

УДК 665.775

**ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ
ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ****Н.П. СУХОВИЛО; канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ
(Полоцкий государственный университет)**

Представлены результаты микроскопического исследования поверхности нефтяных битумов, подвергнутых деформации при отрицательных температурах. На поверхности хрупких сколов окисленных и компаундированных дорожных битумов выявлены включения, являющиеся, по-видимому, деформированными агрегатами дисперсных частиц; у неокисленных битумов включения не обнаружены. Показано, что более высокой трещиностойкостью обладают битумы гофровой структуры по сравнению с битумами глобулярной структуры, у которых глобулы связаны друг с другом. Установлено, что разрушение битумов гофрового микрорельефа при отрицательных температурах связано с образованием микродефектов (микротрещин) при деформации гофровых элементов. Поэтому с точки зрения низкотемпературных характеристик для дорожных битумов мелкогофровая структура является предпочтительной по сравнению с крупногофровой.

Ключевые слова: дорожные битумы, структура, температура хрупкости, склерометрия, гофры, глобулы.

Введение. Дорожные покрытия в процессе эксплуатации подвергаются воздействию различных напряжений, к которым относятся: растягивающие напряжения, возникающие вследствие температурных колебаний; напряжения, вызванные поднятием грунтового основания при отрицательных температурах; растягивающие напряжения при торможении или ускорении транспорта; периодические изгибающие напряжения под действием транспорта [1, с. 56]. Выполнение битумом функции вяжущего материала в составе асфальтобетонного покрытия возможно лишь в том случае, если наряду с высокой адгезией битум проявляет также свойства эластичности и пластичности. По мере понижения температуры битум постепенно утрачивает эластичность. В результате под воздействием на дорожное полотно многократных нагрузок происходит растрескивание битума, что является одним из факторов, приводящих к разрушению асфальтобетонного покрытия.

В качестве показателей, позволяющих оценить трещиностойкость битумов, исследователями используются: температура растрескивания битумов в зависимости от температурных напряжений; температурные деформации, связанные со структурными и фазовыми превращениями; температуры стеклования и кристаллизации [1, с. 61]. Нормируемым показателем качества битумов, который характеризует поведение битума в дорожном покрытии, является температура хрупкости по Фраасу (температура, при которой модуль упругости битума при длительности загрузки, равной 11 с, для всех битумов одинаков и равен $1,0787 \cdot 10^8$ Н/м² [2, с. 53]).

Структурное состояние дорожных битумов оказывает влияние на их трещиностойкость. В работах [1, с. 75; 3] показано, что битумы с промежуточной структурой «золь-гель» обладают минимальной чувствительностью показателей трещиностойкости к скорости охлаждения. По мере перехода структуры от промежуточного состояния к золю или гелю чувствительность битумов к скорости охлаждения возрастает. Авторы [1, с. 75–76] связывают обнаруженную зависимость с формированием равновесных структур в битумах при фазовом переходе в переохлажденных системах. В данной работе в качестве критерия оценки структурного состояния битума (золь, золь-гель или гель) используется низкотемпературный индекс пенетрации, который рассчитывается как отношение значений пенетрации при 0 и 25 °С с учётом некоторых поправок. При постоянном значении пенетрации при 25 °С с повышением низкотемпературного индекса пенетрации структура битума изменяется в направлении от состояния золя к гелю; изменение структуры сопровождается понижением температур растрескивания и хрупкости [1, с. 80].

Таким образом, характер разрушения битумов при отрицательных температурах зависит от того, в каком состоянии они находятся – свободнодисперсном (золь), связнодисперсном (гель) или промежуточном (золь-гель). При этом теоретические разработки исследователей, пытающихся связать поведение битумов в процессе деформации с их структурным состоянием, основаны на результатах исследования строения битумов при помощи косвенных методов. Большинство исследователей о структуре битумов судят по комплексу их макроскопических свойств или по данным методов, приводящих к разрушению (либо искажению) структуры битумов. Также в литературных источниках отсутствуют данные о характере разрушения битумов в зависимости от строения агрегатов дисперсных частиц, присутствующих в них.

Основная часть. В материаловедении доказано, что макростроение изломов отражает характер и кинетику разрушения, а микростроение раскрывает механизм развития трещин, глубинные причины

воздействия различных факторов на процесс разрушения [4]. Такой подход лёг в основу разработки фрактографической диагностики разрушений и прогнозирования поведения материалов при эксплуатации.

При эксплуатации дорожных покрытий, в особенности при отрицательных температурах воздуха, плёнки битума либо вяжущих на его основе подвергаются многократным деформациям. При этом происходят, по-видимому, два процесса, приводящие к противоположным результатам:

- возникновение ориентационных эффектов – наблюдается упрочнение материала;
- накопление необратимых микродефектов – приводит к снижению прочности.

Из практики металловедов известно, что микромеханизм разрушения содержит как элементы вязкого, так и хрупкого разрушения. В этом отношении битумы являются хорошими модельными системами для изучения макро- и микромеханизмов разрушения.

Одним из способов оценки механических свойств материалов является метод склерометрии, в основе которого лежит царапание материала. При использовании этого метода основным параметром, необходимым для расчета твёрдости материала, является ширина царапины. В последние десятилетия развитие и применение этого метода практически прекратилось в связи с появлением и распространением метода измерительного индентирования. В то же время некоторые специалисты считают, что при наномасштабных измерениях метод царапания имеет ряд преимуществ перед индентированием. Также метод склерометрии позволяет получать более полную информацию о характере деформирования материала [5; 6].

В данной работе предлагается методика, которая позволяет качественно исследовать разрушение структуры битумов.

Исследуемый продукт (в количестве 2–3 г) помещается на предметное стекло и затем подвергается термодформационному травлению для того, чтобы создать условия, благоприятные для формирования развитой структуры битума. Кроме этого, в результате оплавления битума создаётся ровная поверхность, необходимая для исследования поверхностного микрорельефа битума методом микроскопии. Методика термодформационного травления нефтяных остатков и результаты микроскопического исследования структуры поверхностного микрорельефа битумов и нефтяных остатков представлены в работах [7–10].

Для образцов, результаты исследования которых приведены ниже, были использованы следующие условия термодформационного травления: температура нагрева составляла 180 °С; продолжительность нагрева – 20 минут; средняя скорость охлаждения – примерно 0,1 °С в минуту).

Подготовленные таким образом пробы помещали в герметично закрывающуюся чашку Петри с осушителем и охлаждали в течение часа при температурах «минус» 10 и «минус» 20 °С. Охлаждение битумов и нефтяных остатков является обязательным, так как при комнатной температуре эти продукты находятся в вязкопластичном состоянии.

Царапины наносили при помощи металлической иглы со скоростью 1 мм/с при предельно малых усилиях протягивания. Сдвиговая деформация, сопровождающая царапание, приводит к появлению микро- и макротрещин на поверхности битума около царапины. Для исследования разрушенной структуры битумов и нефтяных остатков использовался оптический микроскоп «Axiovert-10». При скорости сдвиговой деформации около 10 мм/с и больше вдоль царапины появляются хрупкие сколы, поверхность которых также исследовалась на оптическом микроскопе.

Предложенная методика микросклерометрического анализа была использована для исследования дорожных битумов (остаточных, окисленных и компаундированных), строительных битумов и нефтяных остатков (после вакуумной перегонки мазута).

В таблице приведены свойства образцов, микроснимки которых представлены ниже. Технические свойства, указанные в таблице, определялись в соответствии со стандартными методиками.

Свойства образцов битумов и нефтяных остатков

Образец	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Растяжимость при 25 °С, см
1. Окисленный дорожный битум марки БНД 90/130 (ОАО «Нафтан», Беларусь)	44	–17	130	68
2. Компаундированный дорожный битум марки БНД 90/130 (ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», Россия)	47	–17	94	89
3. Остаточный дорожный битум марки В-120 (фирма «Nynas», Швеция)	41	–8	122	> 100
4. Строительный битум марки БН 90/10 (ОАО «Нафтан», Беларусь)	123	5	9	3
5. Остаток вакуумной перегонки мазута (ОАО «Нафтан», Беларусь)	39	–	270	35

Согласно данным таблицы, образцы дорожных битумов № 1–3, относящиеся к одной марке, но полученные по различным технологиям, существенно отличаются по свойствам. Как было показано ранее в работе [8], они имеют и различное строение. Окисленный (образец № 1) и компаундированный (образец № 2) дорожные битумы имеют соответственно крупногофровую и мелкофровую структуру (состояние «золь-гель»). Структура образца № 3, полученного вакуумной перегонкой тяжелой Венесуэльской нефти, представлена дисперсными образованиями в виде глобул, не связанных друг с другом (состояние «золь»). Безусловно, возникает вопрос, как ведут себя битумы с различной структурой и свойствами при низких температурах?

Результаты склерометрических исследований показали, что характер сдвиговой деформации, которая возникает при царапании поверхности битума иглой, зависит от структуры битума. На рисунках 1 и 2 представлена деформированная поверхность битумов гофровой (состояние «золь-гель») и связнодисперсной глобулярной (состояние «гель») структуры. След от иглы на микроснимках имеет вид темной полосы.

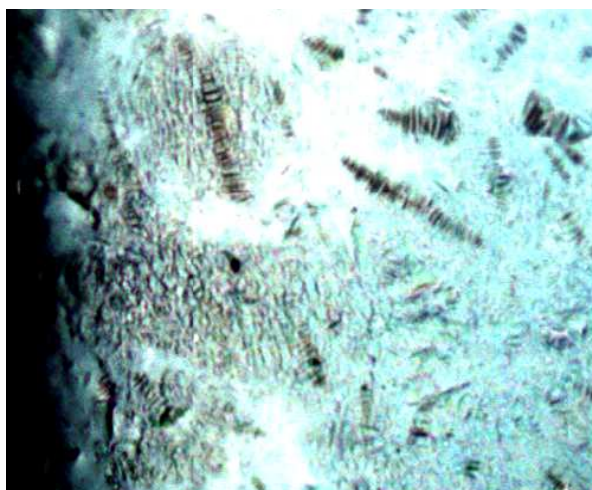


Рисунок 1. – Деформация поверхности окисленного битума № 1 (при температуре «минус» 20 °С).
Оптическая микроскопия $\times 500$

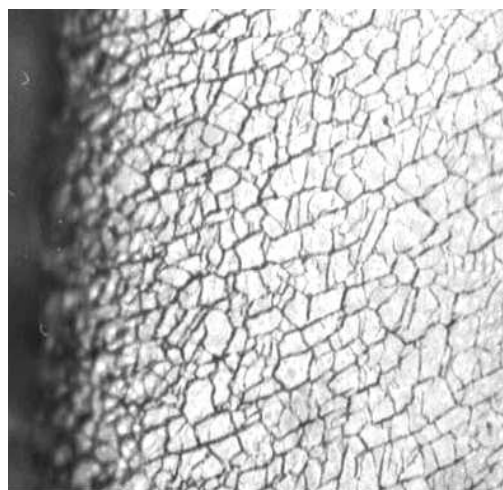
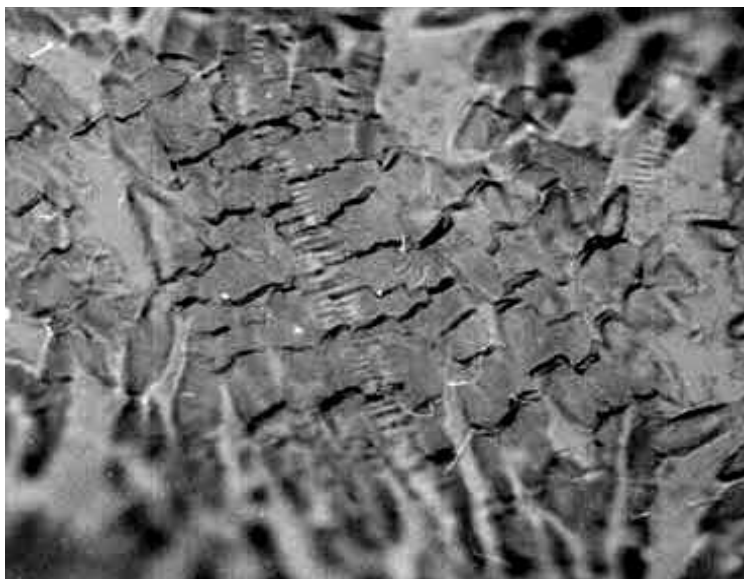


Рисунок 2. – Сетка трещин на поверхности окисленного битума № 4 (при температуре «минус» 20 °С).
Оптическая микроскопия $\times 200$

Как видно на рисунке 1, образец с крупногофровой структурой при царапании не разрушился, но при этом появилась небольшая ступенчатая деформация мелкозернистых областей, окружающих гофровые элементы. Совершенно по-другому проявил себя при этих же условиях деформации высокоокисленный битум № 4, имеющий глобулярную структуру. Его поверхность разрушилась с образованием сетки микротрещин (см. рис. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что формирование «сшитой» глобулярной структуры, характерной для битумов с высокими температурами размягчения, приводит к низкой эластичности материала при отрицательных температурах. По-видимому, для битумов со связнодисперсной структурой характерным является хрупкое разрушение, а для битумов с промежуточной структурой – вязкое. Полученные результаты согласуются с литературными данными [11]. В процессе испытаний на долговременную прочность на приборе Фрааса при отрицательных температурах Л.М. Гохман обнаружил на поверхности слоя полимерно-битумного вяжущего микротрещины, различные весьма слабо и под определенным углом к свету.

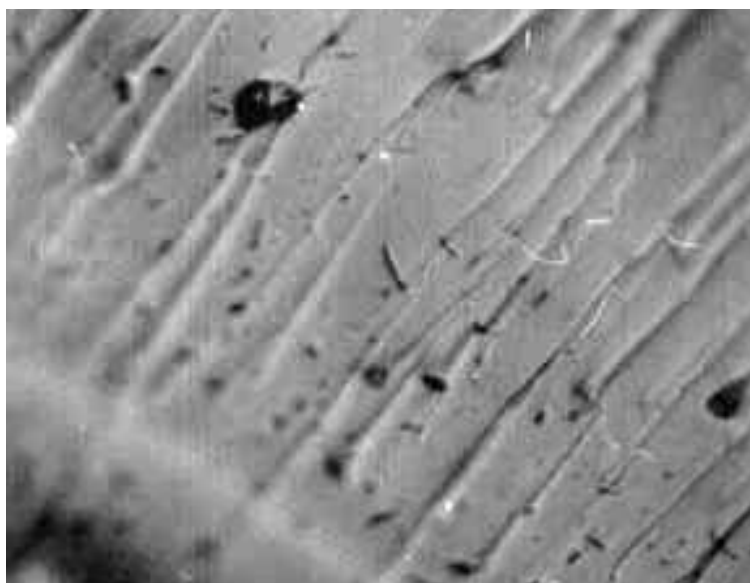
Таким образом, «сшитая» глобулярная структура неприемлема для дорожных битумов, которые в процессе эксплуатации подвергаются существенным сдвиговым и ударным нагрузкам, в том числе и в зимних условиях.

Развитие трещин у битумов гофрового строения связано с деформацией структурных макроэлементов. На рисунке 3 изображён фрагмент поверхности образца № 5 (гудрона), подвергнутого сдвиговой деформации. На микроснимке видно, что разрушение плёнки гудрона происходит поперёк гофровых элементов. Используемые в данных исследованиях дорожные битумы одной марки, имеющие различное строение, значительно отличаются по низкотемпературным свойствам. Как видно из таблицы, температура хрупкости остаточного битума существенно выше, чем у образцов № 1 и № 2, полученных соответственно методом окисления нефтяных остатков кислородом воздуха и компаундированием перекисленных и неокисленных нефтяных остатков. Для того чтобы выявить причины данного явления, микроскопическому анализу были подвергнуты хрупкие сколы, которые появляются на поверхности битумов при нанесении царапин со скоростью 10 мм/с и выше.



**Рисунок 3. – Разрушение гофровых элементов (образец № 5).
Проба подвергнута термомеханическому травлению
(нагрев в течение 20 минут при 180 °С,
охлаждение со средней скоростью 0,1 °С в минуту)
и затем сдвиговой деформации. Оптическая микроскопия $\times 500$**

Результаты исследований сколов дорожных битумов представлены на рисунках 4–6.



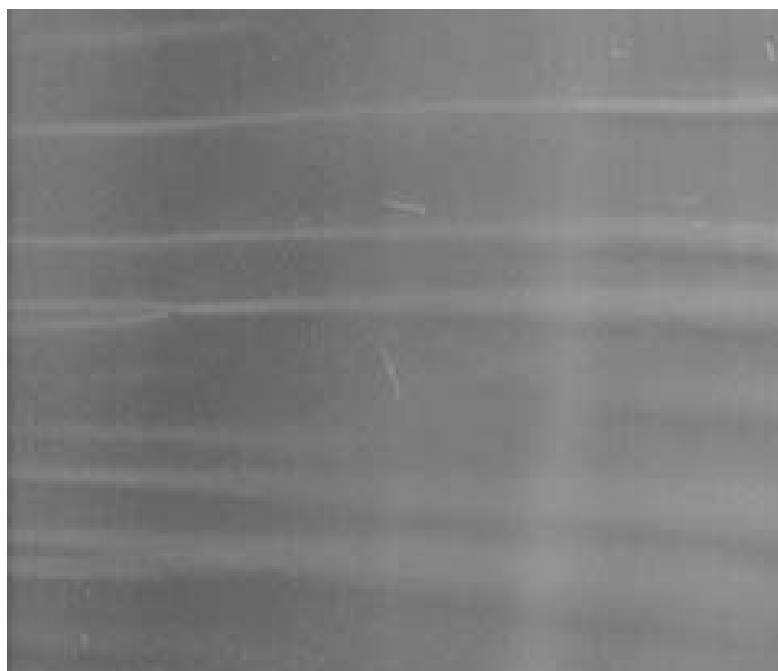
**Рисунок 4. – Фрагмент поверхности хрупкого скола
(при температуре «минус» 10 °С) окисленного битума (образец № 1).
Оптическая микроскопия $\times 500$**

У окисленных и компаундированных дорожных битумов, имеющих соответственно крупногофровую и мелкогофровую структуру, на поверхности хрупких сколов выявлены включения (рис. 4–5), которые можно рассматривать как субдисперсные структуры, по внешнему виду напоминающие торы и гофроподобные элементы. Если предположить [9; 10], что гофровая структура образована совокупностью торообразных элементов, то легко объяснимы следы разрушений на поверхности хрупкого скола компаундированного битума (рис. 5) в виде торов. Таким образом, анализ сколов дорожных битумов показал, что гофроподобные образования, которые наблюдаются на поверхности битумов, подвергнутых термомеханическому травлению, существуют и в объеме образцов.

У остаточных битумов на поверхности хрупких сколов при помощи оптического микроскопа включения не выявлены (рис. 6). В работе [8] показано, что для этих битумов характерна структура, представленная изолированными глобулами с размером примерно 0,5...1 мкм.



**Рисунок 5. – Фрагмент поверхности хрупкого скола
(при температуре «минус» 10 °С) компаундированного битума (образец № 2).
Оптическая микроскопия $\times 500$**



**Рисунок 6. – Фрагмент поверхности хрупкого скола
(при температуре «минус» 10 °С) остаточного битума (образец № 3).
Оптическая микроскопия $\times 500$**

Повышенная температура хрупкости остаточных битумов по сравнению с окисленными и компаундированными объясняется тем, что гофровые образования, характерные для образцов № 1 и № 2, возможно, выполняют армирующую функцию и наряду со свойствами дисперсионной среды битумов способствуют улучшению их морозостойкости.

С учётом сказанного можно предположить, что с точки зрения трещиностойкости при низких температурах и, соответственно, низкой эластичности предпочтительной является мелкогофровая структура, характерная для образцов компаундированных битумов, полученных на ОАО «Нафтан» смешением перекисленного битума и высоковязкого гудрона. И они, обладая высокой температурой размягчения, имеют более низкую температуру хрупкости по сравнению с остаточными и лучшую растяжимость в сопоставлении с окисленными битумами крупногофрового микрорельефа.

Заключение. Анализ результатов микросклерометрических исследований битумов позволяет утверждать, что существует взаимосвязь между структурой поверхностного микрорельефа и характером деформации битумов в области отрицательных температур.

Образцы гофрового микрорельефа обладают более высокой трещиностойкостью по сравнению с битумами, имеющими «сшитую» глобулярную структуру.

Для битумов гофрового строения с точки зрения низкотемпературных показателей качества предпочтительной является мелкогофровая структура по сравнению с крупногофровой, что обусловлено особенностями разрушения гофровых элементов.

Для хрупких сколов окисленных и компаундированных дорожных битумов характерно наличие включений, которые, по-видимому, являются агрегатами дисперсных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Печёный, Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печёный. – М. : Химия, 1990. – 256 с.
2. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 432 с.
3. Печёный, Б.Г. Усталостная долговечность битумов / Б.Г. Печёный // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 6. – С. 21–23.
4. Гуляев, А.П. Трещиноведение / А.П. Гуляев // МиТОМ. – 1994. – № 10. – С. 17–19.
5. Усеинов, А.С. Измерение механических свойств методом царапания [Электронный ресурс] / А.С. Усеинов, С.С. Усеинов // Наноиндустрия : науч.-техн. журн. – 2010. – Вып. 6. – Режим доступа: <http://www.nanoindustry.su/journal/article/1831>. – Дата доступа: 11.12.2015.
6. Тюрин, А.И. Микрорельеф монокристаллического LiF при микросклерометрических исследованиях / А.И. Тюрин, М.А. Юнак // Вестн. Томс. гос. ун-та. – 2009. – Т. 14, вып. 1. – С. 201–202.
7. Суховило, Н.П. Изучение надмолекулярной структуры дорожных битумов / Н.П. Суховило, С.М. Ткачёв, Н.В. Ощепкова // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С, Фундам. науки. – 2004. – № 4. – С. 62–68.
8. Суховило, Н.П. Влияние способа получения на мезоструктуру нефтяных битумов / Н.П. Суховило, С.М. Ткачёв, Н.В. Ощепкова // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С, Фундам. науки. – 2006. – № 10. – С. 164–169.
9. Ткачёв, С.М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов / С.М. Ткачёв // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С, Фундам. науки. – 2006. – № 4. – С. 150–156.
10. Ткачёв, С.М. Самоорганизация надмолекулярных структур смолисто-асфальтовых веществ / С.М. Ткачёв // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В, Прикладные науки. Промышленность. – 2007. – № 8. – С. 2–14.
11. Гохман, Л.М. Влияние многократного растяжения на хрупкость органических вяжущих / Л.М. Гохман, С.Л. Гершкохен // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 1. – С. 36–38.

Поступила 25.04.2016

THE PECULIARITIES OF DESTRUCTION OF ROAD BITUMEN STRUCTURE AT NEGATIVE TEMPERATURES

N. SUKHOVILO, S. TKACHYOV

Results of microscopic examination of bitumen surface subjected to deformation at negative temperatures are presented here. Inclusions have been detected on the surface of fragile scoules of oxidized and compounded road bitumen. These inclusions are obviously deformation units of dispersed particles; inclusions are not found out at the unoxidized bitumen. It is shown that bitumen of single-convolution structure have higher crack resistance than bitumen of globular structure, where globules are connected with each other. It is estimated that destruction of bitumen of single-convolution microrelief structure at negative temperatures is connected with the formation micro-defects (cracks), while deformation of single-convolution elements occurs. Therefore from the point of view of low temperature performance micro-corrugated structure is better for road bitumen than large-corrugated one.

Keywords: road bitumen, structure, brittleness point, sclerometry, corrugations, globules.