

Primljen / Received: 18.10.2017.

Ispravljen / Corrected: 2.5.2018.

Prihvaćen / Accepted: 4.7.2018.

Dostupno online / Available online: 25.10.2018.

Ocjena osjetljivosti asfalta modificiranog aluminijevim trihidratom na vlagu

Autori:



Doc.dr.sc. **Shengjie Liu**, dipl.ing.građ.
Sveučilište Hohai, Kina
Fakultet za građevinarstvo i promet
lsjwork@126.com



Dr.sc. **Sheng Bo Zhou**, dipl.ing.građ.
Institut Guangxi za istraživanja u prometu, Kina
zhoushengbo2005@163.com



Yinshan Xu, dipl.ing.građ.
Institut za prometne znanosti Zhejiang, Kina
xys0613@126.com

Izvorni znanstveni rad

Shengjie Liu, Sheng Bo Zhou, Yinshan Xu

Ocjena osjetljivosti asfalta modificiranog aluminijevim trihidratom na vlagu

U radu je na temelju slobodne površinske energije, ocijenjena osjetljivost asfalta s aluminijevim trihidratom na vlagu. Analizirana su fizikalna svojstva i zapaljivost uzoraka s dodatkom aluminijeva trihidrata. Za potrebe istraživanja izrađeni su uzorci asfalta modificiranog stiren-butadien-stirenom s različitim udjelima ATH-a (0-14 %). Na uzorcima s dodatkom ATH-a analizirano je povećanje viskoznosti, točka razmekšanja, otpornost bitumena prema kolotražanju, granični indeks kisika i indeks penetracije. Iz aspekta mikromehanizama, ATH u velikoj mjeri nepovoljno utječe na oštećenje asfaltne mješavine uslijed djelovanja vlage.

Ključne riječi:

asfaltno vezivo, aluminijev trihidrat, osjetljivost na vlagu, slobodna površinska energija

Original scientific paper

Shengjie Liu, Sheng Bo Zhou, Yinshan Xu

Estimating moisture susceptibility of asphalt modified with alumina trihydrate

The moisture susceptibility of asphalt containing alumina trihydrate (ATH) was assessed through the surface free energy. Physical properties and flame retardancy of ATH samples were also investigated. For research purposes SBS modified asphalt samples with different dosages (0-14 %) of ATH were prepared. Increased viscosity, softening point limiting oxygen index and lower penetration ductility, were investigated for the ATH modified samples. ATH has a significant negative effect on the moisture-induced damage potential of asphalt mixture from the view of micromechanisms.

Key words:

asphalt binder, alumina trihydrate, moisture susceptibility, surface free energy

Wissenschaftlicher Originalbeitrag

Shengjie Liu, Sheng Bo Zhou, Yinshan Xu

Bewertung der Empfindlichkeit des Asphalts, der durch Aluminiumtrihydrat gegen Feuchtigkeit modifiziert wurde

In der Abhandlung wurde, basierend auf der freien Oberflächenenergie, die Empfindlichkeit des Asphalt mit Aluminiumtrihydrat (ATH) auf die Feuchtigkeit bewertet. Analysiert wurden die physikalischen Merkmale und die Entflammbarkeit der Proben des Bindemittels mit Zusatz von ATH. Für Forschungszwecke, wurden Asphaltproben angefertigt, die mit Styrol-Butadien-Styrol mit unterschiedlichen Anteilen von ATH (0-14 %) modifiziert wurden. An den Proben mit Zusatz von ATH wurde Folgendes analysiert: Erhöhung der Viskosität, Aufweichpunkt, Beständigkeit des Bitumens auf Spurbildung Grenzindex des Sauerstoffs und Penetrationsindex. Unter dem Aspekt der Mikromechanik wirkt sich ATH auf die Beschädigung der Asphaltmischung aufgrund der Wirkung von Feuchtigkeit stark negativ aus.

Schlüsselwörter:

Asphaltbindemittel, Aluminiumtrihydrat, Empfindlichkeit auf Feuchtigkeit, freie Oberflächenenergie

1. Uvod

Usljed ubrzanog razvoja cestovne prometne mreže, u planinskim područjima Kine izgrađen je velik broj cestovnih tunela. Do kraja 2016. godine u toj je zemlji izgrađeno više od 15 000 cestovnih tunela ukupne duljine 14.039,7 km [1], od čega dugi tuneli ($L \geq 1000$ m) čine 740 km. Iako izgradnja tunela u velikoj mjeri pogoduje odvijanju cestovnog prometa, u takvim su poluzatvorenim prostorima otežane akcije spašavanja u slučaju prometnih nesreća u kojima dolazi do izbijanja požara [2]. U prethodnih nekoliko desetljeća u tunelima je zabilježen velik broj požara koji su rezultirali s vrlo ozbiljnim posljedicama [3]. Kako bi se taj problem riješio, prilikom izgradnje tunela treba upotrebljavati materijale koji su otporniji na gorenje.

Asfaltni se kolnici, zbog svojih brojnih dobrih karakteristika i dugog vijeka trajanja, često koriste pri izgradnji cestovnih prometnica. Ipak, velik nedostatak takvih kolnika je to što su u slučaju prometnih nesreća u kojima dolazi do izbijanja požara vrlo zapaljivi. Usljed gorenja asfaltnih kolnika stvaraju se velike količine dima i otrovnih plinova koji ometaju daljnje odvijanje prometa te otežavaju akcije spašavanja [4]. S obzirom na navedeno, velik broj novijih istraživanja se bavio razvojem asfaltnih kolnika za primjenu u tunelima koji su otporniji na gorenje. Aditivi koji usporavaju gorenje pokazali su se vrlo uspješnom mjerom za sprječavanje gorenja ili/i pirolize asfalta [5]. Posljednjih su se godina upotrebljavali sljedeći aditivi: magnezijev hidroksid, dekabromodifenil oksid, dekabromodifenil etan, aluminijev trihidrat, antimono oksid, amonijev polifosfat i pantaeritritol [6]. Aluminijev trihidrat (ATH) je vrlo popularan aditiv koji se zbog niske cijene, sigurnosti u primjeni te ekološke prihvatljivosti sve češće primjenjuje za usporavanje ili sprječavanje gorenja asfalta.

Trenutačno se proučavaju problemi kao što su: svojstva aditiva za usporavanje gorenja, trajnost asfalta koji sadrže takve aditive, postupci projektiranja asfaltnih mješavina s aditivima te utjecaj aditiva na performanse kolnika. Toplinska degradacija i mehanizam modifikacije aditiva za usporavanje gorenja (eng. *flame retardant* - FR) asfaltnih materijala određuju se na temelju termogravimetrijske analize i infracrvenog zračenja [7, 8]. Istraživači upućuju i na mogućnost pojave oštećenja asfalta s dodatkom FR-a koja nastaju uslijed djelovanja vlage, i to naročito

s aspekta mikromehanizama. Ta su istraživanja iznimno bitna jer su neki tuneli vrlo vlažni. U novije su vrijeme razvijene mnoge teorije i metode za procjenu i objašnjenje razloga nastanka oštećenja na asfaltu uslijed djelovanja vlage. Slobodna površinska energija (eng. *surface free energy* - SFE) je vrlo djelotvorna i uspješna metoda za ocjenu osjetljivosti asfaltnih mješavina na vlagu jer može prikazati kohezijsku i adhezijsku čvrstoću asfalta i asfaltnih agregata s aspekta mikromehanizama [9, 10]. Slobodna površinska energija materijala može se promatrati kao kapacitet koji je potreban za oblikovanje jedinične površine nove plohe takvog materijala. SFE se uspješno koristi za procjenu osjetljivosti asfaltnih materijala na vlagu.

Cilj je ovog istraživanja utvrditi kolika je opasnost od pojave oštećenja asfalta s dodatkom ATH-a uslijed djelovanja vlage pomoću SFE metode. Ispitani su: penetracija, duktilnost i točka razmekšanja te otpornost na pojavu kolotruga i gorenje asfalta s dodatkom ATH-a. SFE komponente asfalta određene su mjerenjem statičkog dodirnog kuta. Kako bi se odredila osjetljivost asfalta s dodatkom ATH-a na djelovanje vlage, izračunani su kohezijska energija, učinak odvajanja, učinak adhezije i omjer energije.

2. Materijali i metode

2.1. Asfalt i aditiv koji usporava gorenje

Osnovni asfalt korišten u istraživanju je asfalt s dodatkom SBS-a (I-C), koji se često primjenjuje u Kini. Njegova osnovna fizikalna svojstva prikazana su u tablici 1. Aditiv koji usporava gorenje bio je aluminijev trihidrat (ATH) koji se sastoji od mikro AH-2. Njegov osnovni tehnički indeks prikazan je u tablici 2.

2.2. Agregat i ispitne tekućine

U ispitivanju su korištene tri vrste agregata iz provincije Jiansu u Kini. Njihova osnovna fizikalna svojstva i komponente slobodne površinske energije prikazane su u tablici 3.

Ispitne tekućine za mjerenje dodirnog kuta s ispitnim vezivima bile su: formamid, destilirana voda i glicerol. SFE parametri navedenih tekućina prikazani su u tablici 4.

Tablica 1. Osnovna fizikalna svojstva asfalta s dodatkom stiren-butadien-stiren (SBS)

Ispitni parametri	Penetracija (100 g, 5 s, 25 °C)/0,1 mm	Duktilnost (15 °C)/cm	Točka razmekšanja / °C	(Ostatak nakon RTFOT) Gubitak mase [%]	(Ostatak nakon RTFOT) Omjer penetracije (25 °C)/ [%]
Rezultati	53,6	34,3	68,7	-0,02	69,4

Tablica 2. Osnovni tehnički indeks aluminijeva trihidrata (ATH)

Parametri	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	pH	Promjer čestice
Rezultati	64 %	0,3 %	0,03 %	0,01 %	8,5	3 μm

Tablica 3. Fizikalna svojstva i slobodne površinske energije (SFE) komponente agregata

Agregati	Gustoća [g/cm ³]	Udio SiO ₂ [%]	pH	γ^{LW} (Lifshitz-Van der Waals)	γ^{AB} (Kiselinska baza)	γ (Ukupno SFE)
Vapnenac	2,720	4,8	8,8	8,01	48,17	56,19
Bazalt	2,952	48,7	7,9	7,86	44,98	52,84
Granit	2,861	67,5	6,5	7,07	48,55	55,62

Tablica 4. SFE parametri ispitnih tekućina (mJ/m²)

Ispitne tekućine	γ^{LW}	γ^{AB}	γ
Formamid	39,4	19,6	59,0
Destilirana voda	18,7	53,6	72,3
Glicerol	28,3	36,9	65,2

2.3. Priprema bitumena s dodatkom ATH-a

Bitumeni s dodatkom ATH-a pripremljeni su miješanjem u miješalici pri brzini od 4.000 okretaja u minuti i temperaturi od 165 °C. Vezivo je zagrijavano u željeznom spremniku dok nije poprimilo tekuće stanje. Vezivu je zatim dodano 6-14 mas % ATH-a, nakon čega je uslijedilo miješanje u trajanju od 30 min kako bi se dobili uzorci asfalta s dodatkom ATH-a. Na taj način pripremljeni asfaltni uzorci upotrijebljeni u ispitivanjima opisanim su u nastavku.

2.4. Metode ispitivanja

2.4.1. Određivanje svojstava asfalta s dodatkom ATH-a

Fizikalna i mehanička svojstva asfalta s dodatkom ATH-a određena su nizom ispitivanja. Uvjeti ispitivanja asfaltnih uzoraka (penetracija pri 25 °C, duktilnost pri 5 °C, točka razmekšanja i viskoznost pri 135 °C) definirani su na temelju kineske norme JTG E20-2011 [11]. Otpornost asfalta s dodatkom ATH-a na pojavu kolotruga ocijenjena je na temelju faktora otpornosti bitumena ($G^*/\sin\delta$) izmjerenog pomoću dinamičkog posmičnog reometra (DSR-a) pri frekvenciji 10 rad/s i rasponu temperatura od 58 do 82 °C, prema normi ASTM D 7175 [12].

2.4.2. Određivanje otpornosti na gorenje asfalta s dodatkom ATH-a

Otpornost asfalta s dodatkom ATH-a na gorenje određena je na temelju graničnog indeksa kisika (eng. *limiting oxygen index - LOI*), koji prema normi ASTM D-2863 [13] predstavlja minimalnu koncentraciju kisiku pri kojoj asfalt može gorjeti. Dimenzije uzorka asfalta s dodatkom ATH-a iznosile su 110 × 6,5 × 3 mm.

2.4.3. Mjerenje dodirnih kutova

Površinske energije asfalta s dodatkom ATH-a mjerene su pomoću dodirnog kuta - najjednostavnijeg i najčešće

korištenog postupka za mjerenje površinske energije. Mjerenje je provedeno pomoću uređaja Drpo Shape Analyser 10. U analizi su korištene sljedeće ispitne tekućine: destilirana voda, glicerol i formamid.

2.4.4. SFE parametri i osnove

U skladu s preporukama dosadašnjih istraživanja [14-16], osjetljivost asfalta s dodatkom ATH-a na vlagu ocijenjena je pomoću SFE komponenata, isto kao i kohezijska energija asfalta, učinak adhezije (u suhim uvjetima), učinak odvajanja (u mokrim uvjetima), kvašenje i omjer energije.

Odnos između dodirnog kuta (θ), SFE-a tekućeg ili krutog materijala (γ_l ili γ_s) te energije između tekućeg i krutog materijala (γ_{ls}) određeni su pomoću Youngove jednadžbe (1) [17]:

$$\gamma_{ls} \cos\theta = \gamma_s - \gamma_l \quad (1)$$

gdje je γ slobodna površinska energija materijala (l i s označavaju tekuće i kruto stanje).

γ_{ls} je energija između tekućeg i krutog materijala. Ta se energija može izračunati pomoću jednadžbe (2), koja se zasniva na Owensovoj i Wendtovoj metodi [18]:

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_s^{AB} \gamma_l^{AB}} \quad (2)$$

gdje je γ^{LW} komponenta Lifshitz Van der Waalsa, a γ^{AB} kiselobazne komponente.

Potrebno je napomenuti da se SFE sastoji od dvije komponente: Lifshitz Van der Waalsove (ne polarne) komponente i kiselobazne komponente [19]. Ukupna slobodna površinska energija određena je kombinacijom tih dvaju komponenata, za slučaj kada je materijal tekući odnosno krut:

$$\gamma_l = \gamma_l^{LW} + \gamma_l^{AB} \quad (3)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (4)$$

Ta je analiza primijenjena za određivanje odnosa između dodirnog kuta i SFE komponentata, kao što je prikazano u jednadžbi (5):

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^{LW}}} = \sqrt{\gamma_s^{AB}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^{AB}}{\gamma_l^{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^{LW}} \quad (5)$$

Kohezijska energija (W_{II}^c), koja osigurava da se materijali međusobno privlače zbog same prirode privlačenja, izračunana je prema jednadžbi (6):

$$W_{II}^c = 2\gamma_l \quad (6)$$

Učinak adhezije je promatran kao energija potrebna za odvajanje asfalta od agregata, što može okarakterizirati čvrstoću veze u mješavini asfalta i agregata. Učinak adhezije u suhim uvjetima (W_{dry}^a) i učinak odvajanja u mokrim uvjetima (W_{wet}^a) mogu se izračunati pomoću jednadžbi (7) i (8):

$$W_{dry}^a = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{ls} = 2\sqrt{\gamma_l^{LW}\gamma_s^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_l^{AB}\gamma_s^{AB}} \quad (7)$$

$$W_{wet}^a = \gamma_{wl} + \gamma_{ws} - \gamma_{ls} = 2(\gamma_{water} + \sqrt{\gamma_l^{LW}\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^{AB}\gamma_s^{AB}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}\gamma_w^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{AB}\gamma_w^{AB}} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_w^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^{AB}\gamma_w^{AB}}) \quad (8)$$

Prema istraživanju Akvarez-a i dr. [20] kvašenje se može iskazati pomoću koeficijenta širenja kao što je prikazano u jednadžbi (9):

$$SC = W_{dry}^a - W_{II}^c \quad (9)$$

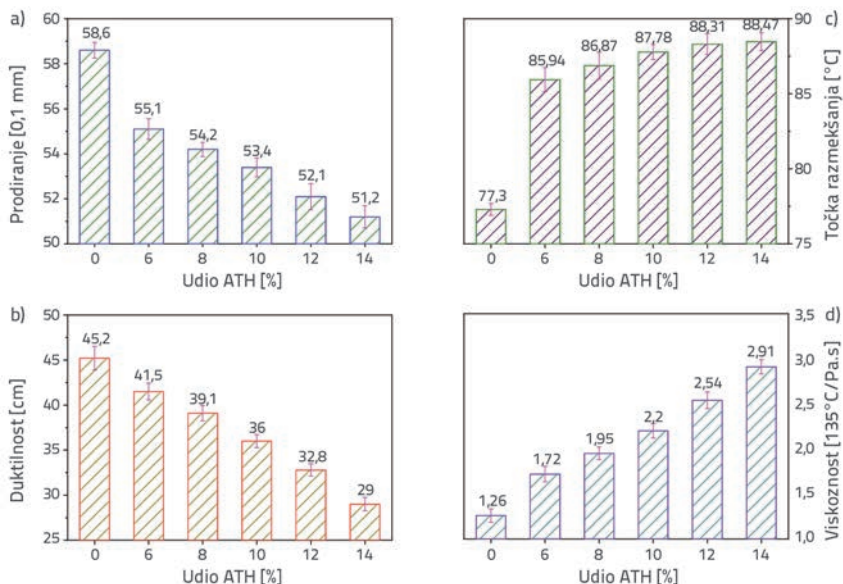
Howson i dr. [21] i Little i dr. [22] povezali su kohezijsku i adhezijsku energiju u jedan izraz prikazan u jednadžbi (10):

$$ER = \frac{SC}{W_{wet}^a} \quad (10)$$

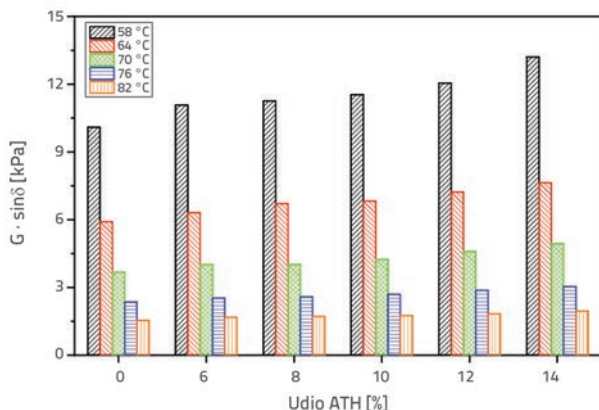
3. Rezultati i rasprava

3.1. Fizikalna svojstva

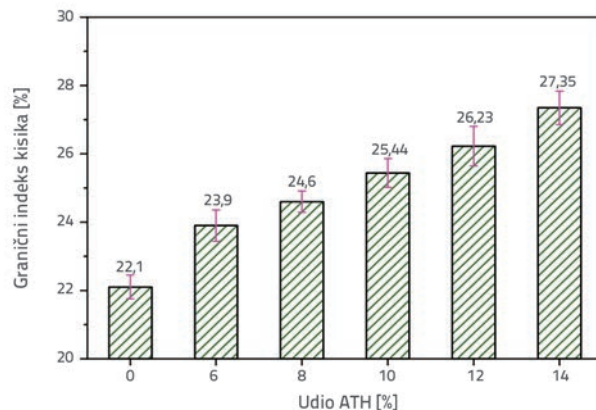
Rezultati penetracije, duktilnosti, točke razmekšanja i viskoznosti asfalta s dodatkom ATH-a prikazani su na slici 1. Može se uočiti da se prodiranje pri temperaturi od 25 °C i duktilnost pri temperaturi od 5 °C smanjuju s povećanjem udjela ATH-a, a točka razmekšanja i viskoznost pri 135 °C značajno su povoljnije u usporedbi s čistim (baznim) asfaltom. Na primjer, kada je asfaltu dodano 6 % ATH-a, penetracija i duktilnost su se smanjili za 6 % odnosno 8 %. Takav rezultat upućuje na to da ATH aditivi povećavaju krutost asfalta. Nadalje, kod uzoraka asfalta s udjelom ATH-a u iznosu od 6 %, točka razmekšanja i viskoznost su se povećale za 11,18 % odnosno 36,51 %. To također dokazuje da krutost asfalta raste



Slika 1. Fizikalna svojstva asfalta s dodatkom ATH-a



Slika 2. Vrijednost $G^*/\sin\delta$ za asfalt s dodatkom ATH-a



Slika 3. Gраниčni indeks kisika asfalta s dodatkom ATH-a

s dodavanjem ATH-a. Zaključno, asfalt s dodatkom ATH-a je stabilniji pri visokim temperaturama i može biti otporniji na trajne deformacije (pojavu kolotruga) u odnosu na čisti asfalt.

3.2. Otpornost na pojavu kolotruga

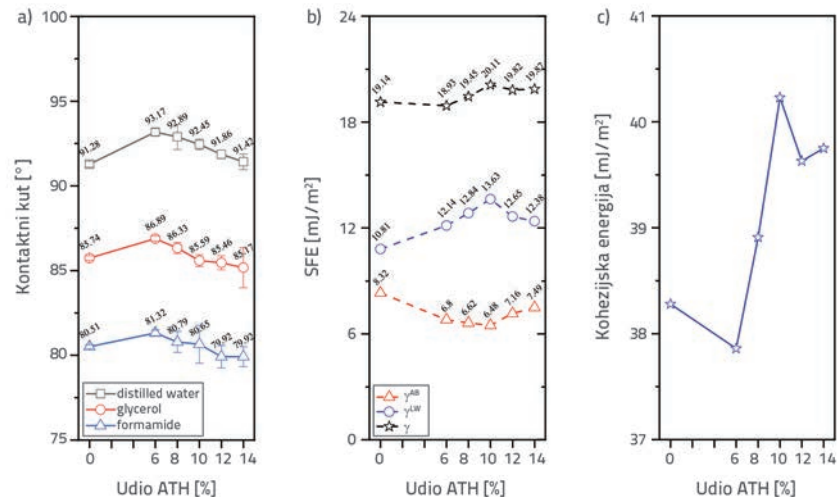
Na slici 2. je prikazana otpornost bitumena prema kolotražanju $G^*/\sin\delta$ pri visokim temperaturama za asfalt s dodatkom ili bez dodatka ATH-a. Kada se ATH dodaje osnovnom asfaltu pri različitim temperaturama vrijednost $G^*/\sin\delta$ se povećava. Na primjer, vrijednost $G^*/\sin\delta$ asfalta s udjelom ATH-a u iznosu od 6 % je pri temperaturi od 58 °C porasla za 19,15 %. Općenito, što je vrijednost $G^*/\sin\delta$ veća to je otpornost asfalta na pojavu kolotruga bolja. Rezultati istraživanja pokazuju da se performanse asfalta s dodatkom ATH-a pri visokim temperaturama poboljšavaju s povećanjem udjela ATH-a. Nadalje, promjena amplitude asfalta pri različitim temperaturama otkriva veliku razliku kada je udio ATH-a povećan. Vrijednost $G^*/\sin\delta$ osnovnog asfalta se uslijed povećanja temperature s 58 °C na 9 °C smanjila za 41,4 %. Kod modificiranog asfalta s udjelom ATH-a u iznosu od 6 %, vrijednost $G^*/\sin\delta$ se uslijed povećanja temperature s 58 °C na 64 °C smanjila za 43 %. Razlika u promjeni vrijednosti $G^*/\sin\delta$ upućuje na to da se pri visokim temperaturama svojstva asfalta mijenjaju s dodavanjem ATH-a.

3.3. Otpornost na gorenje

Granični indeks kisika (LOI indeks) pokazatelj je pomoću kojeg je ocijenjena otpornost asfalta s dodatkom ATH-a na gorenje. U ispitivanju su korišteni asfaltni uzorci s različitim udjelima ATH-a. LOI indeksi za promatrane asfaltnu uzorke prikazani su na slici 3. LOI indeks asfalta s dodatkom ATH-a bio je veći od LOI indeksa osnovnog asfalta. Nadalje, LOI indeks se povećavao s povećanjem udjela ATH-a. Zaključeno je da se s dodavanjem ATH-a gorenje modificiranog asfalta usporava. Kao što je prikazano na slici 4., postupna promjena LOI indeksa bila je slična kada se LOI indeks povećao u istom rasponu. Točnije, LOI indeks se povećao za 2,93 %, 3,41 %, 3,11 % i 4,27 % kada se udio ATH-a povećao sa 6 na 8 %, s 8 na 10 %, s 10 na 12 % te s 12 na 14 %.

3.4. Dodirni kut, SFE i kohezijska energija

Izmjereni dodirni kutovi čistog bitumena i bitumena s različitim udjelima ATH-a, uz primjenu odgovarajućih ispitnih tekućina (formamid, destilirana voda i glicerol), prikazani su na slici 4.a. Van der Waalsova komponenta (γ^{LW}) i Lewisova kiselo-bazna komponenta (γ^{AB}) slobodne površinske energije pojedinog asfalta izračunane su na temelju dodirnog kuta pomoću



Slika 4. Utjecaj udjela ATH-a na kohezijsku energiju

jednadžbe (5). Rezultati su prikazani na slici 4.b. Kohezijska energija je izračunata na temelju jednadžbe (6). Ti su rezultati prikazani na slici 4.c.

Na slici 4.a se može vidjeti da se dodirni kut asfalta najprije povećava, a zatim pri udjelu ATH-a većem od 6 % smanjuje. U slučaju vode, dodirni kut asfalta se pri povećanju udjela ATH-a od 0 do 6 % povećao s 91,28° na 93,47°. Suprotan silazni trend zabilježen je u slučaju kada je udio ATH-a povećan sa 6 na 14 %, pri čemu se dodirni kut smanjio na 91,42°. Dodirni kut može izravno ukazati na sposobnost vlaženja ispitne tekućine. Ako je vrijednost dodirnog kuta blizu nule otapalo se u potpunosti širi po površini krutog materijala. Vrijednost dodirnog kuta > 90° upućuje na to da otapalo ne vlaži odnosno da slabo vlaži površinu krutog materijala, a vrijednost dodirnog kuta u rasponu od 0 do 90° upućuje na to da otpalo u određenoj mjeri vlaži površinu krutog materijala. U ovom istraživanju, u slučaju kada je voda korištena kao ispitna tekućina, dodirni kutovi su za sve udjele ATH-a bili > 90°, što znači da ih voda ne vlaži dobro. Nadalje, utvrđeno je da se korištenjem veće količine ATH-a dodirni kut smanjuje. Dodirni kut asfalta s 14 % ATH-a je sličan dodirnom kutu asfalta koji nije modificiran.

Na slici 4.b se može vidjeti da vrijednost Van der Waalsove komponente (γ^{LW}) asfalta najprije raste, a zatim se pri udjelu ATH-a većem od 10 % smanjuje. Suprotan trend zabilježen je kod kiselo-bazne komponente (γ^{AB}), čija vrijednost najprije pada, a pri udjelu ATH-a većem od 10 % raste. Trend ukupne SFE sličan je trendu γ^{LW} . Takva pojava upućuje na činjenicu da je Van der Waalsova komponenta najznačajniji faktor koji utječe na ukupnu vrijednost SFE-a te da se ukupna vrijednost SFE-a postupno povećava s porastom udjela ATH-a. Van der Waalsova komponenta (γ^{LW}), koja se odnosi na nepolarne molekule, obično se smatra otapalom za polarne molekule u asfaltu. S obzirom na navedeno, porast ukupne vrijednosti SFE-a asfalta može upućivati na veću mogućnost vezivanja s agregatima koji su vlažni. Kiselo-bazna komponenta (γ^{AB}), odnosno polarne molekule unutar asfaltnog veziva, ima bitnu ulogu u adheziji na površini

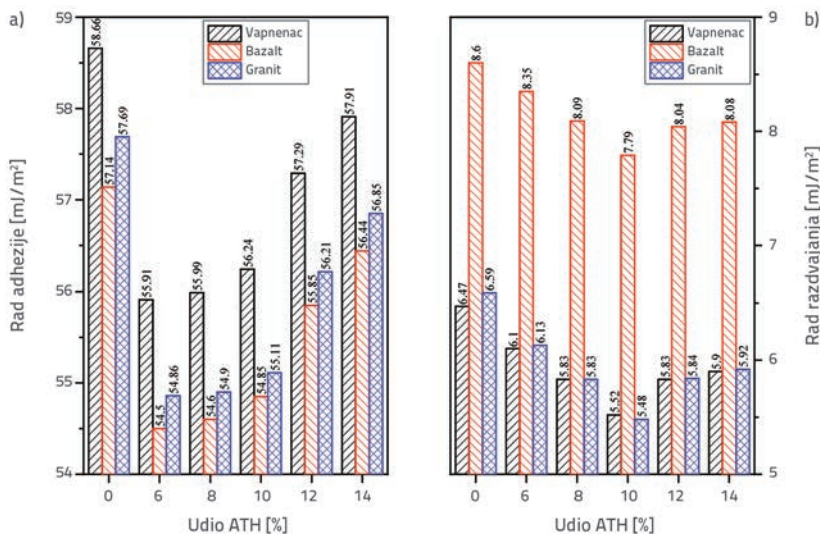
agregata, a sve zbog visoke polarosti površine agregata. U skladu s navedenim, u slučaju kada je udio polarnih molekula u asfaltu niži, polarnost vode je veća od polarnosti asfaltnog veziva, pa voda može lako otkloniti asfaltno vezivo s površine agregata. U ovom istraživanju vrijednost kiselo-bazne komponente asfalta najprije se smanjivala, a zatim se pri udjelu ATH-a većem od 10 % povećavala. To se može objasniti činjenicom da ATH ima i kiselinske i alkalne karakteristike. Kada se ATH (< 10 %) doda (gotovo kiselim) asfaltu, to može rezultirati neutralnom reakcijom i smanjenjem kiselo-bazne komponente. Nadalje, kiselost ATH-a raste s porastom udjela ATH-a, što rezultira porastom kiselo-bazne komponente. Zbog toga

promjena trenda u adheziji mješavine asfalta i agregata može biti slična kiselo-baznoj komponenti. Potencijalna oštećenja asfalta koja mogu nastati uslijed djelovanja vlage treba dodatno istražiti, jer ona uzrokuju smanjenje čvrstoće i krutosti na kontaktu između veziva i agregata.

Procijenjene vrijednosti kohezivne energije ispitanih uzoraka veziva prikazane su na slici 4.c. Budući da je kohezivna energija dvostruko veća od ukupne vrijednosti SFE-a može se zaključiti da kohezivna energija upućuje na slično povećanje kao i SFE. Iako najprije raste, a zatim pri udjelu ATH-a većem od 10 % pada, kohezivna energija asfalta je pri svim udjelima ATH-a veća od kohezivne energije nemodificiranog asfalta. Činjenica da veća kohezivna energija rezultira većom vanjskom energijom za širenje pukotina upućuje na to da je vezivo s dodatkom ATH-a otpornije na djelovanje vlage.

3.5. Učinak adhezije i učinak odvajanja

Indeksi učinka adhezije i učinka odvajanja asfaltnih uzoraka prikazani su na slici 5. Može se uočiti da se učinak adhezije pri



Slika 5. Učinak adhezije i učinak odvajanja

udjelima ATH-a u rasponu od 6 do 10 % smanjuje, a pri većim udjelima ATH-a (12 i 14 %) povećava u odnosu na kontrolni asfalt (slika 5.a). Takav je trend sličan trendu promjene kiselinskih komponenata. Potrebno je naglasiti da je adhezija veziva s dodatkom ATH-a u svim analizama manja nego u slučaju kontrolnog asfalta. Takvi rezultati upućuju na to da se s dodavanjem ATH-a smanjuju oba indeksa za sve tri vrste agregata. Smanjenje adhezije će uzrokovati eksponencijalno povećanje energije sloma [23]. S obzirom na navedeno, rezultati istraživanja upućuju i na to da je asfaltna mješavina s dodatkom ATH-a otpornija na djelovanje vlage. Uočeno je da mješavina vapnenca i asfalta ima najveću, a mješavina bazalta i asfalta najmanju adhezijsku energiju pri različitim udjelima ATH-a. Zato se adhezijski slom na kontaktu između vapnenca i asfalta, pod istim osovinskim opterećenjem i naprezanjima iz okoline, znatno teže inducira.

Slika 5.b također prikazuje da se učinak adhezije neznatno smanjuje s dodavanjem ATH-a. Kod granitnog agregata to smanjenje je veće nego u slučaju drugih agregata. Na primjer, kada se udio ATH-a poveća s 0 % na 10 %, smanjenje adhezije u mješavini asfalta i

Tablica 5. Rezultat analize varijacija učinka adhezije i odvajanja

Izvor	Učinak adhezije				Učinak odvajanja			
	SS	MS	F	P	SS	MS	F	P
Čimbenik A	19,23	3,85	1468,08	< 0,01	1,562	0,312	113,771	< 0,01
Čimbenik B	6,67	3,33	1272,55	< 0,01	19,450	9,725	3540,607	< 0,01
Model	25,9	3,85	1468,08	< 0,01	1,562	0,312	113,771	< 0,01
Intercept	6,67	3,7	1412,21	< 0,01	21,012	3,002	1092,867	< 0,01
Greška	0,026	0,003			0,027	0,003		
Korigirani ukupan iznos	25,926				21,040			

Napomena: DF = stupanj slobode; F = vrijednost F; MS = srednji kvadrat; SS = suma kvadrata. Isti način označavanja koristi se i u nastavku.

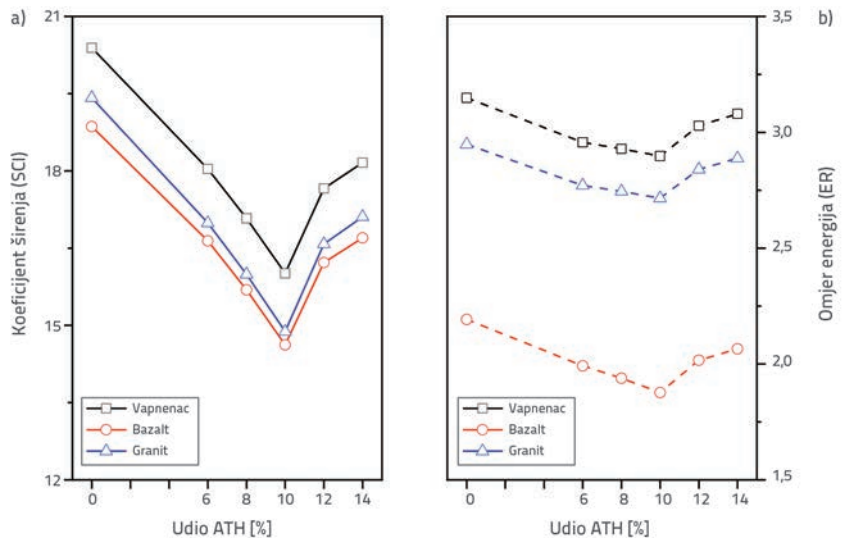
vapnenca iznosi 14,6%, u mješavini asfalta i bazalta 9,4 %, a u mješavini asfalta i granita 17,16 %. Potrebno je napomenuti da je u slučaju svih agregata učinak adhezije najmanji pri udjelu ATH u iznosu od 10 %. Od tri promatrane vrste agregata, bazaltni agregat ima najveći učinak odvajanja, što je znak da je taj materijal najotporniji na djelovanje vlage.

Osjetljivost je analizirana kako bi se ispitalo utječu li ATH i agregat bitno na adheziju i odvajanje. Nezavisne varijable su definirane kao čimbenik A: udio ATH-a (0 %, 6 %, 8 %, 10 %, 12 % i 14 %) i čimbenik B: vrsta agregata (vapnenac, bazalt i granit). Zavisne varijable su definirane kao učinak adhezije i odvajanja. Rezultati analize osjetljivosti prikazani su u tablici 5. Ti su rezultati pokazali da udio ATH-a i vrsta agregata bitno utječu na adheziju i odvajanje pri razini $P < 0,05$. Provedena analiza upućuje na to da će ATH značajno smanjiti učinak adhezije i odvajanja.

3.6. Koeficijenti širenja i omjer energije

Koeficijent širenja (eng. *spreadability coefficient* - SC) asfaltnih uzoraka po površini agregata izračunan je pomoću jednadžbe (9). Rezultati izračunani i određeni za bitumenske mješavine i agregate prikazani su na slici 6.a. Može se uočiti da se širenje osnovnog asfalta pri udjelu ATH-a od 0 do 10 % smanjivalo, a pri udjelu ATH-a > 10 % povećavalo. Općenito, viša vrijednost SC-a upućuje na bolje vlaženje asfalta s agregatom. Ako je vlaženje veće, površina agregata se lakše obavlja asfaltom. Takav rezultat upućuje na to da ATH negativno utječe na obavijanje agregata asfaltom, a naročito zato jer su fizikalna i kemijska svojstva asfalta i agregata u osnovi različita. U različitim mješavinama asfalta i agregata najvišu vrijednost koeficijenta SC je imao vapnenac, a najnižu granit. S obzirom na navedeno, može se zaključiti da mješavina asfalta i vapnenca ima najbolju sposobnost vlaženja i otpornost na djelovanje vlage.

Omjer energije (eng. *energy ratio* - ER), izračunan prema jednadžbi (10), prikazan je na slici 6.b. Može se uočiti da se



Slika 6. Koeficijent širenja i omjer energije

vrijednost ER pri udjelima ATH-a od 6 do 10 % smanjuje, a pri višim udjelima ATH-a (12 % i 14 %) povećava. Vrijednosti ER-a za asfalt s dodatkom ATH-a niže su od onih za osnovni asfalt, iako se pri udjelu ATH-a > 10 % povećavaju. Veća vrijednost ER-a upućuje na veću otpornost mješavine asfalta i agregata na djelovanje vlage. Takav rezultat upućuje na to da ATH negativno utječe na otpornost na djelovanje vlage. Vrijednosti ER-a za različite kombinacije granitnog agregata niže su od onih za kombinacije vapnenačkog i bazaltnog agregata, pri čemu su najviše vrijednosti ER-a zabilježene kod vapnenačkog agregata. To znači da je otpornost na djelovanje vlage najmanja u slučaju granitnih, a najveća u slučaju vapnenačkih kombinacija. Osjetljivost je analizirana kako bi se istražilo utječu li ATH i vrsta agregata značajno na vrijednosti SC-a i ER-a. Nezavisne varijable su također definirane kao čimbenik A: udio ATH-a (0 %, 6 %, 8 %, 10 %, 12 % i 14 %) i čimbenik B: vrsta agregata (vapnenac, bazalt i granit). Zavisne varijable su definirane kao SC i ER. Rezultati analize osjetljivosti prikazani su u tablici 6. Ti su rezultati pokazali da udio ATH-a i vrsta agregata značajno utječu na vrijednosti SC-a i ER-a pri razini $P < 0,05$. Provedena analiza upućuje na to da ATH bitno smanjuje vrijednosti koeficijenta širenja i omjera energije.

Tablica 6. Rezultati analize varijacija koeficijenta širenja (SC) i omjera energije (ER)

Izvor	Koeficijent širenja				Omjer energije			
	SS	MS	F	P	SS	MS	F	P
Faktor A	31,829	6,366	2258,283	< 0,01	0,141	0,028	111,894	< 0,01
Faktor B	6,651	3,326	1179,805	< 0,01	3,340	1,670	6621,960	< 0,01
Model	38,481	5,497	1950,146	< 0,01	3,482	0,497	1971,913	< 0,01
Intercept	5237,420	5237,420	1857973,228	< 0,01	123,036	123,036	487806,960	< 0,01
Greška	0,028	0,003			0,003	0,000		
Korigirani ukupan iznos	38,509				3,484			

4. Zaključak

U ovom je istraživanju, na temelju pristupa koji se zasniva na SFE-u, za različite mješavine asfalta i agregata analizirano sljedeće: komponente SFE-a, učinak kohezije osnovnog asfalta i asfalta s dodatkom ATH-a, učinak adhezije, učinak odvajanja, sposobnost vlaženja i omjer energije. Parametar SFE je izračunan na temelju izmjerenih statičkih dodirnih kutova. Određena su fizikalna svojstva i sposobnost gorenja uzoraka veziva s dodatkom ATH-a kako bi se analizirale njihove performanse. Na temelju rezultata eksperimentalnih istraživanja provedenih u okviru izrade rada zaključeno je sljedeće:

- Nakon dodavanja modifikatora ATH-a zabilježen je porast vrijednosti viskoznosti, točke razmekšanja i parametra $G^*/\sin\delta$ te smanjenje vrijednosti penetracije i duktilnosti.
- Dodavanjem ATH-a se za sve uzorke veziva povećala vrijednost dodirnog kuta, Van der Waalove komponente, ukupne vrijednosti SFE-a i kohezijske energije, a smanjila vrijednost kiselo-bazne komponente.
- U slučaju svih asfaltnih agregata učinak adhezije se prilikom dodavanja ATH-a povećao, a učinak odvajanja smanjio. Sve

vrijednosti adhezije i odvajanja bile su manje od onih za osnovni asfalt i to za različite agregate.

- Usljed dodavanja ATH-a, koeficijenti širenja i omjeri energije su se smanjili, što također upućuje na činjenicu da se otpornost asfaltnih mješavina na vlagu s dodavanjem ATH-a smanjuje.
- Mješavina vapnenca i asfalta ima najveći učinak adhezije i najveći učinak odvajanja od svih analiziranih mješavina agregata i asfalta. S obzirom na navedeno, može se zaključiti da je mješavina asfalta i vapnenca najotpornija na djelovanje vlage.
- Udio ATH-a u iznosu od 10 % odvajanja, sposobnosti vlaženja i omjera energije. Pri tom su udjelu ATH-a asfalti i mješavine asfalta i agregata najmanje otporni na djelovanje vlage.

Zahvala

Istraživanje opisano u ovom radu financirali su Fond za fundamentalna istraživanja za Središnja sveučilišta (2015B11614) i Zaklada Glavnog laboratorija za cestovne građevine i materijale Guangxi (2015gxjgclkf-005).

LITERATURA

- [1] Ministry of Transport of the People's republic of China. Statistical communique of the development of transportation industry in 2017, http://zizhan.mot.gov.cn/zfxgk/bnssj/zhghs/201704/t20170417_2191106.html.
- [2] Bendelius, A.G.: Tunnel fire and life safety within the world road association (PIARC), Tunnelling & Underground Space Technology, 17 (2002) 2, pp.159-161.
- [3] Wangdan, W.: Analysis of highway tunnel fire accidents and study on countermeasures, Sciencepaper Online, Beijing, 2009.
- [4] Borghetti, F., Derudi, M., Gandini, P., Frassoldati, A., Tavelli, S.: Tunnel Fire Testing and Modeling: The Morgex North Tunnel Experiment, Springer, 2017, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49517-0>
- [5] Schartel, B., Bahr, H., Braun, U., Recknagel, C.: Fire risks of burning asphalt, Fire & Materials, 34 (2010) 7, pp. 333-340.
- [6] Cong, P., Yu, J., Wu, S., Luo, X.: Laboratory investigation of the properties of asphalt and its mixtures modified with flame retardant, Construction and Building materials, 22(6) , pp.1037-1042, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.012>
- [7] Lei, Z., Shaofei, W., Hui, L.: Fire disaster reduction and emergency management of long highway tunnels, Chinese journal of underground space and engineering, 8 (2012) S1, pp.1584-1590.
- [8] Cong, P., Chen, S., Yu, J., Wu, S.: Effects of aging on the properties of modified asphalt binder with flame retardants, Construction & Building Materials, 24 (2010) 12, pp. 2554-2558.
- [9] Moraes, R., Velasquez, R., Bahia, H.: Using bond strength and surface energy to estimate moisture resistance of asphalt-aggregate systems. Construction & Building Materials, 130 (2016), pp. 156-170, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.043>
- [10] Tan, Y., Guo, M.: Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic, Construction & Building Materials, 47 (2013) 5, pp. 254-260.
- [11] Ministry of Transport of the People's republic of China. Standard test methods of bitumen and bituminous mixtures for highway engineering, JTG E20-2011, 2011.
- [12] ASTM. Standard test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer, ASTM D 7175, 2008.
- [13] ASTM. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (Oxygen index) ASTM D 2863, 2013.
- [14] Abandansari, H.F., Modarres, A.: Investigating effects of using nanomaterial on moisture susceptibility of hot-mix asphalt using mechanical and thermodynamic methods, Construction and Building Materials, 131 (2017), pp. 667-675, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.052>
- [15] Liu, S., Yu, X., Dong, Y.: Evaluation of moisture susceptibility of foamed warm asphalt produced by water injection using surface free energy method, Construction and Building Materials, 131 (2017), pp. 138-145, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.072>
- [16] Hefer, A., Little, D., Lytton, R.: A Synthesis of Theories and Mechanisms of Bitumen-Aggregate Adhesion Including Recent Advances in Quantifying the Effects of Water, Association of Asphalt Paving Technologists, 2005.
- [17] Oss, C.J.V., Chaudhury, M.K., Good, R.J.: Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, Chemical Reviews, 88 (1988) 6, pp. 927-941.

- [18] Owens, D.K., Wendt, R.C.: Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (1969) 8, pp. 1741-1747.
- [19] Van Oss, C.J., Good, R.J.: *Interfacial Forces in Aqueous Media*, New York, Marcel Dekker, 1994.
- [20] Alvarez, A.E., Ovalles, E., Martin, A.E.: Comparison of asphalt rubber-aggregate and polymer modified asphalt-aggregate systems in terms of surface free energy and energy indices, *Construction & Building Materials*, 35 (2012) 10, pp. 385-392.
- [21] Howson, J., Masad, E.A., Bhasin, A., Branco, V.C., Arambula, E., Lytton, R.L., Little, D.N.: System for the evaluation of moisture damage using fundamental material properties, Texas Transportation Institute, Texas A&M University, 2007.
- [22] Little, D.N., Bhasin, A.: Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement, *Transp. Res. Board NCHRP Project*, pp. 9-37, 2006.
- [23] Fini, E.H., Alqadi, I.L., Abulebdeh, T., Masson, J.: Use of Surface Energy to evaluate Adhesion of Bituminous Crack Sealants to Aggregates, *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4 (2011) 2, pp. 244-251.