

文章编号:1007-9629(2021)02-0399-06

水分在沥青膜中的扩散特征

成志强^{1,2}, 张晓燕^{1,2}, 孔繁盛^{1,2}

(1. 山西交通科学研究院集团有限公司 黄土地区公路建设与养护技术交通行业重点实验室,
山西 太原 030006; 2. 山西省交通科技研发有限公司, 山西 太原 030032)

摘要: 为研究水分在沥青膜中的扩散特性以及水分扩散行为参数与沥青组分间的关系,用重量法测定了沥青膜在不同浸水时间下的吸湿曲线,并分别基于 Fick、Langmuir 扩散模型对其吸湿曲线进行拟合,分析了水分扩散行为参数与沥青组分间的相关性.结果表明:水分在沥青膜中存在自由态和结合态 2 种形态,其扩散行为符合 Langmuir 扩散模型;浸水初期沥青膜中的水分扩散以吸收自由态水分为主,随着浸水时间的延长,沥青膜中结合态水分逐渐增加而后趋于饱和;沥青膜饱和吸水率、水分吸附系数与沥青质含量呈正相关关系,吸附系数与解吸附系数之比与沥青膜饱和吸水率呈较强的线性关系.

关键词: 沥青组分; 水分扩散; 重量法; 扩散模型

中图分类号: U416

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.02.024

Moisture Diffusion Property into Asphalt Film

CHENG Zhiqiang^{1,2}, ZHANG Xiaoyan^{1,2}, KONG Fansheng^{1,2}

(1. Transportation Key Laboratory of Road Construction and Maintenance Technology of Loess Area,
Shanxi Transportation Research Institute Group Co., Ltd., Taiyuan 030006, China;
2. Shanxi Transportation Technology Research & Development Co., Ltd., Taiyuan 030032, China)

Abstract: In order to investigate the moisture diffusion property into asphalt film and analyze the relationship between moisture diffusion parameters and asphalt components, the gravimetric method was used to determine the moisture uptake profiles of asphalt film immersed in distilled water at different immersion times. The moisture uptake profiles were used to fit the Fick and Langmuir diffusion models. The correlation between diffusion parameters and asphalt components was analyzed. The results show that there are two different states of moisture in the asphalt film, mobile phase and bound phase, and measured data of moisture absorption conforms to Langmuir diffusion model. In the initial stage of immersion, moisture diffusion into asphalt film is mainly mobile phase moisture. With the extension of immersion time, the bound phase moisture into the asphalt film increases and gradually becomes saturated. The content of asphalt was positively correlated with the saturated moisture absorption, and the ratio of adsorption coefficient to desorption coefficient was linearly correlated with the saturated moisture absorption.

Key words: asphalt component; moisture diffusion; gravimetry method; diffusion model

水损害已经成为公路沥青路面早期损坏的一种主要模式^[1],主要包括沥青黏聚性破坏^[2]和沥青-集

料黏附性破坏^[3].完全裹覆沥青膜的集料颗粒,水分必须“穿透”沥青膜并扩散至沥青-集料界面处,进而

收稿日期:2019-11-19; 修订日期:2019-12-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51308329);山西省交通运输厅科技项目(2019-1-6);山西交通控股集团有限公司人才计划项目(19-JKKJ-66);山西交通控股集团有限公司应用研究项目(19-JKKJ-19)

第一作者:成志强(1988—),男,山西交城人,山西省交通科技研发有限公司高级工程师,硕士. E-mail:1826904207@qq.com

引发沥青-集料界面黏附破坏^[2]. 相关研究表明,水分可以通过扩散作用浸入沥青内部^[4],并引起沥青相关性能发生改变^[5]. 但目前对水分在沥青膜中的扩散模型、水分扩散行为参数与沥青组分间的相关性尚缺乏充分理解.

本文采用重量法测定了沥青膜在不同浸水时间下的吸湿曲线,分别基于 Fick、Langmuir 扩散模型对实测的吸湿曲线进行拟合,并对水分扩散行为参数进行求解;进一步分析了水分扩散行为参数与沥

青组分间的相关性,有利于深入揭示沥青路面水损害的发生过程,为提高沥青混合料抗水损害能力提供理论依据.

1 试验

1.1 原材料

采用 4 种石油沥青作为原材料,根据 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,对沥青的基本性质及组分含量¹⁾进行测试,结果见表 1.

表 1 沥青基本性质及组分含量
Table 1 Basic properties and components of asphalt

Asphalt	Penetration (25 °C, 100 g, 5 s)/ (0.01 mm)	Ductility (10 °C)/ cm	Softening point (R&B)/°C	$w(\text{asphaltene})/\%$	$w(\text{polar aromatics})/\%$	$w(\text{naphthene aromatics})/\%$	$w(\text{saturates})/\%$
A-1	83.5	88.0	46.0	12.3	38.6	36.5	12.6
A-2	66.1	14.8	50.5	6.3	52.1	31.7	9.9
A-3	70.3	73.1	49.0	19.6	41.9	32.4	6.1
A-4	65.2	15.3	51.0	4.7	49.6	42.4	3.3

1.2 试验方法

重量法是将沥青膜浸泡于水中,通过测定其质量随时间的变化规律,来分析水分在沥青膜中扩散行为特征的一种试验方法^[6]. 采用重量法测定了 4 种沥青膜在不同浸水时间下的吸湿曲线,测试过程为:首先将沥青加热至 150~160 °C,并浇筑于 50 mm×50 mm×5 mm 的铝片上,采用刮刀刮拭沥青试样表面,使其厚度均匀一致;待沥青试样冷却至室温后,除去铝片侧壁多余的沥青(沥青浇筑前,铝片侧壁涂覆凡士林隔离剂). 沥青膜试样照片见图 1.

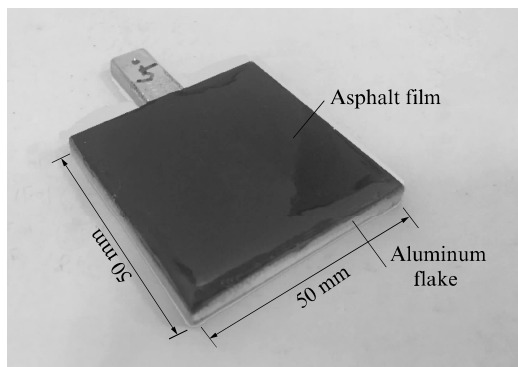


图 1 沥青膜试样照片

Fig. 1 Photo of asphalt film sample

采用精度为 0.1 mg 的电子天平测定并记录铝片和浸水前沥青的初始质量 m_0 (151.5 mg),并计算

铝片上沥青膜的初始厚度(约 60 μm). 将涂覆沥青膜的铝片悬挂于装满蒸馏水的烧杯中,并将烧杯置于 25 °C 水浴箱中,保证试验温度均匀、稳定;每间隔一定时间取出铝片,用滤纸轻拭铝片及沥青膜表面水分,称其质量 m_w ;测试了浸泡时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、18.0、(18.0+24.0 k) h (其中, $k=1, 2, \dots, 10$) 下沥青膜的质量,每种沥青膜平行试验 5 次,结果取平均值. 不同浸水时间 t 下沥青膜的吸水率 $m(t)$ 计算为:

$$m(t) = \frac{m_w - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果分析

2.1 沥青膜的吸湿曲线

图 2 为沥青膜的吸湿曲线. 由图 2 可见:不同种类沥青膜的吸湿曲线差异性较大,随着水分扩散时间的延长,各沥青膜吸水率的增长速率、饱和吸水率等均不相同,其中 A-1、A-3 沥青膜差异性较大,而 A-2、A-4 沥青膜吸湿曲线相似;沥青膜在浸水初期(0~2.0 h),其吸水率呈负增长趋势,这是因为沥青在提炼加工过程中,残留了原油中的无机盐,如氯化钠、氯化镁、氯化钙等^[6],而沥青膜在浸水过程中存在浓度差,无机盐从沥青膜中析出并溶解于蒸馏水中,导致其质量减小. 为进一步量化表征沥青膜中无机盐的析出问题,测定了浸泡沥青膜 0、258.0 h 蒸

1)文中涉及的含量均为质量分数.

馏水中的溶解性固体总量(TDS). TDS 值越高,表示待测溶液中含有的溶解物越多. 浸泡 A-1 沥青膜 0、258.0 h 的蒸馏水中,其 TDS 测试结果分别为 9、88 mg/L,进一步表明了沥青膜浸水过程中,存在可溶性无机盐析出,导致其吸湿曲线中出现了沥青膜吸水率负增长以及浸泡蒸馏水溶液中可溶性固体总量 TDS 增加的现象.

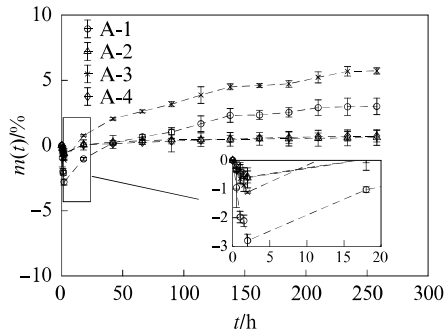


图 2 沥青膜的吸湿曲线

Fig. 2 Moisture uptake profiles of asphalt films

由图 2 还可见:随着浸水时间的进一步延长(2.0~258.0 h),沥青膜吸湿曲线出现了明显的先增长而后趋于平稳的趋势,这说明随着浸水时间的不断延长,水分通过不断扩散进入沥青膜中且逐渐趋于饱和.由此可见,水分在沥青膜中扩散速率先是相对较快,而后逐渐变缓,这与文献[7]采用表面自由能理论、衰减全反射红外光谱和原子力显微镜等方法研究的结论一致.

2.2 扩散模型拟合

2.2.1 扩散模型

扩散的最基本理论为 Fick 扩散理论.假定水分在沥青膜中的扩散为一维线性扩散,浸水 t 时刻沥青膜的吸水率 $m(t)$ 为^[8]:

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right] \quad (2)$$

式中: m_{∞} 为沥青的饱和吸水率; D 为水分扩散系数; L 为沥青膜的厚度.

D 可直接通过实测吸湿曲线初始部分的直线斜率求得^[9]:

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{L}{m_{\infty}} \right)^2 \left[\frac{m(t_2) - m(t_1)}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right] \quad (3)$$

式中: t_1 、 t_2 为吸湿曲线初始部分的 2 个吸水时间.

Fick 模型的扩散动力来源于物质的浓度梯度,其基本假设条件为水分与沥青膜或沥青组分间无相互作用.同时考虑沥青中的“水敏组分”^[10]与水分的相互作用,进一步采用 Langmuir 扩散模型对沥青膜中水分的扩散进行分析.Langmuir 扩散模型将材料中的水分扩散分为 2 种形态:自由态和结合态.2 种形态水分的质量随扩散时间 t 的近似关系^[11]为:

$$\frac{m_{\gamma}(t)}{m_{\infty}} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-kt} \right) \quad (4)$$

$$\frac{m_{\beta}(t)}{m_{\infty}} = \frac{\gamma\beta}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \left[\frac{1}{\beta} (e^{\beta t} - 1) - \frac{8}{\pi^2 k} (e^{-kt} - 1) \right] \quad (5)$$

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \exp(-\gamma t) y(t) + 1 - \exp(-\beta t) + \frac{\beta}{\gamma + \beta} [\exp(-\beta t) - \exp(-\gamma t)] \quad (6)$$

$$k = D_{\gamma} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \quad (7)$$

$$y(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp[-D_{\gamma}(2n+1)^2 kt] \quad (8)$$

式中: $m_{\gamma}(t)$ 为 t 时刻沥青自由态水分的吸水率; β 为水分子结合态转换为自由态的解吸附系数; γ 为水分子自由态转换为结合态的吸附系数; $m_{\beta}(t)$ 为 t 时刻沥青结合态水分的吸水率; D_{γ} 为自由态水分扩散系数; $y(t)$ 为函数变量.

2.2.2 模型拟合及参数计算

使用 Fick 扩散模型分析时,依据式(3)得到水分扩散系数 D ;使用 Langmuir 扩散模型分析时,可基于 Matlab 采用最小二乘法原理对试验数据进行拟合,得到 Langmuir 扩散模型的水分扩散行为参数 α 、 β 和 D_{γ} . 沥青膜的水分扩散行为参数拟合结果见表 2.

表 2 沥青膜的水分扩散行为参数拟合结果

Table 2 Fitting results of moisture diffusion parameters of asphalt films

Asphalt	$m_{\infty}/\%$	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	γ/s^{-1}	β/s^{-1}	$D_{\gamma}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
A-1	5.809	2.045×10^{-11}	2.571×10^{-5}	3.535×10^{-6}	2.612×10^{-11}
A-2	1.221	4.037×10^{-11}	4.616×10^{-6}	3.782×10^{-6}	6.480×10^{-11}
A-3	6.832	1.645×10^{-11}	2.507×10^{-5}	3.046×10^{-6}	5.393×10^{-11}
At-4	1.301	2.356×10^{-11}	5.771×10^{-6}	2.890×10^{-6}	3.793×10^{-11}

由表 2 可见:基于 Fick 模型计算得到 4 种沥青膜的水分扩散系数 D 为 $1.645 \times 10^{-11} \sim 4.037 \times$

$10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,基于 Langmuir 模型得到的自由态水分扩散系数 D_{γ} 为 $2.612 \times 10^{-11} \sim 6.480 \times$

$10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, 2 种扩散模型通过拟合计算得到的扩散系数数量级一致, 但与现有文献给出的结果存在一定差异性, 如文献[6]采用原位红外光谱-衰减全反射法测定的沥青膜水分扩散系数为 $1.4 \times 10^{-10} \sim 3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 文献[5]采用电化学阻抗法测定的沥青膜水分扩散系数为 $1.54 \times 10^{-13} \sim 4.19 \times$

$10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, 这说明不同试验方法所计算得到的扩散系数存在一定的偏差。

为了直观描述 2 种模型的拟合效果, 将表 2 的计算结果代入式(2)、(6), 分别绘制了沥青膜 Fick 扩散模型、Langmuir 扩散模型拟合结果, 结果见图 3。

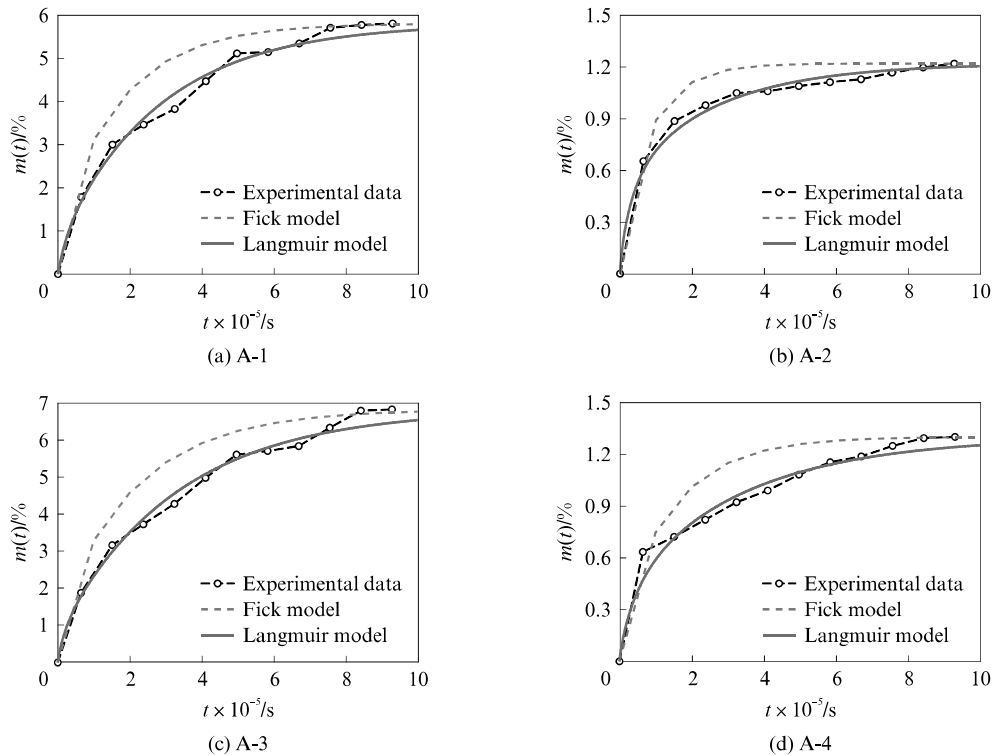


图3 水分在沥青膜中扩散模型拟合
Fig. 3 Model fitting of moisture diffusion into asphalt

由图 3 可见, Langmuir 模型比 Fick 模型更好地对实测数据进行了拟合, 且在相同扩散时间下, 采用 Fick 模型拟合的结果明显高于 Langmuir 模型拟合结果以及实测值。拟合结果与模型假设前提条件一致, 即 Fick 扩散模型的扩散动力来源于物质的浓度梯度, 其基本假设条件为水分与沥青膜或沥青组分间无相互作用; 而 Langmuir 扩散模型考虑了水分与材料的相互作用, 将材料中的水分扩散分为自由态和结合态, 同时考虑了自由态、结合态水分的相互转化。

进一步采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)技术, 测试了蒸馏水、原样沥青、浸水 258.0 h 沥青的红外光谱(FTIR)图, 结果见图 4。由图 4 可见: 蒸馏水在 3400 、 1640 cm^{-1} 处分别产生了明显的—OH 伸缩振动峰和弯曲振动峰; 与原样沥青相比, 浸水 258.0 h 后沥青在 3400 cm^{-1} 产生明显的—OH 伸缩振动峰, 这表明水分扩散进入沥青内部并与沥青发生化学交联作用; 而浸水后沥

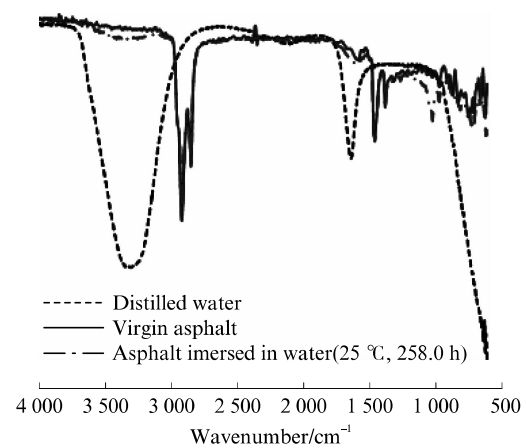


图4 蒸馏水及沥青红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of distilled water and asphalt

青—OH 弯曲振动峰并不明显, 原样沥青在 1700 、 1600 cm^{-1} 处存在 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 对浸水后沥青在 1640 cm^{-1} 处—OH 弯曲振动产生影

响^[7],导致浸水后此处—OH的吸收峰不明显;另外,与原样沥青相比,沥青浸水 258.0 h 后其 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处亚砷基特征吸收峰强度明显增强,表明沥青在蒸馏水浸泡过程中生成亚砷基类物质,加剧了沥青的老化,与文献^[12]结果吻合。

依据式(4)、(5)对 Langmuir 扩散模型中沥青膜 A-2 的自由态与结合态水分的吸水率进行求解,沥青的自由态与结合态水分扩散曲线见图 5。由图 5 可见:沥青膜中的自由态水分的吸水率在浸水开始阶段快速增加,然后趋于平稳并达到饱和;沥青膜中

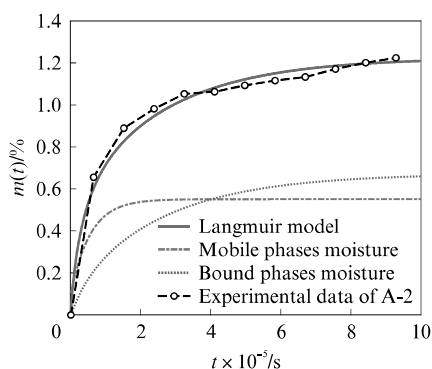
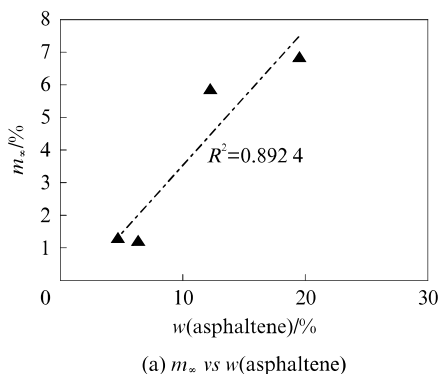
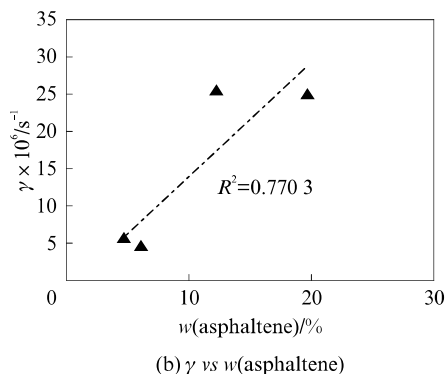


图5 沥青膜 A-2 的自由态与结合态水分扩散曲线
Fig. 5 Mobile and bound phase moisture diffusion curves of asphalt film A-2



(a) m_{∞} vs $w(\text{asphaltene})$



(b) γ vs $w(\text{asphaltene})$

图6 沥青质含量与沥青膜饱和吸水率、吸附系数的关系

Fig. 6 Relationship between asphaltene content and saturated water absorption and adsorption coefficient of asphalt films

图 7 为沥青膜中水分的吸附系数与解吸附系数之比 γ/β 与沥青饱和吸水率的关系。由图 7 可见: γ/β 与 m_{∞} 同样呈极好的线性关系;随 γ/β 不断增大, m_{∞} 呈增大趋势。这是因为在 Langmuir 扩散模型中, γ/β 可定量表征水分自由态和结合态彼此转换的相对强弱程度,该值越大表明水分由自由态转换为结合态强度越高,沥青膜中的结合态水分占比较大。因此,随着 γ/β 的增大,沥青膜中所吸收的水分不断转化为结合态,导致其饱和吸水率 m_{∞} 不断增大。

的结合态水分的吸水率增加速度相对较缓,随着浸水时间的不断延长,结合态水分的吸水率逐渐趋于平缓,最终达到饱和状态。这说明浸水初期沥青膜中的水分扩散以吸收自由态水分为主,随着浸水时间的延长,沥青膜中结合态水分逐渐增加而后趋于饱和。

2.3 沥青组分与扩散参数的相关性分析

石油沥青的主要元素为 C 和 H,还有含量为 5%~14% 的 S、N、O 等杂原子,杂原子主要集中在分子量最大且没有挥发性的胶质、沥青质中^[5];沥青组分绝大部分都是由杂原子的化合物组成,这些化合物形成了沥青组分中的极性官能团,其中沥青质的极性最强^[13]。图 6 为沥青质含量 ($w(\text{asphaltene})$) 与沥青膜饱和吸水率 m_{∞} 、吸附系数 γ 的关系。由图 6 可见:沥青膜饱和吸水率与沥青质含量呈较好的正相关关系,这是因为水分子具有较强的极性,当水分子在沥青膜中扩散时,由于极性分子间存在偶极作用,水分子与沥青中极性组分通过取向力发生作用,导致水分子在极性基团表面聚集、吸附,由此可进一步判定石油沥青中随着沥青质含量的增加,水分子更易由自由态转变为结合态,吸附于沥青质表面,即沥青质含量与水分子自由态转换为结合态的吸附系数 γ 呈正相关关系(见图 6(b))。

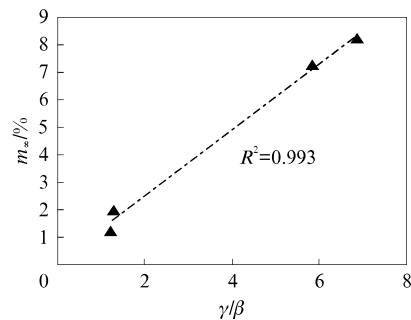


图7 γ/β 与沥青膜饱和吸水率的关系

Fig. 7 Relationship between γ/β and saturated moisture absorption of asphalt films

3 结论

(1)与 Fick 扩散模型相比,水分在沥青膜中的扩散更为符合 Langmuir 扩散模型,且水分存在自由态和结合态 2 种形态;浸水初期沥青膜中水分扩散以吸收自由态水分为主,随浸水时间的延长,沥青中结合态水分逐渐增加而后趋于饱和。

(2)沥青膜饱和吸水率 m_{∞} 、水分子自由态转换为结合态的吸附系数 γ 与沥青质含量呈较好的正相关关系;在 Langmuir 扩散模型中,吸附系数与解吸附系数之比 γ/β 与沥青膜饱和吸水率 m_{∞} 呈较强的线性关系。

参考文献:

- [1] 沈金安,李福普,陈景.高速公路沥青路面早期损坏分析与防治对策[M].北京:人民交通出版社,2004:69-156.
SHEN Jin'an, LI Fupu, CHEN Jing. Analysis and preventive techniques of premature damage of asphalt pavement in expressway [M]. Beijing: People Communications Press, 2004: 69-156. (in Chinese)
- [2] CARO S, MASAD E, BHASIN A, et al. Moisture susceptibility of asphalt mixtures, Part 1: Mechanisms[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2008, 9(2): 81-98.
- [3] CARO S, MASAD E, BHASIN A, et al. Moisture susceptibility of asphalt mixtures, Part 2: Characterisation and modelling [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2008, 9(2): 99-114.
- [4] NGUYEN T, BYRD W E, BENTZ D P, et al. Development of a technique for in situ measurement of water at the asphalt/model siliceous aggregate interface [R]. Washington D. C. : Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1992.
- [5] NOGUERA J A H, QUINTANA H A R, GOMEZ W D F. The influence of water on the oxidation of asphalt cement[J]. Construction and Building Materials, 2014, 71: 451-455.
- [6] ANDERSON A P, WRIGHT K A. Permeability and absorption properties of bituminous coatings[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1941, 33(8): 991-995.
- [7] 豆莹莹,魏定邦,李晓民,等.沥青-集料界面黏附性衰减机理研究[J].建筑材料学报,2019,22(5):771-779.
DOU Yingying, WEI Dingbang, LI Xiaomin, et al. Study on the adhesion attenuation mechanism of asphalt-aggregate interface [J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(5): 771-779. (in Chinese)
- [8] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. Oxford: Oxford University Press, 1979: 44-68.
- [9] SHEN C H, SPRINGER G S. Moisture absorption and desorption of composite materials[J]. Journal of Composite Materials, 1976, 10(1): 2-20.
- [10] 宋艳茹,王成秀,张玉贞.道路沥青水损害组分及其影响因素[J].中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(4):178-182.
SONG Yanru, WANG Chengxiu, ZHANG Yuzhen. Moisture damage-component of road asphalt and its influencing factors [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011, 35(4): 178-182. (in Chinese)
- [11] CARTER H G, KIBLER K G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins[J]. Journal of Composite Materials, 1978, 12(2): 118-131.
- [12] 张雪梅,庞凌,张国付.水介质对沥青老化特征官能团的影响[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2018,42(1): 31-34.
ZHANG Xuemei, PANG Ling, ZHANG Guofu. Effects of the aqueous medium on asphalt aging characteristic functional groups [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2018, 42(1): 31-34. (in Chinese)
- [13] 张龙力,杨国华,阙国和,等.大港常压渣油各组分平均偶极矩的研究[J].燃料化学学报,2007,35(3):289-292.
ZHANG Longli, YANG Guohua, QUE Guohe, et al. Study on the mean dipole moments of dagang atmosphere residue fractions [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(3): 289-292. (in Chinese)