

文章编号:1007-9629(2021)05-1054-07

基于分子动力学两集料间沥青的拉伸黏附机理

潘 伶¹, 张晋铭¹, 吕志田¹, 林旭健²

(1.福州大学 机械工程及自动化学院,福建 福州 350108;2.福州大学 土木工程学院,福建 福州 350108)

摘要:基于分子动力学(MD)模拟,建立了两集料间沥青的模型,研究了拉伸速率、温度对沥青-集料界面拉伸应力-位移曲线的影响,从原子尺度分析了沥青-集料界面的拉伸破坏形式和黏附机理,同时通过拟合拉伸应力-位移曲线,提出了适用于宏观数值分析的内聚力模型.结果表明:当拉伸应力超过应力峰值后,沥青-集料的破坏由以黏附破坏为主转变为以黏聚破坏为主;拉伸速率越大,应力峰值越大;温度越高,应力峰值越小;沥青在拉伸应力达到应力峰值之前保持弹性状态,此时变形可逆,当拉伸应力超过应力峰值后,受到的损伤不可逆.

关键词:沥青-集料界面;拉伸作用;黏附机理;内聚力模型;分子动力学模拟

中图分类号:U416.217

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.021

Tensile Adhesion Mechanism of Asphalt Confined in Two Aggregates Based on Molecular Dynamics

PAN Ling¹, ZHANG Jinming¹, LÜ Zhitian¹, LIU Xujian²

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. School of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Based on molecular dynamics (MD) simulation, a model of asphalt confined in two aggregates was constructed, and the effects of tensile rate and temperature on the tensile stress-displacement curve of asphalt-aggregate interface were studied. The tensile failure mode and adhesion mechanism of asphalt-aggregate interface were analyzed in atomic nanoscale. By fitting the tensile stress-displacement curves, the cohesive model for macro numerical analysis was proposed. The results show that the failure of asphalt-aggregate changes from adhesive failure to cohesive failure when the tensile stress exceeds the peak stress. The peak stress increases with the tensile velocity and decreases with the temperature. Before the tensile stress reaches the peak stress, the asphalt remains in an elastic state, and the deformation is reversible. When the tensile stress exceeds the peak stress, the damage is irreversible.

Key words: asphalt-aggregate interface; tensile action; adhesion mechanism; cohesive model; molecular dynamics simulation

沥青混合料的破坏通常包括沥青-集料界面黏附破坏、黏聚破坏以及黏附和黏聚混合破坏.现有的研究主要集中于定性分析沥青包裹集料的程度^[1],或通过拉拔剪切试验^[2]、表面能测试^[3]研究界面的失效,

较少从微观角度解释界面的破坏机理.

沥青-集料界面黏附性微观力学行为的研究方法主要分为有限元法(FEM)、原子力显微镜(AFM)试验法和分子动力学(MD)模拟法.FEM可以在较

收稿日期:2020-07-23; 修订日期:2020-10-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51875105,51708120);晋江市福大科教园区发展中心科研项目(2019-JJFDKY-54);福建省交通运输科技项目(201509)

第一作者:潘 伶(1969—),女,福建福州人,福州大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:panling@fzu.edu.cn

通讯作者:林旭健(1969—),女,福建福州人,福州大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:xjl@fzu.edu.cn

大时间和空间上进行模拟^[4],便于施加动态车轮载荷,但结果的准确度依赖于材料的本构关系、内聚力理论等数学模型.AFM试验法精度高、重复性好,可在干燥或潮湿、加热或冷却等多种环境下测试^[5],但加载方式简单,与实际工况相差较大.MD模拟法目前多用于研究沥青混合料的各项性能,如沥青的材料性质^[6]和自愈性能^[7-8]等,少数用于探究沥青-集料界面的黏附性和力学行为.Xu等^[9]建立了沥青-单层集料界面的MD模型,在界面之间增加水分子层研究水对黏附功的影响,并进行拉伸模拟得到其应力-位移响应.

实际工况中沥青在两集料间承受载荷,本文建立了两集料间沥青的模型,在不同温度(T)和拉伸速率(v)下进行MD模拟,考察应力-位移关系,从原子尺度研究沥青-集料界面的破坏形式和黏附机理.

1 模型的建立

1.1 沥青模型

沥青是由不同分子量的碳氢化合物及其非金属衍生物组成的一种黑褐色混合物.根据溶解度,可分为沥青质、饱和分和胶质^[10],各组分分子模型见图1.

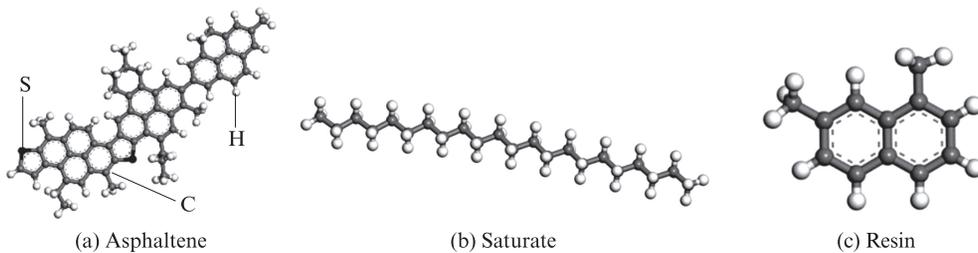


图1 沥青各组分分子模型

Fig. 1 Molecular structures of asphalt three-components

在Material studio软件中通过加入相应数量的各组分分子,在垂直方向(Z 向)建立收缩边界条件的无定型晶胞,经过几何优化,先后在正则系综NVT和等温等压系综NPT条件下驰豫200 ps,时间步长为1 fs,得到受限沥青分子模型见图2.

的集料层模型,见图3(b).

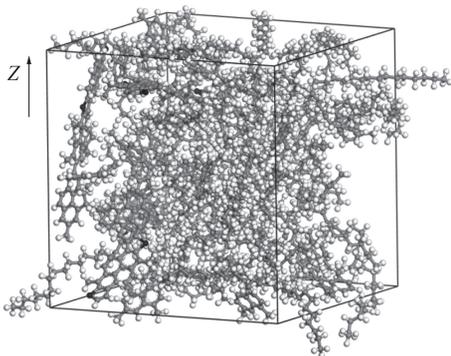


图2 受限沥青分子模型

Fig. 2 Molecular model of restricted asphalt

1.2 集料模型

集料是一种广泛应用于建筑工程的粗颗粒材料,包括沙、花岗岩、石灰岩和石英等.模型中集料采用沙和花岗岩中的主要成分 SiO_2 ,其晶胞模型见图3(a).为建立两集料间沥青模型以及方便数据提取,将该晶胞模型改造为正交几何模型,在 X, Y, Z 方向定量重复晶胞,建立与沥青尺寸相符

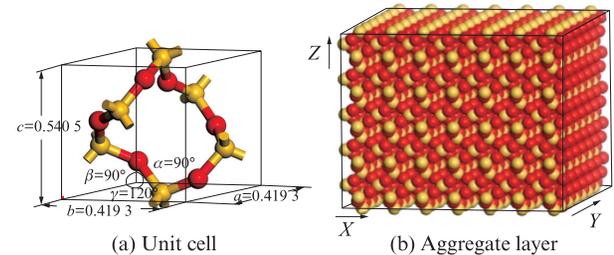


图3 SiO_2 晶胞模型和集料层模型

Fig. 3 Unit cell model of SiO_2 and SiO_2 aggregate layer model (size: nm)

1.3 两集料间沥青模型

为了模拟沥青在两集料间拉压和剪切等复杂工况及宏观实物试验^[1-3],建立两集料间沥青模型,见图4.由图4可见:模型在 X, Y 方向的长度均为6.917 nm, SiO_2 集料层高度均为5.406 nm,两集料层中间填充的沥青分子高度为13.718 nm;将 X, Y 方向设置成周期性边界, Z 方向设置成非周期性边界,上下集料分为用于施加边界条件的刚性层、提供环境影响因素的恒温层、提取应力参数的自由变形层;所有集料原子之间相互作用采用Lennard-Jones(9-6)势^[11-13],模型中共有原子99 696个,其中沥青层有64 416个原子.

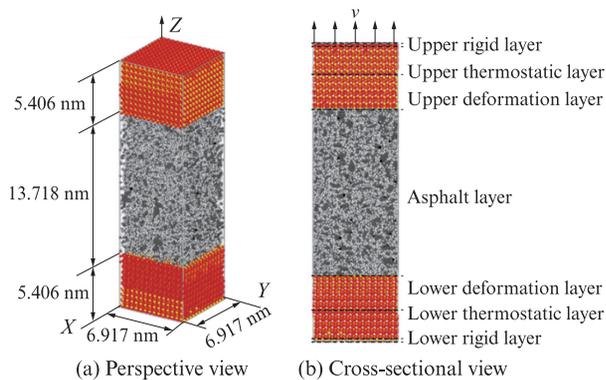


图4 两集料间沥青模型

Fig. 4 Model of asphalt confined in two aggregates

2 MD模拟

MD模拟过程采用大规模原子/分子并行模拟器(LAMMPS)编程实现,分子力场为聚合物一致性力场(PCFF),该力场的参数是通过大量的试验数据和精确的量子计算拟合得出,适用于模拟聚合物、有机物、生物分子体系以及部分金属.PCFF力场,包含非键结作用项、键伸缩项、键角弯曲项、二面角扭曲项、离平面振动项和多种交叉作用项,其势函数和各项参数的选取见文献[11-13].

MD模拟过程分为弛豫阶段和拉伸阶段.在弛豫阶段:恒温层和沥青层使用正则系综NVT将温度控制在预设值,控温方法选择Nose-Hoover法,设置温度阻尼系数为100 fs;将整个系统弛豫200 ps,最终体

系的总能量收敛于 5.40×10^6 kJ/mol.在拉伸阶段:固定下刚性层,在上刚性层施加拉伸速率 v ,取 $v=0.01, 0.10, 1.00, 10.00$ 和 30.00 m/s;沥青层设置为微正则系综NVE,使拉伸过程中的能量被恒温层消散;为保证拉伸过程中沥青和集料可以达到完全分离,取垂直相对运动距离为6.0 nm.MD模拟中牛顿运动方程的时间积分采用Velocity-Verlet算法,时间步长取1 fs.

3 结果与讨论

3.1 模型验证

用内聚能密度(CED)衡量分子间的相互吸引力,以评估沥青分子间的相互作用^[14];用溶解度参数 δ 评估沥青中胶体的稳定性^[15],量化溶剂-溶质之间的相互作用,排除溶剂-溶剂和溶质-溶质分子间的相互作用, δ 的计算公式见式(1).沥青中分子间相互作用是通过范德华力和静电力实现,因此 δ 也可用式(2)进行表达.

$$\delta = \sqrt{\text{CED}} \quad (1)$$

$$\delta = \sqrt{\delta_{\text{vdw}}^2 + \delta_{\text{ele}}^2} \quad (2)$$

式中: δ_{vdw} 和 δ_{ele} 分别为范德华力和静电力产生的溶解度参数分量.

$T=298$ K,沥青的内聚能密度以及溶解度参数的MD计算值和试验值见表1.由表1可见:MD模拟结果与试验值^[16]一致;在溶解度参数中,范德华力分量远大于静电力分量.

表1 沥青的内聚能密度以及溶解度参数的MD计算值和试验值

Table 1 MD simulation and test values of cohesive energy density and solubility parameters of asphalt

Value	$\text{CED} \times 10^{-8} / (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})$	$\delta / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_{\text{vdw}} / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_{\text{ele}} / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$
MD simulation	3.342	18.281	18.243	1.175
Test	3.31-3.73 ^[16]	18.19-19.31 ^[16]		

3.2 应力-位移关系

3.2.1 应力-位移关系曲线

记录拉伸过程中 SiO_2 集料变形层在Z方向来自沥青层的牵引力 F_{trac} ,采用式(3)计算界面的拉伸应力 σ ,其应力峰值为 σ_c .

$$\sigma = F_{\text{trac}} / A \quad (3)$$

式中: A 为沥青-集料界面面积.

$v=10.00$ m/s、 $T=298$ K下,MD模拟过程中界面的拉伸应力(σ)-位移(s_z)曲线见图5.由图5可见:随着Z方向位移 s_z 的增大,拉伸应力 σ 先增大后减小,最终归0;起始阶段 σ 随着 s_z 的增加呈线性增加;在 $s_z=0.95$ nm时, σ 达到峰值,即 $\sigma_c=22$ MPa; σ 达到最大值后,随着 s_z 的进一步增大, σ 快速减小,沥青处

于软化阶段;当 $s_z=3.50$ nm时, σ 减小的速率变慢;在 $s_z=4.80$ nm时, σ 减小至0,表明分离完成.

3.2.2 拉伸过程动态分析

MD模拟比常规实物试验的优势是可以从原子尺度动态地观察拉伸过程中界面的破坏过程. $v=10.00$ m/s、 $T=298$ K时, $\sigma-s_z$ 曲线中对应点模型的正视图和截面俯视图见图6.由图6可见:在A点($s_z=0$ nm),系统处于弛豫结束的平衡状态,由截面俯视图可以看出沥青分子紧紧团聚在一起,几乎观察不到集料层;在B点($s_z=0.50$ nm),可以透过沥青分子间隙观察到小部分集料界面,随着位移增大,拉伸应力快速升高,由于沥青是黏弹性材料,在沥青分子之间出现细小的孔隙;在C点($s_z=0.95$ nm),拉伸应力

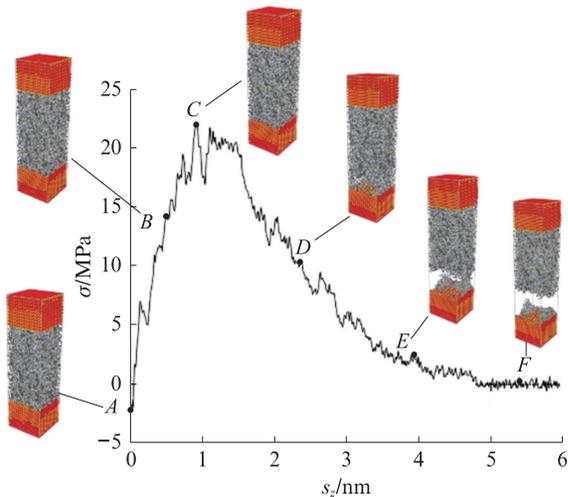


图5 MD模拟过程中界面的拉伸应力-位移曲线
Fig. 5 $\sigma-s_z$ curve of interface in MD simulation

达到峰值,通过俯视图可以观察到,下方的沥青-集料界面裸露出较大块的集料原子,表明此处沥青与集料开始分离;从C点到D点($s_z=2.40$ nm),拉伸应力由峰值迅速下降,此阶段俯视图中沥青-集料界面分离面积不断增大,从正视图也可以观察到界面附近出现孔洞,并不断增大,而沥青内部的微小孔隙融合;在E点($s_z=3.90$ nm),观察到 $\sigma-s_z$ 曲线的斜率突然变小,同时界面上的分离面积不再增大,表明破坏形式由以黏附破坏为主转为以黏聚破坏为主,这是由于界面分离到E点后,沥青连接处面积减小,其黏聚强度小于界面的黏附强度;在F点($s_z=5.30$ nm),可以观察到应力在0周围波动,拉伸应力波动是由于集料表面黏附有沥青分子,从正视图可以观察到上下集料已经完全分离,残留的组分主要为饱和分和胶质分子.

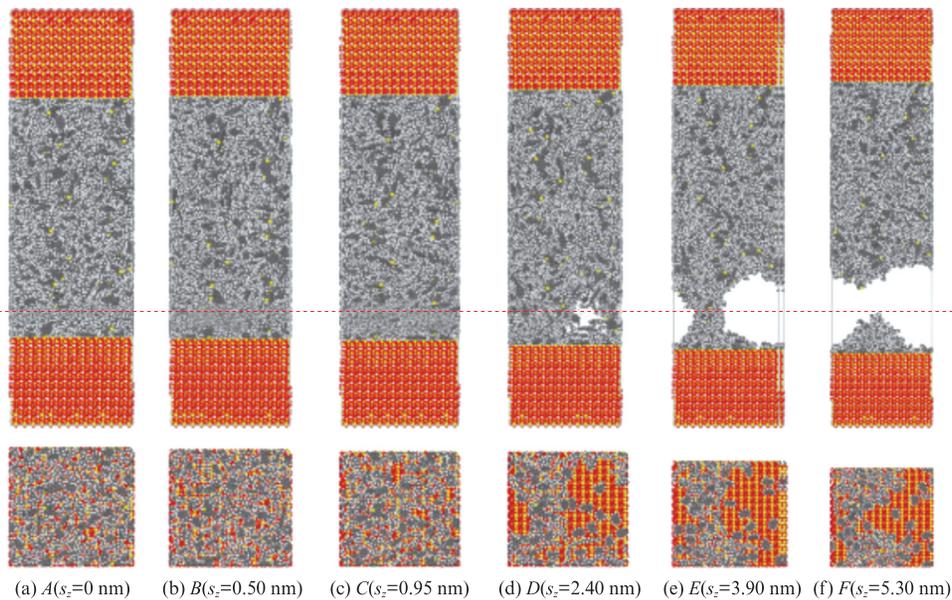


图6 $\sigma-s_z$ 曲线中对应点模型的正视图和截面俯视图
Fig. 6 Forward view and section top view of the corresponding point model in $\sigma-s_z$ curve

3.3 温度的影响

为了研究温度 T 对 $\sigma-s_z$ 曲线的影响,在 $v=10.00$ m/s 下,取 223、273、323、372 K 4 个温度进行 MD 模拟. 不同温度下界面的 $\sigma-s_z$ 曲线见图 7. 由图 7 可见: 温度对 $\sigma-s_z$ 曲线的应力峰值 σ_c 及 σ_c 对应的位移 s_{zc} 影响很大; 温度越低, σ_c 越大; 温度升高导致达到 σ_c 所需的位移增大, 这是由于沥青是黏弹性材料, 温度越高, 流动性就越高, 需要更大的位移达到 σ_c ; 在 $T=223$ K 时, 达到 σ_c 后的软化过程明显要快于其他 3 个温度.

3.4 拉伸速率的影响

$T=298$ K 时, 不同拉伸速率下界面的 $\sigma-s_z$ 曲线见图 8. 由图 8 可见: 不同拉伸速率下, 应力峰值 σ_c 前曲线的斜率几乎一致; σ_c 后, 拉伸速率越大, 分离所

需的位移越大.

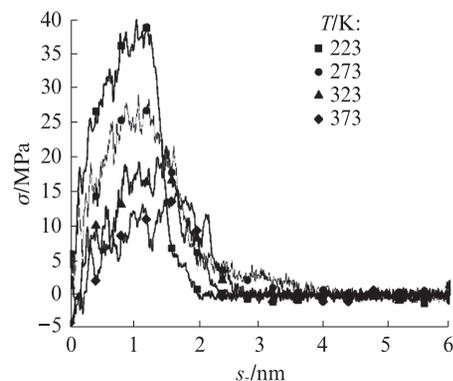
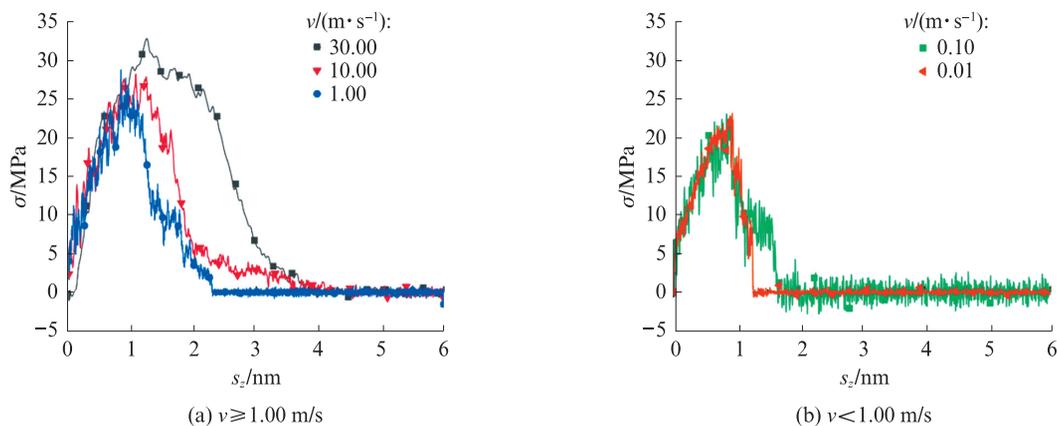


图7 不同温度下界面的 $\sigma-s_z$ 曲线
Fig. 7 $\sigma-s_z$ curves of interface at different temperatures

图8 不同拉伸速率下界面的 σ - s_z 曲线Fig. 8 σ - s_z curves of interface under different tensile rates

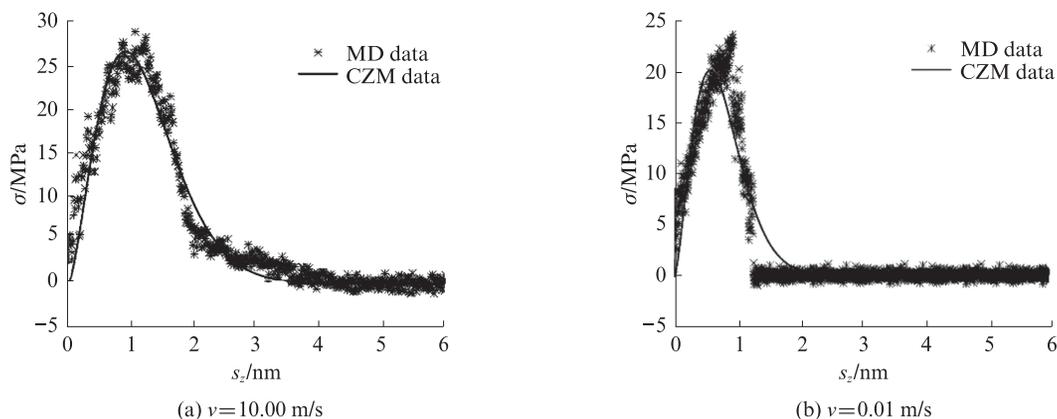
3.5 内聚力模型

内聚力模型(CZM)^[17-18]是一种描述界面力学行为的模型,其通过作用在裂纹面上的张开力与张开位移的等效关系描述裂纹尖端附近复杂变形区域的力学行为.对MD模拟得到的拉伸应力-位移曲线进行CZM模型拟合,可为有限元等更大尺度模拟提供精确的数学模型.基于最小二乘法拟合拉伸应力-位移曲线,通过对比多项式、二次、三次和指数函数等常见内

聚力模型,得到式(4)所示的指数型CZM模型.

$$\sigma = \sigma_c \left(\frac{s_z}{s_{zc}} \right)^{3/2} \exp \left[1 - \left(\frac{s_z}{s_{zc}} \right)^{3/2} \right] \quad (4)$$

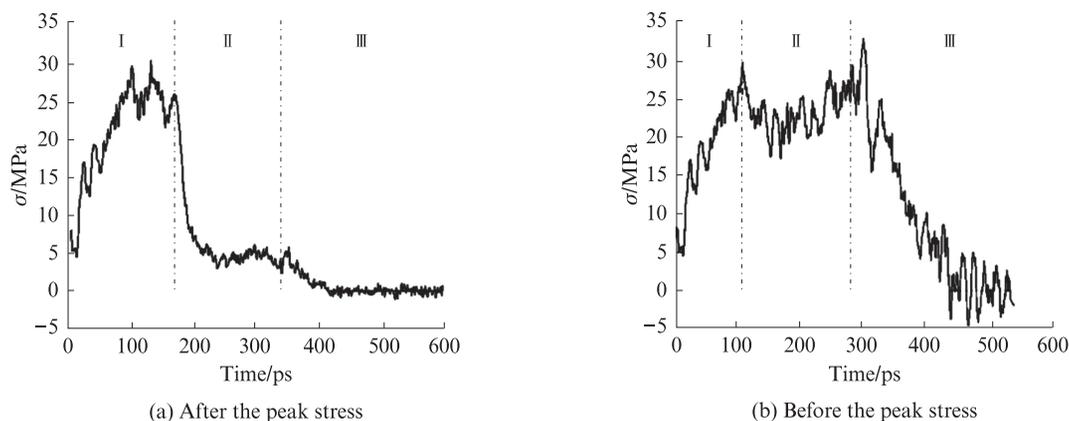
$T=273$ K时,MD模拟界面 σ - s_z 曲线及其CZM模拟曲线见图9.内聚力关系表明,界面损伤是在应力达到峰值时发生的.由图9可见,应力峰值后的软化曲线表明随着界面损伤的增加,界面拉伸应力从峰值逐渐降为0,直至界面完全分离.

图9 MD模拟界面 σ - s_z 曲线及其CZM模拟曲线Fig. 9 MD simulation interface σ - s_z curves and its CZM simulation curves

3.6 卸载位置的影响

在 $v=10.00$ m/s, $T=273$ K下,研究了加载-卸载-加载对拉伸过程中界面 σ - s_z 曲线的影响,试验过程分为3个阶段:第I阶段,对两集料间沥青进行拉伸,分别加载到应力峰值后($\sigma=32$ MPa)、应力峰值前($\sigma=29$ MPa);第II阶段,卸载;第III阶段,用第I阶段的拉伸速率重新进行加载.图10为“加载-卸载-加载”过程界面的 σ - s_z 曲线.由图10(a)可见:达到应力峰值后卸载, σ 会迅速下降;第

III阶段再次加载后, σ 也无法恢复到卸载时的拉伸应力值,说明此时系统在第I阶段的拉伸过程中已经产生了不可逆的损伤,失去了大部分弹性.由图10(b)可见:应力峰值前卸载, σ 略微下降,并保持在较高水平;第III阶段再次加载后,应力峰值仍为32 MPa,说明在达到应力峰值前卸载,沥青的黏弹性不会受到损伤.综上,达到应力峰值前卸载,沥青保持弹性状态,此时的变形是可逆的;达到应力峰值后卸载,沥青的黏弹性受到不可逆的损伤.

图10 “加载-卸载-加载”过程界面的 σ - s_c 曲线Fig. 10 σ - s_c curves of interface under “loading-unloading-loading” process

4 结论

(1)通过分子动力学(MD)模拟两集料间沥青的拉伸力学行为,从原子尺度动态地观察界面破坏的过程,得到不同工况下的拉伸应力-位移曲线,当拉伸应力超过应力峰值后,破坏由以黏附破坏为主转变为以黏聚破坏为主。

(2)温度 T 越高,应力峰值 σ_c 越小;拉伸速率 v 越大,应力峰值 σ_c 越大;不同拉伸速率下,应力峰值之前的拉伸应力-位移曲线的斜率几乎一样;达到应力峰值后, v 越大,完成分离所需的位移越大。

(3)通过内聚力模型拟合MD模拟得到拉伸应力-位移曲线,提出了适用于宏观数值分析的内聚力模型。

(4)沥青在拉伸应力达到应力峰值 σ_c 之前保持弹性状态,此时变形可逆;当拉伸应力超过应力峰值 σ_c 后,受到的损伤不可逆。

参考文献:

[1] SIREESH S, DEEPTI A, SUBRAHMANYAM C, et al. Micro-mechanical interaction of activated fly ash mortar and reclaimed asphalt pavement materials [J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 424-435.

[2] CHEN Z W, XIE J, XIAO Y, et al. Characteristics of bonding behavior between basic oxygen furnace slag and asphalt binder [J]. Construction and Building Materials, 2014, 64: 60-66.

[3] WEI J M, DONG F Q, LI Y N, et al. Relationship analysis between surface free energy and chemical composition of asphalt binder [J]. Construction and Building Materials, 2014, 71: 116-123.

[4] WANG H, WANG J, CHEN J Q. Micromechanical analysis of asphalt mixture fracture with adhesive and cohesive failure [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2014, 132: 104-119.

[5] FISCHER H R, DILLINGH E C, HERMSE C G M. On the interfacial interaction between bituminous binders and mineral

surfaces as present in asphalt mixtures [J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 495-499.

- [6] 王岚,张乐,刘旸.老化前后沥青与胶粉相容性的分子动力学研究 [J]. 建筑材料学报, 2019, 22(3): 474-479.
- WANG Lan, ZHANG Le, LIU Yang. Molecular dynamics of asphalt and rubber compatibility before and after aging [J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(3): 474-479. (in Chinese)
- [7] 朱建勇. 沥青胶结料自愈合行为的分子动力学模拟 [J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3): 433-439.
- ZHU Jianyong. Molecular dynamics simulation of asphalt cement self-healing behavior [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(3): 433-439. (in Chinese)
- [8] SUN D Q, LIN T B, ZHU X Y, et al. Indices for self-healing performance assessments based on molecular dynamics simulation of asphalt binders [J]. Computational Materials Science, 2016, 114: 86-93.
- [9] XU G J, WANG H. Study of cohesion and adhesion properties of asphalt concrete with molecular dynamics simulation [J]. Computational Materials Science, 2016, 112: 161-169.
- [10] ZHANG L Q, GREENFIELD M L. Analyzing properties of model asphalts using molecular simulation [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(3): 1712-1716.
- [11] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.
- [12] SUN H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes [J]. Macromolecules, 1995, 28(3): 701-712.
- [13] SUN H. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [14] ENSLEY E K. Thermodynamics of asphalt intermolecular interactions and asphalt-aggregate interactions [J]. Developments in Petroleum Science, 1994, 40: 401-426.
- [15] REDELIUS P G. Solubility parameters and bitumen [J]. Fuel, 2000, 79(1): 27-35.