DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20231223001

第21卷第5期

2024年10月

文章编号:1672-9331(2024)05-0053-12

引用格式:田旺,王宇航,常亮亮,等. 球磨 GNPs/SiO₂复合改性沥青流变性能和疲劳特性研究[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2024, 21(5):53-64.

Citation: TIAN Wang, WANG Yuhang, CHANG Liangliang, et al. Research on rheological and fatigue properties of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modified asphalt [J].J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(5):53-64.

球磨GNPs/SiO₂复合改性沥青流变性能和疲劳特性 研究

田旺1,2,王宇航1,2,常亮亮1,2,陈惠坤3,牛冬瑜3

(1.陕西华山路桥集团有限公司,陕西西安710016;2.陕西华山路桥城市运营有限公司,陕西西安710028;3.长安大学 材料科学与工程学院,陕西西安710061)

摘 要:【目的】研究石墨烯纳米片(GNPs)和SiO2复合改性沥青的流变性能和疲劳特性。【方法】本文以机械
 球磨法制备GNPs和SiO2复合改性剂为核心,选取不同掺量的球磨GNPs/SiO2复合改性剂,通过多应力蠕变
 恢复(multiple stress creep recovery, MSCR)试验、温度扫描试验、频率扫描试验和线性振幅扫描试验,分析
 球磨GNPs/SiO2复合改性沥青的高温流变特性和疲劳特性,揭示球磨GNPs/SiO2复合改性机理。【结果】球磨GNPs/SiO2复合改性剂的加入,可使高应力水平重复荷载作用下的改性沥青抗变形能力得到明显改善。当
 复合改性剂掺量达到9%。时,球磨GNPs/SiO2复合改性沥青的抗疲劳性能。【结论】球磨GNPs/SiO2复合改性剂有利于提高沥青的抗疲劳性能。【结论】球磨GNPs/SiO2复合改性沥青相较于单一改性沥青在高应力水平重复荷载作用下的抗变形能力和低应变水平下的抗疲劳性能更优。
 关键词:道路建筑材料;球磨;石墨烯纳米片;纳米二氧化硅;复合改性沥青;流变性能
 中图分类号:U414

Research on rheological and fatigue properties of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modified asphalt

TIAN Wang^{1,2}, WANG Yuhang^{1,2}, CHANG Liangliang^{1,2}, CHEN Huikun³, NIU Dongyu³ (1. Shaanxi Huashan Road and Bridge Group Co., Ltd., Xi'an 710016, China; 2. Shaanxi Huashan Road and Bridge Urban Operation Co., Ltd., Xi'an 710028, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Chang'an UniverSity, Xi'an 710061, China)

Abstract: [**Purposes**] This paper aims to study the rheological and fatigue properties of graphene nanoplatelets (GNPs) and SiO₂ composite modified asphalt. [**Methods**] The preparation of GNPs and SiO₂ composite modifiers using the mechanical ball milling method was studied. Different amounts of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modifiers were selected. The high-temperature rheological and fatigue properties of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modified asphalt were

收稿日期:2023-12-23;修回日期:2024-03-11;接受日期:2024-03-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51608045);陕西省自然科学基础研究计划资助项目(2024JC-YBMS-374);正 诚研发中心科研项目(ZCYF-2023-01-01);陕西省住房城乡建设科技科研开发计划项目(2023-K12) 通信作者:牛冬瑜(1984—)(ORCID:0000-0002-1736-5378),男,副教授,主要从事道路材料科学与工程方向研究。 E-mail:niudongyu_1984@chd.edu.cn

analyzed through the multiple stress creep recovery (MSCR) test, temperature scanning test, frequency scanning test, and linear amplitude scanning test, revealing the mechanism of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modification. [Findings] The addition of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modifiers can significantly improve the deformation resistance of modified asphalt under repeated loading at high stress levels. When the amount of composite modifiers reaches 9‰, the deformation resistance of ball-milled GNPs/SiO₂ modified asphalt is significantly improved. At low strain levels, the addition of ball-milled GNPs/SiO₂ composite modifiers is beneficial for improving the fatigue resistance of asphalt. [Conclusions] Compared with single modified asphalt, ball-milled GNPs/SiO₂ composite modified asphalt has better deformation resistance under repeated loading at high stress levels and fatigue resistance at low strain levels.

Key words: road building material; ball milling; graphene nanoplatelet; nanosilica; composite modified asphalt binder; rheological propertiy

Foundation items: Project (51608045) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2024JC-YBMS-374) supported by Natural Science Basic Research Program of Shaanxi; Project (ZCYF-2023-01-01) supported by Zhengcheng R & D Center; Project (2023-K12) supported by Shaanxi Province Housing and Urban Rural Construction Science and Technology Research and Development Plan Project

Corresponding author: NIU Dongyu (1984—) (ORCID: 0000-0002-1736-5378), male, associate professor, research interest: road materials science and engineering. E-mail: niudongyu_1984@chd.edu.cn

0 引言

为提高沥青路面行驶安全性,延长服役寿命, 国内外道路工作者进行了大量研究。目前,已有 研究主要通过苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (styrene butadiene styrene block copolymer, SBS)、 橡胶等聚合物改性剂提高沥青路面的高温、低温 和疲劳特性^[1-3],然而聚合物材料一直存在与沥青 的相容性不足的问题^[4-5],也逐渐无法满足人们的 需求,因此国内外学者开展了寻找其他提高沥青 性能的材料与方法的工作^[68]。

沥青路面的宏观性能是由路面材料的微观结构决定的^[9]。纳米材料因具有比表面积大、表面能高、界面效应优异等特性,能够在微观上大幅度改善沥青材料的性能,因此其在道路领域的应用越来越受到重视^[10]。目前,常见的纳米沥青改性剂材料主要有碳纳米材料、纳米黏土、纳米纤维、纳米SiO₂、纳米TiO₂、石墨烯等。其中石墨烯自问世以来,一直受到科学家的关注^[11]。石墨烯仅由一层碳原子组成,但强度很高甚至高于钢,且坚韧轻柔,导电性极强^[12]。这些独特的优越性使其被迅速广泛应用在电学、光学、化学等领域中^[13-15]。

特别是其超高的力学性能,使其在沥青改性方面 具有极大的潜力^[16]。而纳米SiO₂在沥青中具有良 好的分散性与稳定性也受到了道路工作者的关 注,且其成本较低^[17-18]。

目前,国内外许多学者对石墨烯纳米片 (GNPs)改性沥青和SiO₂改性沥青进行了深入研究。BRCIC^[19]通过室内试验研究结果发现,GNPs 可提高基质沥青的抗永久变形抗力,但同时也使 其更容易在低温下开裂。贾晓东等^[20]进一步研究 发现GNPs可以提高基质沥青在高温下的稳定性, 但GNPs的团聚现象阻碍了沥青分子链在低温下 的迁移,造成局部应力集中,从而影响了其低温性 能。GHANOON等^[21]采用纳米SiO₂对PG64-22沥 青进行了改性,并在58、64、70°C下对其进行多应 力蠕变恢复试验,发现提高纳米SiO₂掺量,可降低 沥青样品对外加应力的敏感性,也可显著增加样 品的抗车辙性能。

结合已有研究可知,使用 GNPs 和 SiO₂分别对 沥青单独改性,能有效提高沥青的渗透性、软化 点、延性和高低温性能,并提高路面材料的耐久 性。当两者与常规改性剂复合作用时,其改性效 果可得到进一步提升。然而,当使用 GNPs 和 SiO₂ 单独对基质沥青改性时,基质沥青低温性能的改 善并不明显,且GNPs与沥青存在一定的相容性问题。另一方面,通过机械球磨法制备石墨烯基复合材料,可显著提升材料的物化特性,特别是在石墨烯/SiO₂复合材料方面,且已有研究表明机械球磨可提高复合材料的力学性能、断裂韧性等。

周磊^[22]利用行星式球磨机研磨制备石墨烯/ SiO₂复合陶瓷材料,发现石墨烯的加入使得复合 材料样品的断面粗糙,当石墨烯质量分数为1% 时,其力学性能最好,相比于单一玻璃陶瓷材料, 其硬度和断裂韧性分别提高60.4%和43.6%。姚 聪迪^[23]通过机械球磨法制备石墨烯/聚苯乙烯导 电纳米复合材料,该复合材料接枝率高达85%,由 于石墨烯均匀稳定分散在聚苯乙烯基体中,复合 材料导电渗滤阈值只有2.7%,远低于采用传统工 艺制备的材料的,导电性能十分优异。通过前人 研究可发现,行星球磨机球磨制备石墨烯基复合 材料,可利用磨球产生的冲击力与机械摩擦,对石 墨烯基复合材料进行不断地搅拌、混合,这使得石 墨烯在基体中具有理想的分散性,同时细化材料, 提升复合材料的物化特性。

复合改性沥青可共同发挥多种改性剂的改性 作用,但直混往往难以充分利用改性剂的效能。 目前,常用提高改性剂的混溶程度的方法包括高 速剪切、化学接枝、机械球磨法等。其中,机械球 磨法主要通过机械力的作用,改变粒子的形貌、粒 度、结构等,还能赋予粒子表面较高的活性点,可 提高复合磨料的均匀性和其在沥青基体中的分散 性。此外,在石墨烯掺杂原子和石墨烯复合材料 制备方面,球磨可有效地产生足够的动能来破坏 石墨C-C键和分层石墨层,是一种效率高、规模 大、成本较低的技术工艺。

因此,本文采用GNPs与纳米SiO₂复合改性沥 青,并通过机械球磨提高其改性作用,从而弥补单 一材料的局限性。本文选取7种不同掺量的球磨 GNPs/SiO₂复合改性剂,并分别制备7种GNPs/SiO₂ 复合改性沥青,采用多应力蠕变恢复(multiple stress creep recovery, MSCR)试验、温度扫描试验、 频率扫描试验和线性振幅扫描试验,对不同掺量 的 球 磨 GNPs/SiO₂ 复 合 改 性 沥 青 (graphene nanoplatelets & SiO₂ modified asphalt, GNSA)的高 温流变特性及疲劳特性进行研究,为GNSA的应用 提供理论支撑。

1 材料与试验

1.1 试验原材料

1.1.1 沥青

试验采用70"基质沥青,该沥青由西安众力沥 青公司提供,其技术指标如表1所示。

表1 70 带沥青技术指标

 Table 1
 Technical parameters of 70[#] asphalt

试验指标		实测值	规范要求	试验方法	
针入度(25°C,5s,100g)/ (0.1 mm)		74	60~80	T 0604—2011	
软化点/℃		53	≥46	Т 0606—2011	
延度(15°C,5 cm/min)/cm		>100	≥100	Т 0605—2011	
旋转	质量损失/%	-0.629	≤±0.8	т 0610—2011	
薄膜	针入度比/%	72	≥61	Т 0604—2011	
加热	残留延度(15℃,	21	>15	T 0605 2011	
试验	5 cm/min)/ cm	21	<i>≠</i> 15	1 0605—2011	

1.1.2 GNPs

Tab

本研究所用的 GNPs 为厦门凯纳石墨烯技术 股份有限公司提供的 KING-150,其技术指标如表 2所示。

表2 KING-150技术参数

le	2	Technical	parameters of	of KING-15	0
le	4	Technical	parameters of	51 KING-15	

Farance						
检测项目	检测结果	合格标准	测试方法			
外观	黑灰色粉末	黑灰色粉末	目测			
粒径(D ₅₀)/µm	8.85	7.00~12.00	激光粒度仪			
堆积密度/(g·mL ⁻¹)	0.013 0.01~0.02		堆积密度仪			
分散剂质量分数/%	2.00	2.00	原料配比			
金水变101	0.22	<2.00	不挥发物含			
百小平/%	0.33	≤2.00	量测定			

图 1 为 KING-150 的 扫 描 电 子 显 微 镜 (scanning electron microscope, SEM)图。从图 1 中 可看出,在5 000倍的扫描电镜下 GNPs呈不规则 的片状,且接近透明状态,具有明显的层状结构。这一特征有利于 GNPs 与沥青分子充分接触,并且 使其具有相当高的表面能。



图 1 KING-150 的 SEM 图 Fig. 1 SEM image of KING-150

1.1.3 SiO₂

本文选取1250目SiO₂,如图2所示。表3为SiO₂技术参数。



图 2 1 250 目 SiO₂ Fig. 2 1 250 mesh SiO₂

x 5 510292 75-32	表3	SiO ₂ 技术参数
-------------------------	----	-----------------------

Table 3 Technical parameter	ers of SiO ₂
-----------------------------	-------------------------

检测项目	检测结果	合格标准
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	175	160~180
SiO ₂ 质量分数/%	99.5	>99
加热减量/%	5.2	4~7
灼烧减量/%	3.3	<5
粒径/µm	5	4~6

1.2 GNPs/SiO₂复合材料球磨参数确定

本文采用机械球磨法制备 GNPs/SiO2复合材

料,根据前人研究成果,选择不同的球料比(球磨 珠与磨料的质量比)、球磨时间、球磨转速、物料比 (GNPs 与纳米 SiO₂的质量比)等机械球磨参数。 结合针入度、延度、软化点三大指标试验,研究球 磨参数对改性沥青性能的影响规律,同时对比分 析未球磨直混的 GNPs/SiO₂复合材料对沥青的改 性作用,从而确定最佳工艺及最佳机械球磨参数。 根据已有研究基础, GNPs 的最佳掺量为 0.04%, SiO₂最佳掺量为 1%,在改性剂单独改性时的最佳 掺量下,按物料比为1:30进行预算,可得复合改性 剂掺量为1.24%,以上掺量均以沥青质量计。

不同球磨参数下改性沥青三大指标结果如表 4所示。考虑该复合改性沥青应用的沥青路面需 要经常承受高温和重载,在针入度、延度满足规范 的条件下,选用软化点作为球磨参数的确定指标。

由表4可知,当球料比为30:1时,复合改性沥 青的软化点最大,为54.0℃,高温稳定性能较优。 当球磨转速为300 r/min时,复合改性沥青的软化 点最高,为54.0℃,在该球磨参数下,基质沥青高 温稳定性的改善效果最好。

表4 不同球磨参数下改性沥青三大指标

 Table 4
 Three major indicators of modified asphalt under different ball milling parameters

5					01
沥青类型		针入度(25℃,5s, 100g)/(0.1 mm)	延度(10°C,5 cm/min)/cm	软化点/℃	其他球磨参数
基	贡沥青	74	15.6	51.0	
未球磨 GNPs/SiO ₂ (掺量为1.24%) 复合改性沥青		70	9.7	52.5	
	球料比20:1	67	11.8	53.0	
	球料比30:1	63	12.4	54.0	球磨转速 300 r/min, 球磨 时间为3 b 物料比 1:30
不同球磨参数的 GNSA	球料比40:1	56	13.1	52.5	
	球磨转速 200 r/min	66	12.9	52.0	
	球磨转速 300 r/min	62	12.4	54.0	球料比30:1,球磨时间 3h,物料比1:30
	球磨转速400 r/min	64	11.6	53.5	
	球磨时间1h	68	13.8	51.5	
	球磨时间3h	62	12.4	54.0	球磨转速300 r/min,球料
	球磨时间6h	61	12.8	54.5	比30:1,物料比1:30
	球磨时间9h	58	11.5	55.0	
	物料比1:10	64	11.3	52.0	
	物料比1:20	59	12.1	54.5	and by district the second
	物料比1:30	62	12.4	54.0	球料比30:1,球磨转速
	物料比1:40	64	13.7	53.0	5001/11111,冰眉叶1月511
	物料比1:50	67	14.5	51.5	

投稿网址:http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home

当球磨时间为1h时,球磨处理后的改性沥青 的软化点低于未球磨处理的改性沥青的软化点, 而随着球磨时间继续延长,复合改性沥青的软化 点变化幅度并不大,因此建议最佳球磨时间为 3h,以有效减少能耗。

随着物料比的减小,复合改性沥青的软化点 呈先增大后降低的趋势。相较于基质沥青,物料 比为1:10、1:20、1:30、1:40、1:50的复合改性沥青 的软化点分别提高了1.0、3.5、3.0、2.0和0.5℃。这 表明在1:10~1:20范围内,减小物料比有利于沥 青的高温稳定性能,而继续减小物料比到1:30时, 沥青的高温性能开始衰减,但仍高于基质沥青;另 一方面,当物料比小于1:10、大于1:40时,球磨复 合改性沥青的软化点比未球磨处理的改性沥青的 高,这表明物料比也是影响复合改性剂球磨效果 的重要参数。其中,当物料比为1:20时,复合改性 沥青的软化点最高,为54.5℃,在该球磨参数下, 基质沥青高温稳定性的改善效果最好。

因此,本文采用球料比为30:1、球磨转速为 300 r/min、球磨时间为3h、物料比为1:20的机械 球磨参数来制备GNSA。

1.3 沥青制备工艺

先将沥青放入烘箱加热至可流动状态,取出 后升温至150℃,然后缓慢加入改性剂并用玻璃棒 搅拌10min,最后采用高速剪切机,在160℃剪切 温度以3000r/min的剪切速率剪切40min制备改 性沥青。

沥青类型简称及GNPs、SiO₂在沥青中占比如表5所示。

				_	=	_	
序号	沥青乡	类型	英文全称	简称	复合改性剂 掺量/‰	GNPs掺 量/‰	SiO ₂ 掺量/‰
1	基质》	历青	original asphalt	OA			
2	GNPs改性沥青	掺量为0.40‰	graphene nanoplatelets modified asphalt	GNA		0.40	
3	SiO ₂ 改性沥青	掺量为10%。	${\rm SiO}_2$ modified asphalt	SA			10.00
4		掺量为3‰		GNSA03	3	0.07	2.93
5	- GNPs/SiO ₂ 复合 - 改性沥青	掺量为6‰	graphene nanoplatelets & SiO ₂ modified asphalt	GNSA06	6	0.15	5.85
6		掺量为9‰		GNSA09	9	0.22	8.78
7		掺量为12%。		GNSA12	12	0.29	11.71
8		掺量为15%。		GNSA15	15	0.37	14.63

Table 5 Abbreviation of asphalt type and proportion of GNPs and SiO, in asphalt

1.4 流变性能试验

1.4.1 MSCR试验

对基质沥青、GNPs改性沥青、SiO₂改性沥青和 3% 。、6% 、9% 、12% 和15% 掺量下球磨 GNPs/SiO₂ 复合改性沥青进行 MSCR测试,试验温度为64°C。 在测试之前,对沥青样品进行旋转薄膜加热 (RTFO)短期老化处理。采用0.1和3.2 kPa两个应 力水平,以蠕变(1s)-恢复(9s)为1个循环,每个 应力水平10个循环,即20个循环,共200s,来表 征黏结剂的车辙相关应力依赖和不可恢复行为。 1.4.2 温度扫描试验

本研究温度扫描试验选用直径为25 mm的平板转子,平板间隙为1 mm,试验温度设定为30、40、50、60、70℃,应变水平为0.1%,荷载作用频率

固定为10 Hz。采用复数剪切模量、相位角、车辙 因子来评价球磨 GNPs/SiO₂复合改性沥青的抗剪 切变形能力以及高温性能。

1.4.3 频率扫描试验

针对本文所研究的GNSA,本节采用动态剪切 流变仪对各原样沥青样品在恒温下进行频率扫 描,以探究沥青在不同加载频率和剪切应力水平 下的耐高温性能。试验转子选用25mm平行板, 平行板零间隙为1mm;荷载作用频率范围为0.1~ 100Hz,温度控制为40℃,应变值恒定为0.1%。

1.4.4 线性振幅扫描仪试验

本文采用线性振幅扫描试验(linear amplitude sweep, LAS)研究球磨 GNPs/SiO₂复合改性沥青的 疲劳性能,以疲劳寿命 $N_{\rm f}$ 作为评价指标。对采用

压力老化实验仪(pressure ageing vessel, PAV) 老 化 20 h 后的沥青试样进行试验,试验温度设为 25 $^{\circ}$ C,沥青试样直径为8 mm,平行板间距为2 mm。

2 结果

2.1 流变性能试验结果

2.1.1 MSCR试验结果

图 3 为不同沥青 64 ℃蠕变恢复率 R 试验结 果, R32为3.2 kPa下的蠕变恢复率, R01为0.1 kPa下 的蠕变恢复率。从图3可以看出,相较于OA,GNA 和SA的蠕变恢复率都有明显提升,这表明GNPs 和SiO₂均能为沥青黏结剂提供弹性组分,而GNPs 对沥青蠕变变形能力的提升更为明显。此外,5组 复合改性沥青的蠕变恢复结果表明,沥青黏结剂 的可恢复变形性能与球磨 GNPs/SiO,复合改性剂 的掺量表现出较好的正相关,即恢复率随着球磨 复合改性剂掺量的增加而增大。当复合改性剂掺 量为3‰时,GNSA的蠕变能力与SA的蠕变能力 相当,但弱于GNA的蠕变能力,表明纳米SiO,可能 对GNPs的弹性效应存在阻碍作用。当复合改性剂 掺量为9‰时,GNSA的蠕变能力开始优于GNA的 蠕变能力。综合来看,两种应力水平下的蠕变恢复 率R的变化幅度随掺量的增加都大于10%,即球磨 GNPs/SiO,复合改性剂的加入对于沥青在高应力水 平重复荷载作用下的蠕变变形能力有明显改善。







图 4 为不同沥青 64 ℃不可恢复蠕变柔量试验 结果, J_{ur}分别为各沥青试样在 0.1 和 3.2 kPa 应力水 平下的不可恢复蠕变柔量。J_{ur}可以用于表征沥青 的黏性,J_w值越小,说明沥青的高温弹性越显著。 从图4可以看出,各试样的不可恢复蠕变柔量与复 合改性剂掺量的关系与蠕变恢复率完全相反。在 0.1和3.2 kPa应力水平下,各GNSA试样的J_w值均 随球磨 GNPs/SiO,复合改性剂掺量的增加而逐渐 衰减,且均小于基质沥青的。当复合改性剂掺量 为9‰时, GNSA的抵抗变形能力开始优于 GNA 的。这表明在64℃的重复荷载条件下,球磨 GNPs/SiO,复合改性剂的存在能够抑制沥青不可 恢复形变的产生,相较于GNA、SA,该复合改性沥 青表现出更为优异的抗车辙性能。球磨 GNPs/ SiO,复合改性剂的掺入使得沥青分子间的相互作 用增加,这直接影响了沥青的流动性和黏性。随 着复合改性剂掺量的增加,沥青的黏度逐渐增大, 流动性和变形能力则逐渐减小。这种变化可以有 效提高沥青的高温弹性。





2.1.2 温度扫描试验结果

由动态温度扫描试验得到沥青的复数剪切模 量测试结果,如图5所示。由图5可以看出,所有 沥青样品的复数剪切模量*G**均随着温度的升高而 显著降低,表明在温度较高的情况下,沥青更容易 产生形变。对于GNSA样品而言,球磨复合改性剂 掺量的提高对沥青抗高温变形能力的提升具有显 著作用,这表明复合改性剂的存在提高了沥青整 体的抗剪切性能。当复合改性剂掺量为3%o和 6%o时,相较于GNA,GNSA和OA、SA的复数模量 无明显差异;当复合改性剂掺量达到9%o时,GNSA 的抗变形能力发生突变,这为复合改性剂的掺量 优化提供了参考。





Fig. 5 Relationship between complex shear modulus and temperature

沥青样品相位角随温度变化的关系曲线如图 6所示。当温度逐渐升高时,各沥青试样的相位角 逐渐增大。当温度达到70℃时,OA、SA、GNSA03 和GNSA06的相位角增长幅度减慢,并逐渐接近 90°,此时,沥青主要表现出黏性液体的行为,没有 明显的弹性效应。此外,当球磨复合改性剂掺量 超过9‰时,GNSA在不同温度下呈现出较低的相 位角,表现出明显的弹性性能。这可能是因为 GNPs和SiO2在沥青中成了增强相,两者的存在阻 碍了沥青分子的黏性流动。值得注意的是,相较 于GNA样品, GNSA03和GNSA06表现出更大的相 位角,这表明球磨复合改性剂掺量较低时,纳米 SiO,的存在增强了沥青的黏性行为,这可能是由 纳米SiO,的微珠滚动效应造成的,该效应的存在 使得沥青分子更易流动。而当球磨复合改性剂掺 量过大时,改性剂颗粒的阻碍效应起主导作用,因 此GNSA09、GNSA12和GNSA15表现出更小的相 位角。



图6 相位角随温度变化关系

Fig. 6 Relationship between phase angle and temperature

为表征沥青试样的抗车辙性能,绘制了各沥 青试样车辙因子(*G*/sin δ*)(其中*δ*为相位角)随温 度的变化趋势曲线,如图7所示。由图7可以看 出,车辙因子随温度的升高而减小,该变化趋势与 复数剪切模量的相似。在温度较高的情况下,沥 青表现出近乎纯粹的黏性液体行为,抗变形能力 较差,无法更好地抵抗外界压力,从而更容易产生 形变。在相同温度条件下,改性剂类型及掺量对 车辙因子有明显影响,GNSA09、GNSA12和 GNSA15的车辙因子明显高于其他试样的,这表明 球磨复合改性剂有提高沥青稳定性以及硬度的效 果,当其掺量高于9‰时,GNSA的抗车辙性能得 到显著提升。



Fig. 7 Relationship between rutting factor and temperature

2.1.3 频率扫描试验结果

图 8 为频率扫描试验结果。由图 8(a)可知, 在恒定温度下,各沥青试样的复数剪切模量 G*与 加载频率呈较为明显的正相关。在同一加载频率 条件下,OA 的复数剪切模量值最小,即基质沥青 的黏性更大,而 SA 和 GNA 的复数模量值与 OA 的 相当,表明当单独使用 GNPs或 SiO₂对基质沥青单 独改性时,沥青的抗重复荷载能力并无明显改善。 此外,不同掺量 GNSA 的复数剪切模量值差异明 显,当复合改性剂掺量高于 9‰时, GNPs 和 SiO₂的 复合改性作用更为突显。值得注意的是,当加载 频率高于 20 Hz 时, GNSA12 和 GNSA15 的复数剪 切模量增长率明显下降,这表明球磨复合改性剂 对沥青抗变形能力的改善作用主要体现在低 频区。

由图 8(b)可知,对于频率-相位角关系曲线而 言,加载频率的提高使各沥青试样的加载滞后性 明显减小,具体表现为相位角降低。此外,对比各 沥青试样的相位角可以看出,球磨复合改性剂掺 量达到或超过9‰时,GNSA表现出更明显的弹性 行为,证明了球磨复合改性剂对沥青基体抵抗重 复荷载能力的改善作用。



对于分析球磨 GNPs/SiO₂复合改性沥青复数 模量-角频率变化关系而言,由于试验设备加载条 件的限制,仅能得到低频率范围内沥青试样的黏 弹性参数。因此,为实现更广频域范围下沥青试 样的流变性能评价,本文对各沥青试样进行了多 温度下的频率扫描试验,温度范围为30~70℃,温 度间隔为10℃,然后利用时温换算原则,把温度-频率-复数模量三维空间内的沥青材料特性映射 到二维空间内,同时将一定时间、温度范围内的试 验测定结果拓延到更加广泛的时温空间内。具体 做法如下:将三维空间内不同温度和荷载作用下 得到的力学性质映射到二维空间,通过平移后形 成一条光滑曲线即主曲线^[23]。主曲线时间历程并 非试验测定经历的真实历程,通常称其为换算时 间,沿换算时间坐标轴平行移动的距离称为该温 度相应于基准温度的移位因子α,由式(1)计算得 到;根据时温叠加原理构建的复数剪切模量由西 格摩德函数模型拟合得到,如式(2)所示^[24]:

$$\alpha(T) = \frac{f_r}{f} \tag{1}$$

$$\lg |G^*| = \zeta + \frac{\lambda}{1 + e^{\beta + \gamma \lg(f_i)}}$$
(2)

式中: $\alpha(T)$ 为T温度下相对于参考温度的位移因 子;f,为参考温度下的降低频率,Hz;f为测试温度 下的频率,Hz; λ 、 ζ 、 β 和 γ 为模型系数。当参考温 度为40℃时各沥青样品的复数剪切模量主曲线如 图9所示。由图9可以看出,缩减频率的增加导致 复数剪切模量的增加。在低频域段,各试样的复 数剪切模量有较大差异,但在高频域段,所有试样 的复数剪切模量趋于同一值,这是因为当加载频 率过大时,沥青表现出近似纯流体的流动行为,弹 性组分占比降至最低。此外,GNPs和SiO2的加入 能使沥青试样的复数剪切模量略有提高,这意味 着在相同温度和频率范围内,GNA和SA具有更小 的劲度。在相同荷载频率作用下,球磨复合改性 剂含量越高,GNSA复数剪切模量越大,抵抗剪切 变形的能力越强。结合时温等效原理中低频对应 高温的原理进行推断,在低频域内,球磨复合改性 剂含量为15‰的GNSA在高温状态下有着更大的 复数剪切模量,高温稳定性更佳。





2.1.4 线性振幅扫描试验结果

图 10为LAS试验中PAV 老化沥青样品的应 力-应变曲线。由图 10可以看出,所有沥青试样 的剪切应力响应均表现出不同的峰值,且峰值出 现在不同的应变下,这称为材料的屈服应力(强度),屈服应力对应的剪切应变即为屈服应变。峰 值之后,剪切应力大幅下降,表明试件已经发生了 显著的损伤。显然,所有改性沥青的屈服应力均 高于OA的屈服强度,表明改性剂的加入减缓了试 件的破坏。



基于伪应变能(PSE)的黏弹性连续损伤 (VECD)理论可以量化损伤密度S与材料完整性C 之间的关系,结果如图11所示。在损伤密度恒定 的情况下,C值越高的黏结剂在载荷循环下材料的 完整性越好,表明抗疲劳性能较好。从图11可以 看出,在损伤密度较低时,OA、SA和GNA的C值没 有显著差异。随着S的增大,单一改性剂的加入使 沥青在承受相同损伤水平的情况下,C呈现出较小 的下降,沥青表现出较好的抗疲劳性能。对比各 复合改性沥青可以发现,在同一损伤密度下,材料 的完整性随球磨复合改性剂掺量的增加而增大, 表明球磨复合改性剂的加入能有效提高沥青基体 的抗疲劳性能。此外,值得注意的是,球磨复合改 性剂对沥青抗疲劳性能的提高作用因损伤密度不 同而不同。特别是GNSA15,其在较小的损伤密度 下表现出较高的耐久性,但在高损伤密度下抗疲 劳性能并未显著提升。

图 12 为采用 VECD 理论,在 2.5%、5.0% 两个 应变水平下计算得到的沥青预测疲劳寿命 N_r。在 2.5% 应变条件下,随着球磨 GNPs/SiO₂复合改性剂 掺量的增大,GNSA 的疲劳寿命先增大后减小,相 较于 基质 沥 青,GNSA03、GNSA06、GNSA09、 GNSA12、GNSA15 的疲劳寿命分别提高了 8.7%、 26.6%、37.2%、28.6% 和 16.1%。当复合改性剂掺 量为 6‰ 和 12‰ 时, GNSA 的疲劳寿命与 GNA 的 相当;当复合改性剂掺量为 9‰ 时, GNSA 的疲劳 寿命最大,达到 13 755,比 GNA 的高 8%。在 5.0% 应变条件下,各沥青试样的疲劳寿命均较 2.5% 应 力水平下的有大幅度下降,且此时球磨 GNPs/SiO₂ 复合改性剂含量的增加对 N_i的影响不明显。总体 而言,球磨 GNPs/SiO₂复合改性剂的添加有利于提 高沥青的抗疲劳性能,但这种提升作用在低应变 水平下表现更为突出,在较高应变水平下不同掺 量的 GNSA 抗疲劳性能无显著差异。



图 12 LAS预测疲劳寿命试验结果 Fig. 12 Results of LAS fatigue life prediction test

3 讨论

本研究对球磨 GNPs/SiO₂复合改性沥青的高 温流变及耐疲劳性能进行了探讨。采用机械球磨 法制备 GNPs/SiO₂复合改性剂,球磨过程中的剧烈 摩擦和碰撞导致复合改性剂表面产生大量的活性 中心,有助于纳米 SiO₂在 GNPs上的均匀分散和良 好结合^[25]。此外,球磨过程中的长时间研磨有助 于实现组分间的深度混合,从而进一步优化复合 改性剂的性能。研究结果表明,这种复合改性剂 用于改性沥青可显著改善沥青的蠕变性能,且在 一定掺量下,可提高沥青的高温流变特性。SiO₂ 纳米粒子在球磨过程中均匀分散在GNPs表面,形 成一种"硅氧烷桥"的结构^[26]。这种结构使SiO₂纳 米粒子与GNPs之间产生了较强的化学键合作用, 增加了改性剂与沥青的界面结合强度。其次,SiO₂ 纳米粒子具有较大的比表面积和良好的吸附性 能,可以有效地吸附沥青中的轻质组分,如芳香烃 和饱和烃,这种吸附作用有助于提高沥青的黏度 和稳定性。

此外,该研究通过频率扫描试验,建立了复数 剪切模量主曲线,并发现随着复合改性剂掺量的 提高,主曲线在低频域段呈现上移趋势,表明沥青 抵抗剪切变形的能力增强。然而,在高频域段,所 有沥青试样的复数剪切模量无明显差异。最后, 该研究还发现,在低应变水平下,复合改性剂的添 加有利于提高沥青的抗疲劳性能,但在较高应变 水平下,复合改性剂掺量的增加对沥青抗疲劳性 能无明显影响。综上所述,该研究为优化球磨 GNPs/SiO₂复合改性沥青的性能提供了重要依据。

4 结论

本研究采用流变性能试验对球磨 GNPs/SiO2 复合改性沥青的高温流变及抗疲劳性能进行了测 试和评价,通过对试验相关参数的整理分析得到 以下结论:

1) 球磨 GNPs/SiO₂复合改性剂的加入对于沥 青在高应力水平重复荷载作用下的蠕变变形能力 有明显改善,当复合改性剂掺量为9‰时,GNSA 的蠕变能力开始优于 GNA 的蠕变能力,GNSA 的 应力敏感性开始小于 GNA 的应力敏感性,这表明 高含量复合改性沥青的非线性黏弹性更为显著。

2)由 MSCR 试验可知,当复合改性剂掺量为 3% 和 6% 时,相较于 GNA, GNSA 和 OA、SA 的复数剪切模量无明显差异,此时 SiO₂的存在增强了 沥青的黏性行为,对高温抗变形能力不利;但当复 合改性剂掺量达到 9% 时, GNSA 的抗变形能力发 生突变,高温性能明显提高。 3)利用频率扫描试验结果建立了球磨 GNPs/ SiO₂复合改性沥青的复数剪切模量主曲线,并对 相关参数进行拟合分析,结果显示在低频域段,随 着复合改性剂掺量的提高,复数剪切模量主曲线 呈上移趋势,沥青抵抗剪切变形的能力增强。

4) LAS试验结果表明,在低应变水平下,球磨 GNPs/SiO₂复合改性剂的添加有利于提高沥青的 抗疲劳性能。当复合改性剂掺量为9‰时,GNSA 的疲劳寿命最大,达到13755,比GNA的疲劳寿命 高8%。

本研究通过选择纳米材料与球磨技术制备复 合改性剂,可以显著改善沥青的性能,这为未来道 路建设中使用GNPs/SiO2复合改性沥青材料的设 计和优化提供了理论依据。此外,未来还有必要 对球磨GNPs/SiO2复合改性剂的微观形貌、化学组 成及其在沥青中的分散状态进行研究,以期进一 步揭示GNPs/SiO2复合改性剂对沥青性能提升的 内在机制。

[参考文献]

[1] 唐乃膨,黄卫东.基于MSCR试验的SBS改性沥青高温性能评价与分级[J].建筑材料学报,2016,19
(4):665-671.DOI:10.3969/j.issn.1007-9629.2016.04.010.

TANG Naipeng, HUANG Weidong. High temperature performance evaluation and grading of SBS modified asphalt based on multiple stress creep recovery test[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(4): 665-671. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2016.04.010.

- [2] 高林丽,李文凯,邵景干,等.不同热氧老化环境下 SBS改性沥青及其混合料性能研究[J].长沙理工大 学学报(自然科学版),2023,20(1):48-57.DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220330006.
 GAO Linli, LI Wenkai, SHAO Jinggan, et al. Study on SBS modified asphalt and its mixture performance under different thermal oxygen aging environment [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2023, 20(1):48-57. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220330006.
- [3] 周志刚,贺文莉,李浩嘉,等.基于失效温度动态方程的沥青抗老化性能评价[J].交通科学与工程,2019, 35(4):1-8.DOI:10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2019. 04.001.

ZHOU Zhigang, HE Wenli, LI Haojia, et al. Evaluation of asphalt anti-aging performance based on dynamic equation of failure temperature [J]. Traffic Science and Engineering, 2019, 35 (4): 1-8. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2019.04.001.

 [4] 熊剑平,刘聪,张明月,等.基于聚辛烯/硫磺的橡胶 沥青性能提升技术[J].长安大学学报(自然科学版),2020,40(1):77-86.DOI:10.19721/j.cnki. 1671-8879.2020.01.008.
 XIONG Jianping, LIU Cong, ZHANG Mingyue, et al. Performance improvement technical of rubber modified

asphalt based on polyoctene/sulfur [J]. Journal of Chang' an University (Natural Science Edition), 2020, 40 (1): 77-86. DOI: 10.19721/j. cnki. 1671-8879.2020.01.008.

[5] 谢文,秦仁杰,彭翔,等.生物沥青-聚氨酯复合改性沥青性能研究[J].交通科学与工程,2023,39(5):91-101,110.DOI: 10.16544/j. cnki. cn43-1494/u.2022011723101998.

XIE Wen, QIN Renjie, PENG Xiang, et al. Study on the performance of bio asphalt polyurethane compound modified asphalt [J]. Transportation Science and Engineering, 2023, 39 (5) : 91-101, 110. DOI: 10.16544/j.cnki. cn 43-1494/u. 2020, 11723101998.

- [6] BEHNOOD A, MODIRI GHAREHVERAN M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders [J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 766-791. DOI: 10.1016/ j.eurpolymj.2018.10.049.
- [7] 邢超,谭忆秋,张凯,等.基于材料基因组方法的沥 青混合料基因特性综述及展望[J].中国公路学报, 2020,33(10):76-90.DOI:10.3969/j.issn.1001-7372.2020.10.003.

XING Chao, TAN Yiqiu, ZHANG Kai, et al. Review and prospect of genetic characteristics of asphalt mixture based on material genome method [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 76-90. DOI: 10.3969/j.issn.1001-7372.2020.10.003.

- [8] 《中国公路学报》编辑部.中国路面工程学术研究综述·2020[J].中国公路学报,2020,33(10):1-66. DOI:10.3969/j.issn.1001-7372.2020.10.001.
 Editorial Department of *China Journal of Highway and Transport*. Review on China's pavement engineering research · 2020 [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 1-66. DOI: 10.3969/j.issn. 1001-7372.2020.10.001.
- [9] 吕松涛,杨硕,范涛,等.SMC再生SBS沥青的流变性 能和微观特性研究[J].长沙理工大学学报(自然科学 版),2024,21(1):1-11.DOI:10.19951/j.cnki.1672-9331.2023.0514001.

LYU Songtao, Yang Shuo, Fan Tao, etc Research on the rheological properties and microscopic characteristics of SMC regenerated SBS asphalt [J]. Journal of Changsha University of Technology (Natural Science Edition), 2024, 21(1): 1-11. DOI: 10.19951/ j.cnki.1672-9331.2023.0514001.

- [10] 王宏波.纳米TiO₂及其复合材料的制备、表征及光催 化应用研究[D].重庆:重庆交通大学,2019.DOI: 10.27671/d.cnki.gcjtc.2019.000327.
 WANG Hongbo. Preparation, characterization and photocatalytic application of nano-TiO₂ and its composites [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2019.DOI: 10.27671/d.cnki.gcjtc.2019. 000327.
 [11] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et
- [11] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films
 [J]. Science, 2004, 306 (5696) : 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [12] JENA G, PHILIP J. A review on recent advances in graphene oxide-based composite coatings for anticorrosion applications [J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107208. DOI: 10.1016/j. porgcoat.2022.107208.
- [13] 梁燕,王献辉,李航宇,等.石墨烯增强铜基复合材料的制备及研究现状[J].稀有金属材料与工程,2021,50(7):2607-2619.
 LIANG Yan, WANG Xianhui, LI Hangyu, et al. Fabrication and research progress of graphene reinforced Cu matrix composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(7): 2607-2619.
- [14] 朱世东,赵乾臻,王星海,等.石墨烯/高分子功能复 合材料制备与应用研究进展[J].复合材料学报, 2022,39(2):489-501.DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb. 20210713.001.

ZHU Shidong, ZHAO Qianzhen, WANG Xinghai, et al. Research progress in preparation and application of graphene/polymer functional composite materials [J]. Journal of Composite Materials, 2022, 39 (2): 489-501. DOI: 10.13801/j. cnki.fhclxb.20210713.001.

[15] 刘腾宇,张熊,安亚斌,等.石墨烯在锂离子电容器中的应用研究进展[J].储能科学与技术,2020,9
(4):1030-1043. DOI: 10.19799/j. cnki. 2095-4239.
2020.0041.

LIU Tengyu, ZHANG Xiong, AN Yabin, et al. Research progress on the application of graphene in lithium-ion capacitors [J].Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(4): 1030-1043. DOI: 10.19799/ j.cnki.2095-4239. 2020.0041.

- [16] HAN M Z, MUHAMMAD Y, WEI Y H, et al. A review on the development and application of graphene based materials for the fabrication of modified asphalt and cement [J]. Construction and Building Materials, 2021, 285: 122885. DOI: 10.1016/j. conbuildmat. 2021.122885.
- [17] 樊亮,张玉贞,刘延军,等.纳米材料与技术在沥青路面中的应用研究进展[J].材料导报,2010,24

(23): 72-75.

FAN Liang, ZHANG Yuzhen, LIU Yanjun, et al. Recent application progress of nanometer material & technology in asphalt pavement [J]. Materials Reports, 2010, 24(23): 72-75.

- [18] 徐衍青,李瑞明,郑传峰.纳米材料在沥青路面中的应用综述[J].中外公路,2021,41(1):206-214.
 DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2021.01.042.
 XU Yanqing, LI Ruiming, ZHENG Chuanfeng.
 Summary of application of nano-materials in asphalt pavement [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2021, 41(1): 206-214. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2021.01.042.
- [19] BRCIC H. Investigation of the rheological properties of asphalt binder containing graphene nanoplatelets [D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2016.
- [20] 贾晓东,彭义雯.石墨烯纳米片改性沥青的制备及性能研究[J].化工新型材料,2020,48(7):244-247,251.DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2020.07.055.

JIA Xiaodong, PENG Yiwen. Preparation and property analysis of asphalt modified by GNPs [J]. New Chemical Materials, 2020, 48 (7) : 244-247, 251. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2020.07.055.

[21] GHANOON S A, TANZADEH J. Laboratory evaluation of nano-silica modification on rutting resistance of asphalt Binder [J]. Construction and Building Materials, 2019, 223: 1074-1082. DOI: 10.1016/j. conbuildmat.2019.07.295.

[22] 周磊.TiO₂/氮杂石墨烯纳米复合材料的制备及其有 机污染物光电化学传感应用研究[D].镇江:江苏大 学,2017.

ZHOU Lei. Preparation of TiO₂/nitrogen doped graphene nanocomposites and their application in photoelectrochemical sensing of organic pollutants [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.

- [23] 姚聪迪.石墨烯/高分子复合材料磨损性能研究[D]. 宁波:宁波大学,2018.
 YAO Congdi. Study on wear performance of graphene/ polymer composite materials [D]. Ningbo: Ningbo University, 2018.
- [24] CAMARGO I, HOFKO B, MIRWALD J, et al. Effect of thermal and oxidative aging on asphalt binders rheology and chemical composition [J]. Materials, 2020, 13(19): 4438. DOI: 10.3390/ma13194438.
- [25] NADIV R, SHTEIN M, BUZAGLO M, et al. Graphene nanoribbon-polymer composites: the critical role of edge functionalization [J]. Carbon, 2016 (99) : 444-450. DOI:10.1016/j.carbon.2015.12.039.
- [26] 张黎.氧化石墨烯/二氧化硅复合材料的制备及其吸附性能研究[D].贵州:贵州大学,2020.
 ZHANG Li. Preparation and adsorption properties of graphene oxide/silicon dioxide composite materials
 [D]. Guizhou: Guizhou University, 2020.

(责任编辑:毛娜;校对:刘平)