

# 镍铁矿渣纤维对道路沥青的改性机理

刘杰<sup>1</sup>, 聂巧巧<sup>1</sup>, 韩跃新<sup>1</sup>, 田泽峰<sup>2</sup>  
(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 沈阳有色金属研究院, 辽宁沈阳 110141)

**摘 要:** 以镍铁渣纤维作为改性剂制备道路改性沥青,以改性沥青的针入度、软化点、针入度指数等指标评价其对基质沥青性能的改善作用,并通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)、差示扫描量热法(DSC)等方法对镍铁矿渣纤维改性沥青的作用机理进行深入分析. 研究表明:镍铁渣纤维可明显地改善沥青的高温性能、低温性能以及感温性能,而实现镍铁渣纤维对沥青性能改善作用的基本原因是其在物理共混的基础上,调整了沥青组成中轻质组分的相对比例,使得基质沥青的胶体类型更趋向于“溶胶-凝胶”型.

**关 键 词:** 镍铁矿渣纤维;改性沥青;机理

中图分类号: TD 95      文献标志码: A      文章编号: 1005-3026(2018)06-0862-06

## Modified Mechanism of Asphalt by Nickel-Ferrous Slag Fiber

LIU Jie<sup>1</sup>, NIE Qiao-qiao<sup>1</sup>, HAN Yue-xin<sup>1</sup>, TIAN Ze-feng<sup>2</sup>  
(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals, Shenyang 110141, China. Corresponding author: NIE Qiao-qiao, E-mail: 1434213597@qq.com)

**Abstract:** Nickel-ferrous slag fiber was used as modifier to produce road modified asphalt, and the performances of modified asphalt were evaluated by penetration, softening point and penetration index. The mechanism of modified asphalt by nickel-ferrous slag fiber was analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the high-temperature performance, low-temperature performance and temperature-sensitive performance of asphalt can be improved by nickel-ferrous slag fiber. The reason for the good effect of nickel-ferrous slag fiber on asphalt performance is to adjust the relative proportions of light components of asphalt composition under the foundation of physical blending, which leading the colloid type of the matrix asphalt to be more “sol-gel” type.

**Key words:** nickel-ferrous slag fiber; modified asphalt; mechanism

自 20 世纪 80 年代以来,为了满足现代化重载交通的需求,提高交通路面材料的路用性能,国内外开始研究利用纤维加强沥青材料的路用性能<sup>[1-2]</sup>,并取得了一定成果<sup>[3]</sup>. 其中,矿物纤维作为一种优良的沥青混合料添加剂而受到广泛关注. 矿物纤维是一种优良的造纸添加剂,可以改善纸品性能,减少环境污染,还可以降低造纸成本<sup>[4]</sup>. 而矿物纤维因其具有较好的路面性能以及较高的抗拉强度,在提高沥青混合料的路用性能及增强混凝土的结构方面具有良好的作用<sup>[5-6]</sup>.

火法冶炼镍铁合金产生了大量的废渣,该废渣产量大,利用价值低,且大量废渣的堆置和填埋占用土地资源,造成环境污染,还使得冶炼行业的可持续发展面临严峻挑战,已成为限制矿产资源可持续发展的重要因素. 因此,对于镍铁矿冶炼废渣的综合利用研究势在必行<sup>[7-8]</sup>,也将为废渣无害化、资源化处理提供理论基础. 本文作者曾以镍铁渣纤维(nickel-ferrous slag fiber, NSF)作为道路沥青的纤维稳定剂,通过大量室内试验验证了 NSF 在道路沥青混合料中的增强作用,试验结果

表明 NSF 可显著提高 SMA 混合料的高温抗车辙、低温抗裂能力,可明显改善 SMA 混合料的水稳性. 为了揭示 NSF 对沥青及其混合料的改性机理,使 NSF 理化性能不断优化以更好适应沥青路面的技术要求,本文研究了镍铁渣纤维对基质道路沥青的改性机理,为路用镍铁渣纤维的广泛应用提供试验依据和理论支撑.

## 1 试 验

### 1.1 原 料

本试验的基质沥青采用符合 JTG F40—2004 [4.2] 技术要求的辽河 90 号重交通道路沥青,其主要技术性能指标如表 1 所示.

本试验采用的镍铁矿渣纤维由沈阳有色金属研究院提供. 该纤维是通过高速离心显热吹制技

术,利用红土镍矿冶炼过程中产生的炉渣制备而成. 其形貌如图 1 所示,化学成分见表 2,通过测试得出纤维的技术性能如表 3 所示.

表 1 基质沥青性能测试结果  
Table 1 Test results of asphalt matrix

性能指标	单位	技术要求	测试结果
针入度(100 g,5 s)30 ℃	0.1 mm	—	135.6
25 ℃	0.1 mm	80 ~ 100	80.1
15 ℃	0.1 mm	—	21.6
针入度相关系数	无量纲	≥0.997 0	0.997 3
针入度指数	无量纲	—	-1.859
当量软化点 $t_{800}$	℃	—	44.1
当量脆点 $t_{1.2}$	℃	—	-8.5
软化点(5 ℃/min)	℃	42 ~ 45	44.2
15 ℃延度(5 cm/min)	cm	—	11.6

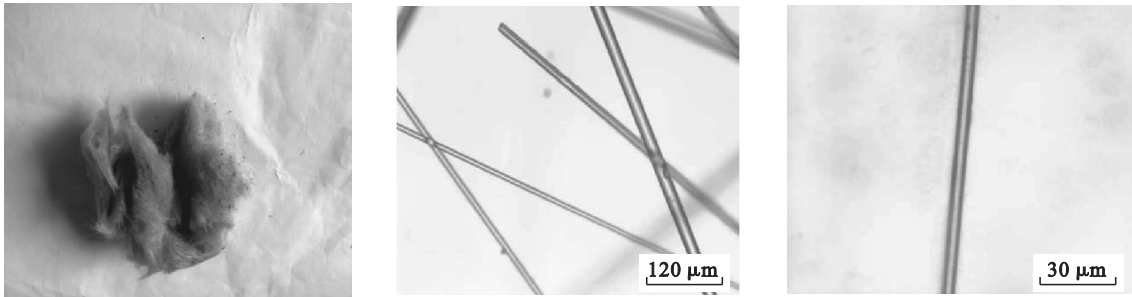


图 1 镍铁矿渣纤维外观  
Fig. 1 Appearance of nickel-ferrous slag fiber

表 2 纤维化学成分检测结果(质量分数)  
Table 2 Test results of chemical composition of fibers( mass fraction) %

TFe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cu	Ni
2.76	35.40	11.52	9.85	14.19	<0.01	<0.005

由表 2 可知,该纤维的主要成分为 SiO<sub>2</sub>,其

次为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO. 由图 1 和表 3、表 4 可知,该纤维呈不规则圆柱丝状,表面相对光滑. 颜色为深灰绿色,表面有光泽,较脆,易折断. 吸油率为 4.82%,具有较好的吸持沥青的能力,且对沥青混合料具有较好的路用性能.

表 3 镍铁矿渣纤维的技术性能  
Table 3 Technological index of nickel-ferrous slag fibers

吸持沥青倍数	外观	纤维尺寸/mm		渣球率/%	吸油率/%	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )
		直径	长度			
10.94	灰绿色、较脆	0.018 8	20	30.81	4.82	2.21

表 4 镍铁矿渣纤维增强 SMA-13 沥青混合料的路用性能  
Table 4 Pavement performance of NSF reinforced SMA-13 asphalt mixture

纤维类型	最佳掺量	最佳油石比	动稳定度	最大弯拉应变 (-10℃)	冻融劈裂残留 强度比/%	渗水系数	谢伦堡 析漏试验
	%	%	次·mm <sup>-1</sup>	με		mL·min <sup>-1</sup>	%
规范要求	—	—	≥5 000	≥2 800	≥80	≤20	≤0.1
木质纤维	0.3	6.75	8 182	3 178	90.30	14	0.02
NSF	0.4	6.55	8 373	2 946	89.00	16	0.03

## 1.2 NSF 改性沥青的制备

在沥青混合料的生产中,纤维稳定剂一般直接投入拌合,在粗集料的剪切、揉搓作用下,纤维得到良好分散。本文考虑 NSF 的工程应用,直接将 NSF 投入到热熔沥青中,而后用搅拌棒搅拌 180 s(参考 SMA 混合料的拌合时间);为了研究不同掺量 NSF 对沥青性能的影响,分别制备了 NSF 质量分数为 0.3%,0.4%,0.5% 的改性沥青。

## 1.3 沥青高低温性能的评价

本文目的是揭示 NSF 对道路沥青的改性机理,选用如下关键技术指标评价纤维掺入后,不同掺量纤维对沥青宏观性能和微观特性的变化。

1) 针入度指数 PI:针入度指数是表征沥青对温度敏感性的技术指标,同时也可间接地反映沥青胶体的结构特性,一般认为: $PI < -2$ ,沥青为凝胶型; $PI > 2$ ,沥青为溶胶型; $-2 < PI < 2$ ,沥青为“溶胶-凝胶”型。在 $[-2, 2]$ 范围内,PI 值越大表明沥青对温度的敏感性越小,高温下可保持较好的黏弹特性。按现行技术规程(JTG E20—2011)<sup>[9]</sup>采用沧州兴业试验仪器有限公司生产的 SZR-6 型沥青针入度测试仪分别测得不同掺量改性沥青在 15℃、25℃和 30℃下的针入度,由该 3 个温度下的针入度经线性回归计算而得到 PI。

2) 软化点与当量软化点  $t_{800}$ :二者均是反映沥青高温性能的技术指标。软化点是指在温度升高的过程中,标准球穿透沥青试件时的温度,可直观地表征沥青在高温下的黏附能力。对不同掺量改性沥青的软化点,采用 SYD-2806F 型电脑智能沥青软化点试验器在不同温度下测得;当量软化点  $t_{800}$ 是指针入度为 800(0.1 mm)时的温度。采用由 3 个温度(15℃、25℃、30℃)下的针入度计算得到,可靠地反映沥青的高温性能<sup>[9]</sup>。

3) 当量脆点  $t_{1.2}$ :我国“八五”科技攻关通过大量的研究证实了当量脆点与沥青低温性能之间的良好相关性,其物理意义是当针入度为 1.2(0.1 mm)时对应的温度,由 3 个温度(15℃、25℃、30℃)下的针入度计算得到<sup>[9]</sup>。

## 1.4 沥青微观特征分析

通过日本岛津公司 SSX-550 型扫描电子显微镜对镍铁矿渣纤维在沥青中的分布情况及二者的界面结构进行分析;采用美国 PE 公司 Spectrum One 红外光谱仪产的 DSC-7 差示量热扫描仪来测定焓变大小以及吸收峰发生的位置,以此获知沥青聚集态的变化规律。

# 2 试验结果与讨论

## 2.1 NSF 对沥青温度敏感性的影响

不同 NSF 掺量下,改性沥青的软化点和当量软化点变化趋势如图 2 所示。由图可知,NSF 的掺入较大幅度地提高了基质沥青的软化点和当量软化点  $t_{800}$ ,当 NSF 质量分数为 0.3% 时,与基质沥青相比,软化点提高了 2.4℃, $t_{800}$ 提高了 2.1℃。随着纤维掺量的增加,软化点和  $t_{800}$ 均略有增加,当 NSF 质量分数为 0.4% 时两项指标值最大,而当 NSF 质量分数增加至 0.5% 时,与 NSF 质量分数为 0.4% 时相比,两项指标呈现减小趋势。

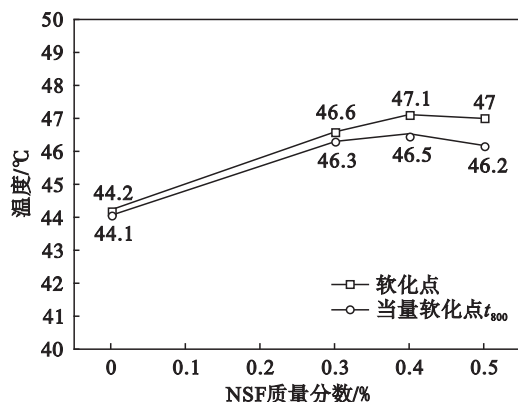


图 2 改性沥青软化点和当量软化点

Fig. 2 Softening point and equivalent weight softening point of modified asphalt

从软化点、 $t_{800}$ 随 NSF 掺量的变化趋势可见,二者具有相近的规律,NSF 可明显改善沥青高温性能,而当 NSF 质量分数为 0.4% 时,NSF 改性沥青的高温性能更为理想。还可参考表 4 中的动稳定度,表中最佳纤维掺量是通过沥青混合料配合比设计结果确定的,在最佳 NSF 掺量下,SMA-13 的动稳定度比规范要求值高出 3 373 次/mm,进一步证实了 NSF 可明显改善沥青高温性能。

如图 3 所示,NSF 掺入后,沥青的当量脆点  $t_{1.2}$ 明显降低,与基质沥青相比,降低了 0.6℃。随着 NSF 掺量的增加, $t_{1.2}$ 的降幅不明显。 $t_{1.2}$ 表征的是沥青的低温性能,若  $t_{1.2}$ 较小,沥青将在低温下仍可保持较好的黏韧性,进而有利于减少沥青路面的低温开裂。参照表 4 中低温下的最大弯拉应变,显然最佳 NSF 掺量下,SMA-13 的低温弯拉应变与规范要求值相比,并未显现出较大的增幅,仅增加了约 100  $\mu\epsilon$ 。由此认为,NSF 对改善沥青低温性能无显著作用,但不破坏沥青的低温性能。

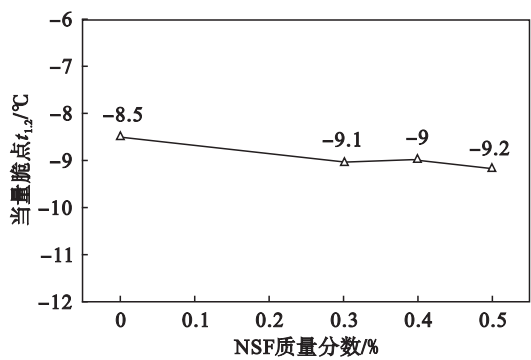


图3 改性沥青当量脆点

Fig. 3 Equivalent brittle point of modified asphalt

NSF对沥青的高温性能具有明显的改善作用,但不破坏沥青的低温性能,这可从针入度指数PI随NSF掺量的变化趋势看出,如图4所示.

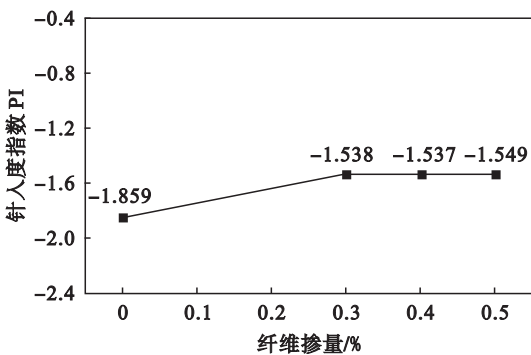


图4 改性沥青针入度指数

Fig. 4 Penetration index of modified asphalt

由图可知,PI在 $[-2,2]$ 范围内,该沥青为

“溶胶-凝胶”型,因此,PI值越大表明沥青对温度的敏感性越小,高温下可保持较好的黏弹特性. NSF掺入后,当NSF质量分数为0.3%时,PI提高至-1.538;NSF掺量继续增加,PI变化幅度不大. PI反映沥青胶体结构特征,NSF的掺入使得基质沥青的胶体结构得到了优化,而由沥青组分特征,参照表3中吸油率和吸持沥青倍数,认为NSF对调节沥青组分相对比例具有明显作用,其调节机制是NSF与沥青轻质组分(芳香组分、饱和组分)之间存在着交联.

2.2 NSF与沥青的界面交联状态及其属性

采用扫描电镜观察“沥青-纤维”界面交联状态. 若沥青与纤维发生某种形式的交联(物理吸附或化学吸附),则在SEM电子束的轰击下,当电子束集中于沥青样品的某一点时,在该点范围内的温度将较高,沥青被熔化,纤维便会从沥青相中探出,若纤维与沥青存在某种交联机制,则会有部分沥青裹附于纤维表面,否则电子束轰击部位纤维表面仍将保持光洁.

由图5a与图5c对比分析可知,镍铁矿渣纤维加入沥青后,呈无规则的随机分布,且其能与基质沥青很好混合,不存在结团现象,这是NSF增强沥青及其混合料的前提和基础. NSF可与基质沥青形成一层厚度均匀的包覆层,使NSF与沥青基体紧密结合,该结合部位称为界面层. 由图5d可知,镍铁矿渣纤维与沥青的交界处形成了明显

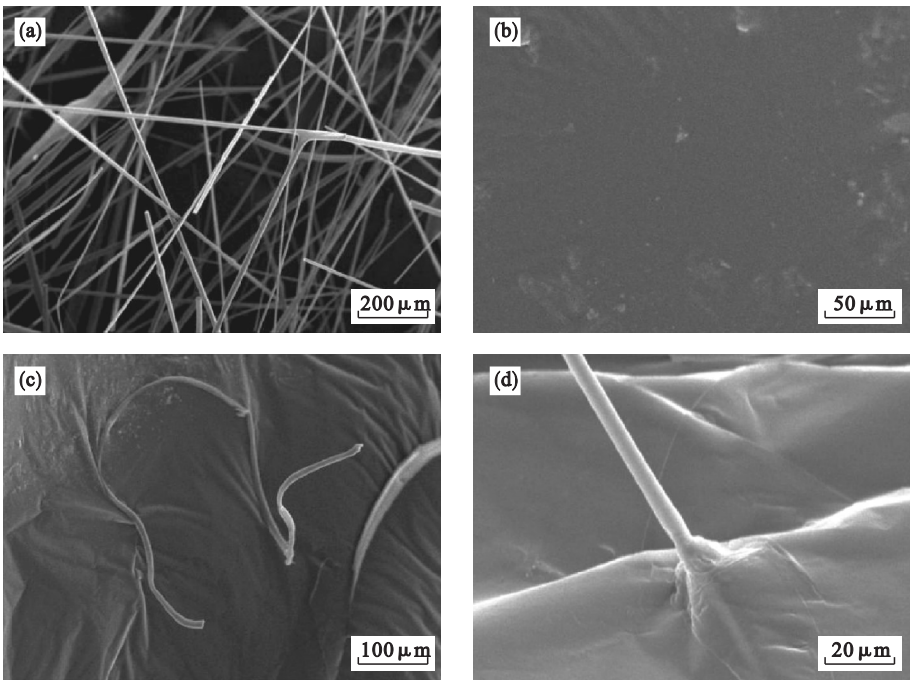


图5 基质沥青及改性沥青扫描电镜图像

Fig. 5 SEM images of asphalt matrix and modified asphalt

(a)—镍铁矿渣纤维整体形貌; (b)—基质沥青(视野中灰白色颗粒为固化沥青用的胶剂); (c)—镍铁矿渣纤维改性沥青; (d)—纤维与沥青界面微观形态.



过渡连续的界面区,且形成了部分褶皱,说明镍铁矿渣纤维与基质沥青具有良好的相容性,能够发生较好的融合,因此,镍铁矿渣纤维与基质沥青形成了吸附,但是需利用红外光谱分析 NSF 与沥青界面是物理吸附还是化学交联. 红外光谱结果如图 6 所示.

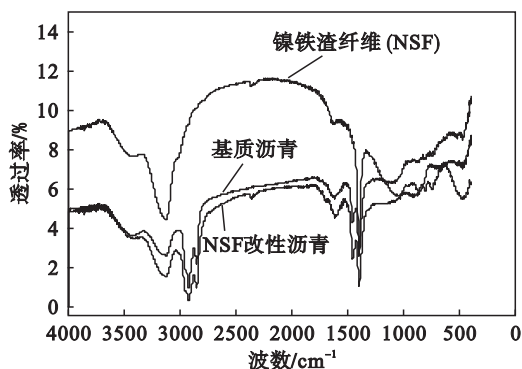


图 6 基质沥青、NSF 及其改性沥青红外光谱分析  
Fig. 6 Infrared spectrum analysis of asphalt matrix, NSF and its modified asphalt

由图 6 可见:基质沥青在  $3\,135.66\text{ cm}^{-1}$  处出现较宽的羟基吸收峰,与沥青属于极性混合物吻合,即其易与碱性集料吸附,而 NSF 在  $3\,126.88\text{ cm}^{-1}$  处同样出现较宽的羟基吸收峰,说明其表面羟基化程度较大,表现出较强的碱性特征,易与极性沥青发生吸附;NSF 改性沥青与基质沥青的红外光谱图具有相同的振动吸收峰,且吸收峰出现的位置几乎相同,峰值位移很小;与基质沥青相比,NSF 改性沥青的红外光谱图在  $2\,366.34\text{ cm}^{-1}$  处出现了与 NSF 红外光谱图中位置基本相同的振动峰,这是由沥青中掺入 NSF 而产生的. NSF 改性沥青的红外谱图未见新的吸收峰,由此可知,NSF 与基质沥青接触并发生界面作用的过程中,并未产生新的官能团,可认为 NSF 改性沥青中的沥青组分在 NSF 表面以物理吸附为主,即 NSF 与沥青的混合属于物理过程.

### 2.3 NSF 对沥青热力学特性的影响

采用差示扫描量热法(DSC)分析 NSF 掺入前后沥青体系热流量的变化. NSF 掺入后,若存在某种形式的交联,沥青的(沥青质、胶质、轻质组分)的相对比例将发生变化,导致沥青从玻璃态到高弹态、再到黏流态的变化发生改变.

DSC 分析按固定的升温速率将沥青降温至  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,再加热至  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,沥青经历了玻璃态、高弹态和黏流态三个阶段.在图 7 所示的 DSC 谱图上,基质沥青的曲线有一个明显的热流值上升区域和一个吸热峰,在  $-30\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的上升区域称为

低温区,为沥青由玻璃态到高弹态的转化区间.在  $30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  的吸热峰称为高温区,为沥青由高弹态到黏流态的转化区间.基质沥青的玻璃态转变温度  $t_g$  为  $-11.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,玻璃态与高弹态的热容差为  $0.428\text{ J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$ ,高弹态到黏流态的转化区间为  $33.74\sim 47.43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,吸热量为  $0.532\text{ J/g}$ .

NSF 掺入后,沥青的 DSC 曲线与基质沥青形态相近,但玻璃态转变温度和高弹态到黏流态的转化区间却存在着较大差异. NSF 掺入后,沥青的热力学性能发生改变.在玻璃态到高弹态的转变区间中,改性沥青的  $t_g$  及聚集态变化的热容差均比基质沥青低.玻璃化转变温度的降低说明沥青在玻璃态到高弹态的转化温度区间较宽,处于高弹态的温度范围较大,增加了沥青在低温下的弹性,使其脆性降低;热容差的降低说明沥青在玻璃态转变为高弹态时吸收较小的热量,降低了其温度敏感性.表明通过纤维改性后沥青的低温性能得到了提高.在高弹态到黏流态的转变区间中,改性沥青温度转化区间范围变宽,同时,改性沥青的黏流态转化温度  $t_f$  与基质沥青的相差不大,但吸收的热量增大,可知改性沥青从高弹态到黏流态的转变过程需要吸收更多的热量才能进行,表明 NSF 的掺入提高了沥青的高温稳定性.综上所述,在聚集态相互转化的过程中,镍铁渣纤维的添加使沥青的感温性能得到了提高,这也验证了 NSF 增强沥青路用性能的原因.

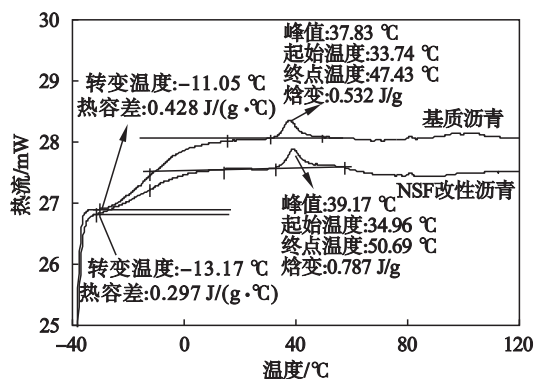


图 7 基质沥青和 NSF 改性沥青的 DSC 谱图  
Fig. 7 DSC patterns of asphalt and NSF modified asphalt

## 3 结 论

1) NSF 的主要成分为  $\text{SiO}_2$ ,呈不规则的圆柱丝状,且具有较好的吸持沥青的能力.

2) NSF 可明显改善沥青的高温、低温以及感温性能. NSF 对沥青的改性是以物理吸附为主的  
(下转第 871 页)