообразующими минералами в сухих и влажных условиях

В работах [14,68,69] проведена симуляция взаимодействия с помощью специального программного обеспечения между битумом и несколькими минералами в сухом состоянии и в присутствии воды. Степень взаимодействия определялась путем вычисления работы адгезии, которая равняется работе, которую необходимо приложить к единице площади межфазного контакта, чтобы его разрушить.

Было установлено, что работа адгезии к битуму снижается в ряду: микроклин ($K[AlSi_3O_8]$) > альбит ($Na[AlSi_3O_8]$) > кальцит ($CaCO_3$) > кварц (SiO_2) в сухих и влажных условиях (Таблица 8). Влага может уменьшить адгезию между минералами и битумом на 82 %, 84 %, 18 % и 1 % для кварца, кальцита, альбита и микроклина соответственно [14,68].

Таблица 8 – Работа адгезии между битумом и минералами в сухих и влажных условиях [14]

Модель	$W_{\text{MB-dry}}$, МДж/м ²	$W_{\text{MB-wet}}$, МДж/м ²
Кварц-битум	42,87	7,56
Кальцит-битум	57,13	9,36
Альбит-битум	1257,25	1033,88
Микроклин-битум	3241,55	3206,41

$W_{\text{MB-dry}}$ – работа адгезии между битумом и минералом в сухих условиях

$W_{\text{MB-wet}}$ – работа адгезии между битумом и минералом в присутствии воды

Установлено, что в адгезионном взаимодействии между нейтральными минералами (как кварц) и битумом в основном участвуют Ван-дер-Ваальсовы силы, а между основными минералами (кальцит, альбит и микроклин) и битумом в основном участвуют электростатические силы. Также результаты симуляции показали, что между битумом и этими четырьмя минералами не образуется химических связей [14,68,69].

В работах [14] и [69] также установлено, что работа, которую необходимо совершить для вытеснения битума с поверхности минерала водой, имеет отрицательное значение. Это означает, что процесс вытеснения битума с поверхности минералов будет происходить самопроизвольно, без подвода энергии из внешних источников.

Однако в реальных экспериментах кальцит показывает положительное влияние на влагостойкость заполнителей [10,12,13,15]. Разница результатов симуляции и реальных экспериментов может быть обусловлена тем, что авторы не включили в модель битума в симуляции карбоновые кислоты, которые, как было описано выше, наряду с другими веществами образуют с битумом химические соединения, стойкие к воздействию воды.

В работе [12] с помощью трех методов: peel test, pneumatic adhesion tensile testing instrument test и pull-off test установлено, что анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) и глина оказывают отрицательное влияние на влагостойкость битумо-минеральных композитов. Кальцит, напротив, показал положительное влияние.

Альбит, кварц и калиевый полевой шпат отрицательно влияют на влагостойкость [70]. Кальцит показал положительное влияние на сцепление.

В работе [13] с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что после отслаивания битума с поверхности гранита и известняка с помощью peel test на зернах биотита и кварца присутствует слой битума, невидимый для невооруженного глаза. На зернах ортоклаза (KAlSi_3O_8) остатков битума обнаружено не было. Кальцит также показал положительное влияние на влагостойкость.

Характер разрушения образца гранита с битумом изменился с когезионного на адгезионный после выдерживания образца в течение 30 мин в воде при температуре 90 °С.

Характер разрушения для образца известняка сохранялся когезионных даже после 300 мин выдерживания в воде [13].

Увеличение содержания ортоклаза и роговой обманки ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) в заполнителе приводит к улучшению его сцепления с битумом по EN 12697–11 (2006) [71].

Таким образом, из выше сказанного следует, что такие минералы как альбит, микроклин, калиевый полевой шпат, анортит и глина оказывают отрицательное влияние на влагостойкость битумо-минеральных композитов. Под влагостойкостью понимается способность минерала сохранять надежное сцепление с битумом после длительного контакта с водой. Хотя в сухих условиях заполнители, содержащие большие количества этих минералов, обладают хорошей адгезией к битуму, эта связь быстро разрушается в присутствии воды. Перечисленные минералы содержат в своем составе относительно большое количество Na_2O , K_2O и SiO_2 .

Влияние кварца и ортоклаза неясно, так как в разных исследованиях эти минералы показали различное влияние на влагостойкость заполнителей.

В целом химические участки на поверхностях заполнителей с высоким сродством с битумом включают такие элементы, как алюминий, железо, магний и кальций. Элементы, связанные с низким сродством – натрий и калий [5,8,24,34,61].

С точки зрения химического и межмолекулярного взаимодействия для заполнителей имеет значение химический состав тончайшей пленки веществ, покрывающих минеральные зерна, так как именно поверхностный слой будет определять адгезионные свойства заполнителя. Например, кварцевый песок характеризуется плохим сцеплением, а кварцевый песок, зерна которого покрыты слоями железа, алюминия и других металлов, обладает значительно лучшим сцеплением с битумом [24,26,72].

1.7 Применение адгезионных добавок для улучшения сцепления битума с минеральными материалами

Наиболее распространенным способом повышения сцепления битума с заполнителем является применение различных адгезионных добавок [3,73].

Эти вещества в основном являются катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) с дифильной структурой, то есть имеют в своем составе полярную часть и гидрофобный длинноцепочечный углеводородный радикал (Рисунок 3). Благодаря этому свойству молекулы ПАВ концентрируются на межфазной поверхности битум-минеральный материал. При этом гидрофильные группы закрепляются на полярной поверхности минерального материала, а гидрофобные углеводородные радикалы закрепляются в битуме. Таким образом, адгезионная добавка действует как «мост» между битумом и каменным материалом [5,74].

Анионные ПАВ менее востребованы в дорожном строительстве, поскольку эти вещества наиболее эффективны для минеральных материалов основной природы [3].

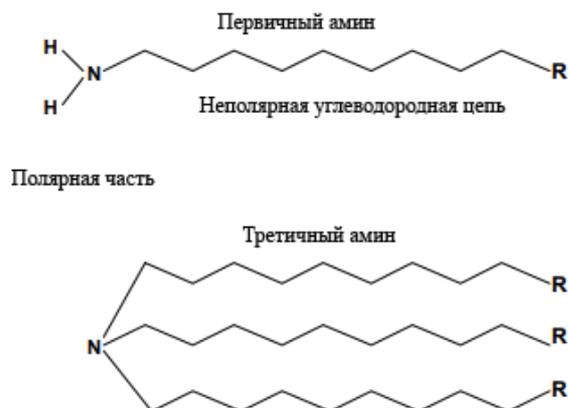
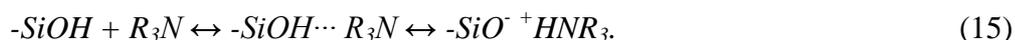


Рисунок 3 - Схематичное изображение строения типичной аминовой адгезионной добавки [5]

К адгезионным добавкам аминного типа относятся, например, имидазолины, полиамидное волокно; соединения, содержащие аминные группы (углеводородный триамин, гексаметилентетрамин, триэтаноламин, смола анилина). Одними из самых эффективных являются имидазолины [73].

Молекулы и мицеллы азотсодержащих ПАВ адсорбируются на поверхности асфальтенов и их ассоциатов, частично находятся в углеводородной дисперсионной среде. При распределении битума по поверхности минеральных частиц при температуре 140 °С молекулы и мицеллы ПАВ, находящиеся в углеводородной дисперсионной среде, мигрируют к поверхности раздела и образуют двойной электрический слой [75].

Ниже приводится описание механизмов взаимодействия аминовой добавки с силанольной группой на поверхности кварца [5]:



В этом взаимодействии неподеленная электронная пара у азота приводит к возникновению отрицательного диполя, который притягивается к положительному диполю водорода на силанольной группе.

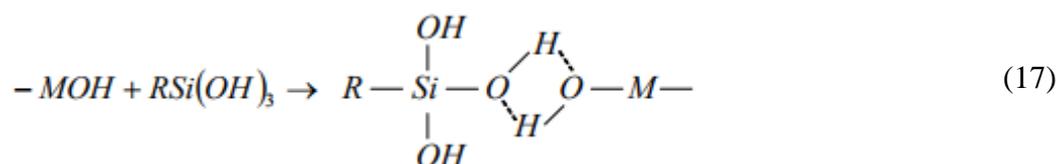
Для сильных оснований происходит протонирование амина, как показано на правой стороне реакции (15). Третичный амин с тремя этиловыми группами – триэтиламин образует с силанольной группой нерастворимый кремнезем-триэтиламин, который устойчив при температурах более чем 500 °С. Молекулы более низкой основности могут сформировать водородные связи, которые могут быть восприимчивыми к разрушению под действием воды [5].

Силановые адгезионные добавки также нашли широкое применение для улучшения сцепления битума с наполнителем. Силановая молекула состоит из атома кремния,

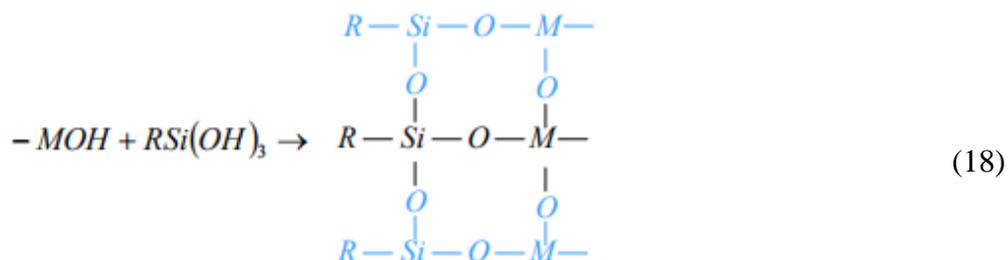
органической функциональной группы (R), совместимой с органической матрицей, и – гидролизуемой группой (R'). Действие добавок этого типа состоит из трех этапов: гидролиз, присоединение и конденсация. Реакция гидролиза происходит, когда органofункциональный силан приводят в контакт с водой для создания активных силанольных групп ($SiOH$) и спирта [5]:



Молекулы силанола затем образуют водородную связь с гидролизованным оксидом металла (MOH) на поверхности заполнителя. Дополнительно, происходят похожие реакции между силанольными группами (не показано), путем образования водородных связей [5]:



При нагревании эти водородные связи конденсируются (или разрушаются) с образованием воды и ковалентно связанного металлосилоксана ($MOSi$) и скрещенного силоксана ($SiOSi$), которые образуют пленочную структуру на поверхности заполнителя [5]:



Исследования [76] показали, что обработка заполнителей органосилановыми адгезионными добавками позволяет добиться лучшей влагостойкости битумо-минеральных смесей по сравнению аминовыми адгезионными добавками.

Органосилановая добавка показала в работе [77] одинаково хорошую эффективность для четырех типов заполнителей. Эффективность добавок других типов зависит от химического состава заполнителя [6,73,77].

Технология применения адгезионных добавок заключается во введении добавок в массу битума непосредственно перед смешением компонентов на асфальтобетонном заводе, либо задолго до этого.

Из-за реакции между щелочным амином и кислотными компонентами битума происходит потеря активности адгезионных присадок со временем, поэтому их лучше вводить на поздней стадии процесса [73].

Авторы в работе [8] указывают на целесообразность модификации поверхности

заполнителя различными адгезивами. Проводить эту операцию можно перед подачей минерального материала в сушильный барабан на асфальтобетонном заводе. При этом будет происходить адсорбция молекул ПАВ, которые своей полярной группой обращаются к минеральной поверхности, а углеводородной частью – в фазу битума [24]. Данный способ является перспективным, поскольку, возможно, позволит снизить расход адгезивов [8].

1.8 Методы оценки сцепления битума с минеральными материалами

Для оценки сцепления в России и за рубежом применяются различные методы. В России в настоящее время действует несколько нормативных документов, регламентирующих проведение оценки сцепления вяжущих с заполнителем: ГОСТ 11508-74 "Методы определения сцепления битума с мрамором и песком" [78], ГОСТ 12801-98 "Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний" [79], ГОСТ EN 13614-2013 "Битумы и битуминозные вяжущие. Определение адгезии методом погружения в воду" [80].

Согласно ГОСТ 11508-74 оценку сцепления битума с минеральными материалами производят следующим образом. Термостатируют минеральный материал и битум при 150 °С в течение 30 мин, смешивают минеральный материал и битум, кипятят смеси в дистиллированной воде в течение 30 мин, визуально сравнивают смеси после кипячения с фотографиями контрольных образцов из ГОСТ. Условно принято, что соответствие контрольному образцу № 1 говорит о полном покрытии поверхности каменного материала вяжущим, соответствие контрольному образцу № 2 – покрытию не менее 75 % поверхности, соответствие образцу № 3 – 75 % поверхности.

Авторы [29] критикуют методику испытания по ГОСТ 11508-74, т. к. результаты испытания по данному методу зависят от индивидуальных особенностей наблюдателя. Также недостатками метода ГОСТ 11508-74 является то, что результат оценки сцепления зависит от толщины слоя битумо-минеральной смеси на латунной сетке, а также интенсивности кипения воды [36]. Кроме того ГОСТ 11508-74 нельзя назвать даже полуколичественным методом [81].

Отличие испытания по ГОСТ 12801-98 от ГОСТ 11508-74 заключается в том, что в первом случае битумо-минеральные смеси кипятят в 15 % водном растворе NaCl. За результат испытания также принимается степень покрытия минерального материала битумом, которая определяется визуально. Метод ГОСТ EN 13614-2013 предназначен для испытания битумных эмульсий. Также как и в первых двух методах здесь битумо-минеральные смеси подвергают воздействию воды и затем визуально оценивают степень покрытия минерального материала вяжущим.

На Украине для оценки сцепления применяется ДСТУ Б В.2.7-81-98 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения показателя сцепления с поверхностью стекла и каменных материалов» [82]. Суть метода заключается в том, что битум наносят равномерным слоем на стеклянные или каменные пластины равномерным слоем. Далее эти пластины с битумом термостатируют, охлаждают и погружают в горячую дистиллированную воду на 35 ± 5 мин, затем накладывают на каждую пластину прозрачную измерительную сетку с нарисованными клетками размерами 2×2 мм и подсчитывают количество таких клеток, которые накладываются на вяжущее. За результат оценки сцепления принимается степень покрытия площади поверхности пластины вяжущим в процентах после проведения испытания. В данном случае оценка сцепления также в существенной степени зависит от индивидуальных особенностей наблюдателя. Кроме того, процесс определения сцепления с помощью измерительной сетки является очень трудоемким.

Согласно европейскому стандарту EN 12697-11A "Rolling Bottle Test" минеральный материал полностью покрытый битумом и стеклянную палочку кладут в стеклянную бутылку, наполненную дистиллированной водой. Вода имеет температуру 5°C для того, чтобы предотвратить слипание частиц минерального материала. Затем бутылки с битумо-минеральными смесями помещаются в "Bottle rolling machine". В ходе испытания битум отслаивается от минерального материала, а стеклянная палочка предотвращает слипание камней вместе [31]. Испытание длится 6 часов, после этого оценивают степень покрытия минерального материала битумом путем сравнения образцов после испытания с изображениями эталонов. Оценка степени покрытия производится двумя независимыми наблюдателями. После того как была оценена степень покрытия, битумо-минеральную смесь помещают обратно в бутылку и продолжают испытание еще в течение некоторого времени. Это повторяется несколько раз для изучения того как степень покрытия меняется с течением времени.

Недостатком метода EN 12697-11A также является необъективность оценки результатов испытания, т. к. результаты такой оценки часто отличаются у двух разных наблюдателей и между разными лабораториями [31].

Таким образом, можно заключить, что главным недостатком у всех описанных выше методов является невозможность определения степени покрытия вяжущим поверхности минеральных материалов объективными способами. Преимуществами описанных методов является то, что они приближены к реальным условиям эксплуатации асфальтобетона, т. к. главным разрушающим фактором является действие воды.

Существуют методы оценки сцепления, в которых используются различные механические воздействия на битумоминеральные образцы: the peel test (ASTM D6862-11), Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument (PATTI) test [12,83] и др.

Например, метод ASTM D6862-11. Испытание по этому методу заключается в отслаивании слоя битума под действием постоянной силы и с постоянной скоростью от минеральной поверхности. Метод позволяет численно охарактеризовать энергию, необходимую для разрушения единицы площади контакта битума с минеральным материалом. При этом образец минерального материала с нанесенной битумной пленкой можно предварительно выдерживать в воде. Это позволяет моделировать реальные условия эксплуатации материалов.

Недостатками этого метода можно назвать высокую стоимость оборудования для проведения испытания и длительную пробоподготовку, которая увеличивается ещё больше, если необходимо оценить сцепление битума с влажным минеральным материалом, для чего этот материал выдерживают в воде несколько дней или недель.

В работах [84,85] проводили оценку сцепления путем измерения краевого угла смачивания (КУС) битума на стеклянной подложке, в работе [73] также проводили измерение КУС на каменной подложке. К недостаткам такого подхода можно отнести необходимость однородности состава и свойств минеральной подложки. Размер минеральных зерен в горных породах может быть сопоставимым по размеру с каплей битума, поэтому вряд ли данный метод можно использовать для изучения адгезионных свойств горных пород.

В России и за рубежом исследователи предлагают различные способы усовершенствования существующих методов. Так, для возможности объективной количественной оценки степени покрытия минерального материала битумом по ГОСТ 11508-74 авторы в работе [29] предлагают фиксировать массу смеси до кипячения и после кипячения и затем рассчитывать сцепление как отношение массы битума в битумоминеральной смеси после кипячения и сушки к массе битума в битумоминеральной смеси до кипячения, %.

Однако эксперименты [81] показали, что битумоминеральные смеси, обладающие примерно одинаковым сцеплением по методу [29] визуально могут отличаться друг от друга по степени покрытия вяжущим поверхности минерального материала. То есть только некоторая часть битума отделяется от минерального материала и всплывает на поверхность воды. Остальная часть, отделяясь от минерального материала, за счет действия когезионных сил собирается в капли, которые удерживаются на участках с хорошей адгезией. Более подробно об этом написано в следующей главе.

Таким образом, можно заключить, что гравиметрический метод нельзя использовать для оценки сцепления по ГОСТ 11508-74 и другим методам. Необходимо оценивать степень покрытия заполнителя битумом, но с использованием объективных способов.

Ефремовым [30] предложено использовать программные средства для определения доли поверхности каменного материала, покрытого вяжущим после испытания по ГОСТ 11508-74. Для этого фотографируют крошку каменного материала до нанесения вяжущего, после нанесения вяжущего и после кипячения в дистиллированной воде.

При использовании этой методики, очевидно, в процессе фотографирования заметный вклад в погрешность вносит образование теней между зернами минерального материала.

Золотарев [25] использовал программные средства для оценки сцепления стеклянных пластин с битумом по методу ДСТУ Б В.2.7-81-98. Недостатком этого метода является то, что испытание возможно проводить только на стеклянных пластинах.

Авторы в работе [31] предлагают заменить визуальную оценку битумо-минеральных смесей после испытания по EN 12697-11А на компьютерную обработку изображений.

В работе [32] использовали камеру со специальным освещением, которое позволило контрастировать битум на поверхности частиц заполнителя после испытания по методу ASTM D3625-96. Фотографии частиц заполнителя далее обрабатывали с помощью специального программного обеспечения.

Таким образом, отечественные и зарубежные исследователи ведут работу в направлении разработки способов оценки сцепления с применением программных средств для определения степени покрытия минерального материала битумом.

Выводы по главе 1:

1. Практически все методы оценки сцепления битума с минеральными материалами заключаются в качественной или количественной оценке стойкости битумо-минеральных смесей к разрушающему действию воды и/или приложенной механической нагрузки. Вода проникает на межфазную поверхность между битумом и минеральным материалом и разрушает адгезионные связи, в результате чего прочность сцепления пленки вяжущего с поверхностью минеральной подложки с течением времени понижается. Под действием отрывающего усилия кипящей воды или какого-либо механического воздействия на поверхности минерального материала битум остается только на определенных участках, которые по тем или иным причинам характеризуются хорошей адгезией. Наблюдатель визуально оценивает степень покрытия минерального материала битумом после оценки сцепления. Это является общим недостатком существующих методов оценки сцепления. Так как получаемые таким образом результаты зависят от индивидуальных особенностей наблюдателя, то есть являются необъективными. Для решения этой проблемы некоторые исследователи предлагают использовать компьютерные средства обработки фотографий битумо-минеральных смесей

после испытания. Это позволяет автоматизировать процесс определения степени покрытия минерального материала битумом и, соответственно, повысить точность и объективность получаемых результатов. Кроме того, использование программных средств позволяет превратить существующие методы из качественных или полуколичественных в количественные, а также позволяет оценивать сцепление таких темных горных пород как, например, диорит и габбро-диабаз, а не только мрамор и песок, как это установлено в ГОСТ 11508-74. Это очень полезно для исследователей, так как они получают инструмент для подбора каменных материалов и битума с наилучшими адгезионными свойствами, а также для оценки эффективности действия различных адгезионных добавок.

2. Устойчивость битумоминеральных материалов к разрушающему действию воды в основном обусловлена образованием химических связей на межфазной поверхности «битум-заполнитель». Участки поверхности минеральных материалов, на которых происходит химическая адсорбция компонентов битума, в целом характеризуется высоким содержанием таких элементов, как: алюминий, железо, магний и кальций.

3. Самым распространенным способом улучшения сцепления битума с минеральными материалами является введение адгезионных добавок в массу битума. Некоторые специалисты говорят о целесообразности проведения поверхностной обработки минерального материала водными растворами адгезивов непосредственно перед подачей заполнителя в сушильный барабан на асфальтобетонном заводе. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о сравнительной эффективности традиционного способа использования добавок (введение в массу битума) и поверхностной обработки. Возможно, что поверхностная обработка минерального материала водными растворами некоторых добавок будет более предпочтительной по сравнению с модификацией битума и позволит снизить расход добавок при сохранении эффективности их действия.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Нефтяные вяжущие

В работе был использован дорожный битум марки БНД-50/70 с Киришского НПЗ, БНД-60/90 с Московского НПЗ, кровельный битум (БНК) и гудрон. Основное количество экспериментов было проведено с БНД-50/70. В таблице 9 представлены значения показателей качества БНД-50/70.

Таблица 9 – Показатели качества БНД-50/70

Показатель	Нормативные требования по ГОСТ 33133-2014 для БНД 50/70	Фактические данные	Метод испытания
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25 °С при 0 °С	51-70 Не менее 18	62 20	ГОСТ 33136
Растяжимость, при 25 °С при 0 °С	Не менее 60 Не менее 3,7	96 3,9	«ГОСТ 33138
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	51	52	ГОСТ 33142
Температура хрупкости по Фраасу, °С	Не выше -16	-18	ГОСТ 33143
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С,	Не более 7	5,3	ГОСТ 33140 ГОСТ 33142
Глубина проникания иглы после прогрева при: 25 °С, % от первоначальной	Не норм.	55	ГОСТ 33140 ГОСТ 33136
Растяжимость после прогрева см, не менее, при 25 °С	Не норм.	34	ГОСТ 33140 ГОСТ 33138
Динамическая вязкость при 60 °С (Па·с)	Не норм.	265,8	ГОСТ 32271
Динамическая вязкость при 60 °С (Па·с), после прогрева	Не норм.	-	ГОСТ 32271 ГОСТ 33140
Фактор твердения (отношение динамической вязкости после старения к динамической вязкости до старения)	Не норм.	-	-
Изменение массы после прогрева	Не более 0,6	0,1	ГОСТ 33140

2.1.2 Минеральные материалы

В работе были использованы 30 образцов различных минеральных материалов, 28 из которых являются горными породами. Для удобства каждому образцу присвоен условный номер:

№ 1 – Диорит;

- № 2 – Жильная порода состава граносиенита;
- № 3 – Жильная порода плагиогранитного состава с наложенной пропилитизацией;
- № 4 – Гранит-рапакиви;
- № 5 – Известняк пелитоморфный;
- № 6 – Мрамор;
- № 7 – Диабаз;
- № 8 – Стекло;
- № 9 – Диабаз оливинный;
- № 10 – Известняк глауконитовый, доломитизированный;
- № 11 – Образец с асфальтобетонного завода;
- № 12 – Мергель;
- № 13 – Мергель;
- № 14 – Габбро-диабаз (карьер «Щелейки»);
- № 15 – Метагаббро-диабаз (АО «КП-габбро»);
- № 16 – Габбро (месторождение «Западно-Каккаровское»);
- № 17 – Габбро (карьер «Деревянка»);
- № 18 – Бутовый камень (карьер «Калзыгайский»);
- № 19 – Гранит крупнозернистый;
- № 20 – Бутовый камень (карьер «Барзасский»);
- № 21 – Диорит умеренноизмененный (карьер «Щелейки»);
- № 22 – Пропилит (карьер «Сунский»);
- № 23 – Габбро-диабаз сильноизмененный (карьер «Чевжавара»);
- № 24 – Диабаз (месторождение «Западно-Каккаровское»);
- № 25 – Лейкократовый гранит (карьер «Красносокольский»);
- № 26 – Катаклазит лейкократового гранита (карьер «Сысоевский»);
- № 27 – Гнейс с кордиеритом, слабо мигматизированный (месторождение «Киркинское», 4 горизонт);
- № 28 – Биотитовый-кордиерит-гранатовый гнейс (месторождение «Киркинское», 5 горизонт);
- № 29 – Биотитовый гнейс с кордиеритом и гранатом мигматизированный (месторождение «Киркинское», 6 горизонт);
- № 30 – Образец с асфальтобетонного завода.
- Также в работе были использованы образцы 7 минералов:
- Кальцит;
 - Кварц;

- Роговая обманка;
- Олигоклаз;
- Ортоклаз-пертит;
- Калиево-натриевый полевой шпат;
- Мусковит.

Образцы № 11, 14-18, 20-30 предоставлены ГК ОАО «АБЗ-1». Остальные образцы горных пород и минералов были предоставлены сотрудниками кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии и кафедры геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Горного университета. Представленные образцы минералов относятся к основным породообразующим минералам, т.е. к минералам, которые наиболее часто встречаются в земной коре. Всего к основным породообразующим минералам относят около 100 минералов [55]. Данные образцы были выбраны в соответствии с минеральным составом горных пород, которые наиболее часто используются в качестве заполнителей асфальтобетонных смесей.

2.1.3 Адгезивы

В работе были использованы следующие вещества и коммерческие адгезионные добавки для модификации битума и приготовления водных растворов для поверхностной обработки минеральных материалов:

1. Полиэтиленполиамин (ПЭПА);
2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
3. Олеиновая кислота;
4. АМДОР;
5. Iterlene PE-31;
6. Stardope 130 P;
7. Zycosoil;
8. «Образец № 3» – амидоамин;
9. «Образец № 4» – имидазолин + амидоамин;
10. Cescabase RT 945.

2.2. Методы исследования

2.2.1 Оценка сцепления битума с минеральными материалами

В работе была разработана методика оценки сцепления битума с минеральными материалами, которая позволяет использовать программные средства для оценки степени покрытия поверхности минерального материала битумом, в результате чего получаемые результаты не зависят от особенностей наблюдателя. Разработанная методика основана на ДСТУ Б В.2.7-81-98.

Разработанная методика оценки сцепления включает следующие операции: распилку образца минерального материала на прямоугольные пластины, очистку поверхности пластин, сушку, фотографирование, нанесение битума, термостатирование пластин с битумом, фотографирование, кипячение в дистиллированной воде, фотографирование, обработку и анализ изображений в компьютерных программах и расчет значений сцепления. Сцепление определяется как среднеарифметическое из минимум трех параллельных определений. Относительная погрешность оценки сцепления по разработанной методике не превышает 15 %.

С помощью разработанной методики были установлены тенденции влияния элементного состава минеральных материалов на их сцепление с битумом. А также изучено распределение битума на поверхности горных пород после проведения оценки сцепления.

2.2.2 Петрографический анализ

В работе [71] для изучения влияния минерального состава заполнителя на его сцепление с битумом был успешно применен петрографический метод. Петрографический анализ позволяет определить минеральный состав, текстуру и структуру образца горной породы. Для проведения петрографического анализа изготавливают шлиф образца, толщина которого составляет около 30 мкм. Полученный шлиф анализируют на оптическом микроскопе с поляризатором, который позволяет проводить анализ в проходящем свете при скрещенном или параллельном положении николей. Относительная погрешность определения содержания минералов в горной породе петрографическим методом составляет около 10 %. Методика определения минерального состава, текстуры и свойств горных пород и минералов петрографическим методом подробно описана в [55]. С помощью петрографического метода был определен минеральный состав для большинства образцов горных пород, используемых в работе. Анализ проводили на микроскопе Leica DM 2700 P.

2.2.3 Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный состав образцов минеральных материалов определяли на приборе XRF-1800 фирмы Shimadzu. Для этого были приготовлены тонкодисперсные порошки (размер частиц не более 100 мкм) каждого образца в количестве примерно 10 г на вибрационной мельнице MM 301 фирмы RETSCH. Полученные порошки запрессовывали со связующим в определённые формы и исследовали рентгенофлуоресцентным методом. Результаты элементного анализа представлены в оксидной форме, как это общепринято для горных пород и минералов.

2.2.4 Синхронный термический анализ

Термогравиметрия с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ-ДСК) адгезивов, битума, смесей минералов с битумом и смеси гранита (образец № 3) с битумом производили на термоанализаторе SDT Q600 фирмы TA Instruments. Измерения производили при скорости нагрева 2 и 10 °С/мин в среде воздуха. ТГ-ДСК позволяет в одном эксперименте для одного и того же образца проводить анализ изменения массы и теплового потока при контролируемом росте температуры. ТГ-ДСК в настоящей работе был применен для изучения влияния минеральных материалов на термоокислительные превращения битума, битума при контакте с различными минеральными материалами и изучения термической стабильности различных адгезионных добавок. Прибор использует для измерений исследуемый образец и образец сравнения. Чувствительность весов – 0,1 мкг.

2.2.5 Определение параметров шероховатости поверхности

Согласно ГОСТ 25142-82 высотные свойства неровностей поверхности характеризует несколько показателей, в том числе R_{max} , R_z и R_a . Данные параметры определялись на профилометре HOMMEL TESTER T1000 для образцов минеральных материалов с целью изучения влияния степени их шероховатости на сцепление с битумом.

2.2.6 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием применялась для изучения природы различных адгезионных добавок на приборе ФСМ 1201. ИК-спектры снимали в тонком слое на поверхности окна из KBr.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ СЦЕПЛЕНИЯ БИТУМА С МИНЕРАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Согласно действующему ГОСТ 11508-74 «Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком» (метод А) оценку сцепления битума с минеральными материалами производят следующим образом: термостатируют минеральный материал и битум при 150 °С в течение 30 мин, смешивают минеральный материал и битум, кипятят битумо-минеральные смеси в дистиллированной воде в течение 30 мин, визуально сравнивают смеси после кипячения с фотографиями контрольных образцов из ГОСТ. Условно принято, что соответствие контрольному образцу № 1 говорит о полном покрытии поверхности каменного материала вяжущим, соответствие контрольному образцу № 2 – покрытию не менее 75 % поверхности, соответствие образцу № 3 – покрытию менее 75 % поверхности.

Данный метод предназначен для изучения адгезионных свойств битума путем определения его сцепления с мрамором или песком, однако во многих работах с помощью данного метода производили оценку сцепления битума с различными горными породами и другими материалами, которые используются в качестве заполнителей асфальтобетонных смесей [86].

В работе [29] приводится критика данного метода. Главный недостаток ГОСТ 11508-74 заключается в том, что визуальная оценка сцепления существенно зависит от индивидуальных особенностей наблюдателя и не может претендовать даже на полуколичественный метод. В работе [36] сообщается, что результаты испытания по ГОСТ 11508-74 (метод А) зависят от толщины слоя БМС на сетке при кипячении и интенсивности кипения воды.

В работе [29] для возможности количественной оценки сцепления по ГОСТ 11508-74 авторы предлагают фиксировать массу смеси до кипячения и после кипячения и затем рассчитывать сцепление как отношение массы битума в битумо-минеральной смеси после кипячения и сушки к массе битума в битумо-минеральной смеси до кипячения, %.

Однако эксперименты [87–89] показали, что битумо-минеральные смеси, обладающие примерно одинаковым сцеплением по методу [29] визуально могут отличаться друг от друга по степени покрытия вяжущим поверхности минерального материала. Например, на рисунке 4 изображены БМС белого мрамора Коелгинского месторождения с битумом без адгезионной добавки (Рисунок 4а) и битумом, модифицированным адгезионной добавкой АМДОР (Рисунок 4б), после испытания по ГОСТ 11508-74. Сцепление этих смесей, рассчитанное по методу [29], составило 84 ± 5 % и 85 ± 5 % соответственно. На Рисунке 4а можно наблюдать, что битум после кипячения отслоился с некоторых участков поверхности частиц мрамора. Для смеси,

изображенной на Рисунке 4б, наблюдается полное покрытие каждой частицы мрамора модифицированным битумом.

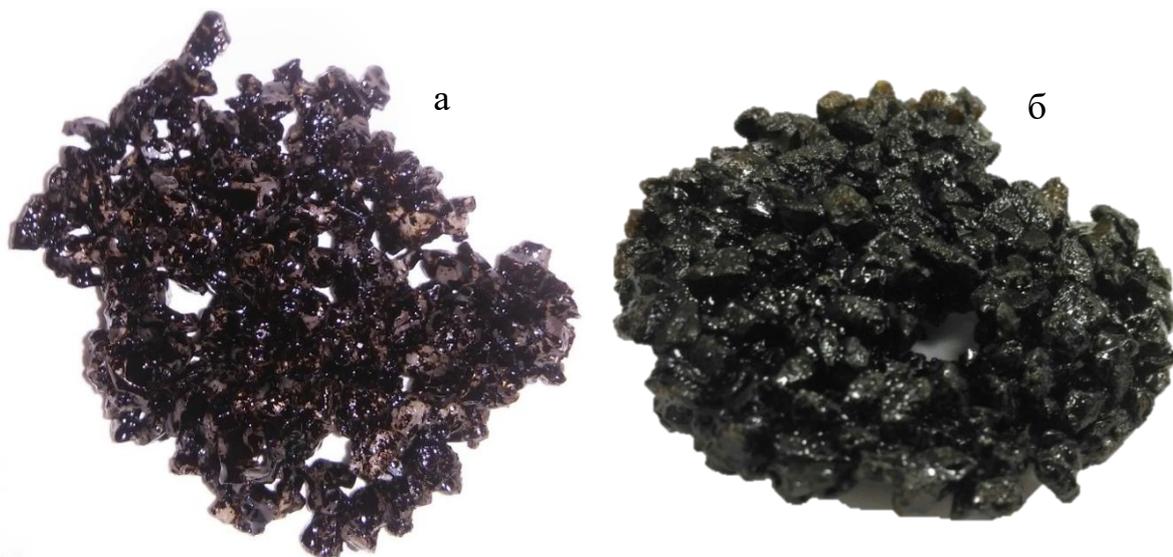


Рисунок 4 – Смесь мрамора Коелгинского месторождения и БНД-60/90 после испытания по ГОСТ 11508-74 (метод А): без адгезионной добавки (а) и модифицированного адгезионной добавкой АМДОР (б)

Таким образом, можно заключить, что некоторая часть битума отслаивается с поверхности минерального материала в ходе кипячения и всплывает на поверхность воды. В данном примере для двух представленных смесей эта часть составила ~15 % масс. Другая часть битума остается на поверхности минерального материала в виде тонкого равномерного слоя или же собирается в капли за счет действия когезионных сил и удерживается на участках с хорошей адгезией.

Более наглядно собирание в капли битума на поверхности минерального материала можно наблюдать при оценке сцепления по методу ДСТУ Б В.2.7-81-98. Согласно данному методу из минерального материала изготавливают прямоугольные пластины, наносят на пластины битум, термостатируют пластины с битумом, охлаждают пластины с битумом, выдерживают пластины с битумом в горячей дистиллированной воде. После этого на каждую пластину накладывают прозрачную измерительную сетку с нарисованными клетками размерами 2×2 мм и подсчитывают количество таких клеток, которые накладываются на битум. Результат выражается в процентах площади поверхности пластины, оставшейся покрытой битумом после погружения в горячую дистиллированную воду.

На Рисунке 5 представлены фотографии гранитной пластины до нанесения битума, после нанесения битума и после кипячения. Можно наблюдать, что битум был нанесен на поверхность пластины тонким равномерным слоем, однако после выдерживания пластин в горячей воде битум на поверхности пластины собрался в капли некоторой высоты.

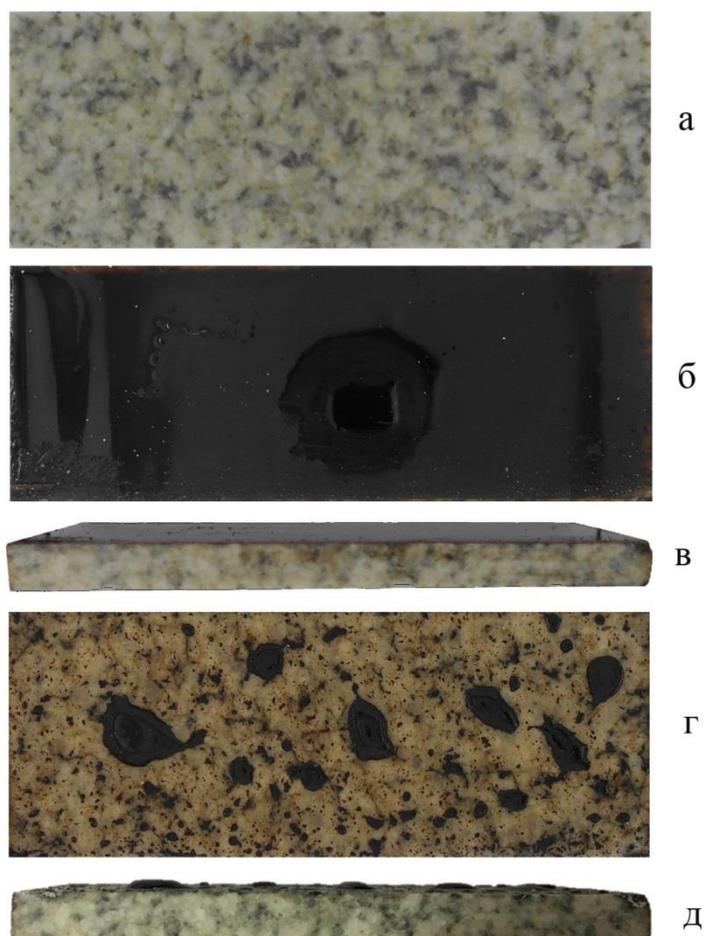


Рисунок 5 – Фотография пластины из гранита (образец № 3): до нанесения битума, вид сверху (а); после нанесения битума и термостатирования, вид сверху (б); после нанесения битума, вид сбоку (в); после кипячения в воде, вид сверху (г); после кипячения в воде, вид сбоку (д)

В Таблице 10 представлены результаты определения сцепления битума с некоторыми минеральными материалами по методу ДСТУ Б В.2.7-81-98 и результаты определения массы битума на пластинах до и после оценки сцепления.

По данным Таблицы 10 можно утверждать, что уменьшение площади покрытия поверхности минерального материала в ходе испытания происходит значительно (примерно в 2 раза), чем уменьшение массы битума. То есть только некоторая часть битума отделяется от минерального материала и всплывает на поверхность воды. Остальная часть, отделяясь от минерального материала, за счет действия когезионных сил собирается в капли, которые удерживаются на участках с хорошей адгезией.

Таким образом, можно заключить, что гравиметрический метод нельзя использовать для характеристики степени адгезионного взаимодействия между битумом и минеральными материалами, то есть проведения оценки сцепления. Необходимо оценивать сцепление по степени покрытия поверхности минерального материала битумом после кипячения/выдерживания в воде.

Таблица 10 – Сцепление образцов минеральных материалов с битумом и изменение массы битума после проведения оценки сцепления

Минеральный материал	Масса пластины, г	Масса пластины вместе с массой битума, г	Масса битума на пластине, г	Масса пластины вместе с массой битума после испытания и сушки, г	Масса битума на пластине после испытания и сушки, г	Масса битума на пластине после испытания и сушки относительно массы до испытания, %	Степень покрытия поверхности пластин битумом (сцепление), %
Гранит (образец № 3)	37,0678	37,1342	0,0664	37,1103	0,0425	64	28
	42,2240	42,2968	0,0728	42,2547	0,0307	42	22
Габбро (образец № 7)	24,3500	24,4200	0,0700	24,4183	0,0683	98	36
	24,6200	24,7000	0,0800	24,7014	0,0814	100	42
Габбро (образец № 17)	50,1636	50,2325	0,0689	50,2102	0,0466	68	24
	48,2113	48,2691	0,0578	48,2473	0,0360	62	22

Ефремов С.В. предложил способ оценки сцепления битума с минеральными материалами [30], в котором для определения доли поверхности каменного материала, покрытого битумом после испытания по ГОСТ 11508-74 используются программные средства. Для этого фотографируют крошку каменного материала, уложенного слоем толщиной в одну частицу до нанесения битума, после нанесения битума и после кипячения в дистиллированной воде. Далее фотографии обрабатывают с помощью специального программного обеспечения (ПО) и вычисляют сцепление в процентах.

Недостатком этого способа является то, что в процессе фотографирования заметный вклад в погрешность измерения может вносить образование теней между зернами минерального материала. Также в работе [30] не указана методика работы с ПО.

В методе ДСТУ Б В.2.7-81-98 для определения степени покрытия каменных или стеклянных пластин используется прозрачная измерительная сетка. Однако в этом случае также как и в ГОСТ 11508-74 оценка сцепления производится визуально наблюдателем. Также процесс подсчета клеток измерительной сетки, которые накладываются на битум, является очень трудо- и времязатратным. Другими недостатками данного способа является то, что в нем не учитывается влияние размера минеральных зерен на результаты оценки сцепления битума с горными породами. А именно, для всех типов минеральных материалов предусмотрено изготовление пластин одного размера. Также в ходе проведения экспериментов выяснилось, что из-за толщины слоя битума, которая предусмотрена в ДСТУ Б В.2.7-81-98 оценка сцепления не позволяет производить характеристику адгезионных свойств минерального материала и битума. Так как за счет действия когезии битум удерживается на поверхности пластины за счет участков с хорошей адгезией.

Золотарев В. А. в работе [25] использовал программные средства для определения площади поверхности стеклянных пластин, которая остается покрытой битумом после испытания по ДСТУ Б В.2.7-81-98. Для этого стеклянные пластины после кипячения фотографировали и далее с помощью специального программного обеспечения вычисляли площадь битумного пятна на фотографии пластины. Использование программного обеспечения позволяет снизить погрешность оценки сцепления по сравнению с использованием измерительной сетки. Недостатками этого способа является то, что испытание возможно проводить только на стеклянных пластинах.

За основу настоящего метода был принят ДСТУ Б В.2.7-81-98. Способ осуществляется следующим образом. Из образца горной породы или другого минерального материала изготавливают пластины толщиной 10 ± 3 мм. Длина и ширина пластины выбираются таким образом, чтобы площадь прямоугольника, в который может поместиться любое минеральное зерно на поверхности пластины составляла не более 0,23 % от площади поверхности пластины, на которую планируется наносить битум, при этом площадь поверхности пластины, на которую планируется наносить битум, не должна быть менее $17,5 \text{ см}^2$ (Таблица 14) [81,90–92].

Всего изготавливают не менее трех пластин данного образца (отклонение по длине и ширине пластины не должно превышать 1 мм), так как за результат оценки сцепления принимается среднее арифметическое из не менее трех параллельных определений. Причем относительная погрешность измерений, рассчитанная по формуле (19) не должна превышать 15 %.

$$\delta = \frac{A_{cp} - A_i}{A_{cp}} \cdot 100 \% \leq 15 \% , \quad (19)$$

где, A_{cp} – среднее арифметическое из не менее трех значений сцепления, %;

A_i – i -ое значение сцепления, %.

Далее очищают поверхность пластин минеральных материалов. Стеклянные пластины протирают салфеткой, смоченной ацетоном, а затем кипятят в дистиллированной воде в течение 30 мин. Пластины из горных пород и других минеральных материалов кипятят в дистиллированной воде в течение 30 мин.

После этого производят сушку пластин в вертикальном положении в сушильном шкафу при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 45 минут.

Далее пластины охлаждают при комнатной температуре в течение не менее 15 минут. Во время охлаждения каждую пластину фотографируют. Фотосъемку всех пластин производят при одном и том же освещении, положении и настройках фотоаппарата. Это можно делать, например, в осветительной камере (Рисунок б), в которой пластина освещается двумя источниками света, закрытыми матовым стеклом. Камера изнутри покрашена черной матовой

краской, таким образом, отражение света от внутренних стенок камеры сведено к минимуму. В результате чего в фотоаппарат попадает преимущественно свет, отраженный от поверхности пластины и битума.



Рисунок 6 - Осветительная камера для фотографирования пластин минеральных материалов до нанесения битума, после нанесения битума и термостатирования и после испытания: 1 – пластина минерального материала, 2 – источники света, закрытые матовыми стеклами, 3 – цифровой фотоаппарат

Далее на поверхность каждой пластины наносят битум из расчета $0,003 \pm 0,001$ г битума на 1 см^2 поверхности пластины (по методике ДСТУ Б В.2.7-81-98 на 1 см^2 поверхности пластины наносят по 0,2 г вяжущего). Распределяют битум по поверхности равномерным слоем.

Далее пластины с нанесенным битумом термостатируют в горизонтальном положении при температуре от 90 до 150 °С в течение не менее 45 мин. Нижний предел этого интервала обусловлен тем, что при температуре ниже 90 °С не достигается равномерного растекания битума по поверхности минерального материала в ходе термостатирования, что влияет на результаты оценки сцепления. При температуре выше 165 °С начинается процесс окислительного старения битума, что также влияет на результаты оценки сцепления.

Далее пластины охлаждают при температуре от 20 до 30 °С в течение не менее 15 мин. Во время охлаждения каждую пластину вновь фотографируют. Условия фотосъемки пластин до нанесения битума, после термостатирования и после испытания соблюдаются одними и теми же.

Далее на дно водяной бани устанавливают керамическую подставку высотой не менее 40 мм. Заливают дистиллированную воду в баню и доводят ее до кипения. Устанавливают

пластины на керамической подставке. Толщина слоя воды над пластинами должна быть 40-50 мм. Расстояние между пластинами должно составлять 10 мм.

После 30 мин кипячения воду в водяной бане охлаждают до температуры ниже 35 °С и извлекают пластины. Далее пластины сушат на открытом воздухе при температуре от 20 до 30 °С в течение не менее 2 часов. Далее каждую пластину фотографируют при тех же условиях, что и ранее.

Все полученные изображения обрабатывают в компьютерной программе-фоторедакторе – Adobe Photoshop с целью выделения необходимой области и удаления искажения в перспективе.

Для этого открывают изображение пластины в программе Adobe Photoshop, с помощью инструмента «кадрирование» обрезают изображение по краям пластины. В меню «изображение» выбирают «размер изображения». Выставляют размеры изображения: 88 пикселей по ширине, 236 пикселей по высоте, разрешение 30 dpi, тип масштабирования – бикубическое, галочку «сохранять пропорции» необходимо убрать.

В Adobe Photoshop размещают все полученные изображения на одном холсте, объединяют слои и сохраняют полученное изображение (Рисунок 7). В компьютерной программе-видеодециметре Sorbfil открывают полученное изображение и определяют интегральную оптическую плотность для каждой пластины до нанесения битума, после нанесения битума и термостатирования и после проведения оценки сцепления.

Повторяют описанные операции для всех изображений.

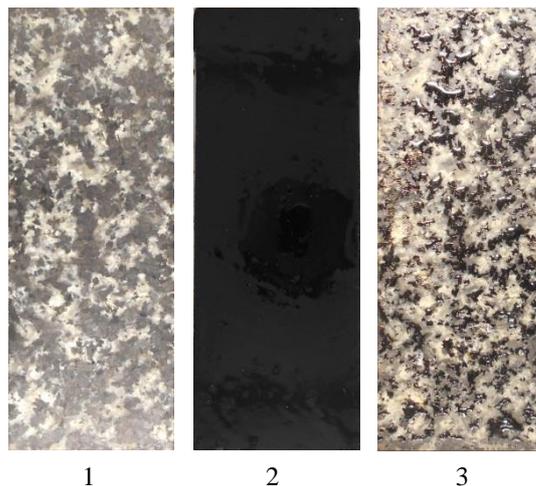


Рисунок 7 – Фотографии одной пластины габбро (образец № 14): 1 – до нанесения битума, 2 – после нанесения битума и термостатирования, 3 – после проведения оценки сцепления

Рассчитывают сцепление для каждой пластины используя формулу:

$$A = \frac{(D_t - D_0)}{(D - D_0)} \cdot 100\% , \quad (20)$$

где D_t – интегральная оптическая плотность изображения пластины после испытания, усл. ед.;
 D_0 – интегральная оптическая плотность изображения пластины до нанесения битума, усл. ед.;
 D – интегральная оптическая плотность изображения пластины, полностью покрытой битумом после термостатирования, усл. ед.

Далее определяют относительную погрешность каждого i -ого коэффициента сцепления по формуле (19):

$$\delta = \frac{A_{cp} - A_i}{A_{cp}} \cdot 100 \% \leq 15 \%,$$

где A_{cp} – среднее арифметическое из не менее трех i -ых значений коэффициента сцепления, %;
 A_i – i -ое значение коэффициента сцепления, %.

Если относительная погрешность i -ого значения сцепления превышает 15 %, то такое значение не используют и в таком случае, если это необходимо, проводят дополнительное испытание, так как за результат оценки сцепления принимается среднее арифметическое из не менее трех i -ых значений сцепления.

В работе изучали влияние температуры термостатирования, количества битума на поверхности минерального материала (толщины слоя) и степени шероховатости поверхности минерального материала на сцепление. В Таблицах 11-13 и на Рисунках 8, 9, 10 представлены полученные результаты. На рисунке 11 представлены результаты оценки сцепления нефтяных вяжущих с различными значениями пенетрации с минеральными материалами. Пенетрация составляет, дмм: 62 для БНД-50/70, 115 для кровельного битума и 256 для гудрона.

Таблица 11 – Сцепление минеральных материалов с битумом при различных температурах термостатирования, %

Минеральный материал*	Температура термостатирования, °С			
	90	110	130	150
Мрамор (Образец № 6)	84	81	88	93
Гранит (Образец № 4)	30	44	46	47
Габбро (Образец № 7)	38	38	36	55
Стекло (Образец № 8)	18	18	14	18

*Наносили БНД-50/70 в количестве 0,003 г на 1 см² поверхности пластин; площадь грани пластины, на которую наносили битум, составляла 17,5 см²; R_z поверхности пластин составлял 4-10 мкм

Установлено, что при увеличении температуры термостатирования с 90 до 150 °С сцепление битума с минеральными материалами в среднем возрастает на 10-20 процентных пунктов.

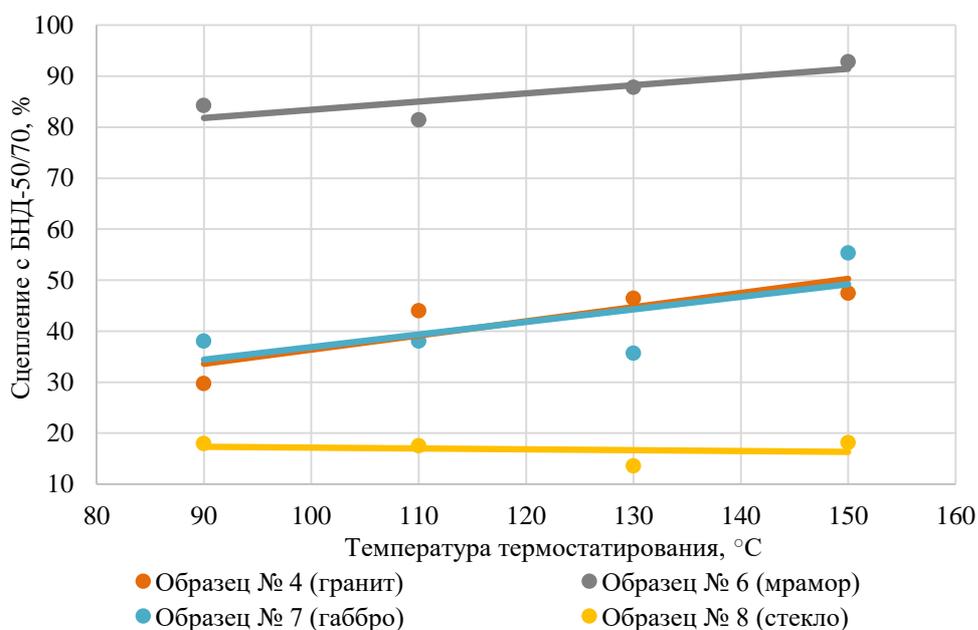


Рисунок 8 – Зависимость сцепления минеральных материалов с БНД-50/70 от температуры термостатирования

Таблица 12 – Зависимость сцепления минеральных материалов с битумом от его количества на поверхности пластин, %

Минеральный материал*	Количество БНД-50/70 на 1 см ² поверхности пластины, г				
	0,0011	0,0029	0,0057	0,0114	0,0200
Мрамор	82	97	100	99	96
Гранит	50	57	45	47	48
Габбро	57	33	50	45	62
Стекло	22	18	18	25	19

*Термостатирование проводили при 150 °C; площадь грани пластин, на которую наносился битум, составляла 17,5 см²; R_z поверхности пластин находилось в пределах от 4 до 10 мкм.

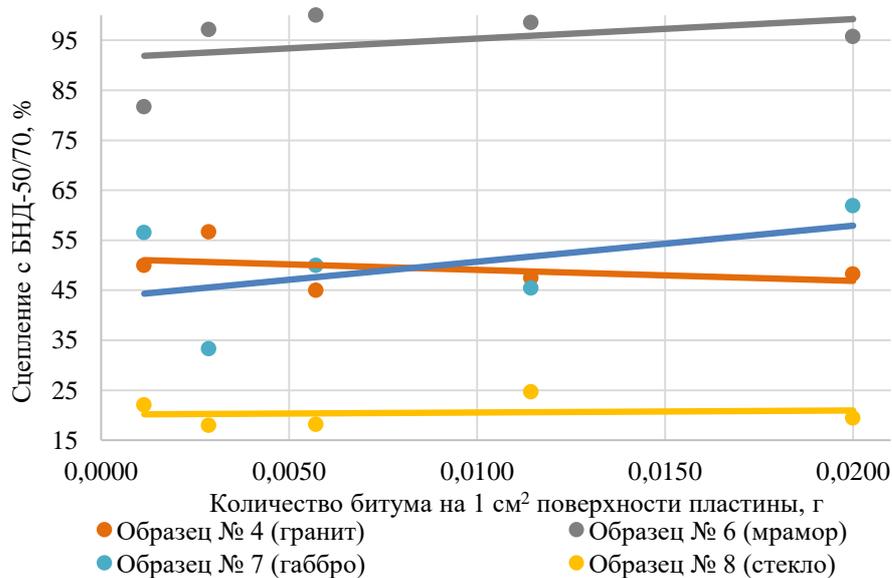


Рисунок 9 - Влияние количества БНД-50/70 на поверхности пластин на его сцепление с минеральным материалом

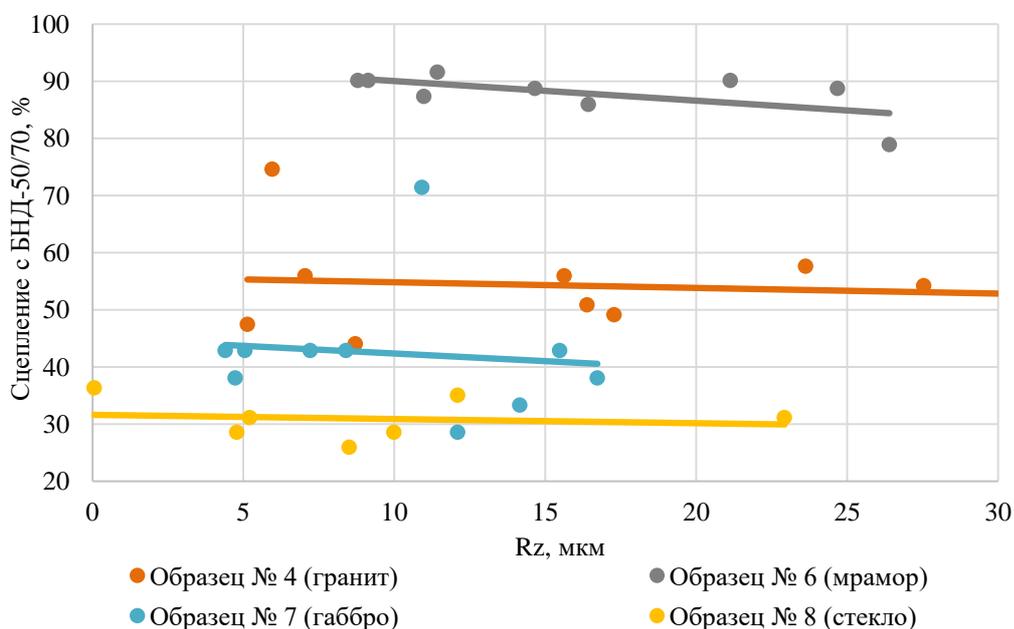
Таблица 13 – Зависимость сцепления минеральных материалов с битумом от показателя шероховатости R_z их поверхности

Образец № 4 (гранит)		Образец № 6 (мрамор)		Образец № 7 (габбро)		Образец № 8 (стекло)	
R_z , мкм **	Сцепление *	R_z , мкм **	Сцепление *	R_z , мкм **	Сцепление *	R_z , мкм **	Сцепление *
5,14	47	8,80	90	4,40	43	0,06***	36
7,05	56	9,14	90	4,74	38	4,79	29
8,71	44	10,98	87	5,06	43	5,21	31
15,63	56	11,43	92	7,22	43	8,51	26
16,39	51	14,66	89	8,40	43	9,99	29
17,29	49	16,43	86	12,10	29	12,10	35
23,63	58	21,14	90	14,16	33	22,93	31
27,55	54	24,69	89	15,48	43	-	-
-	-	26,40	79	16,73	38	-	-
Скол	Относительная погрешность более 50 %						

*Термостатирование проводили при 150 °С, наносили БНД-50/70 в количестве 0,003 г на 1 см² поверхности пластин; площадь грани пластины, на которую наносили битум, составляла 17,5 см².

**Шлифовку проводили абразивными порошками с крупностью частиц 14, 20 и 40 мкм.

***Поверхность без шлифовки

Рисунок 10 – Влияние параметра шероховатости поверхности R_z минеральных материалов на их сцепление с БНД-50/70

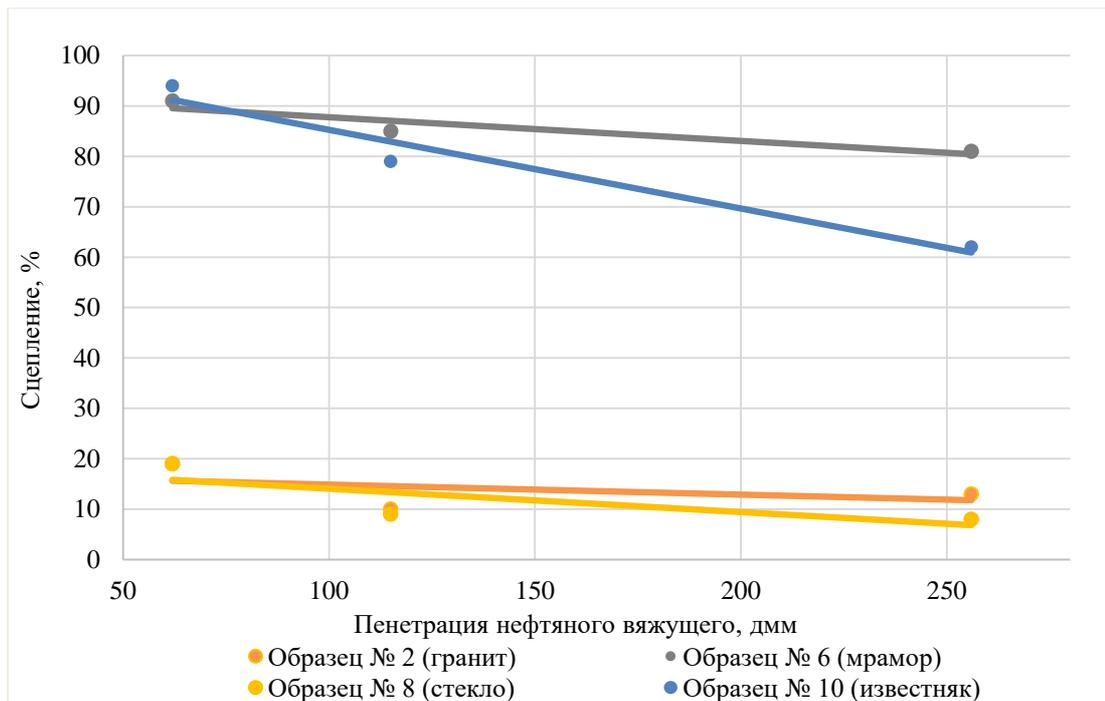


Рисунок 11 – Влияние пенетрации вяжущих на сцепление с минеральными материалами

Установлено, что количество битума на поверхности минерального материала в небольшой степени влияет на результаты оценки сцепления. Для мрамора наблюдается увеличение сцепления примерно на 10 процентных пунктов при увеличении количества битума с 0,0011 до 0,02 г в расчете на 1 см² его поверхности. Экспериментально установлено, что оптимальным является количество битума равное 0,003 г на 1 см² поверхности минерального материала. При меньшем количестве не достигается равномерного распределения битума по поверхности минерального материала.

Установлено, что шероховатость поверхности минеральных материалов в интервале Rz = 5-25 мкм не оказывает существенного влияния на их сцепление с битумом. Поэтому при шероховатости поверхности образцов минеральных материалов в данном интервале можно не производить операцию их шлифовки абразивными порошками.

Установлено, что с увеличением пенетрации нефтяного вяжущего его сцепление с минеральными материалами понижается. Разработанная методика может быть использована для подбора минеральных материалов и нефтяных вяжущих с наилучшими адгезионными свойствами.

Установлено, что на результаты оценки сцепления горных пород с битумом влияет размер минеральных зерен на их поверхности (Таблица 14). Поэтому размер пластин необходимо выбирать исходя из размера минеральных зерен на поверхности горных пород.

Таблица 14 – Влияние размеров пластин и размеров минеральных зерен на погрешность результатов оценки сцепления

Минеральный материал	Битум	№ пластины	Интегральная оптическая плотность, усл. ед.			Сцепление*, %	Среднее значение сцепления, %	Максимальное отклонение от среднего значения	Площадь грани пластины, на которую наносился битум, см ²	Площадь наибольшего минерального зерна, см ²	Площадь наибольшего зерна/площади поверхности пластины, на которую наносили битум, %
			0 %	100 %	После испытания						
Габбро-диабаз (образец № 7), R _z поверхности в пределах 4-10 мкм	БНД-50/70	1	12,1	14,7	13,0	35	41	±41×0,07	17,50	0,04	0,23
		2	11,9	14,7	13,1	43					
		3	11,8	14,7	13,2	48					
		4	12,0	14,7	13,0	37					
		1	10,0	12,0	10,7	35	41	±41×0,09	14,25		
		2	9,8	12,0	10,7	41					
		3	9,6	12,0	10,8	50					
		4	9,8	12,0	10,6	36					
		1	7,5	9,0	8,1	40	44	±44×0,09	10,75		
		2	7,4	9,0	8,1	44					
		3	7,3	9,0	8,2	53					
		4	7,5	9,0	8,1	40					
		1	5,8	7,1	6,2	31	42	±42×0,11	8,25		
		2	5,7	7,1	6,3	43					
		3	5,6	7,1	6,4	53					
		4	5,9	7,1	6,4	42					
		1	1,9	2,4	2,0	20	33	±33×0,17	2,50		
		2	1,9	2,4	2,1	40					
		3	1,8	2,4	2,1	50					
		4	1,9	2,4	2,0	20					

*Термостатирование проводили при 150 °С, наносили битум в количестве 0,003 г на 1 см² поверхности пластин

Пример проведения испытания по разработанной методике

Образец горной породы – габбро нарезали с помощью дисковой пилы на пластины толщиной 10 ± 3 мм. Определили, что наиболее крупное минеральное зерно на поверхностях спила уместается в прямоугольнике с размерами 4×3 мм, то есть его (минерального зерна) площадь составляет менее 12 мм^2 , поэтому далее были изготовлены пластины из габбро с размерами $70 \times 25 \times 10$ мм.

Было изготовлено 3 пластины с размерами $70 \times 25 \times 10$ мм. Которые далее кипятили в дистиллированной воде в течение 30 мин.

После этого пластины сушили в вертикальном положении в сушильном шкафу при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее пластины охлаждали при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. В ходе охлаждения каждую пластину сфотографировали.

После этого на поверхность каждой пластины нанесли по $\sim 0,05$ г битума и распределили битум по поверхности равномерным слоем. Затем пластины с нанесенным битумом термостатировали в горизонтальном положении при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 45 мин.

После термостатирования пластины охлаждали при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин, после чего их сфотографировали и погрузили в кипящую дистиллированную воду на 30 мин.

После 30 мин кипячения воду в емкости охладили до температуры ниже $35 \text{ }^\circ\text{C}$ и извлекли пластины. Далее пластины сушили на открытом воздухе при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 часа и сфотографировали.

Все полученные изображения обрабатывали в компьютерной программе-фоторедакторе (Adobe Photoshop) с целью выделения необходимой области и удаления искажения в перспективе.

С помощью компьютерной программы-видеодециметра Sorbfil определяли интегральную оптическую плотность фотографий каждой пластины в условных единицах.

В Таблице 15 представлены результаты измерений интегральной оптической плотности и расчета значений сцепления.

Таблица 15 – Результаты измерений интегральной оптической плотности и расчета сцепления

№ пластины	Интегральная оптическая плотность, усл. ед			Сцепление, %	Ср. арифм. знач. сцепления, %
	До нанесения	Полное нанесения битума	После испытания		
1	12,2	13,7	13,0	53	60
2	11,9		13,1	67	
3	12,0		13,0	59	

Ниже представлен в качестве примера расчет значения сцепления для пластины №

1:

$$A = \frac{(D_t - D_0)}{(D - D_0)} \cdot 100 \% = \frac{(13,0 - 12,2)}{(13,7 - 12,2)} \cdot 100 \% = 53 \%$$

Выводы по главе 3:

1. Разработана методика оценки сцепления битума с минеральными материалами, в которой степень покрытия минерального материала битумом после испытания определяется программными средствами. Это позволяет получать результаты с относительной погрешностью не более 15 % и минимизировать влияние субъективных факторов. Испытание по разработанной методике включает следующие основные операции: изготовление пластин из минерального материала, очистку поверхности пластин, сушку, фотографирование пластин, нанесение битума, термостатирование пластин с битумом, фотографирование пластин, кипячение в дистиллированной воде, фотографирование пластин, обработку и анализ изображений в компьютерных программах и расчет значений сцепления;
2. Установлено, что шероховатость поверхности минеральных материалов в интервале $R_z = 5-25$ мкм не оказывает существенного влияния на их сцепление с битумом;
3. Установлено, что при увеличении температуры термостатирования с 90 до 150 °С сцепление битума с минеральными материалами в среднем возрастает на 10-20 процентных пунктов;
4. Установлено, что для обеспечения относительной погрешности результатов оценки сцепления не более 15 % следует выбирать размер пластины, на которую наносят битум, в зависимости от размеров минеральных зерен, слагающих данную горную породу. Для этого желательно, чтобы площадь прямоугольника, в который может поместиться любое минеральное зерно на поверхности пластины, составляла не более 0,23 % от площади поверхности пластины, на которую планируется наносить битум, при этом площадь поверхности пластины, на которую планируется наносить битум, не должна быть менее 17,5 см².

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВОВ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИХ СЦЕПЛЕНИЕ С БИТУМОМ И ЕГО ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ

4.1 Влияние элементного состава минеральных материалов на их сцепление с дорожным битумом

Оценку сцепления с БНД-50/70 проводили для 30 образцов различных минеральных материалов [93,94]. Образцы № 2-4, 19, 25-29 – граниты и гнейсы различного минерального состава, № 1 и 21 – диориты, № 7, 9, 14-17, 20, 22-24 – различные габброиды, № 6 – мрамор, № 5, 10 – известняки, № 12, 13 – мергели, № 8 – оконное стекло.

На Рисунке 12 представлены фотографии образцов минеральных материалов до нанесения битума. Практически для всех образцов было изготовлено по несколько пластин прямоугольной формы 70×25 мм и толщиной 2-10 мм. Исключение составили образцы № 7, 11-13 и 30. Образец № 7 – это керн цилиндрической формы с диаметром 30 мм, поэтому пластины для этого образца также имеют форму цилиндра. Образцы № 11-13 и 30 были распилены на прямоугольные пластины меньшего размера, чем остальные материалы, так как этих образцов было небольшое количество.

На Рисунке 13 представлены фотографии пластин образцов минеральных материалов после проведения испытания по усовершенствованной методике. Такие образцы как мрамор (образец № 6), известняки (образцы № 5, 10 и 18) и пропилит (образец № 22) визуально практически полностью покрыты битумом после испытания. На поверхности образцов № 8, 19, 25-27 и 29 битум практически полностью отсутствует. Остальные образцы занимают промежуточное положение по степени покрытия поверхности битумом.

В Таблице 16 представлены результаты оценки сцепления и результаты определения элементного состава рентгенофлуоресцентным методом для образцов минеральных материалов.

На Рисунках 14 и 15 представлены тенденции влияния суммарного содержания в образцах CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ и SiO₂, K₂O, Na₂O, CO₂ на их сцепление с битумом. Данные оксиды были включены в тенденции, поскольку, как было описано в главе 1, участки на поверхности минерального материала, характеризующиеся высокой адгезией к битуму, обладают высоким содержанием кальция, магния, железа и алюминия, а участки,

характеризующиеся плохой адгезией – высоким содержанием натрия, калия и кремния. Также в тенденцию на Рисунке 15 был включен CO_2 для учета составляющей, которая не улучшает сцепления с битумом.

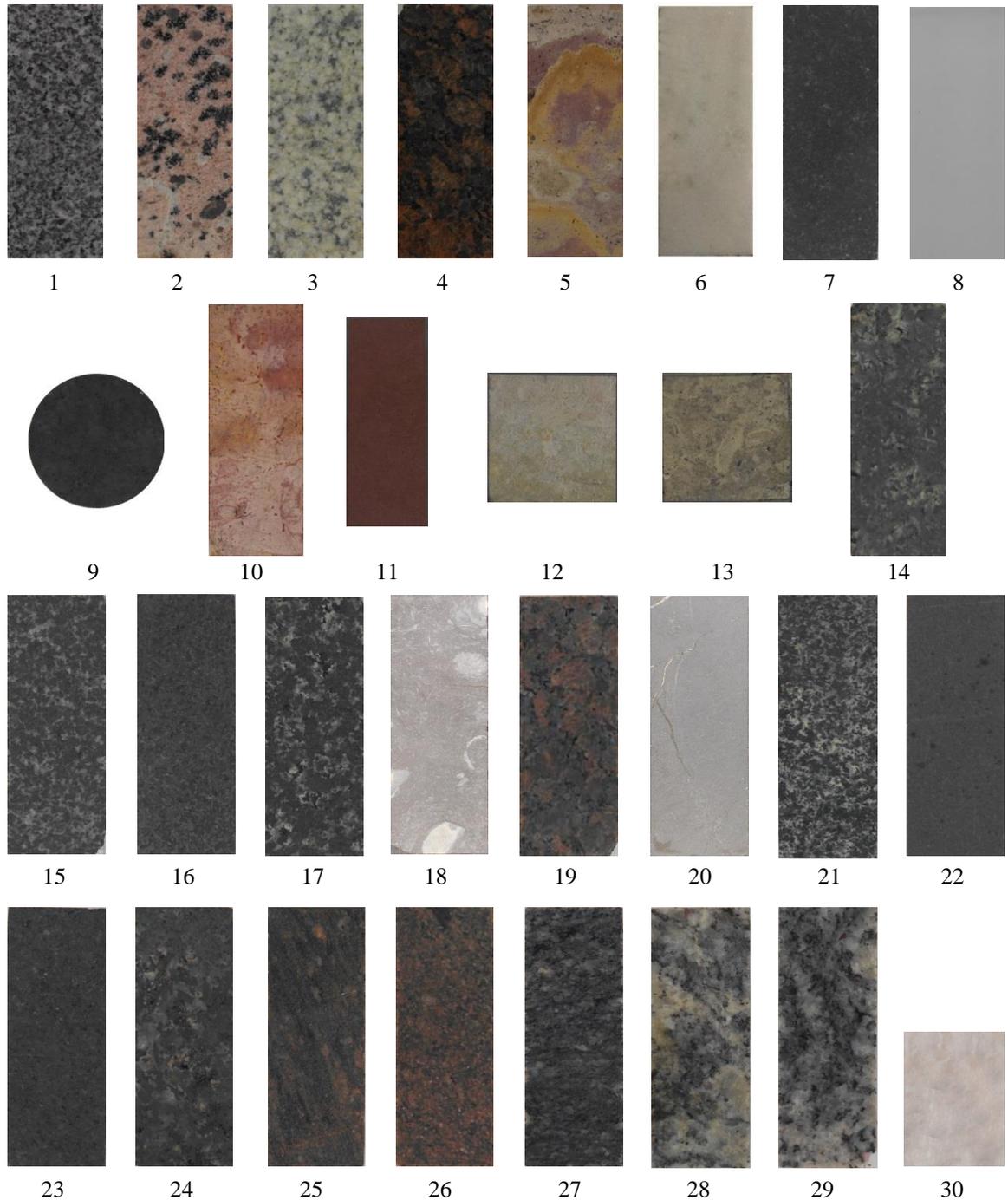


Рисунок 12 – Минеральные материалы, используемые в работе, до нанесения битума

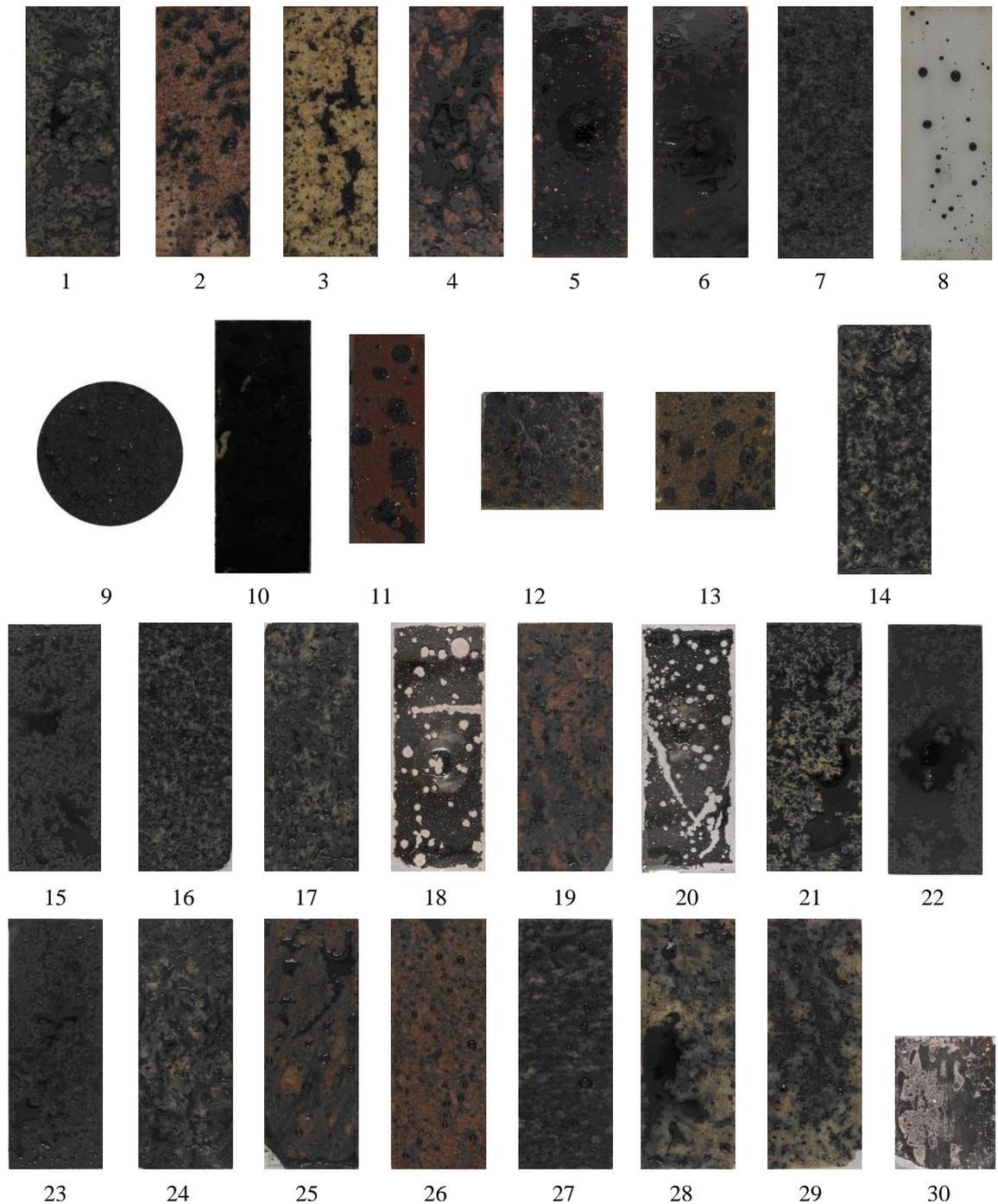


Рисунок 13 - Минеральные материалы, используемые в работе, после проведения оценки сцепления по разработанной методике

Как следует из рисунков надежных корреляций между сцеплением и химическим составом минеральных материалов не наблюдается. Можно говорить лишь о тенденциях. С ростом суммарного содержания кальция, магния, железа и алюминия в пересчете на оксиды сцепление увеличивается. Такая тенденция соответствует литературным данным,

из которых известно, что участки заполнителя, обладающие хорошим сцеплением с битумом, характеризуются высоким содержанием указанных элементов [5,8,24,34,61,72].

Максимальное расхождение по значению сцепления между образцами, характеризующимися примерно одинаковым суммарным содержанием CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃, составляет ~40 процентных пунктов.

Значения для образцов № 13 и 30 относительно сильно выбиваются из этой тенденции. Возможно, что это связано с тем, что образец № 13 (мергель) в ходе кипячения растворялся, это было видно по появлению окраски у воды. То есть происходило разрушение связи между битумом и заполнителем согласно теории слабых граничных слоев.

Таблица 16 – Элементный состав образцов минеральных материалов

Условный номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	53,1	66,5	62,4	58,5	7,5	0,1	46,2	67,2	43,3	2,5	72,3	18,7	7,3	47,0	47,5
Al ₂ O ₃	23,9	18,2	23,0	19,4	3,7	1,5	22,3	2,8	22,7	2,7	10,7	5,9	2,4	15,5	13,9
CaO	6,0	1,5	3,0	4,2	47,2	55,1	8,4	9,5	9,8	48,0	0,4	27,5	41,4	7,5	8,3
Fe ₂ O ₃	5,6	2,3	1,9	4,9	2,0	-	11,0	0,1	12,1	1,4	3,8	4,1	2,5	14,7	13,5
Na ₂ O	3,6	3,1	6,5	4,3	0,1	-	4,6	15,5	3,5	-	6,9	-	-	7,2	6,4
MgO	3,3	0,1	1,3	2,3	1,3	-	3,3	4,3	5,7	7,1	1,0	18,6	12,0	2,9	8,7
K ₂ O	3,2	7,6	1,5	3,9	1,0	-	1,3	0,4	0,7	0,3	3,9	2,5	1,1	1,4	0,3
TiO ₂	0,8	0,3	0,2	1,1	0,1	-	2,0	0,0	1,6	0,1	0,8	0,5	-	2,8	1,1
P ₂ O ₅	0,3	0,1	0,1	1,0	0,1	-	0,5	-	0,3	0,0	0,3	0,4	0,6	0,3	0,1
MnO	0,1	-	-	0,1	0,1	-	0,1	-	0,2	0,3	-	0,2	0,2	0,2	0,2
Cl	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
SrO	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	0,2	-
F	-	0,2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	37,0	43,3	-	-	-	37,6	-	21,6	32,5	-	-
∑SiO ₂ , K ₂ O, Na ₂ O, CO ₂	59,9	77,2	70,4	66,7	45,6	43,4	52,2	83,1	47,5	40,5	83,1	42,8	40,9	55,6	54,1
∑CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	38,8	22,1	29,3	30,8	54,1	56,6	45,0	16,7	50,3	59,1	15,9	56,2	58,3	40,6	44,4
Сцепление, %	41	19	18	45	91	91	41	3	61	94	26	61	31	26	34

Таблица 16 – Элементный состав образцов минеральных материалов (продолжение)

Условный номер образца	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	46,3	45,9	41,3	66,5	51,6	46,3	42,9	43,6	45,0	69,2	67,7	61,9	63,1	72,6	92,3
Al ₂ O ₃	14,4	14,9	12,7	14,4	15,2	11,0	14,1	12,8	7,8	10,8	17,3	18,2	17,9	13,4	3,0
CaO	6,8	8,0	26,4	0,6	8,9	5,9	8,3	7,2	6,6	0,4	0,1	0,9	0,8	1,1	0,2
Fe ₂ O ₃	17,3	16,7	8,0	6,1	12,9	23,5	22,0	24,6	27,0	9,4	2,7	8,3	8,1	7,1	1,6
Na ₂ O	6,6	6,2	0,5	3,5	5,3	4,6	2,8	3,0	2,5	1,2	4,3	4,9	4,3	1,6	0,8
MgO	2,6	3,6	6,5	1,4	2,3	3,8	7,5	5,4	5,0	0,6	0,6	1,6	1,4	0,5	0,8
K ₂ O	1,3	0,9	-	5,4	1,1	0,4	0,2	0,3	0,4	7,1	6,7	2,4	3,1	2,6	0,8
TiO ₂	3,7	2,9	1,3	1,1	1,5	3,6	1,8	2,2	4,7	1,2	0,4	1,3	0,9	0,8	0,3
P ₂ O ₅	0,4	0,3	0,1	0,4	0,7	0,3	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
MnO	0,2	0,2	-	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
Cl	-	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
SrO	-	-	0,1	0,3	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
SO ₃	0,2	0,2	3,2	-	0,1	0,2	-	0,2	0,2	-	-	0,1	-	0,1	0,2
ZrO ₂	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-
Σ SiO ₂ , K ₂ O, Na ₂ O, CO ₂	54,3	53,1	41,7	75,4	58,1	51,3	45,9	46,9	47,8	77,4	78,7	69,3	70,6	76,8	93,9
Σ CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	41,1	43,2	53,5	22,5	39,3	44,1	51,8	50,0	46,4	21,1	20,7	29,1	28,2	22,0	5,5
Сцепление, %	24	23	78	13	65	66	77	44	45	7	4	9	40	10	80

Образец № 30 – пористый материал, это было установлено с помощью петрографического анализа. Высокое значение сцепления в данном случае может быть объяснено с помощью механической теории адгезии.

Наилучшим сцеплением характеризуются мрамор, известняки, один из мергелей, наихудшим – различные граниты и гнейсы. Диориты и габброиды занимают в этом ряду промежуточное положение. Такие результаты согласуются с литературными данными [12,13,71].

На Рисунке 15 представлена тенденция уменьшения сцепления при увеличении суммарного содержания SiO₂, Na₂O, K₂O, CO₂ в породе. Данная тенденция представляет собой практически зеркальное отражение Рисунка 14.

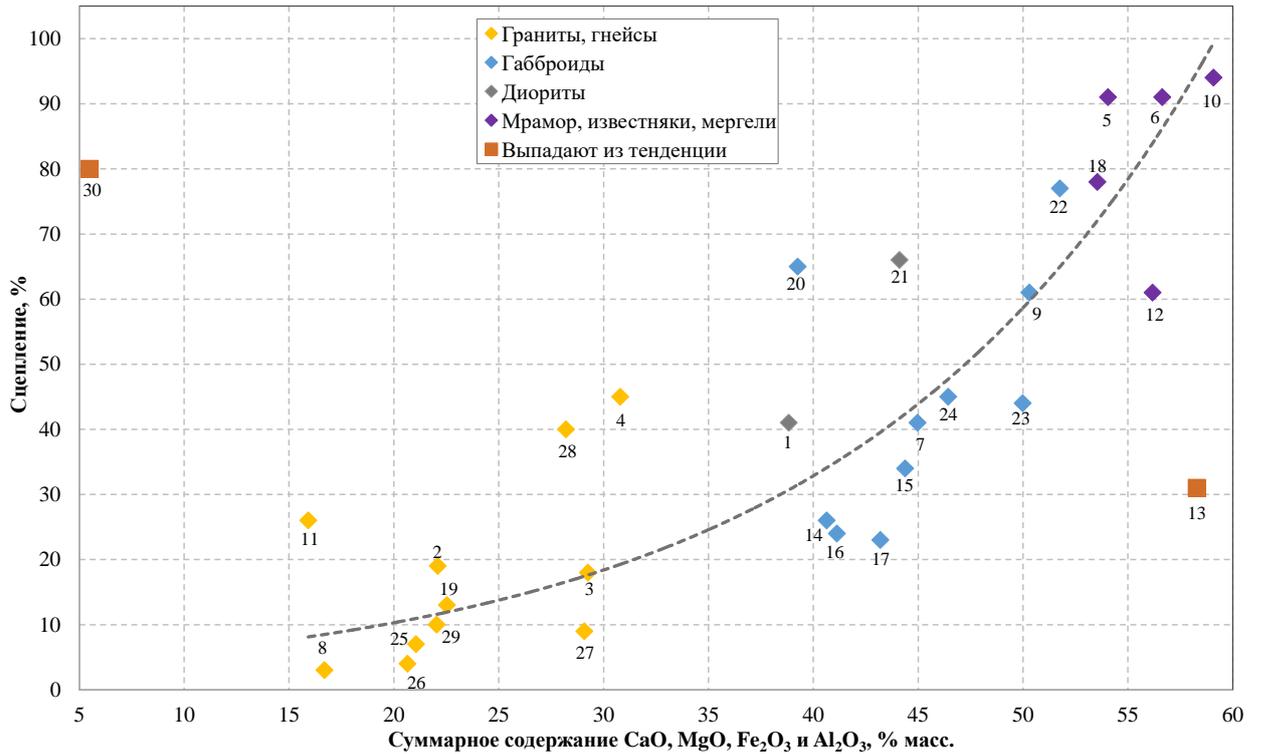


Рисунок 14 - Тенденция увеличения сцепления при увеличении суммарного содержания CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ в образцах

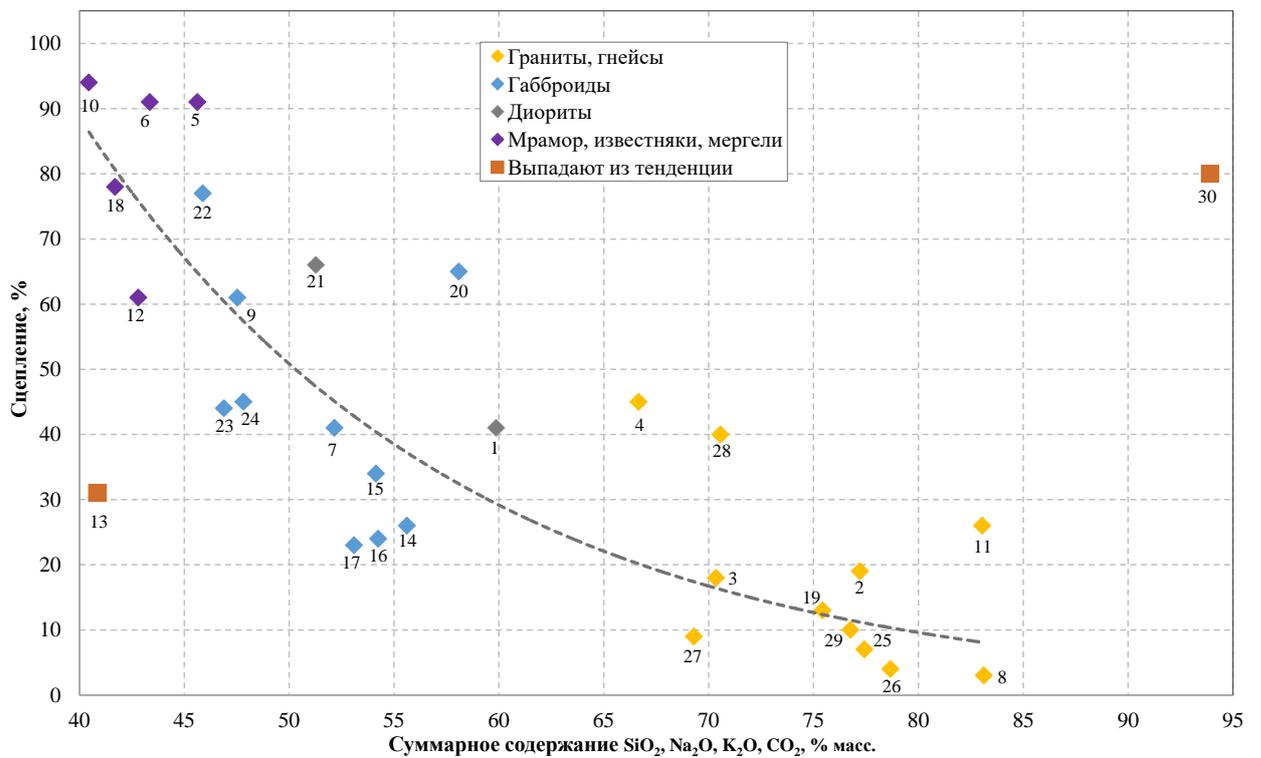


Рисунок 15 - Тенденция уменьшения сцепления при увеличении суммарного содержания SiO₂, Na₂O, K₂O, CO₂

Положительное влияние увеличения суммарного содержания CaO , MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 на сцепление может быть связано с образованием на межфазной поверхности нерастворимых в воде соединений, например, солей органических кислот данных щелочных и щелочно-земельных металлов. Отрицательное влияние увеличения суммарного содержания SiO_2 , K_2O , Na_2O , CO_2 на сцепление может быть связано с образованием на межфазной поверхности растворимых в воде соединений.

4.2 Закономерности распределения битума на поверхности минеральных материалов

Из 30 образцов 28 являются горными породами, практически для всех них был изучен минеральный состав петрографическим методом (Таблица 17) [93,95,96].

Результаты изучения образцов при небольшом увеличении позволили установить, что битум распределяется на поверхности минеральных материалов после проведения испытания не хаотично, а концентрируется на зернах определенных минералов [95,97–99].

На поверхности образцов № 2-4, 19, 25-29 (граниты и гнейсы) после кипячения битум концентрируется преимущественно на зернах биотита. На зернах полевых шпатов и кварца капли битума также присутствуют, но в значительно меньших количествах. В качестве примера распределения битума на поверхности этих образцов представлены фотографии одной из пластин образцов № 3 и 27 (Рисунок 16 и 17).

На фотографиях образца № 3 (Рисунок 16) светлые минеральные зерна соответствуют плагиоклазу, а темные – кварцу и биотиту. Для того, чтобы идентифицировать минеральные зерна, на которых концентрируется битум после испытания необходимо было удалить битум с поверхности пластин. Для этого поверхность пластин с остатками битума протирали салфеткой, смоченной толуолом, затем помещали пластины в печь на 60 мин при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$. После этого минеральные зерна идентифицировались на бинокляре при небольшом увеличении. Знание минерального состава образца позволяло однозначно идентифицировать минеральные зерна на его поверхности.

Для образцов № 27-29 (гнейсы) помимо биотита также наблюдается концентрирование битума вдоль трещин и межзерновых границ (Рисунок 17).

Таблица 17 – Минеральный состав образцов горных пород, используемых в работе

Условный номер образца	Минеральный материал	Содержание минерала*, % масс.											
		Qtz	Pl (an <30)	Pl (an >30)	Fsp	Px, орх, срх, Нbl	Рудный	Ol	Gr	Co	Zo	Bt, Mu	Ca
1	Диорит	5	-	64	10	10	1	-	-	-	-	10	-
2	Жильная порода состава граносиенита	20	10	-	60	-	-	-	-	-	-	10	-
3	Жильная порода плагиогранитного состава с наложенной пропилитизацией	25	65	-	-	-	1	-	-	-	5	4	-
4	Гранит-рапакиви	5	5	-	75	10	-	-	-	-	-	5	-
5	Известняк пелитоморфный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
6	Мрамор	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
7	Диабаз	-	-	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
9	Диабаз оливиновый	-	-	40	-	45	5	10	-	-	-	-	-
10	Известняк глауконитовый, доломитизированный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
14	Габбро-диабаз	1	-	44	-	44	10	-	-	-	-	1	-
15	Метагаббро-диабаз	-	25	-	-	60	5	-	-	-	10	-	-
16	Габбро	-	-	65	-	20	5	-	-	-	-	10	-
17	Габбро	-	-	50	-	40	10	-	-	-	-	-	-
19	Гранит крупнозернистый	10	50	-	30	5	-	-	-	-	-	5	-
21	Диорит умеренноизмененный	-	-	60	-	35	5	-	-	-	-	-	-
23	Габбро-диабаз сильноизмененный	-	55	-	-	40	5	-	-	-	-	-	-
24	Диабаз	-	50	-	-	40	10	-	-	-	-	-	-
25	Лейкократовый гранит	35	25	-	30	-	-	-	-	-	-	5	-
26	Катаклазит лейкократового гранита	30	75	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
27	Гнейс с кордиеритом, слабо мигматизированный	40	40	-	-	-	-	-	-	5	-	15	-
28	Биотитовый-кордиерит-гранатовый гнейс	40	35	-	-	-	-	-	5	10	-	10	-
29	Биотитовый гнейс с кордиеритом и гранатом мигматизированный	50	30	-	-	-	-	-	-	10	-	10	-

*Qtz - кварц, Pl - плагиоклаз, An - анортит, Fsp - калиевый полевой шпат, Px - пироксен, Орх - ортопироксен, Срх - клинопироксен, Нbl - роговая обманка, Ol - оливин, Gr - гранат, Co - кордиерит, Zo - цоизит, Bt - биотит, Mu - мусковит, Ca - кальцит

На поверхности образцов № 7, 9, 14-17, 24 (габброиды) после кипячения битум концентрируется на зернах пироксена. На зернах плагиоклазов встречаются только редкие мелкие капли. В качестве примера распределения битума на поверхности образцов этой группы представлены фотографии одной из пластин образца № 14 (Рисунок 18). Светлые участки на поверхности габбро-диабаз соответствуют зернам кварца и плагиоклазов, а темные – зернам пироксена. На Рисунке 18 видно, что все светлые участки практически полностью свободны от битума.

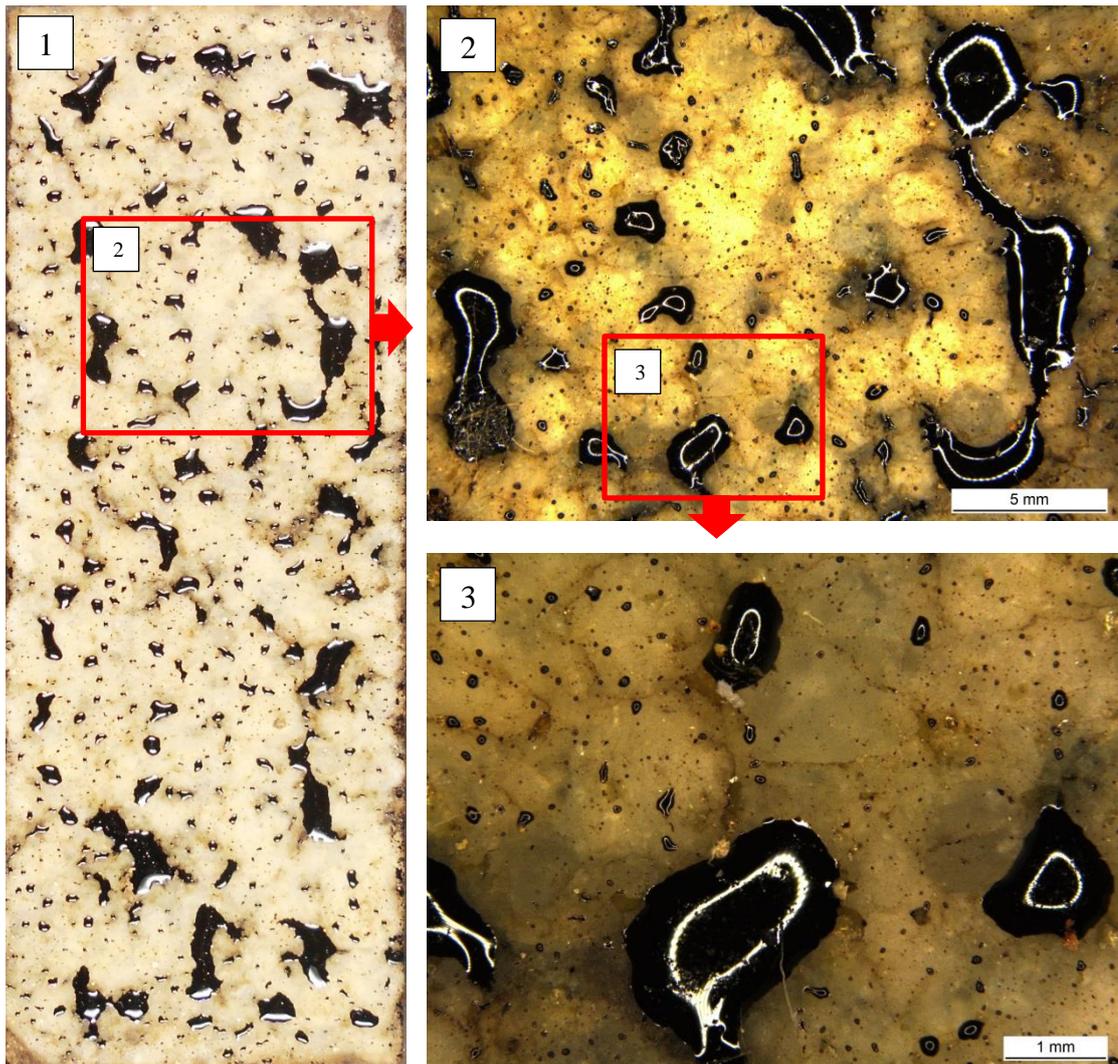


Рисунок 16 - Фотографии образца № 3 (жильная порода плагиогранитного состава с наложенной пропилитизацией) после проведения оценки сцепления

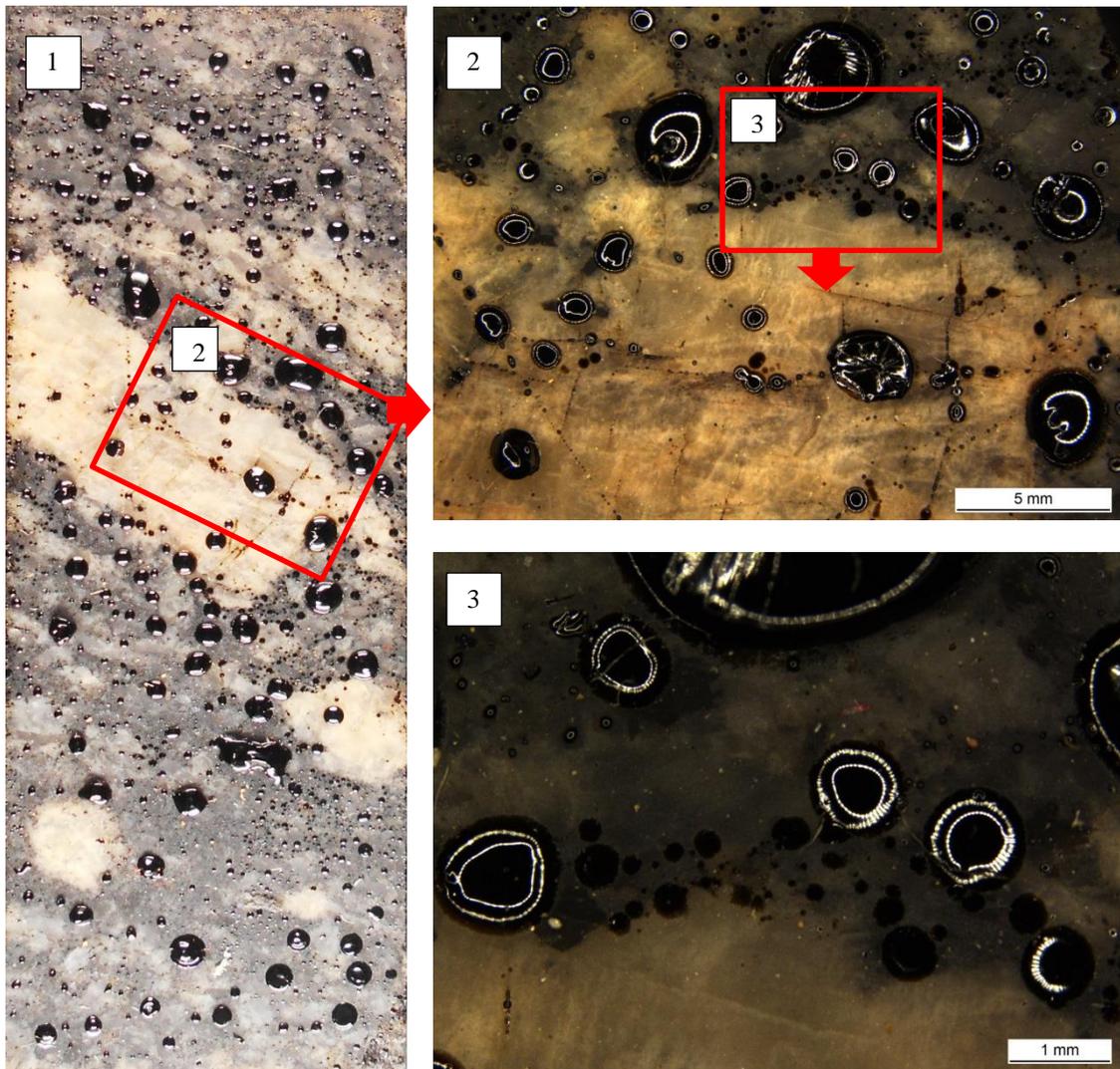


Рисунок 17 - Фотографии поверхности пластины из образца № 27 (гнейс с кордиеритом, слабо мигматизированный) после кипячения

На образцах № 1 и 21 (диориты) битум сконцентрирован на зернах роговой обманки и биотита, оставляя зерна полевых шпатов практически чистыми.

Такие образцы как известняки, мрамор и мергели (№ 5, 6, 10, 12, 13) практически полностью состоят из одного минерала – кальцита. Поэтому здесь можно сделать однозначный вывод, что кальцит обладает отличным сцеплением с битумом. Исключение составляет образец № 13, который в ходе кипячения растворился в воде.

Известно, что роговая обманка, пироксены и биотит это минералы богатые элементами Ca, Mg и Fe Al. То есть эти результаты коррелируют с полученными тенденциями и общеизвестным фактом, что участки поверхности заполнителя, обладающие прочным сцеплением с битумом, характеризуются высоким содержанием Ca, Mg, Fe и Al.

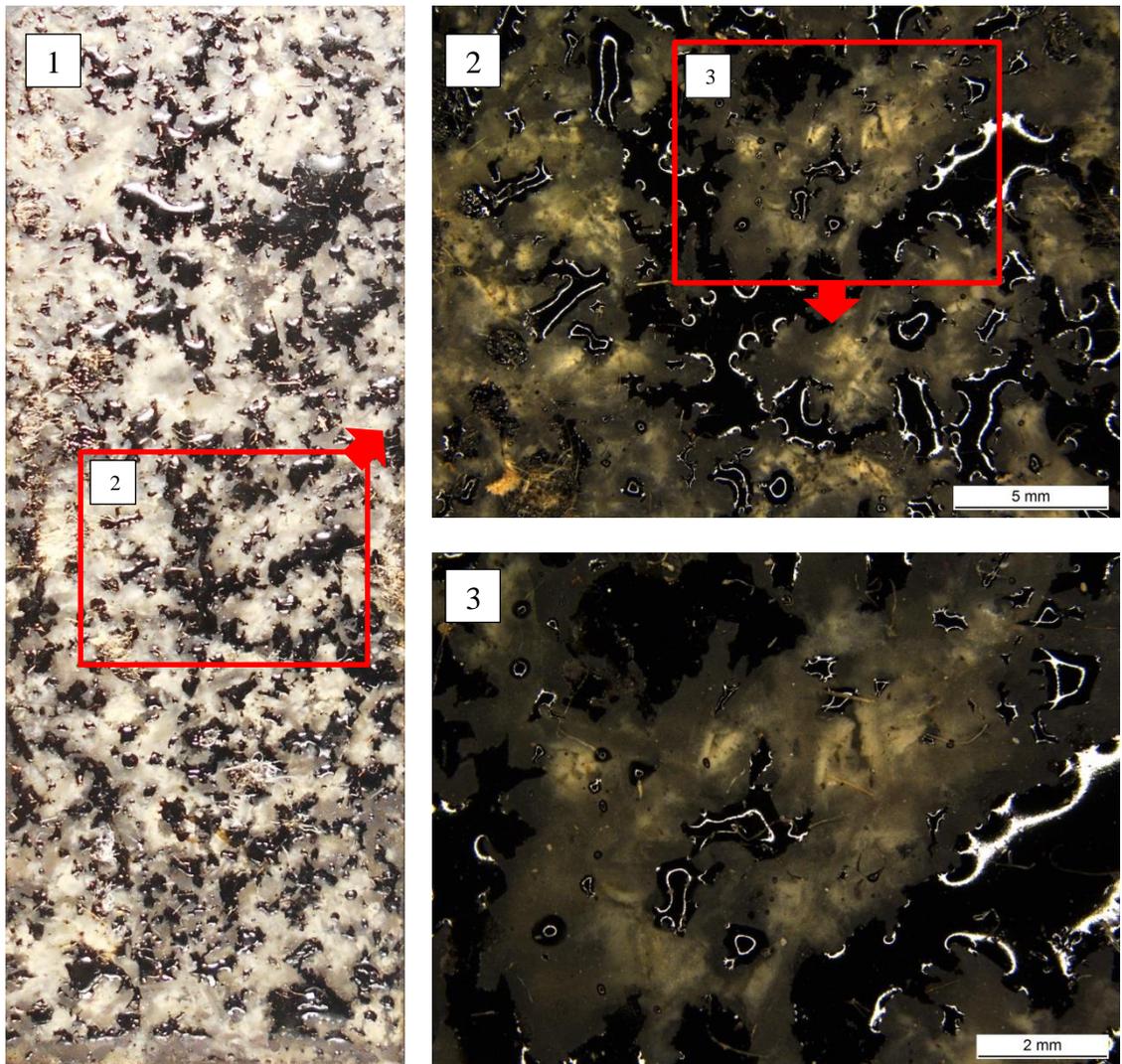


Рисунок 18 – Фотографии образца № 14 (габбро-диабаз) после проведения оценки сцепления

4.3 Влияние породообразующих минералов на термоокислительное старение битума

Исследовано влияние различных минералов и гранита на термоокислительное старение БНД-50/70. Для этого были приготовлены смеси битума с тонкодисперсными порошками породообразующих минералов (Таблица 18) и гранита (в соотношении 1:9 по массе). БНД-50/70 и полученные смеси анализировали методом ТГ-ДСК в среде воздуха при скорости нагрева 2 и 10 °С/мин.

На Рисунке 19 изображены кривые ТГ и ДСК для БНД-50/70 и всех смесей при скорости нагрева 2 °С/мин. Для удобства все результаты термического анализа сведены в Таблицу 19.

Таблица 18 – Элементный состав минералов в пересчете на оксиды, % масс.

Элемент	Кварц	Кальцит	Роговая обманка	Олигоклаз	Ортоклаз-пертит	Калиево-натриевый полевой шпат	Мусковит
SiO ₂	~100,00	-	32,75	62,23	62,90	61,18	38,75
Al ₂ O ₃	-	-	12,95	22,29	18,48	22,97	15,79
CaO	-	~56,00	8,88	2,78	0,05	3,65	0,14
Fe ₂ O ₃	-	-	27,08	0,15	0,10	0,07	7,79
Na ₂ O	-	-	2,40	11,66	3,03	11,50	0,60
MgO	-	-	12,67	-	0,08	-	24,64
K ₂ O	-	-	0,24	0,82	15,27	0,50	10,67
TiO ₂	-	-	-	-	-	0,07	-
P ₂ O ₅	-	-	0,22	-	-	-	0,08
Cl	-	-	0,04	0,06	0,03	0,06	-
SrO	-	-	0,06	-	-	-	0,03
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	0,03	-	0,30
CO ₂	-	~44,00	-	-	-	-	-
Σ SiO ₂ , K ₂ O, Na ₂ O, CO ₂	~100,00	-	35,40	74,72	81,21	73,18	50,02
Σ CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	-	~56,00	61,58	25,23	18,71	26,69	48,36

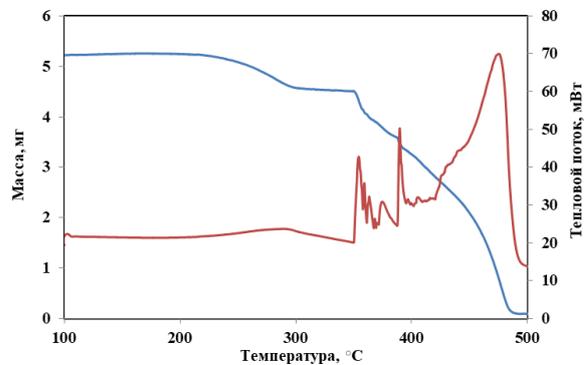


Рисунок 19а – Результаты ТГ-ДСК анализа БНД-50/70 в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

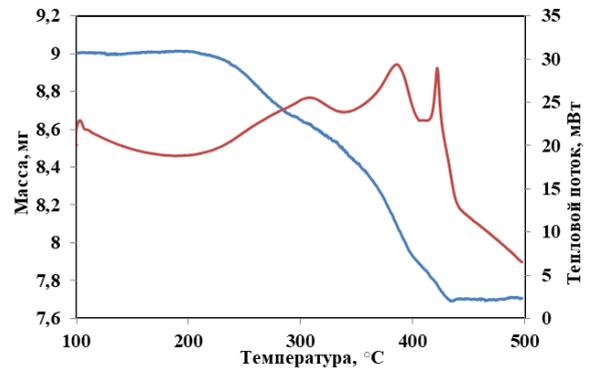


Рисунок 19б – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси БНД-50/70 с порошком гранита (образец № 3) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

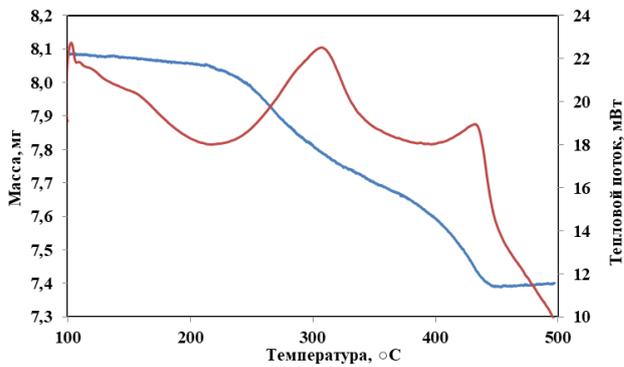


Рисунок 19в – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком кальцита в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

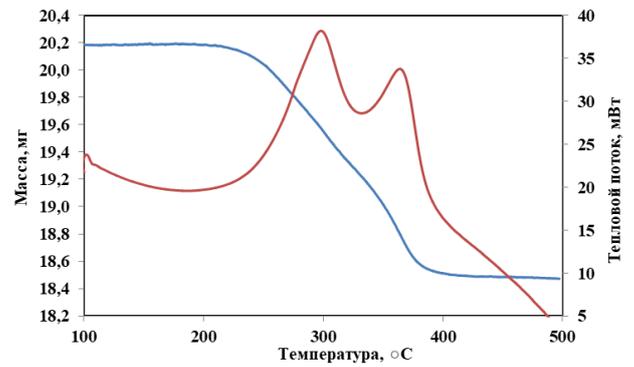


Рисунок 19г – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком роговой обманки в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

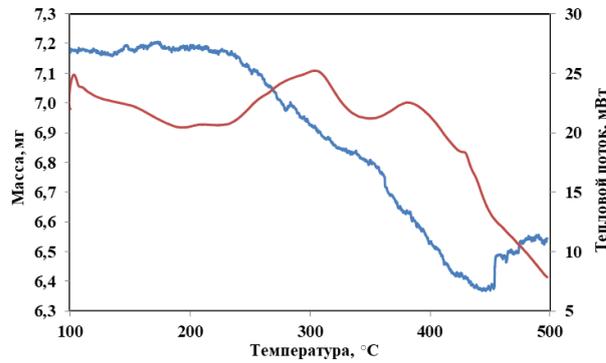


Рисунок 19д – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком мусковита в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

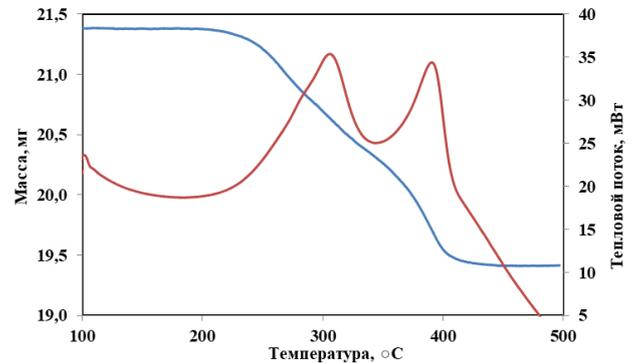


Рисунок 19е – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком олигоклаза в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

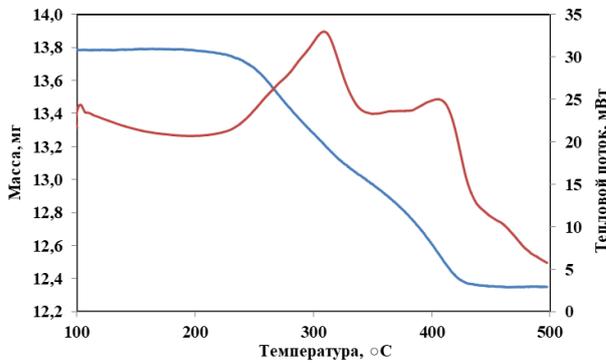


Рисунок 19ж – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком ортоклаз-пертита в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

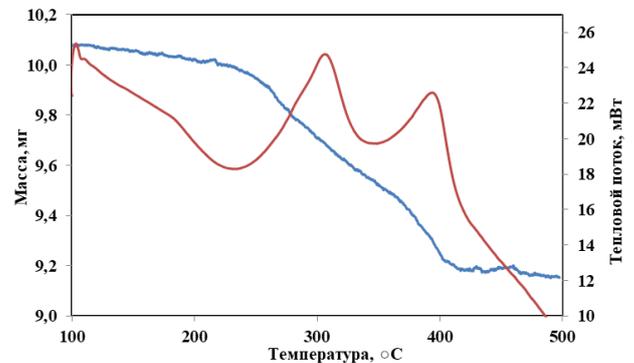


Рисунок 19з – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком калиево-натриевого полевого шпата в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

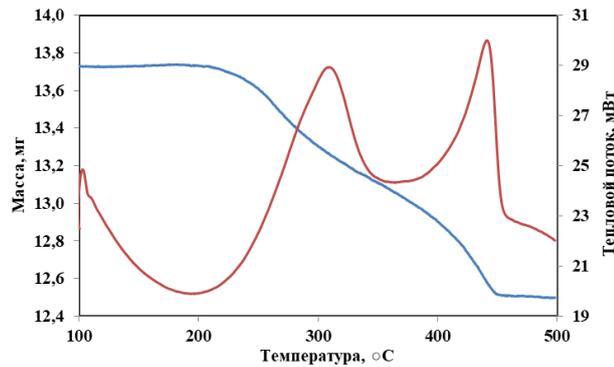


Рисунок 19и – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком кварца в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

Для битума и смесей битума с минералами и гранитом наблюдается первый экзотермический максимум в температурном интервале 290-310 °С. Вторым экзотермический максимум наблюдается для битума и смесей битума с минералами и гранитом, кроме кварца и кальцита, в температурном интервале 350-415 °С. В этом интервале температур для битума наблюдается еще два экзотермических максимума при 374,49 и 389,72 °С. Третий экзотермический максимум для смеси с гранитом и второй для смесей с кварцем и кальцитом наблюдается в интервале 416-450 °С. При температуре 475,86 °С для битума наблюдается последний экзотермический максимум, характеризующийся полным разложением нефтяного вяжущего.

Для битума тепловой эффект экзотермической реакции окисления с максимумом в интервале 290-310 °С составляет 1,7 % от суммарного, для смесей: с гранитом – 44,1 %, с кальцитом – 59,8 %, с калиево-натриевым полевым шпатом – 59,9 %, с роговой обманкой – 64,5 %, олигоклазом – 66,8 %, с мусковитом – 68,9 %, с кварцем – 74,0 %, ортоклаз-пертитом – 89,4 %.

Для первого экзотермического максимума у всех смесей наблюдается значительное увеличение потери массы битума относительно потери массы у чистого битума.

По значениям температуры (в порядке увеличения), при которой наблюдается экзотермический максимум, соответствующий окончательному термическому разложению битума, минералы можно расположить в ряду: роговая обманка (366,16 °С), мусковит (385,18 °С), олигоклаз (391,47 °С), калиево-натриевый полевой шпат (395,43 °С), ортоклаз-пертит (411,76 °С), кальцит (433,26 °С) и кварц (441,52 °С).

По результатам анализа при скорости нагрева 10 °С/мин данный порядок сохраняется (Рисунок 20, Таблица 20).

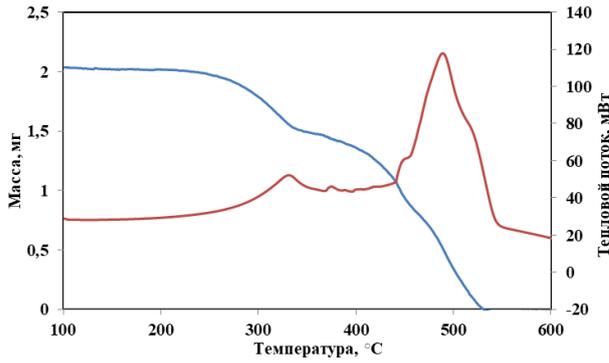


Рисунок 20а – Результаты ТГ-ДСК анализа БНД-50/70 в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин

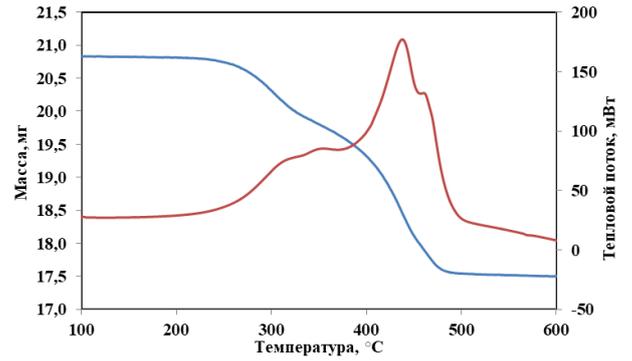


Рисунок 20б – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси БНД-50/70 с порошком гранита (образец № 3) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин

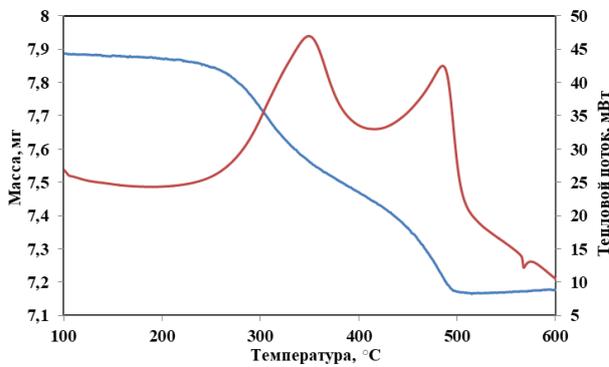


Рисунок 20в – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком кальцита в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин

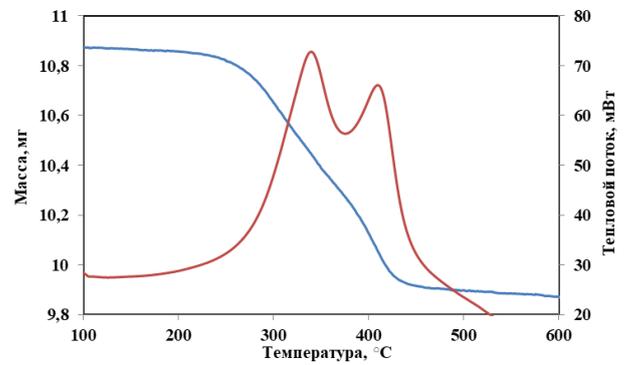


Рисунок 20г – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком роговой обманки в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин

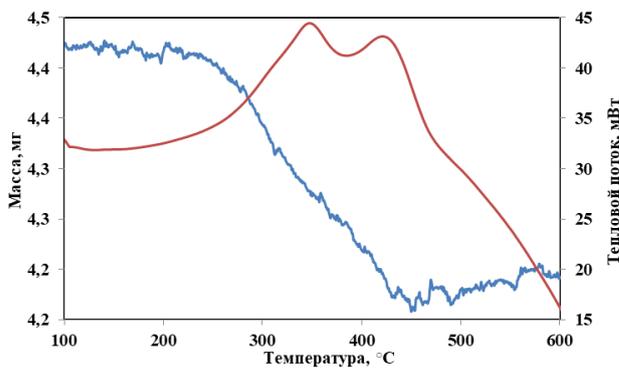


Рисунок 20д – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком мусковита в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин

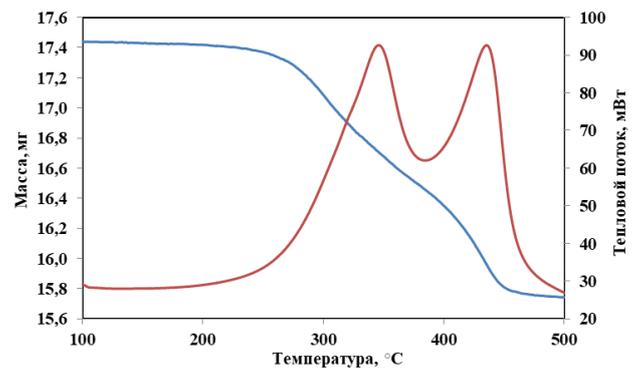


Рисунок 20е – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком олигоклаза в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин

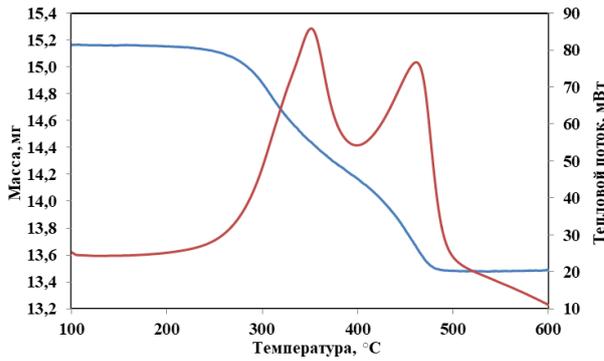


Рисунок 20ж – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком ортоклаз-пертита в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

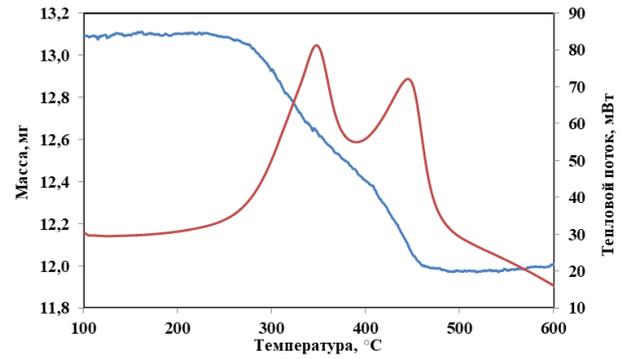


Рисунок 20з – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком калиево-натриевого полевого шпата в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

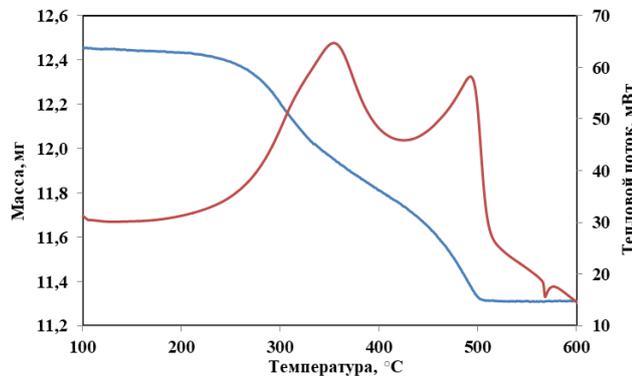


Рисунок 20и – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси битума с порошком кварца в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Для всех минералов наблюдается два экзотермических максимума, для гранита – 3. Гранит (образец № 3) состоит из трех минералов: кварц, кислый плагиоклаз и биотит. Температура первых двух экзотермических максимумов у гранита примерно совпадает с температурой максимумов для биотита и полевых шпатов. Температура третьего максимума для гранита примерно совпадает с температурой второго (последнего) максимума для кварца.

Результаты ТГ-ДСК анализа при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ из-за наложения экзотермических максимумов для битума и смеси битума с гранитом являются менее информативными по сравнению с результатами, полученными при скорости нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Однако здесь также наблюдается увеличение величины теплового эффекта экзотермической реакции для первого экзотермического максимума в процентах относительно суммарного теплового эффекта для всех экзотермических максимумов у смесей по сравнению с чистым битумом.

Таблица 20 – Результаты ТГ-ДСК анализа при скорости нагрева 10 °С/мин

№ экзотермического максимума	Параметр	БНД-50/70 + различные добавки								
		БНД-50/70	БНД-50/70 + гранит (образец №3)	БНД-50/70 + кварц	БНД-50/70 + кальцит	БНД-50/70 + роговая обманка	БНД-50/70 + олигоклаз	БНД-50/70 + ортоклаз-пертит	БНД-50/70 + калиево-натриевый полевой шпат	БНД-50/70 + мусковит
Температурный интервал 330-360 °С										
1	Температура, °С	330,37	345,64 + 437,96 + 461,34	352,34	348,01	337,26	344,67	350,12	346,64	344,50
	Потеря массы битума, %	23,8	100,0	57,8	57,6	57,2	57,6	58,2	60,3	64,3
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	3,0	100,0	66,0	64,0	67,0	60,0	63,0	65,0	60,0
Температурный интервал 361-400 °С										
2	Температура, °С	374,81								
	Потеря массы битума, %	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	0,0								
Температурный интервал 401-465 °С										
3	Температура, °С	449,37 + 489,29				411,93	436,62	463,64	446,99	428,52
	Потеря массы битума, %	72,2	-	-	-	42,8	42,4	41,8	39,7	35,7
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	97,0				33,0	40,0	37,0	35,0	40,0
Температурный интервал 466-500 °С										
4	Температура, °С			493,60	486,58					
	Потеря массы битума, %	-	-	42,2	42,4	-	-	-	-	-
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего			34,0	36,0					

Выводы по главе 4:

1. Установленные тенденции влияния суммарного содержания CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ и SiO₂, K₂O, Na₂O, CO₂ в минеральных материалах на их сцепление с битумом показывают, что химический состав заполнителя оказывает значительное влияние на влагостойкость битумо-минеральных композитов. Полученные результаты согласуются с литературными

данными и могут быть использованы для выбора заполнителей с наилучшими адгезионными свойствами. Положительное влияние увеличения суммарного содержания CaO , MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 на сцепление может быть связано с образованием на межфазной поверхности нерастворимых в воде соединений, например, солей органических кислот данных металлов. Отрицательное влияние увеличения суммарного содержания SiO_2 , K_2O , Na_2O , CO_2 на сцепление может быть связано с образованием на межфазной поверхности растворимых в воде соединений.

2. Установлено, что битум на поверхности горных пород после кипячения в воде распределяется не хаотично, а концентрируется на определенных минеральных зернах. Для диоритов такими минералами являются роговая обманка и биотит, для габбро-диабазов – пироксены, для гранитов – биотит. Такие горные породы как мрамор и известняк практически полностью состоят из одного минерала – кальцита. Из-за чего эти материалы остаются практически полностью покрытыми битумом после проведения оценки сцепления. Полученные результаты согласуются с установленными тенденциями влияния элементного состава заполнителей на их сцепление с битумом. Так как данные минералы характеризуются высоким содержанием кальция, магния, железа и алюминия в пересчете на оксиды по сравнению с другими минералами, входящими в состав образцов горных пород, исследуемых в работе, например кварц и полевые шпаты.

3. По результатам ТГ-ДСК анализа смесей тонкодисперсных порошков основных породообразующих минералов и гранита с битумом можно заключить, что при контакте минерального материала с битумом существенно увеличивается скорость термоокислительного превращения битума. Под увеличением скорости понимается сдвиг экзотермического максимума, соответствующего полному термическому разложению и окислению битума, в область более низких температур, а также увеличение величины теплового эффекта экзотермической реакции окисления для первого экзотермического максимума в процентах относительно суммарного теплового эффекта для всех экзотермических максимумов.

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ АДГЕЗИВОВ И СПОСОБОВ ИХ ВВЕДЕНИЯ В БИТУМОМИНЕРАЛЬНЫЕ СМЕСИ

Известно, что одним из самых распространенных способов улучшения сцепления битума с минеральными материалами является введение в массу битума различных адгезионных добавок. Обычно расход адгезионных добавок составляет 0,15-0,60 % от массы битума.

Специалисты [8] считают, что целесообразней вводить адгезионные добавки непосредственно на поверхность минеральных материалов. Это может позволить снизить расход добавок, так как для улучшения сцепления достаточно покрыть поверхность минерального материала мономолекулярным слоем добавки. То есть, основной целью технологии поверхностной обработки является экономия материальных ресурсов.

Для этого адгезионные добавки необходимо вносить на поверхность минерального материала в виде низкоконцентрированных водных растворов. Проводить такую операцию на АБЗ целесообразно перед подачей минерального материала в сушильный барабан [8]. При этом влага должна улетучиваться, а адгезионная добавка сорбироваться на поверхности заполнителя. Поэтому необходимо, чтобы добавка имела достаточную термическую стабильность в интервале температур, при которых производится сушка минерального материала и смешивание компонентов АБС.

5.1 Поверхностная обработка минерального материала водными растворами адгезивов

Для оценки эффективности поверхностной обработки проводили оценку сцепления минерального материала, обработанного водными растворами адгезивов с битумом, по разработанной методике. В качестве минеральной подложки использовали пластины размером 35×25×5 мм из образца № 3 [100,101].

В качестве адгезивов были выбраны следующие вещества: полиэтиленполиамин (ПЭПА), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и олеиновая кислота. Были приготовлены водные растворы с концентрацией 0,5 % масс. полиэтиленполиамины, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, олеиновой кислоты, а также растворы, содержащие смеси этих компонентов в разном соотношении (Таблица 21).

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ плохо растворяется в воде и при концентрации 0,5 % масс. образует суспензию. Олеиновая кислота образует с водой эмульсию. Поэтому водные растворы

этих веществ наносили на поверхность пластин немедленно сразу после тщательного перемешивания.

На поверхность гранитных пластин наносили по 1 мл 0,5 % растворов, сушили пластины с растворами при 150 °С в течение 45 мин, наносили на пластины битум, термостатировали пластины с битумом, охлаждали пластины с битумом и далее кипятили их в дистиллированной воде, то есть действовали в соответствии с разработанной методикой.

Результаты оценки сцепления представлены в Таблице 21. За результат оценки сцепления принималось среднеарифметическое значение из 3-5 параллельных определений.

Максимальное сцепление с БНД-50/70 наблюдается у пластин, обработанных раствором, содержащим смесь олеиновой кислоты и ПЭПА. Улучшения сцепления практически не наблюдается для пластин, обработанных раствором, содержащим смесь олеиновой кислоты и гашеной извести. Скорее всего, это происходит из-за нейтрализации кислоты основанием. Растворы, содержащие только олеиновую кислоту или только $\text{Ca}(\text{OH})_2$ улучшают сцепление минерального материала с битумом.

Таблица 21 – Сцепление гранитных пластин, обработанных водными растворами адгезивов, с битумом

Адгезив	Минеральный материал	Расход адгезива в расчете на 1 м ² поверхности пластины, г	Термостатирование		Сцепление, %
			Температура, °С	Время, мин	
-	Гранит (образец № 4)	-	-	-	43
Олеиновая к-та : $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4:1$		6	150	45	50
Олеиновая к-та $\text{Ca}(\text{OH})_2$					54
Олеиновая к-та : $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ПЭПА = 4:1:3					60
ПЭПА					73
Олеиновая к-та : ПЭПА= 4:3					74
Олеиновая к-та : ПЭПА= 4:3					80
		200	60	93	

5.2 Влияние продолжительности термостатирования, температуры термостатирования и расхода адгезивов на эффективность поверхностной обработки минеральных материалов

На эффективность поверхностной обработки может оказывать влияние температура, при которой производится сушка минерального материала в сушильном

барабане, продолжительность контакта адгезионной добавки и минерального материала при высокой температуре и расход адгезионной добавки. Для изучения влияния этих факторов на эффективность поверхностной обработки были проведены эксперименты, описанные ниже.

В качестве адгезивов использовали ПЭПА и коммерческую адгезионную добавку АМДОР.

Были приготовлены водные растворы этих веществ концентрацией 0,005 % масс. Также был приготовлен раствор ПЭПА в толуоле концентрацией 0,005 % масс. Данный раствор был использован для изучения возможности повышения эффективности поверхностной обработки путем химического удаления влаги с поверхности минерального материала.

В Таблицах 22-24 и на Рисунках 21-23 представлены результаты оценки сцепления минерального материала (образец № 3) с БНД-50/70 при различных условиях проведения поверхностной обработки.

Таблица 22 – Сцепление БНД-50/70 с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов, при разной продолжительности термостатирования, %

Раствор добавки	Продолжительность, мин*			
	5	15	30	60
ПЭПА в толуоле	56	54	53	38
ПЭПА в воде	55	64	43	40
АМДОР в воде	36	58	65	71

*Термостатирование проводилось при 200 °С, расход адгезива составлял 0,06 г/м²

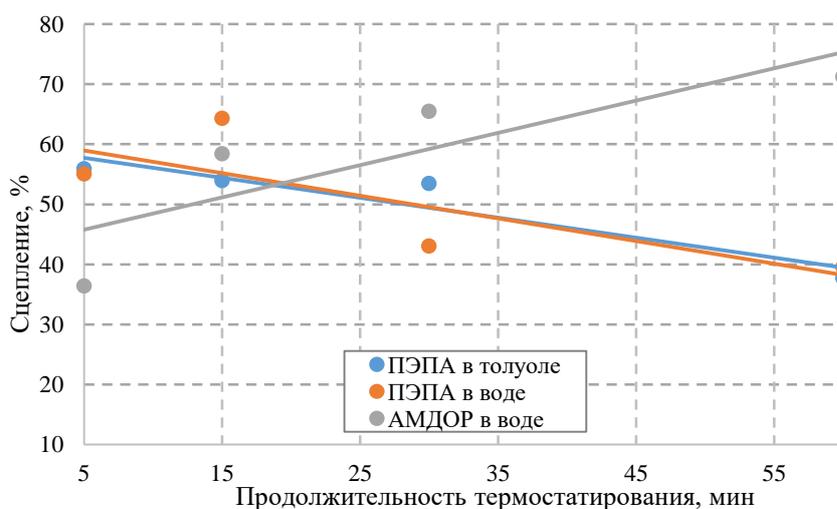


Рисунок 21 - Влияние продолжительности термостатирования на сцепление БНД-50/70 с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов

Таблица 23 – Сцепление БНД-50/70 с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов, при разном расходе адгезивов, %

Раствор адгезива	Расход адгезива, г/м ² *			
	0,01	0,03	0,06	0,1
ПЭПА в толуоле	45	50	56	44
ПЭПА в воде	53	45	55	53
АМДОР в воде	21	36	49	66

*Термостатирование проводилось в течение 5 мин при 200 °С

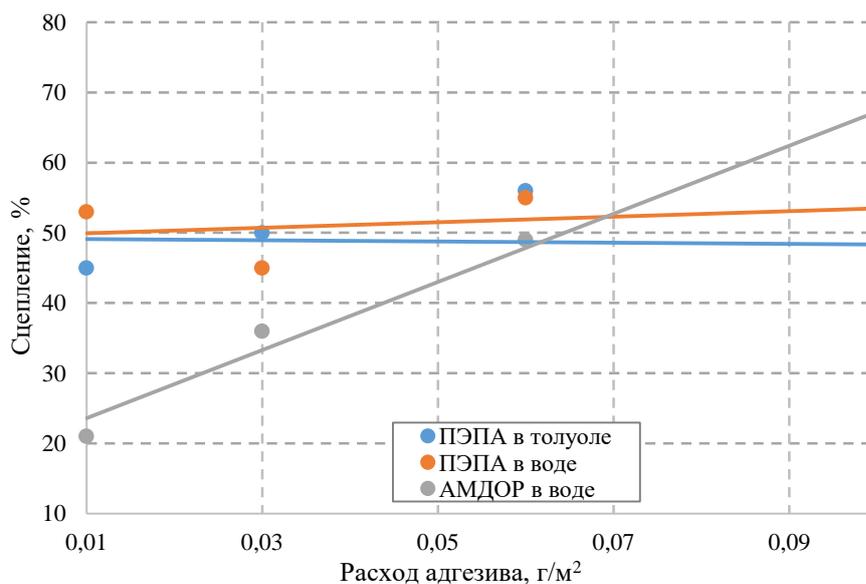


Рисунок 22 - Зависимость сцепления БНД-50/70 с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов, от расхода адгезивов

Таблица 24 – Сцепление БНД-50/70 с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов, при разной температуре термостатирования, %

Адгезив	Температура, °С*			
	140	160	180	200
ПЭПА в толуоле	55	55	53	50
ПЭПА в воде	55	43	39	43
АМДОР в воде	12	33	47	65

*Термостатирование проводилось в течение 30 мин, расход адгезива составлял 0,06 г/м²

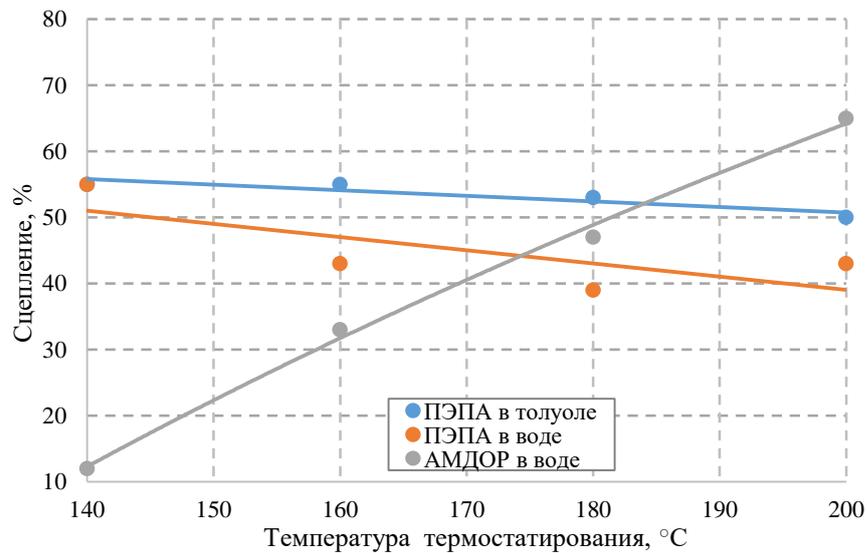


Рисунок 23 - Влияние температуры термостатирования на сцепление БНД-50/70 с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов

Результаты оценки сцепления показывают, что для растворов ПЭПА в воде и ПЭПА в толуоле наблюдаются практически одинаковые тенденции. То есть использование органического растворителя не позволило в данном случае добиться повышения эффективности поверхностной обработки.

Для растворов ПЭПА и АМДОР получены разнонаправленные тенденции. Для АМДОР увеличение концентрации адгезива, продолжительности и температуры термостатирования положительно сказывается на сцеплении. Для ПЭПА увеличение температуры и продолжительности термостатирования отрицательно сказывается на сцеплении. Увеличение концентрации адгезива в исследуемом интервале практически не влияет на сцепление.

Для обоснования полученных результатов было проведено изучение термической стабильности ПЭПА и АМДОР путем ТГ-ДСК анализа в среде воздуха при скорости нагрева 2 °C/мин в интервале температур 150-450 °C. За границами этого интервала нагрев осуществляли со скоростью 10 °C/мин (Рисунок 24 и 25).

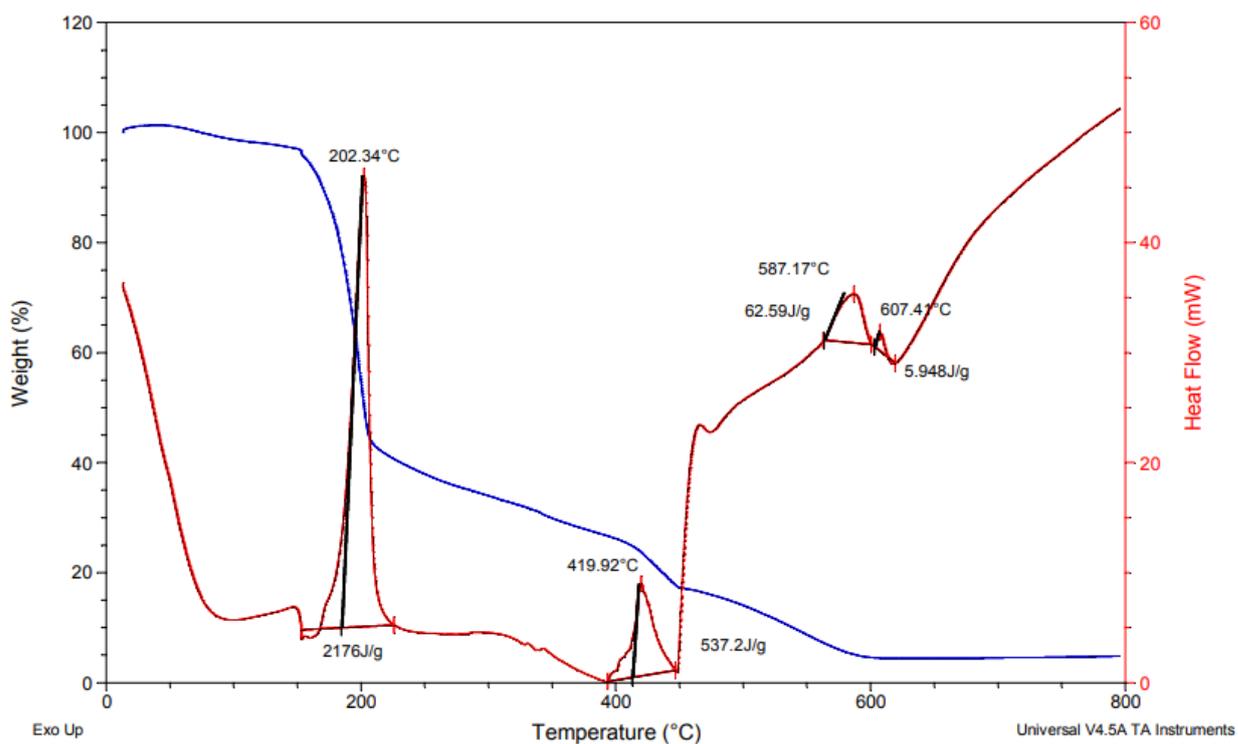


Рисунок 24 - Результаты ТГ-ДСК ПЭПА

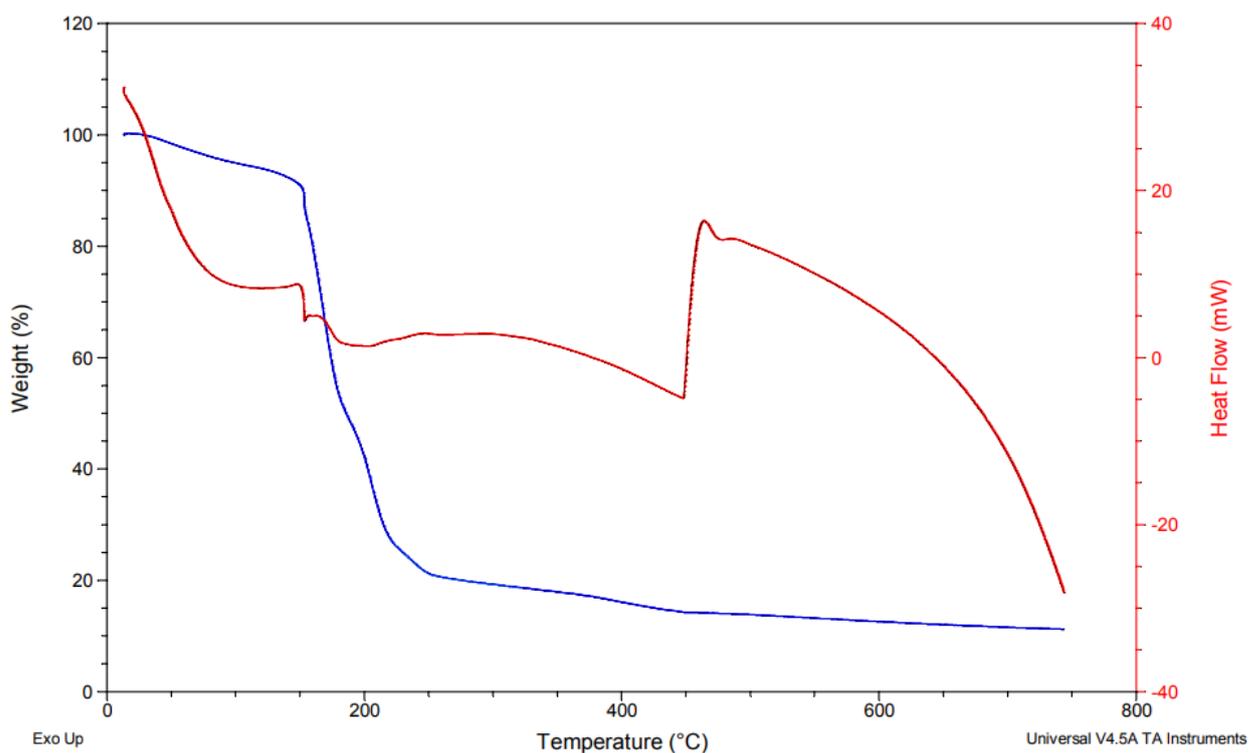


Рисунок 25 - Результаты ТГ-ДСК АМДОР

По Рисункам 24 и 25 видно, что при достижении температуры около 200 °С и ПЭПА, и АМДОР теряют по массе около 60 % в основном за счет испарения летучих компонентов. Однако для ПЭПА уменьшение массы сопровождается термическим

разложением и окислением, которое начинается при 150 °С и заканчивается примерно при 220 °С. Об этом свидетельствует первый экзотермический максимум. Второй экзотермический максимум (при 419 °С) свидетельствует о самовозгорании летучих компонентов, а третий экзотермический максимум можно отнести к процессу полного сгорания пробы и образованию зольного остатка.

На ДСК-кривой для добавки АМДОР отсутствуют явные экзотермические максимумы. Важно отметить, что резкие изменения интенсивности теплового потока при 150 и 450 °С для ПЭПА и АМДОР связаны с изменением скорости нагрева. То есть, процесс термического разложения на воздухе присадки АМДОР состоит из двух стадий, сначала наблюдается испарение летучих компонентов, а затем происходит постепенное закоксовывание остатка.

5.3 Оценка эффективности поверхностной обработки минерального материала водными растворами коммерческих адгезионных добавок

В данном разделе изучалась эффективность действия 7 адгезионных добавок при введении их в массу битума и при нанесении водных растворов, содержащих данные добавки, непосредственно на поверхность минеральных материалов. Были использованы адгезионные добавки, которые широко применяются при производстве АБС в России и за рубежом: АМДОР, Iterlene PE-31, Stardope 130 P, Zycosoil и Cecabase RT 945, а также «Образец № 3» и «Образец № 4», которые являются экспериментальными добавками, предоставленными ГК ОАО «АБЗ-1».

Сведения об адгезионных добавках представлены в таблице 25. Химическая природа добавок подтверждалась с помощью инфракрасной спектроскопии (Рисунки 26-31).

С помощью добавок было приготовлено 7 образцов модифицированного вяжущего на основе БНД-50/70 с содержанием добавок 0,6 % масс., 7 водных растворов с концентрацией добавок 0,01 % масс. и 7 водных растворов с концентрацией добавок 0,03 % масс. и (Таблица 26).

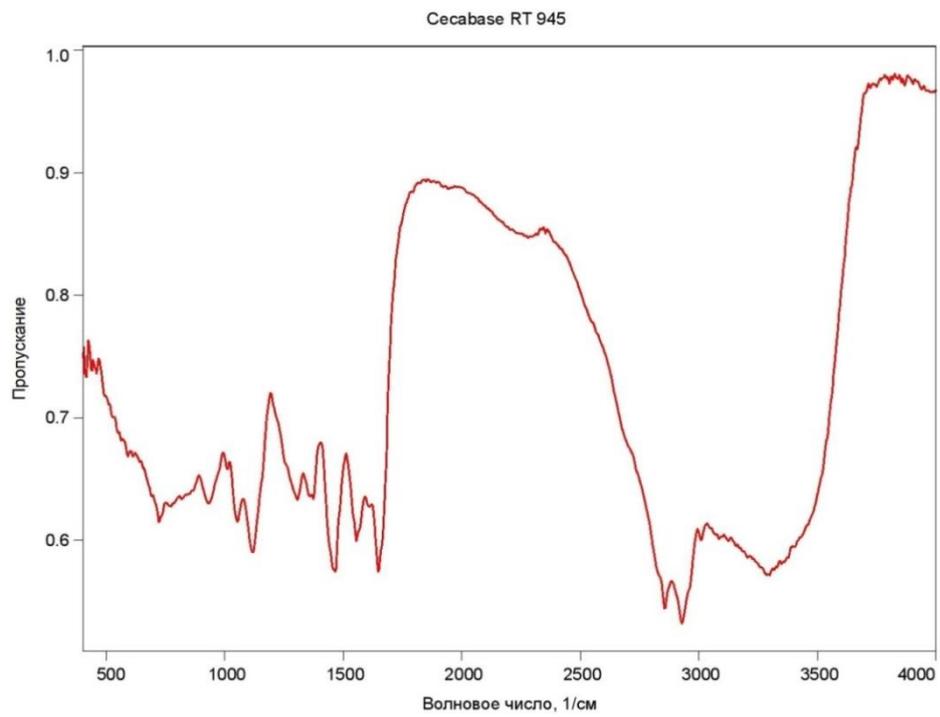


Рисунок 26 - ИК-спектр Cesabase RT 945

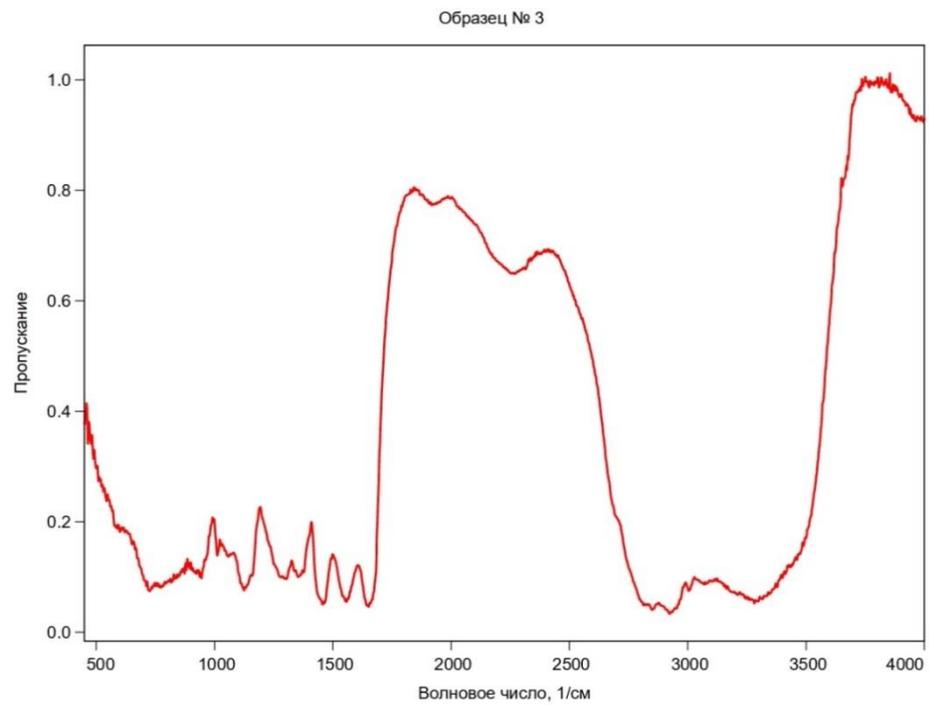


Рисунок 27 - ИК-спектр добавки «Образец № 3»

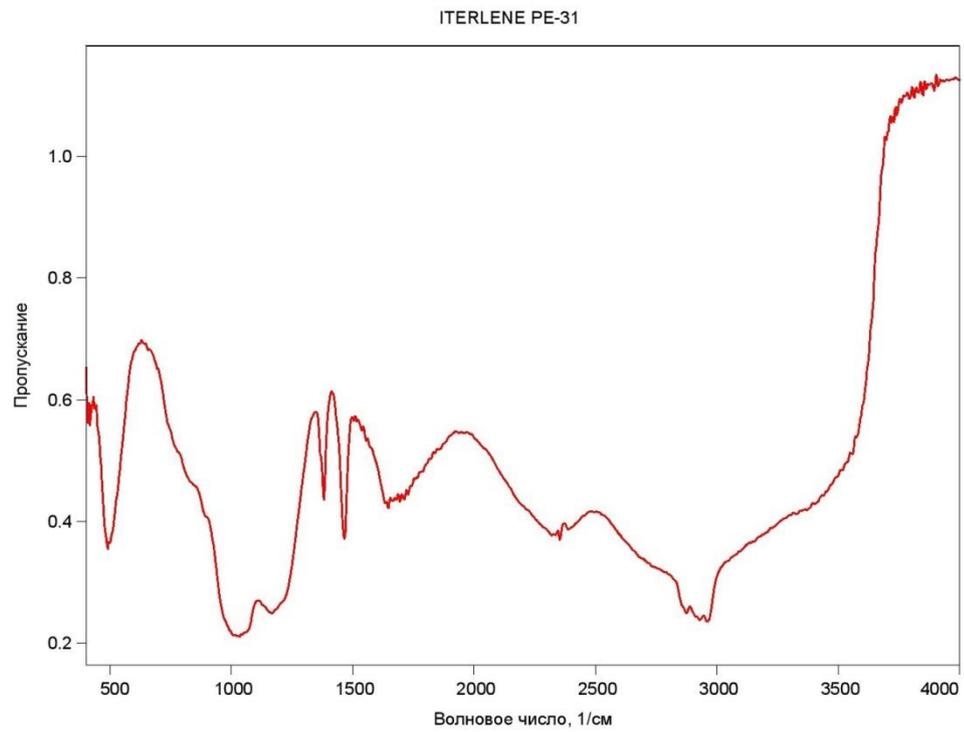


Рисунок 28 - ИК-спектр Iterlene PE-31

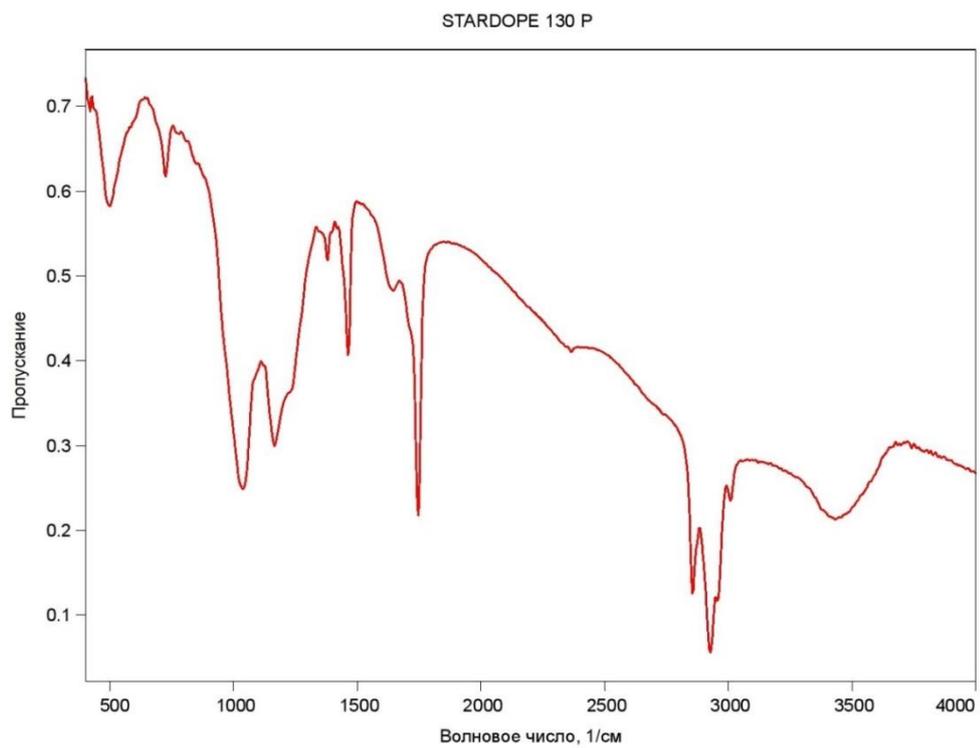


Рисунок 29 - ИК-спектр Stardope 130 P

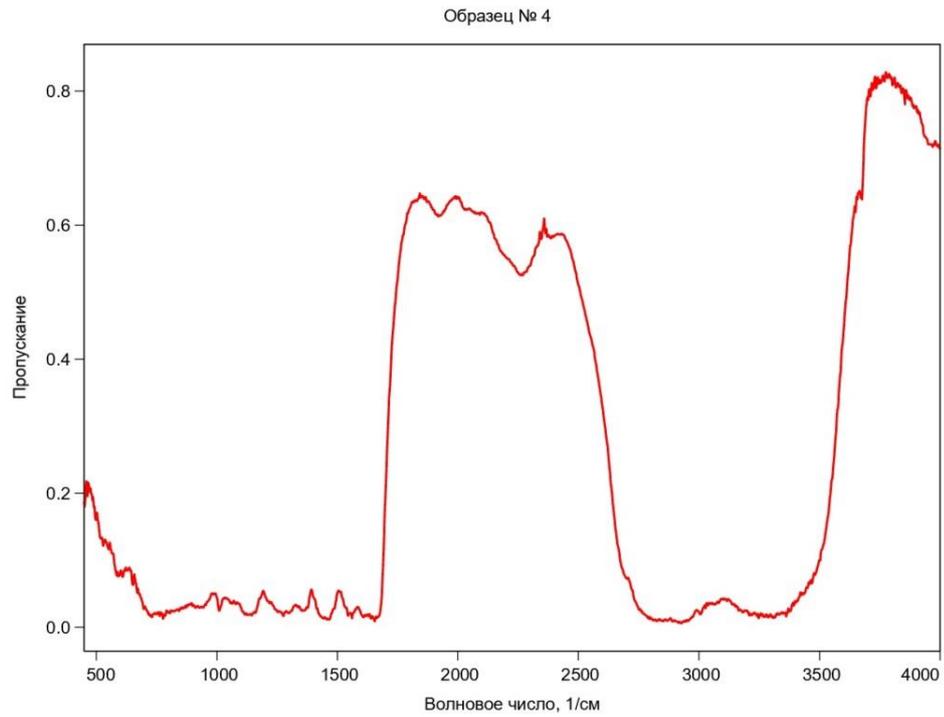


Рисунок 30 - ИК-спектр добавки «Образец № 4»

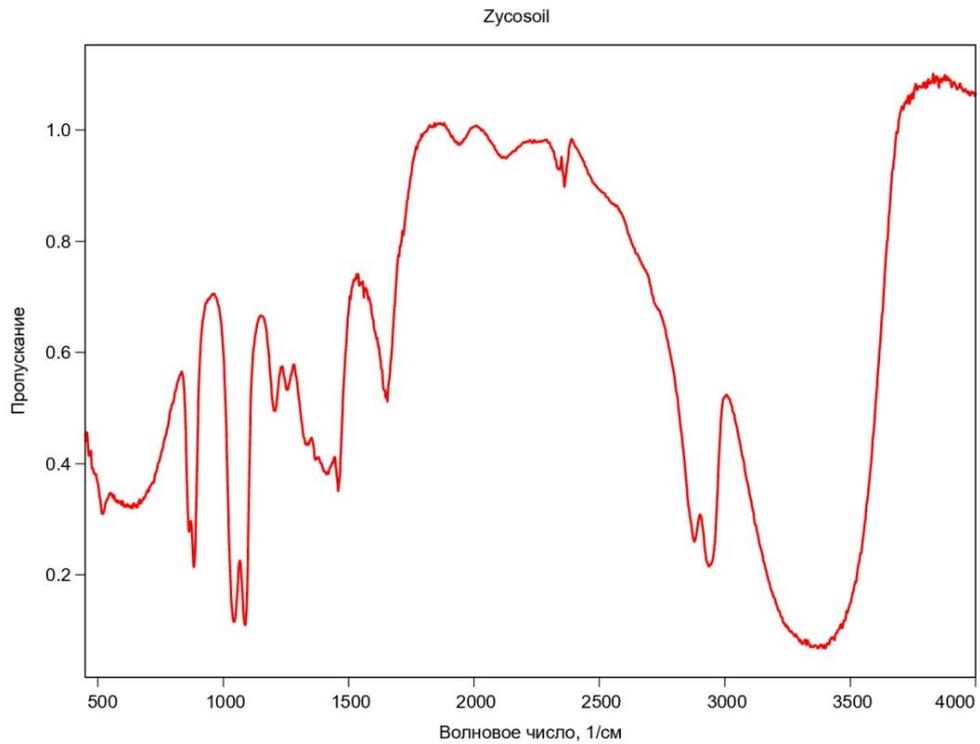


Рисунок 31 – ИК-спектр Zycosoil

Была проведена оценка сцепления гранита с модифицированными вяжущими и оценка сцепления битума с образцами гранита, обработанными водными растворами адгезионных добавок (Таблица 27).

Таблица 25 – Характеристика адгезионных добавок, используемых в работе

Добавка	Сведения о химической природе добавки	Реакция по индикаторной бумаге
АМДОР	Химические продукты на основе смеси полиаминоамидов и имидазолинов	Щелочная
Iterlene PE-31	Фосфорная кислота и продукты реакции с жирными спиртами	Кислая
Stardope 130 P	Основана на эфирах фосфорной кислоты	Кислая
Zycosoil	Кремнийорганическая добавка	Слабокислая
Образец № 3	Полиаминоамид	Щелочная
Образец № 4	Имидазолин + полиаминоамид	Щелочная
Cecabase RT 945	Состав на основе полимеров. Имидазолин > 25 % масс.	Щелочная

Таблица 26 – Параметры эксперимента

Расход адгезива в расчете на 1 м ² поверхности минерального материала, г	Поверхностная обработка			Модификация битума	
	Концентрация водного р-ра, % масс.	Расход р-ра в расчете на одну пластину*, мл	Температура/время термостатирования пластин с нанесенным раствором, °С/мин	Содержание добавки в битуме, % масс.	Расход битума в расчете на одну пластину*, г
0,06	0,01	0,5	150/45	-	-
0,18	0,03			0,6	0,026

*Используют пластины с размерами 35×25 мм

Таблица 27 – Результаты оценки сцепления гранита с модифицированными вяжущими и битума с гранитом, обработанным водными растворами адгезивов

Добавка	Модификация вяжущего (расход 3X)	Поверхностная обработка (расход X)	Поверхностная обработка (расход 3X)
Zycosoil	19	34	75
Cecabase RT 945	34	72	55
Образец № 3	54	29	43
Образец № 4	59	31	33
Iterlene PE-31	85	74	59
Stardope 130 P	88	48	69
АМДОР	93	33	80

X = 0,06 г добавки на 1 м² поверхности минерального материала

На Рисунках 32 и 33 представлены диаграммы, иллюстрирующие сравнительную эффективность действия 7 исследованных добавок и способов их введения в битумо-минеральные смеси.

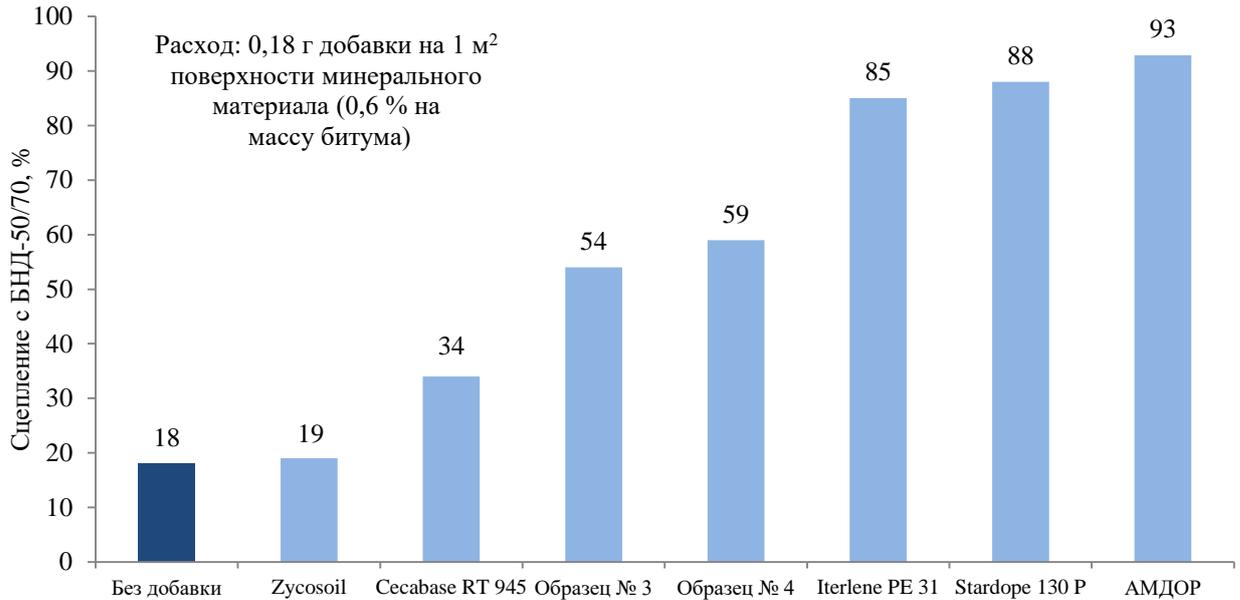


Рисунок 32 – Сравнительная оценка эффективности действия адгезионных добавок при модификации битума

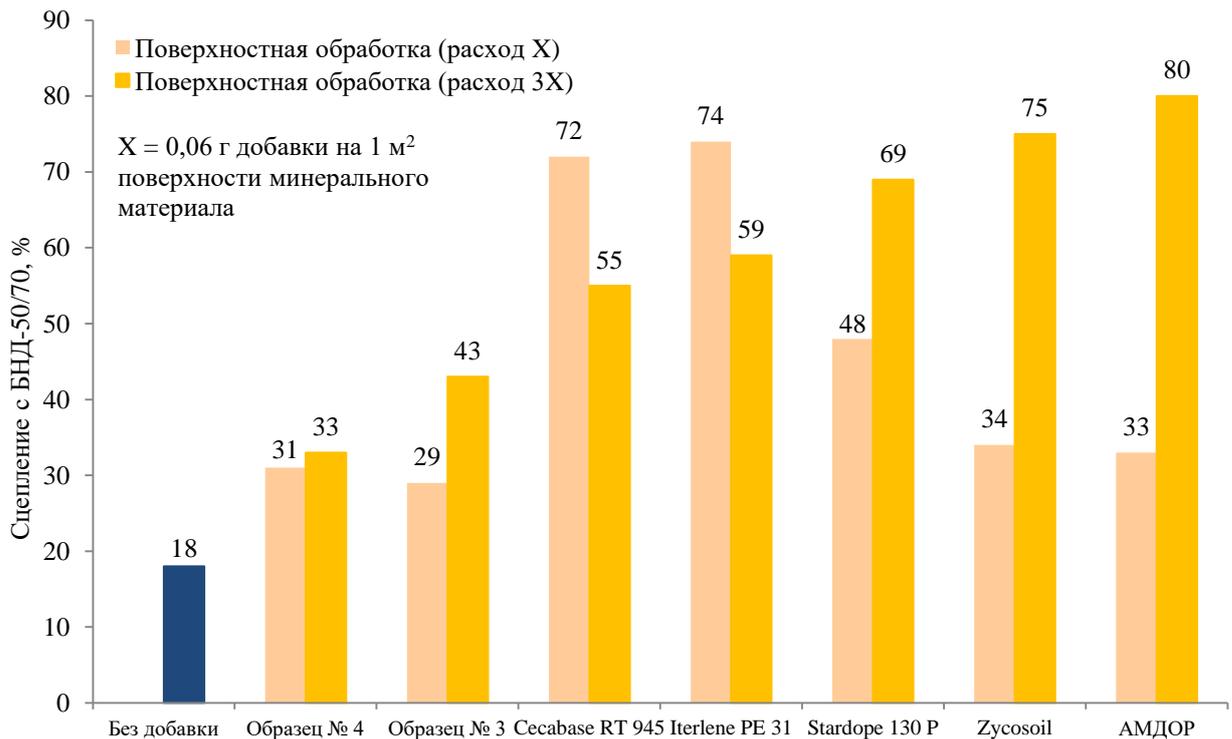


Рисунок 33 – Сравнительная оценка эффективности действия адгезионных добавок при поверхностной обработке гранитных пластин (образец № 3)

Отечественная добавка АМДОР показала наилучший эффект среди исследованных добавок и при модификации битума, и при поверхностной обработке. Добавки Zycosoil и Cecabase RT 945 показали больший эффект при поверхностной обработке, чем при

модификации битума. Для остальных добавок модификация вяжущего оказалась более эффективной, чем поверхностная обработка. Однако поверхностная обработка для некоторых добавок позволила обеспечить высокое сцепление гранита с БНД-50/70 при меньшем расходе, чем при модификации битума. Особенно это заметно для добавки Sescabase RT 945, для которой эффективность поверхностной обработки оказалась практически в два раза больше, чем модификация битума при трехкратном снижении расхода. Для добавки Iterlene PE-31 при трехкратном снижении расхода при поверхностной обработке наблюдается практически сопоставимый с модификацией битума эффект.

То есть поверхностная обработка для некоторых добавок позволяет сократить их расход при получении сопоставимого или большего эффекта, чем при модификации вяжущего. Это может быть интересно для производителей асфальтобетонных смесей, так как позволяет экономить материальные ресурсы. По мнению некоторых ученых поверхностную обработку минерального материала целесообразно проводить на асфальтобетонном заводе перед подачей заполнителя в сушильный барабан (Рисунок 34). После удаления влаги с поверхности минерального материала в сушильном барабане происходит его смешивание с битумом. При этом соединения адгезива уже присутствуют на межфазной поверхности.

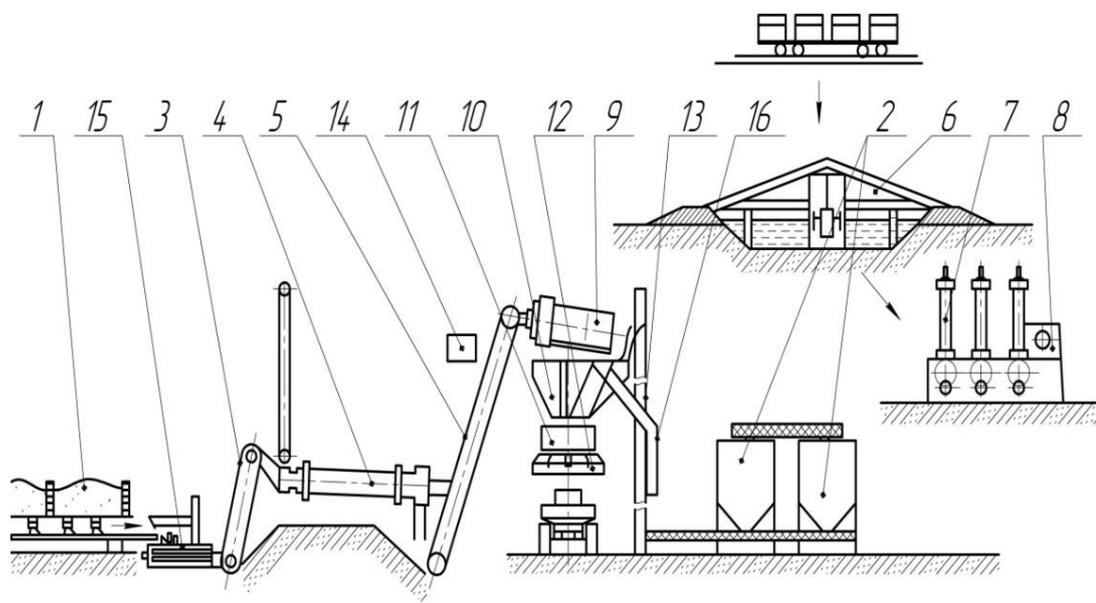


Рисунок 34 – Технологическая схема асфальтобетонного завода:

- 1, 2 – склады минерального материала; 3,5 - элеваторы; 4 - сушильный барабан; 6 - битумохранилище; 7 – битумоплавильный узел; 8 – узел введения адгезионных добавок в битум; 9 - цилиндрический грохот; 10 - горячий бункер; 11 - бункер весовой дозировки; 12 - мешалка; 13 - элеватор для подачи минерального порошка; 14 - пульт управления; 15 - питатель; 16 - лоток для сброса щебня

Также поверхностная обработка может быть использована при проведении ямочного ремонта. Для этого необходимо производить обработку поверхности старого асфальтобетона водными растворами добавок, производить сушку и далее укладывать слой свежего асфальтобетона.

5.4 Изучение термической стабильности адгезионных добавок

Ниже представлены результаты ТГ-ДСК анализа исследованных адгезионных добавок в среде воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 35-40). Анализ проводился с целью установления температуры начала интенсивного окисления и термического разложения добавок для обеспечения сохранения эффективности их действия в процессе производства АБС.

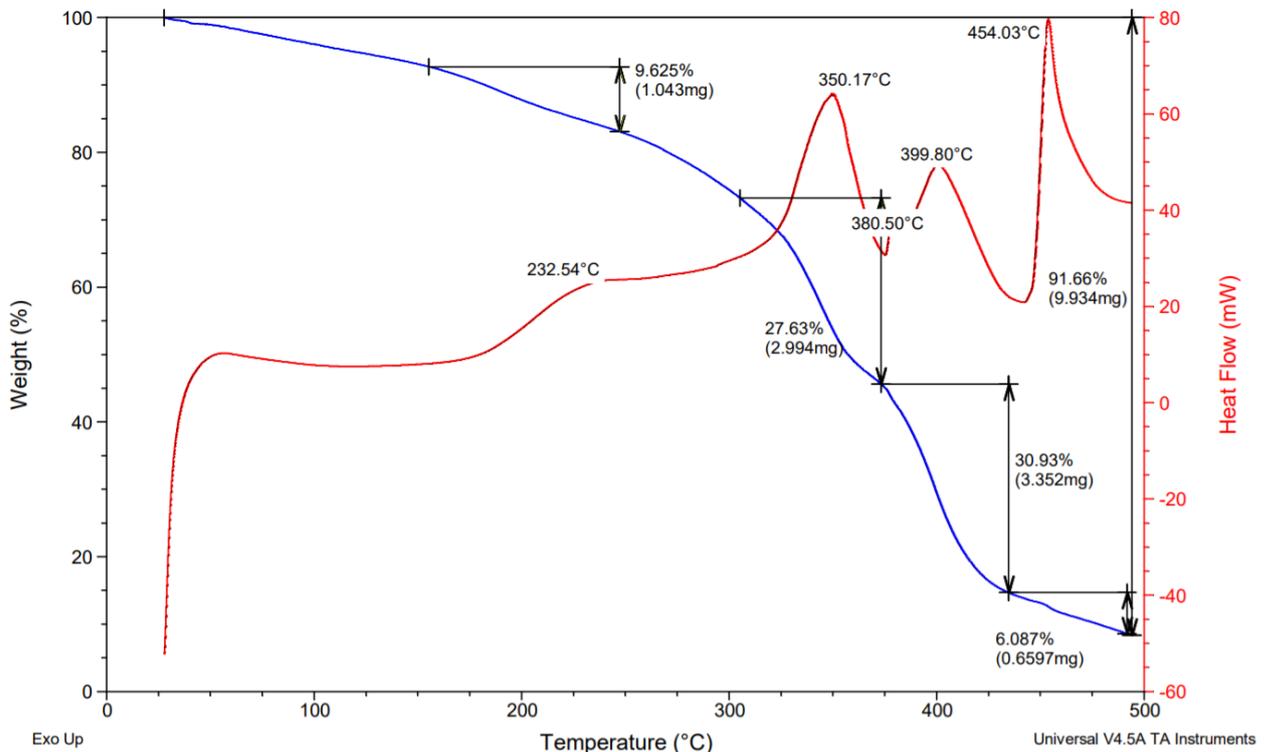


Рисунок 35 - Результаты ТГ-ДСК добавки Cecabase RT 945

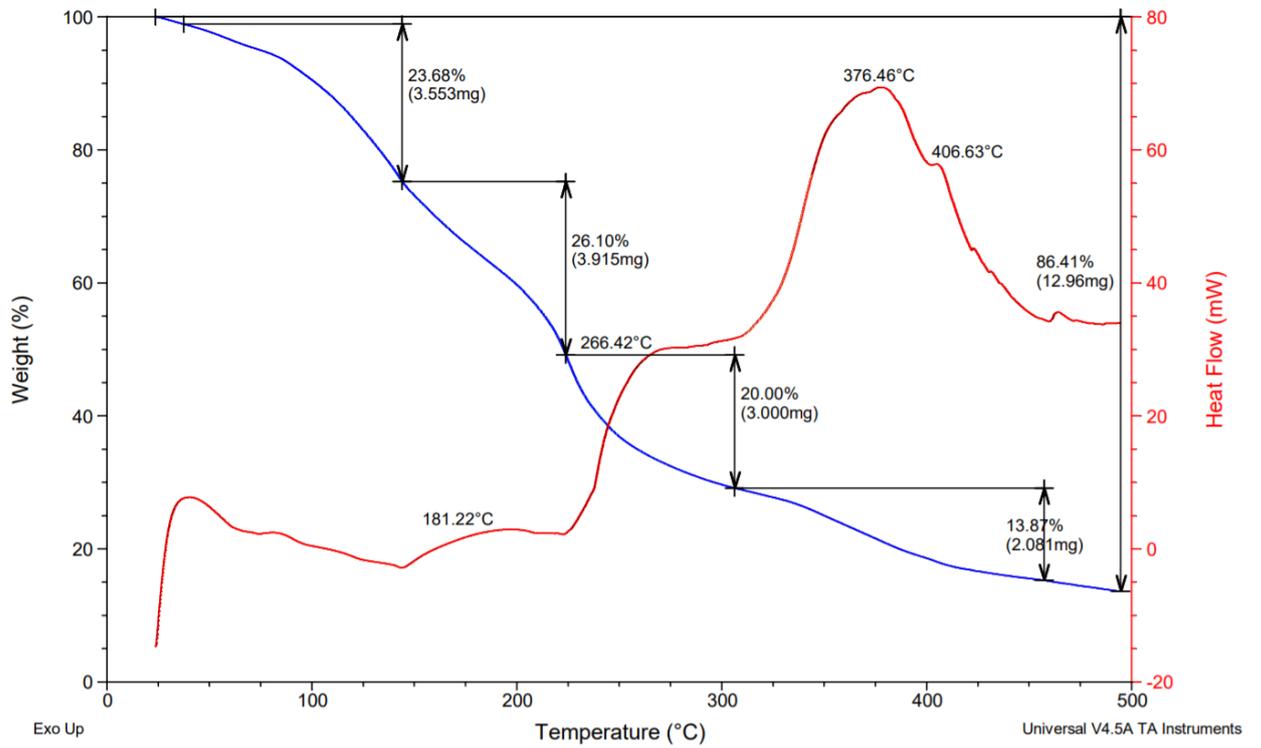


Рисунок 36 - Результаты ТГ-ДСК добавки Zycosoil

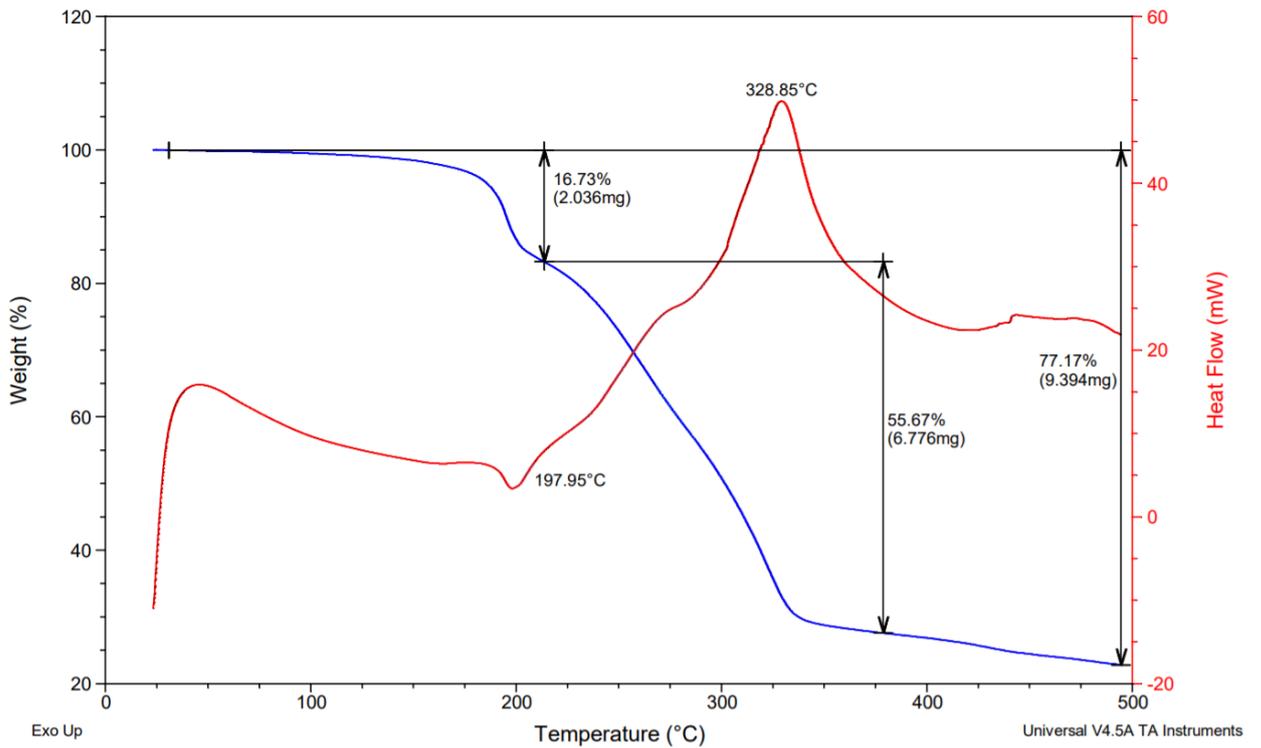


Рисунок 37 - Результаты ТГ-ДСК добавки Stardope 130 P

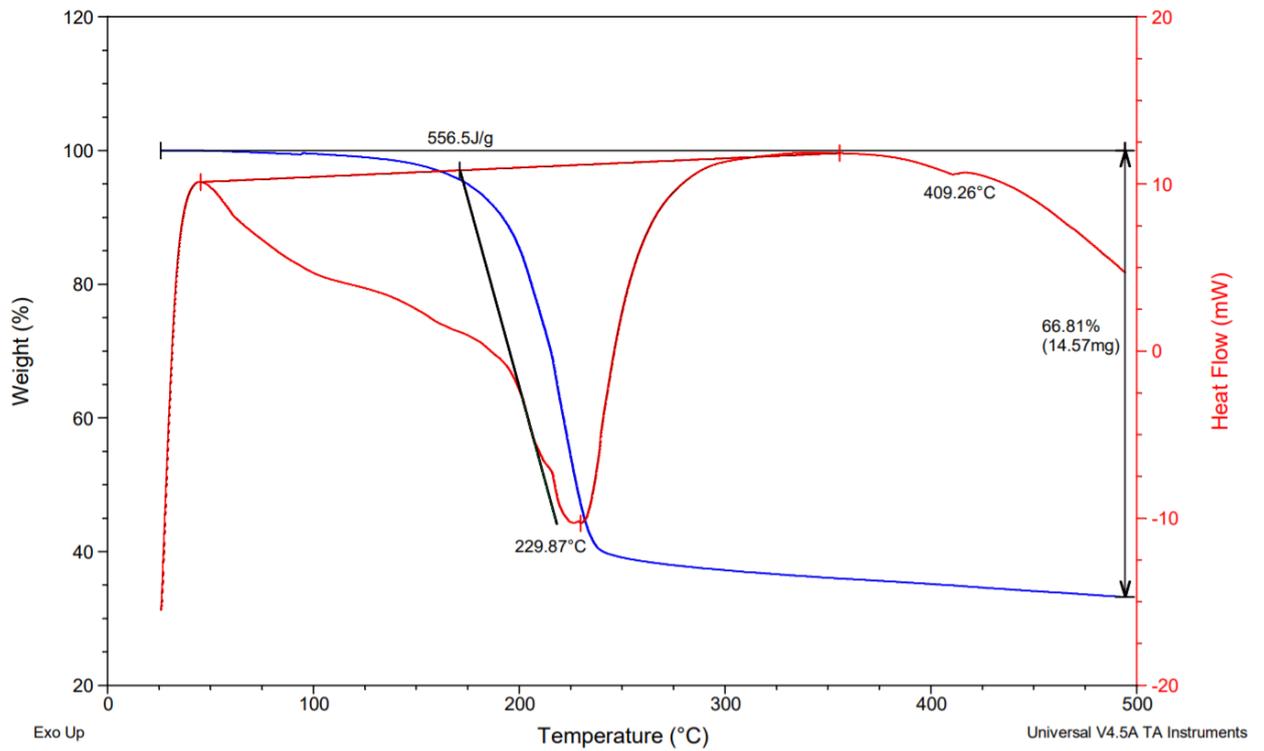


Рисунок 38 - Результаты ТГ-ДСК добавки Iterlene PE-31

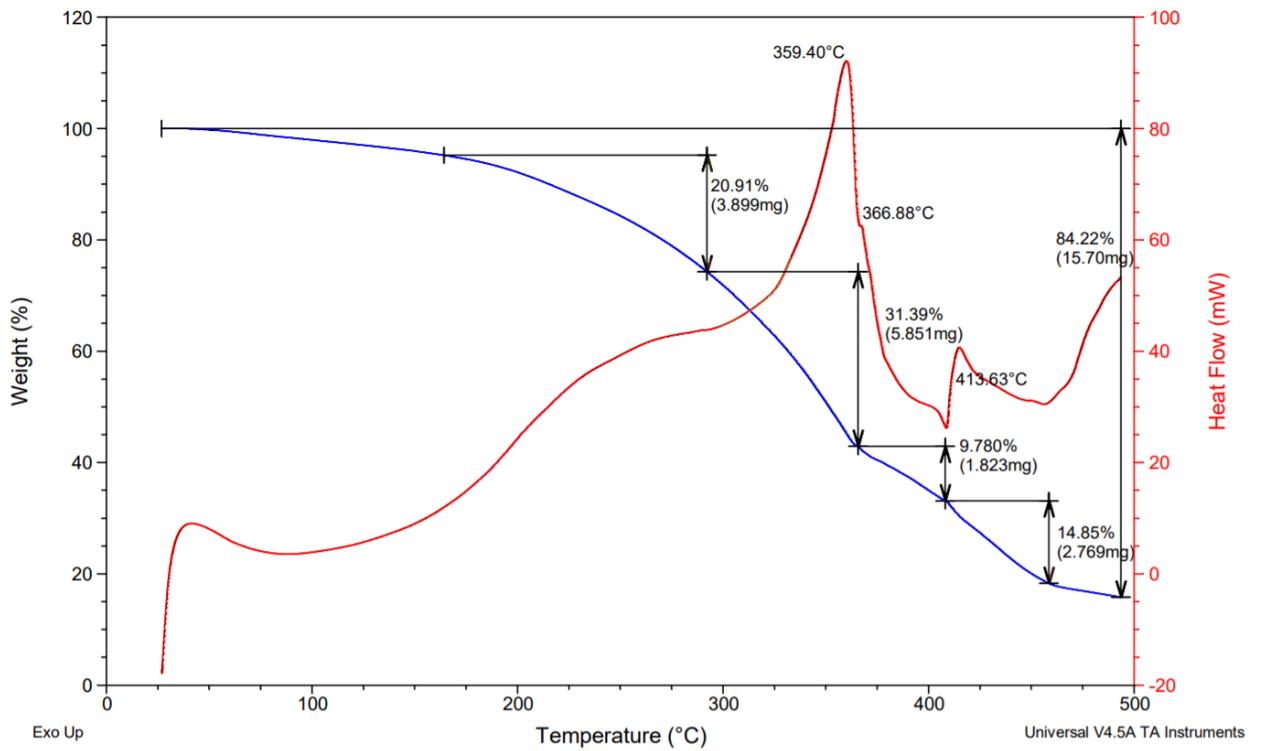


Рисунок 39 - Результаты ТГ-ДСК добавки «Образец № 3»

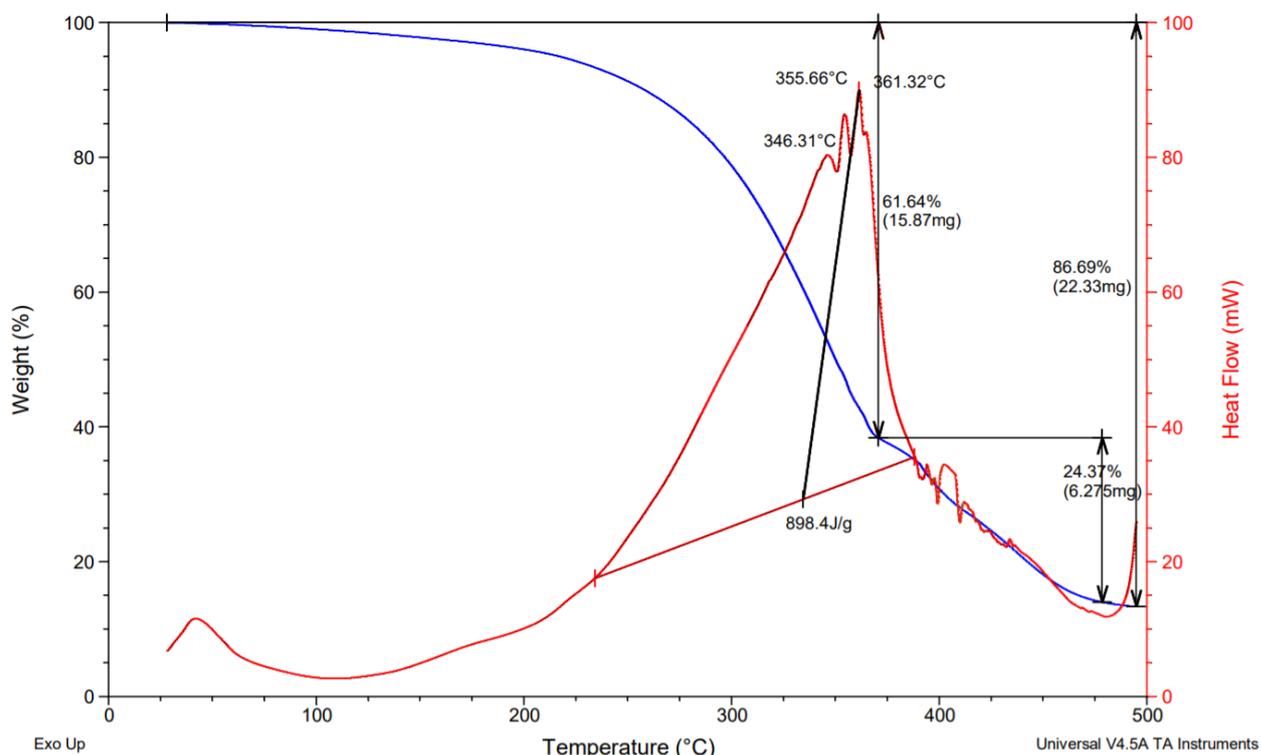


Рисунок 40 – Результаты ТГ-ДСК добавки «Образец № 4»

Было установлено, что испарение, окисление и термическое разложение добавок начинается при температуре: ~ 100 °С для добавки «Образец № 3», ~ 125 °С для добавки «Образец № 4», ~ 150 °С для Zycosoil, ~ 180 °С для Cecabase RT 945; ~ 200 °С для Stardope 130 P, Iterlene PE 31 и АМДОР.

То есть, наиболее термически устойчивыми среди исследованных добавок являются: Cecabase RT 945, Stardope 130 P, Iterlene PE 31 и АМДОР. При использовании данных добавок процесс производства асфальтобетонных смесей необходимо вести при температуре не более ~ 180 °С для сохранения эффективности действия добавок.

Выводы по главе 5:

1. Поверхностная обработка кислого минерального материала (образец № 3) водными растворами адгезивов позволяет добиться улучшения его сцепления с битумом.
2. Сцепление образца № 3 с битумом возрастает в ряду после поверхностной обработки 0,5 % водными растворами, содержащими: смесь олеиновой к-ты и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4:1), олеиновую к-ту, ПЭПА; смесь олеиновой к-ты, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ПЭПА (4:1:3), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, смесь олеиновой к-ты и ПЭПА (4:3).
3. При увеличении продолжительности термостатирования образцов с нанесенными водными растворами адгезивов с 5 до 60 мин (термостатирование при 200 °С, расход

адгезива $0,06 \text{ г/м}^2$) сцепление возрастает с 41 до 74 % для АМДОР и понижается с 60 до 39 % для ПЭПА.

4. При увеличении температуры термостатирования образцов с нанесенными водными растворами адгезивов со 140 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (термостатирование в течение 30 мин, расход адгезива $0,06 \text{ г/м}^2$) сцепление возрастает с 19 до 70 % для АМДОР и понижается с 67 до 43 % для ПЭПА.

5. При увеличении расхода адгезивов в расчете на 1 м^2 минерального материала поверхности с $0,01 \text{ г/м}^2$ до $0,1 \text{ г/м}^2$ (термостатирование в течение 5 мин при $200 \text{ }^\circ\text{C}$) сцепление возрастает с 25 до 63 % для АМДОР и остается на уровне 52 % для ПЭПА.

6. Методом ТГ-ДСК в атмосфере воздуха установлено, что как ПЭПА, так и АМДОР подвергаются термическому разложению. Начиная со $150 \text{ }^\circ\text{C}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит постепенное испарение, окисление и термическое разложение присадок (потеря массы до 60 %). ПЭПА начиная с $150 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивно окисляется, затем полностью сгорает до образования зольного остатка. АМДОР при температуре выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ постепенно термически разлагается, превращаясь в коксовый остаток.

7. Адгезионные добавки показывают разную эффективность при введении их в массу битума и при поверхностной обработке минеральных материалов. Для большинства добавок эффективней оказался первый способ в условиях данного эксперимента. При поверхностной обработке наилучший эффект среди исследованных добавок при 3-х кратном уменьшении расхода по сравнению с модификацией битума наблюдается для Sescabase RT 945 и Iterlene PE-31.

8. С помощью ТГ-ДСК анализа при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ в атмосфере воздуха было установлено, что термическое разложение и окисление добавок начинается при температуре: $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ для добавки «Образец № 3», $\sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$ для добавки «Образец № 4», $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ для Zycosoil, $\sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ для Sescabase RT 945; $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ для Stardope 130 P, Iterlene PE 31 и АМДОР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности взаимодействия битума с минеральными материалами при температурах производства асфальтобетонных смесей: влияние элементного и минерального составов, условий подготовки поверхности минеральных материалов на их сцепление с битумом, влияние породообразующих минералов на окислительное старение битума. Установленные закономерности были получены с использованием оригинальной разработанной методики оценки сцепления битума с минеральными материалами, которая позволяет получать результаты с минимальным влиянием субъективных факторов и относительной погрешностью не более 15 %;
2. Увеличение суммарного содержания CaO , MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 в минеральном материале приводит к увеличению его сцепления с битумом. С ростом суммарного содержания SiO_2 , Na_2O , K_2O , CO_2 в минеральном материале его сцепление с битумом уменьшается;
3. Шероховатость поверхности минеральных материалов в интервале $Rz = 5-25$ мкм не оказывает существенного влияния на их сцепление с битумом;
4. При увеличении температуры термостатирования с 90 до 150 °С сцепление битума с минеральными материалами в среднем возрастает на 10-20 процентных пунктов;
5. После кипячения битумоминеральных образцов в воде оставшийся битум концентрируется на зёрнах определённых минералов. В гранитах и гнейсах такими минералами являются биотит, в габброидах – пироксены, в диоритах – биотит и роговая обманка. Косвенным подтверждением этого являются установленная тенденция увеличения сцепления при увеличении содержания в минеральном материале CaO , MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 , так как перечисленные минералы характеризуются относительно высоким содержанием кальция, магния, железа и алюминия;
6. Для ГК ОАО «АБЗ-1» с помощью разработанной методики из 14 предоставленных образцов были установлены минеральные материалы с наилучшим сцеплением с БНД-60/90: диорит с карьера «Щелейки» (сцепление 70 %), габбро с Западно-Каккаровского месторождения (сцепление 75 %) и габбро-диабаз с карьера «Чевжавара» (сцепление 85 %). Остальные материалы из предоставленных характеризуются сцеплением ниже 70 %;
7. Термоокислительное старение битума значительно ускоряется при его контакте с минеральными материалами. Для битума тепловой эффект экзотермической реакции окисления с максимумом в интервале 290-310 °С составляет 1,7 % от суммарного, для

смесей: с гранитом – 44,0 %, с кальцитом – 60,0 %, с калиево-натриевым полевым шпатом – 60,0 %, с роговой обманкой – 65,0 %, олигоклазом – 67,0 %, с мусковитом – 69,0 %, с кварцем – 74,0 %, ортоклаз-пертитом – 89,0 %. По значениям температуры, при которой наблюдается экзотермический максимум, соответствующий окончательному окислению битума, минералы можно расположить в ряду: роговая обманка (366,16 °С), мусковит (385,18 °С), олигоклаз (391,47 °С), калиево-натриевый полевой шпат (395,43 °С), ортоклаз-пертит (411,76 °С), кальцит (433,26 °С) и кварц (441,52 °С);

8. С помощью разработанной методики оценена эффективность действия различных адгезионных добавок. При введении добавок в количестве 0,6 % масс. в БНД-50/70 его сцепление с гранитом возрастает с 18 % до: 34 % для Cescabase RT 945, 54 % для добавки «Образец № 3», 59 % для добавки «Образец № 4», 85 % для Iterlene PE 31, 88 % для Stardope 130 P и 93 % для АМДОР;

9. С помощью разработанной методики оценена эффективность действия адгезионных добавок при их нанесении на поверхность минеральных материалов в виде водных растворов. Сцепление БНД-50/70 с гранитом, содержащим ~0,18 г на 1 м² поверхности добавок (в расчете на сухое вещество) составило: 33 % для добавки «Образец № 4», 43 % для добавки «Образец № 3», 55 % для Cescabase RT 945, 59 % для Iterlene PE 31, 69 % для Stardope 130 P, 75 % для Zycosoil и 80 % для АМДОР. То есть универсальными добавками являются АМДОР, Stardope 130 P и Iterlene PE 31, которые имеют высокую эффективность и при введении в битум, и при поверхностной обработке. Zycosoil при поверхностной обработке значительно улучшает сцепление, а при введении в битум улучшения сцепления практически не наблюдается. При уменьшении расхода до ~0,06 г добавки на 1 м² поверхности гранита Cescabase RT 945 и Iterlene PE 31 обеспечивают сцепление 72 и 74 % соответственно. Для других добавок наблюдается уменьшение эффективности действия при уменьшении расхода при поверхностной обработке.

10. С помощью метода ТГ-ДСК было установлено, что термическое разложение и окисление добавок начинается при температуре: ~100 °С для добавки «Образец № 3», ~125 °С для добавки «Образец № 4», ~150 °С для Zycosoil, ~180 °С для Cescabase RT 945; ~200 °С для Stardope 130 P, Iterlene PE 31 и АМДОР. То есть, наиболее термически устойчивыми среди исследованных добавок являются: Cescabase RT 945, Stardope 130 P, Iterlene PE 31 и АМДОР. При использовании данных добавок процесс производства асфальтобетонных смесей необходимо вести при температуре не более ~180 °С для сохранения эффективности действия добавок.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АБЗ – асфальтобетонный завод;

АБС – асфальтобетонная смесь;

АБП – асфальтобетонное покрытие;

ММ – минеральный материал;

БМС – битумоминеральная смесь;

БНД – битум нефтяной дорожный;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

ТГ-ДСК – термогравиметрия с дифференциальной сканирующей калориметрией;

СТА – синхронный термический анализ;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПЭПА – полиэтиленполиамин.

СПИСОК ТЕРМИНОВ

Адгезия – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. К конденсированным телам относятся жидкие и твердые тела. При адгезии сохраняется граница раздела фаз, образованная двумя твердыми телами, твердым телом и жидкостью, т.е. граница раздела Т-Т и Ж-Т. Возможна адгезия двух разнородных жидкостей на границе раздела Ж-Ж [9].

Адгезия обозначает аттракционное взаимодействие веществ, то есть это взаимодействие происходит на молекулярном, а не на макроскопическом уровне [60].

Адгезив – это материал, который, будучи нанесенный на поверхность других материалов, способен соединять их друг с другом, противодействуя разделению [60].

Работа адгезии – работа, которую необходимо затратить для разделения контактирующих тел [9].

Адсорбция – увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности раздела двух фаз (твердая фаза – жидкость, конденсированная фаза – газ) вследствие некомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз [27].

Хемосорбция – адсорбция, которая является результатом образования химической связи (сильного взаимодействия) между адсорбентом и адсорбатом в монослое на поверхности раздела фаз [27].

Асфальтобетонная смесь – рационально подобранная смесь, состоящая из минеральной части (щебня, песка и минерального порошка или без него) и битумного вяжущего, взятых в определенных соотношениях и перемешанных в нагретом состоянии [33].

Метаморфические горные породы – это горные породы, которые образовались из магматических или осадочных пород под воздействием геологических факторов (высокой температуры, давления, а иногда и химических процессов) [4].

Минерал – однородное природное твердое тело, находящееся или бывшее в кристаллическом состоянии [57].

Спайность – способность кристаллов и кристаллических зерен раскалываться или расщепляться по определенным кристаллографическим плоскостям, параллельным действительным или возможным граням [57].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Транспортная стратегия Российской Федерации на период до 2030 года // Министерство Транспорта Российской Федерации. URL: <https://www.mintrans.ru/documents/3/1009> (дата обращения: 20.06.2019).
2. Буртан, С. Т. Состав и свойства минерального остова в связи с проблемой управления качеством асфальтобетона / С. Т. Буртан, С. К. Мустафин // Дорожная техника. - 2010. - № 10. - С. 20–27.
3. Евдокимова, Н. Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем : дис. ... д-р техн. наук : 05.17.07 / Евдокимова Наталья Георгиевна. - М., 2015. - 417 с.
4. Дорожно-строительные материалы : учебник для вузов / И. М. Грушко, И. В. Королев, И. М. Борщ, Г. М. Мищенко. – 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Транспорт, 1991. - 357 с.
5. Adhesion in bitumen–aggregate systems and quantification of the effects of water on the adhesive bond : Research Report ICAR / International center for aggregates research. - Report 505-1 (2005)- . - College Station : ICAR, 2005.
6. Rossi, C. O. Effects of adhesion promoters on the contact angle of bitumen-aggregate interface / C. O. Rossi, P. Caputo, N. Baldino и др. // International Journal of Adhesion and Adhesives. - 2016. - Vol. 70. - P. 297–303.
7. Fischer, H. R. On the interfacial interaction between bituminous binders and mineral surfaces as present in asphalt mixtures / H. R. Fischer, E. C. Dillingh, C. G. M. Hermse // Applied Surface Science. - 2013. - № 265. - P. 495–499.
8. Худякова, Т. С., Адгезионные свойства нефтяных битумов и способы их корректировки : тематический обзор / Т. С. Худякова, Д. А. Розенталь, И. А. Машкова. - М. : ЦНИИТЭнефтехим, - 1991. - 19 с.
9. Зимон, А. Д. Что такое адгезия / А. Д. Зимон. – М. : Наука, 1983. - 176 с.
10. Airey, G. D. The influence of aggregate, filler and bitumen on asphalt mixture moisture damage / G. D. Airey, A. Collop, S. E. Zoorob и др. // Construction and Building Materials. - 2008. - Vol. 22. - № 9. - P. 2015–2024.
11. Habal, A. Comparison of Wilhelmy plate and Sessile drop methods to rank moisture damage susceptibility of asphalt-aggregates combinations / A. Habal, D. Singh // Construction and Building Materials. - 2016. - Vol. 113. - P. 351–358.
12. Zhang, J. Influence of aggregate mineralogical composition on water resistance of aggregate–bitumen adhesion / J. Zhang, A. K. Apeagyei, G. D. Airey и др. // International Journal of Adhesion and Adhesives. - 2015. - Vol. 62. - P. 45-54.

13. Horgnies, M. Influence of the interfacial composition on the adhesion between aggregates and bitumen: Investigations by EDX, XPS and peel tests / M. Horgnies, E. Darque-Ceretti, H. Fezai // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2011. – Vol. 31. – №. 4. – P. 238-247.
14. Gao, Y. Impact of minerals and water on bitumen-mineral adhesion and debonding behaviours using molecular dynamics simulations / Y. Gao, Y. Zhang, F. Gu и др. // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 171. – P. 214-222.
15. Cui, S. Durability of asphalt mixtures: Effect of aggregate type and adhesion promoters / S. Cui, B. R. K. Blackman, A. J. Kinloch и др. // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. - 2014. - Vol. 54. - P. 100–111.
16. Xie, J. Influence of surface treated fly ash with coupling agent on asphalt mixture moisture damage / J. Xie, S. Wu, L. Pang и др. // *Construction and Building Materials*. - 2012. - Vol. 30. - P. 340–346.
17. Zhang, J. Development of a composite substrate peel test to assess moisture sensitivity of aggregate-bitumen bonds / J. Zhang, G. D. Airey, J. Grenfell др. // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. - 2016. Vol. 68. P. 133–141.
18. Cardone, F. Influence of mineral fillers on the rheological response of polymer-modified bitumens and mastics / F. Cardone, F. Frigio, G. Ferrotti и др. // *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. - 2015. - Vol. 2. - № 6. - P. 373–381.
19. Yu, X. Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy / X. Yu, N. A. Burnham, M. Tao // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 2015. - Vol. 218. - P. 17–33.
20. Майданова, Н. В. Модификация нефтяных битумов природными асфальтитами : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Наталья Васильевна Майданова. - СПб., - 2010. - 200 с.
21. Производство нефтяных битумов / А. А. Гуреев, Е. А. Чернышева, А. А. Коновалова и др. - М. : Нефть и газ, 2007. - 102 с.
22. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. - М. : Химия, 1973. – 432 с.
23. Королёв, И. В. О битумной плёнке на минеральных зёрнах асфальтобетона / И. В. Королёв // *Автомобильные дороги*. - 1981. - №. 7. - С. 23–24.
24. Ядыкина, В. В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья / В. В. Ядыкина. – М. : Изд-во АСВ, - 2009. - 374 с.
25. Золотарев, В. А. Технические, реологические и поверхностные свойства битумов / В. А. Золотарев. - СПб. : Славутич, 2012. - 147 с.

26. Дорожный асфальтобетон / Л. Б. Гезенцев, Н. В. Горельшев, А. М. Богуславский и др.; под ред. Л. Б. Гезенцева. - 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Транспорт, 1985. - 350 с.
27. Горельшев, Н. В. Асфальтобетон и другие битумоминеральные материалы / Н. В. Горельшев. – М. : Можайск-Терра, 1995. – 176 с.
28. Колбановская, А. С. Метод красителей для определения сцепления битума с минеральными материалами / М-во трансп. строительства СССР. Гос. Всесоюз. дор. науч.-исслед. ин-т СоюздорНИИ. – М. : Автотрансиздат, 1959. - 32 с.
29. Худякова, Т. С. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом / Т. С. Худякова, Д. А. Розенталь, И. А. Машкова и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1987. - №. 6. - С. 35–36.
30. Ефремов, С. В. Определение сцепления битума с каменными материалами в асфальтобетоне фотометрическим методом / С. В. Ефремов // Вестник ХНАДУ. - 2005. - Вып. 30. - С.190–193.
31. Applications of Machine Vision-Quality Control, Cancer Detection and Traffic Surveillance // Сайт Лундского университета (Швеция). Режим доступа: http://www.maths.lu.se/fileadmin/maths/personal_staff/hanna/phd_thesis.pdf (дата обращения: 20.06.2019).
32. Yuan, J. LED-based measurement system for affinity between bitumen and aggregate / J. Yuan, W. J. Dong, J. J. Chen и др. // Construction and Building Materials. - 2015. Vol. 81. P. 298–302.
33. ПНСТ 184-2016 Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон. Технические условия - М. : Стандартинформ, 2017. - 36 с.
34. Lyne, Å. L. Characterization of stripping properties of stone material in asphalt / Lyne Å. L., Redelius P., Collin M. и др. // Materials and Structures. - 2013. - Vol. 46. - № 1–2. - P. 47–61.
35. Эфа, А. К. Некоторые причины старения асфальтобетона и способы их устранения / А. К. Эфа, Л. В. Цыро, Л. Н. Андреева и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 4. - С. 5–9.
36. Левченко, Е. С. Влияние минеральных наполнителей на свойства и состав битума : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.13 / Левченко Екатерина Сергеевна. - СПб, 2005. - 127 с.
37. ГОСТ 22245-90 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия - М. : ИПК Издательство стандартов, 1996. – С. 69-77.
38. ГОСТ 33133-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические требования - М. : Стандартинформ, 2015. - 7 с.

39. ГОСТ 11955-82 Битумы нефтяные дорожные жидкие. Технические условия - М. : Стандартинформ, 2009. – 7 с.
40. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников – М. : Химия, 1983. - 192 с.
41. Petersen, J. C. Chemistry of asphalt-aggregate interaction: relationship with pavement moisture-damage prediction test / J. C. Petersen, H. Plancher, E. K. Ensley, и др. // Transport Research Record. - 1982. - № 843. - P. 95–104.
42. Валявин, Г. Г. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г. Г. Валявин, Р. Р. Суюнов, С. А. Ахметов и др. – СПб : Недра, 2010. - 224 с.
43. ПНСТ 114-2016 Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асальтобетон. Технические требования для метода объемного проектирования по методологии Superpave - М. : Стандартинформ, 2016. - 11 с.
44. ПНСТ 115-2016 Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон. Метод проектирования объемного состава по методологии Superpave. - М. : Стандартинформ, 2016. - 12 с.
45. Curtis, C.W. Adsorption of asphalt functionalities and oxidized asphalts on aggregate surfaces / C.W. Curtis, W.J. Young, D.J. Clapp // Fuel Science and Technology International. - 1989. - Vol. 7. - № 9. - P. 1225–1268.
46. Plancher, H. Identification of chemical types in asphalts strongly adsorbed at the asphalt-aggregate interface and their relative displacement by water / H. Plancher, S. M. Dorrence, J. C. Petersen // Annual meeting of the Association of Asphalt Paving Technologists: Conference proceedings. - San Antonio : Laramie Energy Research Center, 1977.
47. Hunter, R. N. The Shell Bitumen Handbook / R. N. Hunter, A. Self, J. Read. – Sixth edition. – London. : Thomas Telford, 2015. – 788 p.
48. Petersen, J. C. Model studies and interpretive review of the competitive adsorption and water displacement of petroleum asphalt chemical functionalities on mineral aggregate surfaces / J. C. Petersen, H. Plancher // Petroleum Science and Technology. - 1998. - Vol. 16. - № 1–2. - С. 89–131.
49. Прокопович, В. П. Исследование долговечности исходных и стабилизированных нефтяных битумов различного группового состава / В. П. Прокопович, И. А. Климовцова, Н. Р. Прокопчук и др. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. - Минск, 2008. - Вып. 3. - С. 467-483.

50. Petersen, J. C. Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical reactions-theory and application / J. C. Petersen // *Transportation Research Record*. - 1986. - № 1096. - P. 1–11.
51. ГОСТ 3344-83 Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства. Технические условия - М. : Стандартинформ, 2007. - 11 с.
52. ГОСТ 8267-93 Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия – Минск : Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации и техническому нормированию в строительстве, 2009. – 11 с.
53. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия - М. : Стандартинформ, 2015. - 8 с.
54. ГОСТ Р 52129-2003 Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия - М. : Госстрой России, 2003. - 35 с.
55. Лодочников, В. Н. Главнейшие породообразующие минералы / В. Н. Лодочников. – М. : Недра, 1974. 248 с.
56. Антошкина, Е. Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е. Г. Антошкина, В. А. Смолко // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. 2008. №. 7. С. 65–68.
57. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии: учебное пособие / А. Г. Бетехтин. – М. : КДУ, 2007. 721 с.
58. Thelen, E. Surface Energy and Adhesion Properties in Asphalt-Aggregate Systems / E. Thelen // *Highway Research Board Bulletin*. 1958. №. 192. P. 63–74.
59. Ань, Н. Х. Оценка и регулирование устойчивости водобитумных эмульсий: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Ань Нгуен Хинь. М., 2010. 128 с.
60. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы : Наука и Технологии / Э. Кинлок; Пер. англ. А. Б. Зильбермана; Под ред. Л. М. Притыкина. - М. : Мир, 1991. - 484 с.
61. Jamieson, I. L. SHRP results on binder-aggregate adhesion and resistance to stripping / I. L. Jamieson, J. S. Moulthrop, D. R. Jones // *Asphalt Yearbook*. 1995. P. 17–21.
62. Ensley, E. K. Asphalt-aggregate bonding energy measurements by microcalorimetric methods / E. K. Ensley, J. C. Petersen, R. E. Robertson // *Thermochimica Acta*. 1984. Vol. 77. № 1–3. P. 95–107.
63. Кондратов, В. К. Исследование адгезионных свойств модельных углеводородных соединений и группового состава битумов к минеральным заполнителям /

- В. К. Кондратов, В. Е. Кошкарлов, Н. Г. Валиев и др. // Известия вузов. Горный журнал. 2010. №. 7. С. 131–134.
64. ГОСТ 31015-2002 Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия. М. : Госстрой России, 2002. – 28 с.
65. Scott, J. Adhesion and disbonding mechanisms of asphalt used in highway construction and maintenance / J. Scott // Association of Asphalt Paving Technologists Proc. 1978. Vol. 47. P. 19–48.
66. Little, D. Chemical and Mechanical Processes of Moisture Damage in Hot-Mix Asphalt Pavements / Little D., Jones D. // Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements. 2003. P. 37-70.
67. Ernstsson, M. A multianalytical approach to characterize acidic adsorption sites on a quartz powder / M. Ernstsson, A. Larsson // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. Vol. 168. № 3. P. 215–230.
68. Gao, Y. Molecular dynamics investigation of interfacial adhesion between oxidised bitumen and mineral surfaces / Y. Gao, Y. Zhang, Y. Yang и др. // Applied Surface Science – 2019. Vol. 479. P. 449–462.
69. Xu, G. Study of cohesion and adhesion properties of asphalt concrete with molecular dynamics simulation / G. Xu, H. Wang // Computational Materials Science. 2016. Vol. 112. P. 161–169.
70. Apeageyi, A. K. Moisture-induced strength degradation of aggregate-asphalt mastic bonds / A. K. Apeageyi, J. R. A. Grenfell, G. D. Airey // Road Materials and Pavement Design. 2014. Vol. 15. P. 239–262.
71. Yılmaz, M. Assessing the stripping properties of granite aggregates in bituminous mixtures / M. Yılmaz, A. Tugrul, M. Karasahin, I. Boz // Bulletin of Engineering Geology and the Environment. 2015. Vol. 74. № 2. P. 673–682.
72. Гридчин, А. М. Особенности взаимодействия битума с минеральными материалами из кислых пород / А. М. Гридчин, А. М. Ядыкина // Вестник ХНАДУ. 2008. №. 40. С. 13–16.
73. Мухаматдинов, И. И. Битумные вяжущие, модифицированные катионоактивной адгезионной добавкой : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.13 / Мухаматдинов Ирек Изаилович. - Казань, 2015. - 163 с.
74. Соломенцев, А. Б. Адгезионные добавки для дорожных битумов и асфальтобетонов и оценка их эффективности / А. Б. Соломенцев // Дороги. 2013. Т. 69. С. 80–83.
75. Пат. 2476397 РФ, МПК⁵¹ С04В 26/26, С04В 16/02, С04В/24/12. Щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь и способ ее получения / А. Б. Соломенцев, В. П. Колодезный, А. П. Старчак, И. А. Баранов ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное

общество "Орелдорстрой" (RU). - № 2011120847/03 ; заявл. 25.05.2011 ; опубл. 27.11.2012, Бюл. № 6. – 9 с.

76. DiVito, J. Silane pretreatment of mineral aggregate to prevent stripping in flexible pavements / J. DiVito, G. Morris // *Asphalts, asphalt mixtures and additives*. 1982. № 843. P. 104-111.

77. Rossi, C. O. Quantitative evaluation of organosilane-based adhesion promoter effect on bitumen-aggregate bond by contact angle test / C. O. Rossi, P. Caputo, N. Baldino и др. // *International Journal of Adhesion and Adhesive*. 2017. Vol. 72. P. 117–122.

78. ГОСТ 11508-74 Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком. М. : Стандартиформ, 2006. 7 с.

79. ГОСТ 12801-98 Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. М.: Гострой России, 1998. 59 с.

80. ГОСТ EN 13614-2013 Битумы и битуминозные вяжущие. Определение адгезии методом погружения в воду. М. : Стандартиформ, 2014. 8 с.

81. Васильев, В. В. Совершенствование методов определения сцепления битума с минеральными материалами / В.В. Васильев, А.С. Ивкин, Е.В. Саламатова, Н.В. Майданова // *Известия СПбГТИ (ТУ)*. -2018. - № 42 (68). - С. 58-61.

82. ДСТУ Б В.2.7-81-98 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения показателя сцепления с поверхностью стекла и каменных материалов. Киев : Госстрой Украины, 1999. 7 с.

83. Никитин, Е. Е. Определение прочности сцепления дорожных битумов с минеральными материалами / Е. Е. Никитин, В. В. Васильев, И. А. Садчиков и др. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2002. № 9. С.28–33.

84. Ширкунов, А. С. Взаимосвязь адгезионных свойств нефтяных дорожных битумов и содержания в них высокоплавких парафинов / А. С. Ширкунов, В. Г. Рябов, А. В. Кудинов и др. // *Химия и технология топлив и масел*. 2011. №. 1. С. 36–39.

85. Абдуллин, А. И. Оценка адгезии битума к минеральному материалу в асфальтобетоне на основе его смачивающих свойств / А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, И. Н. Дияров // *Вестник Казанского технологического университета*. 2009. Т. 4. С. 256–259.

86. Соломенцев, А. Б. Сравнительная оценка методов определения сцепления дорожного битума с адгезионными добавками с поверхностью минерального материала / А. Б. Соломенцев, С. В. Бухтияров // *Строительство и реконструкция*. 2014. № 1 (51). С. 85-91.

87. Ивкин, А. С. Оценка сцепления битума с минеральными материалами / А. С. Ивкин // Проблемы недропользования: Сб. науч. тр. международного форума-конкурса молодых ученых. – СПб: РИЦ Горного университета, 2016. - С. 212-213.
88. Кондрашева, Н. К. Оценка сцепления минеральных материалов с дорожным битумом / Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Г. С. Гивировский // Нефтегазопереработка-2016: Материалы Международной научно-практической конференции. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2016. - С. 63.
89. Кондрашева, Н. К. Определение сцепления дорожного битума с минеральным наполнителем / Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Г. С. Гивировский // Академический журнал Западной Сибири. - 2016. – Т.12– № 2 (63). - С. 18-19.
90. Пат. 2686340 РФ, МПК⁵¹ G01N 33/42, G01N 19/04. Способ оценки сцепления битума с минеральными материалами / Ивкин А. С., Васильев В. В., Саламатова Е. В., Майданова Н. В., Кондрашева Н. К. ; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. - № 2018128829 ; заявл. 06.08.2018 ; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 12. – 14 с.
91. Ивкин, А. С. Совершенствование способов оценки адгезии битума к минеральным материалам / А. С. Ивкин, В. В. Васильев // Инновационные материалы в технологии и дизайне: Тезисы докладов III Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых учёных. – СПб: СПбГИКиТ, 2017. - С. 60.
92. Ивкин, А. С. Влияние толщины битумной плёнки на результаты оценки сцепления по ДСТУ Б В.2.7-81-98 / А. С. Ивкин, В. В. Васильев // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения М. И. Кучина. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. - Т.2. - С. 239-241.
93. Васильев, В. В. Влияние химического состава минеральных материалов на их сцепление с дорожным битумом / В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Е. В. Саламатова и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2018. - № 12. - С. 34-38.
94. Ивкин, А. С. Закономерности сцепления минеральных материалов с нефтяными вяжущими / А.С. Ивкин, В.В. Васильев // Научно-технические материалы функциональных материалов: Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции. – СПб: СПбГИКиТ, 2017. - С.35-36;
95. Vasil'ev, V. V. The patterns of bitumen distribution onto surfaces of different mineral materials / V. V. Vasiliev, A. S. Ivkin, E. V. Salamatova и др. // Innovation-Based Development

of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference. – Potsdam: CRC Press/Balkema, 2018. - P. 353-358.

96. Ивкин, А. С. Сцепление минеральных материалов различного химического состава с дорожным битумом / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, В. П. Наумов // Неделя науки-2018: Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием). – СПб: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2018. - С. 135.

97. Ивкин, А. С. Закономерности распределения битума на поверхности минерального материала / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, Н. К. Кондрашева, К. Г. Суханова // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2017. - № 38 (64). - С. 81-85.

98. Ivkin, A. S. Assessment of the adhesion between the mineral fillers and the road bitumen / N. K. Kondrasheva, V. V. Vasil'ev, A. S. Ivkin, G. S. Givirovskiy // Scientific Reports on Resource Issues 2016. – Freiberg: Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg, 2016. - Vol. 1. - P. 342-346.

99. Кондрашева, Н.К. Закономерности распределения битума на поверхности минерального материала / Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Г. С. Гивировский // Научно-технические технологии функциональных материалов: Тезисы докладов III международной научно-технической конференции. – СПб: СПбГИКиТ, 2016. - С. 83-84.

100. Наумов, В. П. Поверхностная обработка минеральных материалов адгезивами для улучшения сцепления с битумом / А. С. Ивкин, В. П. Наумов // Нефть и газ-2019: Тезисы докладов 73-ей международной молодежной научной конференции. - М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2019. - С. 141–142.

101. Ивкин, А. С. Влияние условий обработки гранитного материала адгезионными присадками на его сцепление с битумом / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, Е. В. Саламатова и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2019. - № 48 (74). - С. 91-95.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

(справочное)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2686340

**СПОСОБ ОЦЕНКИ СЦЕПЛЕНИЯ БИТУМА С
МИНЕРАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Ивкин Алексей Сергеевич (RU), Васильев Валентин Всеволодович (RU), Саламатова Елена Валентиновна (RU), Майданова Наталья Васильевна (RU), Кондрашева Наталья Константиновна (RU)*

Заявка № 2018128829

Приоритет изобретения 06 августа 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 25 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 06 августа 2038 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Приложение Б

(обязательное)

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ
научно-технической продукции**1. Наименование объекта внедрения

Методика оценки сцепления битума с минеральными материалами. Разработана аспирантом кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета Ивкиным А.С. под научным руководством доктора технических наук, профессора Васильева В.В.

2. Краткое описание внедренного объекта (мероприятия)

Методика оценки сцепления предназначена для характеристики адгезионных свойств битумов и минеральных материалов, которые применяются для производства асфальтобетонных смесей. Адгезионные свойства материалов характеризуются путем определения коэффициента сцепления. Коэффициент сцепления – это площадь поверхности минерального материала в процентах, которая остается покрытой битумом после испытания, относительно исходной площади. Методика проведения испытания включает изготовление пластин из минеральных материалов, очистку их поверхности, нанесение битума на поверхность пластин, термостатирование пластин с битумом, кипячение пластин с битумом в дистиллированной воде и определение площади поверхности пластин, которая осталась покрытой битумом после испытания. Последняя операция выполняется с использованием аппаратных средств. Это позволяет минимизировать влияние субъективных факторов на результаты.

3. Сведения о внедрении (формы и методы внедрения)

По разработанной методике произведена оценка сцепления 13 образцов горных пород с карьеров Ленинградской области с дорожным битумом марки БНД-60/90. Исследованные горные породы поставляются на асфальтобетонные заводы ГК ОАО «АБЗ-1». Полученные результаты позволили из представленных образцов определить минеральный материал с наилучшей адгезией к битуму (с наивысшим коэффициентом сцепления) и соответственно материал, потенциально обеспечивающий наибольшую долговечность асфальто-бетонного покрытия. Таким материалом оказался габбро-диабаз с месторождения «Чевжавара», которое расположено в Пряжинском районе Республики Карелия.

4. Дата внедрения: 2018 г.5. Предприятие, на котором внедрен объект: ГК ОАО «АБЗ-1».6. Сведения об эффективности внедрения НТП:

Методика оценки сцепления позволяет подбирать каменный материал и нефтяное вяжущее с наилучшими адгезионными свойствами. При этом

используемые аппаратные средства позволяют исключить влияние особенностей наблюдателя на интерпретацию результатов.

Результаты оценки сцепления БНД-60/90 с минеральными материалами

№ п. п.	Тип вяжущего	Место отбора образца/название образца	Среднее арифметическое значение коэффициента сцепления, %	Среднее арифметическое отклонение, %	№ контрольного образца согласно ГОСТ 11508-74*
1	БНД-60/90 *	ООО «Карьер-Щелейки»	67	3	3
2		АО «КП-габбро»	63	10	3
3		Месторождение «Западно-Каккаровское»	75	8	2
4		Карьер «Деревянка», поставщик ООО «Лафарж Нерудные Материалы и Бетон»	61	6	3
5		Карьер «Щелейка»	70	5	3
6		ООО «Сунский карьер»			
7		Карьер «Чевжавара»	85	7	2
8		Месторождение «Западно-Каккаровское»	60	5	3
9		Карьер «Красносокольский»	46	5	3
10		Карьер Сысоевский	41	2	3
11		ККНМ м/р Киркинское, 4 горизонт	61	4	3
12		ККНМ м/р Киркинское, 5 горизонт	60	3	3
13		ККНМ м/р Киркинское, 6 горизонт	47	6	3
14		«Красный»	67	0	3

*Согласно ГОСТ 11508-74 метод А контрольному образцу № 1 соответствует полное покрытие поверхности минерального материала битумом после испытания, № 2 – не менее 75 %, № 3 – менее 75 %.

Исполнительный директор ОАО «АБЗ-1»



Калинин М.В.