
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Известия вузов. Строительство. 2023. № 2. С. 16–24.

ISSN 0536-1052

News of Higher Educational Institutions. Construction. 2023; (2): 16–24.

ISSN 0536-1052

Научная статья

УДК 691.168:33.002.3

DOI: 10.32683/0536-1052-2023-770-2-16-24

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ БИТУМА В АСФАЛЬТОБЕТОНЕ НА СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКАХ МОДИФИКАЦИЕЙ НАНОДОБАВКАМИ

**Вячеслав Сергеевич Прибылов, Анатолий Петрович Пичугин,
Александр Сергеевич Денисов**

Новосибирский государственный аграрный университет, Новосибирск, Россия

Аннотация. Ранее были разработаны асфальтобетонные смеси на основе отходов металлургического производства, обладающие рядом ценных качеств и способствующие утилизации этих отходов (патент РФ № 2787268). Длительные испытания данных материалов выявили недостаточную устойчивость к старению асфальтено-смолистого комплекса, поэтому были проведены дополнительные исследования по изысканию способов повышения адгезии шлакового заполнителя в асфальтобетоне. В результате была предложена модификация битумного вяжущего наноразмерными добавками. В статье приводятся результаты изучения влияния нанодобавок в битумы на адгезионные и другие свойства асфальтобетона на сталеплавильных шлаках.

Ключевые слова: асфальтобетон, битумное вяжущее, сталеплавильные шлаки, нанодобавки, талловое масло, микроструктура, фотоэлектроколориметрические исследования

Для цитирования: Прибылов В.С., Пичугин А.П., Денисов А.С. Повышение адгезии битума в асфальтобетоне на сталеплавильных шлаках модификацией нанодобавками // Известия вузов. Строительство. 2023. № 2. С. 16–24. DOI: 10.32683/0536-1052-2023-770-2-16-24.

Original article

INCREASING THE ADHESION OF BITUMEN IN ASPHALT CONCRETE ON STEELMAKING SLAGS MODIFICATION BY NANOADDITIVES

Vyacheslav S. Pribylov, Anatoliy P. Pichugin, Aleksandr S. Denisov
Novosibirsk State Agrarian University, Novosibirsk, Russia

Abstract. Previously, asphalt concrete mixtures based on metallurgical waste were developed, which have a number of valuable qualities and contribute to the disposal of these industrial wastes (RF Patent No. 2787268). Long-term tests of these materials revealed

© Прибылов В.С., Пичугин А.П., Денисов А.С., 2023

insufficient resistance to aging of the asphalt-resinous complex, therefore, additional studies were conducted to find ways to increase the adhesion of the slag aggregate in asphalt concrete. Modification of bitumen binder with nanoscale additives was proposed as one of the measures, which is positively noted by a number of researchers. The article presents the results of studying the effect of nano-additives in bitumen on the adhesive and other properties of asphalt concrete on steelmaking slags.

Keywords: asphalt concrete, bitumen binder, steelmaking slags, nanoadditives, tallow oil, microstructure, photoelectrocolorimetric studies

For citation: Pribylov V.S., Pichugin A.P., Denisov A.S. Increasing the adhesion of bitumen in asphalt concrete on steelmaking slags modification by nanoadditives. *News of Higher Educational Institutions. Construction.* 2023; (2): 16–24. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2023-770-2-16-24.

Введение. Современные условия эксплуатации дорожных покрытий характеризуются высокой интенсивностью динамического воздействия движущегося транспорта и увеличенными нагрузками, что приводит к преждевременному снижению качества и изменению свойств асфальтобетона. Асфальтобетон является самым распространенным материалом при строительстве автомобильных дорог с твердым покрытием, однако при нормируемом межремонтном периоде для асфальтовых автомобильных дорог 12 лет их фактический срок службы в России в условиях Сибири составляет всего 4–5 лет.

Разработаны рецептуры и технология устройства асфальтовых смесей с использованием доменных сталеплавильных шлаков, которые в большом объеме могут заменить традиционно применяемые материалы на основе горных пород. Однако исследования показали, что этот крупнотоннажный отход металлургического производства не всегда обеспечивает требуемый уровень качества дорожного покрытия особенно в части долговечности, что в большей степени вызвано низкими показателями адгезионной прочности между битумным вяжущим и минеральным заполнителем. Повысить адгезионные характеристики можно за счет рационального введения в битум наноразмерных добавок, что позволит увеличить сохранность и сопротивляемость дорожных покрытий [1–6].

Цель работы заключается в изучении влияния наноразмерных добавок (углеродных нанотрубок) на адгезионные характеристики битумных композиций в асфальтобетоне на сталеплавильном шлаке.

Материалы и методы исследования. Использованы мартеновский и конвертерный шлаки Новокузнецкого металлургического комбината в виде тонкомолотых порошков. Для приготовления асфальтобетонных смесей применялись битумы марок БНД 90/130 и БНД 60/90, имеющие показатели, соответствующие требованиям нормативных документов.

В качестве наноразмерных добавок исследованы углеродные нанотрубки (УНТ), количество которых составляло 0,01–0,10 % от массы битума в соответствии с ранее полученными рекомендациями по модификации битумного вяжущего [6–8]. Для равномерного распределения нанодобавок в разогретом битуме использовалось тallowое масло, которое в пределах 5–7 % от массы битума вводилось в разогретую смесь. Одновременно оно выполняло роль присадки, способствующей изменению температуры затвердевания, вязкости и улучшению эксплуатационных характеристик. Отдозированные

наноразмерные добавки предварительно смешивались с талловым маслом и полученные композиции вводились в разогретое битумное вяжущее. Затем после тщательного перемешивания наномодифицированная битумная масса смешивалась с предварительно измельченным до удельной поверхности в пределах 2800–3100 см²/г сталеплавильным шлаковым наполнителем.

В качестве оценочного метода установления влияния углеродных нанотрубок на адгезионные свойства модифицированного битумного вяжущего проводились фотоэлектроколориметрические исследования с одновременным изучением микроструктуры асфальтовой смеси. Методика проведения исследований была принята в соответствии с ранее опубликованными материалами [7, 8]. Порядок получения экспериментальных и расчетных характеристик приводится ниже.

Результаты исследований и их анализ. На первом этапе исследований был определен групповой химический состав исходного битума и таллового масла, который показал соответствие требованиям стандарта и технических условий на производство данных материалов (табл. 1).

Адсорбция битумного вяжущего определяется действием молекулярных сил на поверхности минеральных частиц и может происходить во внутренней пористой структуре. Адсорбированный на поверхности минерального заполнителя битум отличается по свойствам уменьшением подвижности молекул за счет межмолекулярного взаимодействия с поверхностью минеральных частиц, что обуславливает повышение прочности и сопротивляемости асфальтобетона.

Смешивание битумного вяжущего с минеральными наполнителями приводит к образованию сложных физико-химических взаимодействий на границе контакта «вязущее – каменный материал» за счет химической адсорбции и фильтрации битумного вяжущего. Это создает предпосылки для формирования микроструктуры асфальта и контактов между его составляющими. Образованные в ходе перемешивания составляющих асфальтобетона на поверхности минеральных частиц адсорбционно-сольватные оболочки вяжущего обеспечивают большинство эксплуатационных свойств, главным фактором из которых является адгезионная прочность.

Использование метода фотоэлектроколориметрии для изучения адгезии битумного вяжущего к минеральному наполнителю объясняется простотой и доступностью проведения исследований и достаточной степенью точности определений. С этой целью было предварительно исследовано влияние различных красителей (водные растворы красителей: конго красный, родамин 6Ж, родамин С, метиленовый синий и метиловый фиолетовый) на адсорбцию

Таблица 1. Групповой химический состав исходного битума и таллового масла, %

Table 1. Group chemical composition of the initial bitumen and tall oil, %

Образец	Выход ХБ*	Масла	Смолы бензольные	Спиртобензольные смолы	Сумма смол	Асфальтены
БНД 60/90	97,41	30,73	23,44	23,09	46,53	22,12
БНД 90/130	95,85	31,14	25,06	22,23	47,29	21,87
Талловое масло		67,88	19,47	11,66	31,13	0,39

* ХБ – суммарное содержание химически связанных битумных составляющих.

битума и выбран нейтральный по отношению к этому материалу краситель – метиленовый синий. Изучение адсорбционной активности различных минеральных наполнителей, вводимых в битумное вяжущее, а также определение относительной величины адгезии позволяют установить возможную степень взаимодействия модифицированного битумного вяжущего с наполнителем.

Методика проведения испытаний представляется в следующей последовательности: отверженный битумно-минеральный материал измельчается и отбираются фракции 2,5–5,0 мм; навеска материала 1 г (в трех параллелях) встряхивается в течение 15 мин в 20 мл раствора красителя. После выдерживания в течение суток определяется концентрация раствора, для чего отбирается проба в 10 мл раствора и помещается в кювету фотоэлектроколориметра. Для изучения адгезии битумного вяжущего к шлакам сталеплавильного производства использовался фотометр КФК-3-«ЗОМЗ».

Принцип измерения, в частности, коэффициента светопропускания, состоит в сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через кювету с контрольной жидкостью, со световым потоком Φ , прошедшим через кювету с исследуемой жидкостью. Устанавливается отношение данных световых потоков. Адсорбция красителя определяется по соотношению оптических плотностей, полученных на приборе, и вычисляется по формуле

$$a = \frac{\Delta_0 - \Delta_1}{\Delta_0} \cdot 100 \%,$$

где Δ_0 – исходная плотность раствора красителя;

Δ_1 – равновесная плотность раствора красителя после контактирования с битумной смесью.

Были испытаны битумно-минеральные системы, состоящие из битумного вяжущего с наноразмерными добавками и тонкомолотого наполнителя из сталеплавильного шлака соотношением 1:4 с тонкостью измельчения до удельной поверхности 2800–3100 см² / г. Смеси отверждались в нормальных температурно-влажностных условиях в течение суток.

Для выяснения величины и характера изменений адгезионной связи между модифицированным битумом и наполнителем подготовленные пробы подвергались воздействиям агрессивных сред по ускоренному режиму путем обработки ацетоном. Такая обработка давала возможность нарушать сцепление наполнителя с битумом и получать открытую поверхность минерального порошка, что способствует интенсивной адсорбции красителя из раствора.

Краситель метиленовый синий не поглощается битумным вяжущим, т.е. его адсорбция битумно-минеральной смесью связана в основном только со свойствами и активностью наполнителя, его способностью создавать прочный контакт. Тогда отношение адсорбции красителя смесями до обработки ацетоном (агрессивной средой) (a_n) и после обработки (a_0) будет являться открытой поверхностью наполнителя в битумно-минеральной смеси:

$$S_0 = \frac{a_n}{a_0} \cdot 100 \% ; \quad S_0^1 = \frac{a_n^1}{a_0} \cdot 100 \%,$$

где S_0 и S_0^1 – открытая поверхность наполнителя в битумной смеси до обработки и после обработки композиций в ацетоне.

Относительная величина показателя адгезии А была определена по формуле:

$$A = 100 - (S_0^1 - S_0) \text{ или } A = 100 - \Delta S_0, \%$$

где $\Delta S = S_0^1 - S_0$ – приращение открытой поверхности наполнителя после обработки в химической среде.

Результаты определения показателя адгезии модифицированного нанодобавками битумного вяжущего к различным минеральным наполнителям из сталеплавильных шлаков после обработки в течение одного часа в ацетоне представлены в табл. 2.

Анализ результатов свидетельствует о различной адгезионной способности тонкомолотых наполнителей к битумному вяжущему и, следовательно, о различной активности их по отношению к данному модифицированному составу. Так, наименьшей адгезией обладают составы без нанодобавок, что выражается в показателях от 28 до 35 %. Меньшие значения показателя адгезионной прочности для конвертерного шлака могут быть объяснены повышенным содержанием кварцевых и железистых включений.

В целом низкая адгезия сталеплавильного шлака объясняется наличием на поверхности зерен кварца гидроксильной пленки, ухудшающей контакт наполнителя с битумным вяжущим, что способствует снижению прочности асфальтобетона. При введении в битумное вяжущее 0,01 % УНТ (от массы битума) отмечено увеличение адгезионной прочности более чем в 1,5 раза, а введение 0,05 % УНТ приводит к дальнейшему росту этого показателя

Таблица 2. Показатели адгезии битумного вяжущего с нанодобавками к наполнителям из сталеплавильного шлака после обработки ацетоном

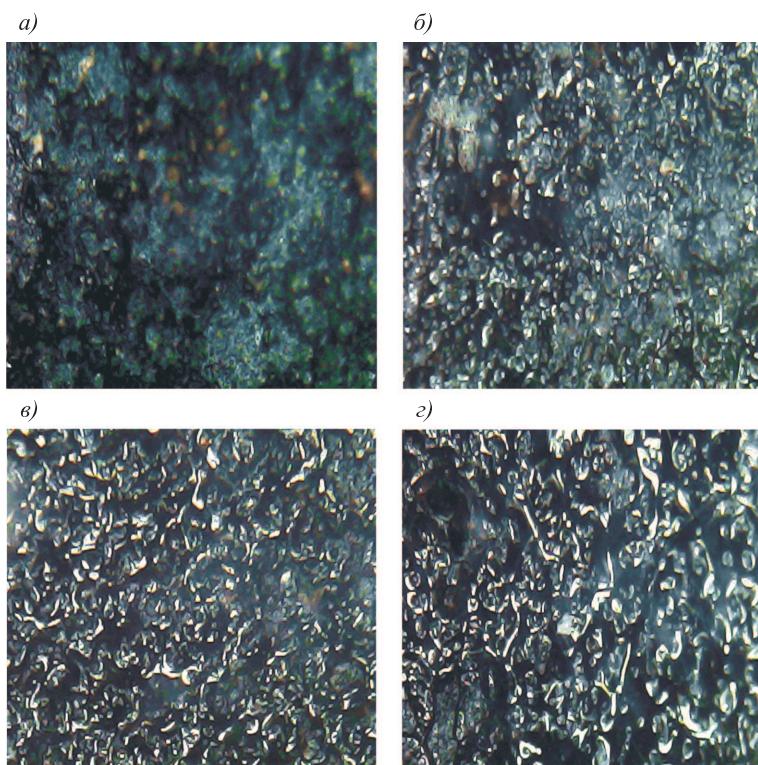
Table 2. Indicators of adhesion of bitumen binder with nanoadditives to fillers from steelmaking slag after acetone treatment

Шлаковый наполнитель	Содержание УНТ, %	Адсорбция наполнителя a_0 , %	Открытая поверхность наполнителя		Приращение открытой поверхности $\Delta S = S_0^1 - S_0, \%$	Адгезия $A = 100 - \Delta S_0, \%$
			до обработки S_0	после обработки S_0^1		
Мартеновский	Без добавки	66,7	8,2	74,2	66,0	34,0
Конвертерный	Без добавки	57,0	5,8	77,5	71,7	28,3
Шлак печь-ковш	Без добавки	63,3	3,9	79,4	65,5	34,5
Мартеновский	0,01	57,0	4,5	48,1	43,6	56,4
Конвертерный	0,05	66,7	6,3	49,9	43,6	56,4
Шлак печь-ковш	0,10	63,3	3,1	49,4	46,3	53,7
Мартеновский	0,01	57,0	5,1	26,2	21,1	78,9
Конвертерный	0,05	66,7	7,3	29,4	22,1	77,9
Шлак печь-ковш	0,10	63,3	3,8	19,8	16,0	84,0
Мартеновский	0,01	57,0	6,4	36,6	30,2	69,8
Конвертерный	0,05	66,7	5,7	31,7	26,0	74,0
Шлак печь-ковш	0,10	63,3	3,6	24,1	20,5	79,5

в 2–2,5 раза. Повышение количества нанодобавки до 0,10 % не приводит к пропорциональному повышению адгезии, что, на наш взгляд, объясняется избытком центров кристаллизации и ухудшением структуры модифицированного битумного вяжущего на поверхности шлакового заполнителя. Даные предположения подтверждаются рядом работ [4–6, 9–11].

Сравнение результатов фотоэлектроколориметрических исследований с физико-механическими показателями и изучением микроструктуры наполненных модифицированных нанодобавкой УНД битумно-минеральных составов дает полное право считать тонкомолотый сталеплавильный шлаковый заполнитель вполне приемлемым для производства асфальтобетона. На рисунке представлены микрофотографии структуры модифицированных нанодобавками битумных вяжущих на сталеплавильных шлаках.

Изучение микроструктуры позволило осуществить сравнение структурных превращений на этапах формирования конгломератного материала при изменениях рецептур, связанных с различием дозировки нанодобавок. На рисунке, *a* представлены фрагменты микроструктуры асфальтового бетона без наноразмерных добавок. Отмечена рыхлая неупорядоченная структура, создание которой не отличается равномерно распределенными фазами,



Микроструктура асфальтового бетона на сталеплавильных шлаках,
×1000

a – без нанодобавок; *b–d* – добавка УНД (*b* – 0,01 %; *c* – 0,05 %; *d* – 0,10 %)

Microstructure of asphalt concrete on steelmaking slags, ×1000
a – without nanoadditives; *b–d* – additive UND (*b* – 0,01 %; *c* – 0,05 %;
d – 0,10 %)

присущими для эффективной макроструктуры. Наблюдаются некоторые неравномерности практически по всему полю видимости микроскопа.

Введение добавки углеродных нанотрубок в количестве 0,01 % (рисунок, б) способствует появлению микроцентров кристаллизации и формированию макроструктуры с большей степенью упорядоченности по сравнению с бездобавочным вариантом. В целом данная макроструктура выравнивается за счет формирования распределенных по всему полю микроцентров, обеспечивающих четкость и упорядоченность материала.

Еще более упорядоченной выглядит макроструктура битумно-минерального вяжущего с добавкой 0,05 % углеродных нанотрубок. Данный состав отличается равномерно распределенными центрами кристаллизации, которые присутствуют в достаточном объеме для формирования прочной взаимосвязи между битумным вяжущим и минеральным наполнителем. Данное положение хорошо согласуется с результатами фотоэлектроколориметрических исследований, показавших, что данный состав обладает повышенной адгезионной прочностью, которая и образовалась благодаря активному взаимодействию компонентов с равномерным распределением центров кристаллизации углеродных нанотрубок, что подтверждается рядом публикаций [4–6, 9–11].

При дальнейшем увеличении дозировки нанодобавки УНТ отмечены нарушения структуры и упорядоченности распределения центров кристаллизации, что вызвано избытком активных частиц, способных обеспечить взаимодействие с фрагментами битумного вяжущего. В результате переизбытка активных частиц наступает нарушение упорядоченности, что приводит к ухудшению физико-механических показателей. Данное положение подтверждается неравномерностью макроструктурных образований и, как следствие, приводит к снижению адгезионной прочности модифицированного битумного вяжущего. Выводы хорошо согласуются с результатами термомеханических и физико-механических исследований.

Заключение. Таким образом, исследования позволяют сделать вывод о том, что при твердении асфальтобетонов на сталеплавильном шлаке начальная величина адгезионной прочности не превышает 35 % от возможного максимального показателя и вызвана в основном в большей степени не физико-химическим процессом, а механическим взаимодействием.

Введение нанодобавки из углеродных нанотрубок в количестве 0,05 % создает равномерно распределенную структуру за счет включения в физико-химическое взаимодействие центров кристаллизации, обеспечивающих повышенную адгезию к сталеплавильному шлаковому заполнителю, что выражается в упорядоченной макроструктуре. По результатам исследований авторами подготовлены рекомендации для внедрения эффективных наноразмерных добавок при производстве асфальтобетона на сталеплавильных шлаках.

Список источников

1. Пименов А. Т., Прибылов В. С. Вовлечение отходов черной металлургии в производство строительных материалов // Известия вузов. Строительство. 2021. № 4. С. 114–120.

2. Самодуров С.И. Дорожный шлаковый асфальтовый бетон: Дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж, 1982. 388 с.
3. Рыбьев И.А. Асфальтовые бетоны. М.: Высш. шк., 1969. 399 с.
4. Шестаков Н.И., Урханова Л.А., Буюнтуев С.Л. и др. Асфальтобетон с использованием углеродных наномодификаторов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 6. С. 21–30.
5. Беляев К.В., Чулкова И.Л. Модификация битума техническим углеродом // Вестник СибАДИ. 2019. Т. 16, № 4. С. 477–484.
6. Королёв И.В. О битумной пленке на минеральных зернах асфальтобетона // Автомобильные дороги. 1981. № 7. С. 23–24.
7. Пичугин А.П., Пчельников А.В., Хританков В.Ф., Смирнова О.Е. Изучение адгезионных свойств полимерсодержащих композиций к металлическим конструкциям методами фотоэлектроколориметрии // Известия вузов. Строительство. 2022. № 7. С. 39–48.
8. Книгина Г.И., Корнеева В.Н., Петрова Ф.Ф. Об использовании метода фотоэлектроколориметрии для изучения адгезии полимера к минеральному наполнителю // Известия вузов. Строительство. 1968. № 3. С. 164–168.
9. Усов Б.А., Горбунова Т.Н. Свойства и модификация битумных вяжущих // Системные технологии. 2017. № 22. С. 72–88.
10. Лукашевич В.Н., Ефанов И.Н. Исследование влияния технологии приготовления асфальтобетонных смесей на процессы старения асфальтового вяжущего при использовании волокнистых сорбентов в качестве дисперсной арматуры // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 2. С. 191–196.
11. Пичугин А.П., Пчельников А.В., Хританков В.Ф., Туляганов А.К. Оценка эффективности использования нанодобавок в защитных покрытиях // Строительные материалы. 2023. № 3. С. 20–26.

References

1. Pimenov A.T., Pribylov V.S. Involvement of ferrous metallurgy waste in the production of building materials. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo = News of Higher Educational Institutions. Construction.* 2021; (4): 114–120. (In Russ.).
2. Samodurov S.I. Road slag asphalt concrete: Diss. ... DSc. Voronezh, 1982. 388 p. (In Russ.).
3. Rybyev I.A. Asphalt concretes. Moscow, 1969. 399 p. (In Russ.).
4. Shestakov N.I., Urkhanova L.A., Buyantuev S.L. et al. Asphalt concrete using carbon nanomodifiers. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova = Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov.* 2015; (6): 21–30. (In Russ.).
5. Belyaev K.V., Chulkova I.L. Modification of bitumen with technical carbon. *Vestnik SibADI = SibADI Bulletin.* 2019; 16(4): 477–484. (In Russ.).
6. Korolev I.V. About bitumen film on mineral grains of asphalt concrete. *Avtomobil'nyye dorogi = Highways.* 1981; (7): 23–24. (In Russ.).
7. Pichugin A.P., Pchelnikov A.V., Khritankov V.F., Smirnova O.E. Studying the adhesive properties of polymer-containing compositions to metal structures by photoelectrocolorimetry methods. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo = News of Higher Educational Institutions. Construction.* 2022; (7): 39–48. (In Russ.).
8. Knigina G.I., Korneeva V.N., Petrova F.F. On the use of the photoelectrocolorimetry method to study the adhesion of polymer to mineral filler. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo = News of Higher Educational Institutions. Construction.* 1968; (3): 164–168. (In Russ.).
9. Usov B.A., Gorbunova T.N. Properties and modification of bitumen binders. *Sistemnyye tekhnologii = System technologies.* 2017; (22): 72–88. (In Russ.).

10. Lukashevich V.N., Efanova I.N. Investigation of the influence of the technology of preparation of asphalt concrete mixtures on the aging processes of asphalt binder when using fibrous sorbents as dispersed reinforcement. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkitekturno-stroitel'nogo universiteta = Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering.* 2012; (2): 191–196. (In Russ.).
11. Pichugin A.P., Pchelnikov A.V., Khritankov V.F., Tulyaganov A.K. Evaluation of the effectiveness of the use of nano-additives in protective coatings. *Stroitel'nyye materialy = Building materials.* 2023; (3): 20–26. (In Russ.).

Информация об авторах

В.С. Прибылов – аспирант

А.П. Пичугин – доктор технических наук, профессор

А.С. Денисов – доктор технических наук, профессор

Information about the authors

V.S. Pribylov – Post-graduate Student

A.P. Pichugin – DSc, Professor

A.S. Denisov – DSc, Professor

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 19.01.2023

The article was submitted 19.01.2023

Одобрена после рецензирования 19.02.2023

Approved after reviewing 19.02.2023

Принята к публикации 26.02.2023

Accepted for publication 26.02.2023