

بررسی اثر نانوذرات تیتانیوم اکسی دی فلئوراید ($TiOF_2$) بر روی رفتار شیارشدگی مخلوط‌های آسفالتی

مهیار عربانی*، علی صحرائی، لیلا میوه‌ای

دانشکده فنی دانشگاه گیلان

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۶-۱۲-۲۷
بازنگری: ۱۳۹۷-۰۳-۱۹
پذیرش: ۱۳۹۷-۰۳-۲۰
ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۰۴-۰۶

کلمات کلیدی:

شیارشدگی
قیر
مخلوط‌های آسفالتی
نانوذرات تیتانیوم اکسی دی فلئوراید
(تیتانیای طوسی)
ویژگی‌های رئولوژیکی

خلاصه: شیارشدگی از اصلی‌ترین دلایل کاهش عمر روسازی‌های آسفالتی است. اصلاح قیر با استفاده از افزودنی‌های مختلف یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای کاهش شیارشدگی و بهبود ویژگی‌های مخلوط‌های آسفالتی است. مواد مختلفی نظیر روغن‌ها، خاکسترها، پلیمرها و مواد در ابعاد نانو جهت اصلاح قیر مخلوط‌های آسفالتی استفاده شده‌است. هدف از انجام این پژوهش بررسی ویژگی‌های فیزیکی و رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده با نانوذرات تیتانیوم اکسی دی فلئوراید ($TiOF_2$) به عنوان افزودنی قیر و بررسی اثرات آن بر روی ویژگی‌های مخلوط‌های آسفالتی است. آزمایش درجه نفوذ و نقطه نرمی بر روی قیرهای اصلی و اصلاح شده نشان داد که حضور نانوذرات به دلیل افزایش اصطکاک بین سوزن و قیر سبب افزایش نقطه نرمی و کاهش درجه نفوذ می‌شود. آزمایش رئومتر برش دینامیکی (DSR) بر روی قیرهای اصلی و اصلاح شده و قیرهای حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی انجام شده‌است. برای بررسی ویژگی‌های شیارشدگی مخلوط‌های آسفالتی، آزمایش بار محوری تکرارشونده (RLA) انجام شده‌است. نتایج نشان داد افزودن نانوذرات تیتانیوم اکسی دی فلئوراید (نانوذرات تیتانیای طوسی) به قیر سبب افزایش مقاومت در برابر تغییر شکل برشی و بهبود رفتار الاستیک می‌شود به نحوی که شاخص شیارشدگی در دمای $64^\circ C$ در نمونه حاوی ۳٪ نانوذرات از ۱/۶ به ۳/۷ کیلوپاسکال می‌رسد.

۱- مقدمه

یکی از جزایر مخلوط‌های آسفالتی است. شیار شدگی و ترک‌های حرارتی بستگی به شدت خواص ویسکوالاستیک قیر دارد و مدت‌ها است که به‌عنوان یک معیار اصلی طراحی در روسازی‌های انعطاف‌پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱ و ۲]. ویژگی‌های قیرهای مخلوط آسفالتی در سه مرحله قبل از اختلاط، در حین اختلاط، حمل و متراکم کردن و هم‌چنین در طول خدمت دهی روسازی در بلند مدت مورد بررسی قرار می‌گیرد. بر اساس مراحل مختلف در طول اختلاط و استفاده از روسازی آسفالتی، پیرشدگی قیر به دو قسمت پیرشدگی کوتاه‌مدت و پیرشدگی بلندمدت تقسیم می‌شود. پیرشدگی کوتاه‌مدت در زمان ساخت، حمل و متراکم کردن مخلوط قیری اتفاق

با افزایش جمعیت جهان و گسترش شبکه حمل‌ونقل جاده‌ای نیاز به به‌سازی راه‌ها و بهبود کیفیت روسازی آن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. شایع‌ترین خرابی در روسازی‌های آسفالتی شامل ترک‌های خستگی و شیارشدگی است. شیارشدگی در روسازی‌های انعطاف‌پذیر به وسیله‌ی مجموع تمام کرنش‌های تجمعی ماندگار در یک یا چند لایه از روسازی اندازه‌گیری می‌شود. علت این پدیده تثبیت نامناسب لایه‌های روسازی، مشکلات مربوط به طرح اختلاط و ویژگی‌های هر

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: arabani@guilan.ac.ir



۲۰۱۴ بهبود کارایی مخلوط آسفالتی، بهبود رفتار خزشی، افزایش مقاومت نهایی و جلوگیری از ترک‌های کششی و قائم را نشان داد [۱۸]. چن و همکاران در سال ۲۰۱۰ در طی یک آزمایش، روکش آسفالتی اصلاح شده با استفاده از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را در چین مورد ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که مخلوط آسفالتی اصلاح شده باعث کاهش آلودگی هوا شده است [۱۹]. اگرچه از نانوذرات مختلفی برای بهبود خواص مخلوط‌های آسفالتی استفاده شده است اما تا به حال پژوهشی در مورد استفاده از نانوذرات تیتانیای طوسی برای بهبود خواص قیر و مخلوط‌های آسفالتی ارائه نشده است. در این پژوهش ویژگی‌های فیزیکی و رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده با نانوذرات تیتانیای طوسی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. شاخص شیارشدگی برای قیرهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف نانوذرات به دست خواهد آمد. سپس با استفاده از آزمایش بار محوری تکرارشونده^۱ (RLA) ویژگی‌های شیارشدگی مخلوط‌های آسفالتی بررسی خواهد شد.

۲- مصالح مصرفی

قیر مورد استفاده در این پژوهش قیر خالص ۶۰-۷۰ که از شرکت نفت جی در اصفهان تهیه گردید. ویژگی‌های آن در جدول ۱ آمده است. سطح فعال آنیونی سدیم‌لوریل‌اترسولفات با نام تجاری هگزاپون از شرکت شیمی پتروشیمی، ایران تهیه گردید. کروزون مورد استفاده با درجه تبخیر ۱۵۵ درجه از شرکت نفت جی تهیه شد. نانوذرات تیتانیای طوسی که ویژگی‌های آن در جدول ۲ آورده شده است، توسط روش رسوب دهی هیدروترمال سنتز، شناسایی و خالص‌سازی شد.

۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

۳-۱- قیر اصلاح شده

محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از نانو دی‌اکسید تیتانیای طوسی در محلول کروزون (۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی) تهیه شد. برای پراکندگی بهتر و یکنواخت تر نانو ذرات در کروزون به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مکانیکی با دور ۵۰۰۰ هم زده شدند و سپس به مدت ۴۵ دقیقه در حمام التراسونیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار

می‌افتد [۳]. مواد مختلفی از جمله پلیمرها [۴]، خاکسترها [۵] و روغن‌های شیمیایی و طبیعی [۶] برای اصلاح و بهبود ویژگی‌های قیر و مخلوط‌های آسفالتی مورد استفاده قرار گرفته است. در سال‌های اخیر اصلاح مخلوط‌های آسفالتی با نانو ذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. وجود نانوذرات به علت سطح مخصوص زیاد و انرژی آزاد سطحی بالا سبب افزایش درگیری زنجیره‌های پلیمری با نانوذرات و در نتیجه افزایش اصطکاک می‌شوند [۷]. نانوذرات مختلفی نظیر نانوذرات رس [۸]، نانوذرات کربن [۹]، نانولوله‌های کربن [۱۰]، نانو اکسید روی [۱۱] و نانوسیلیکا [۱۲] برای اصلاح قیر مورد استفاده قرار گرفته اند. نتایج آزمایش‌های مختلف نشان دهنده بهبود خواص فیزیکی و رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده است. هم‌چنین ویژگی‌های استاتیکی، دینامیکی و رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی ساخته شده با قیرهای اصلاح شده با نانوذرات به طور قابل توجهی بهبود یافته است. یو و همکاران در سال ۲۰۰۷ در بررسی تاثیر نانو رس بر قیر دریافتند استفاده از این نانوذره موجب افزایش نقطه‌ی نرمی در دمای بالا، افزایش ویسکوزیته‌ی قیر در دمای بالا و افزایش مقاومت شیارشدگی در اثر افزایش خاصیت ویسکوالاستیک در مخلوط‌های آسفالتی خواهد شد [۱۳]. امیرخانیان و همکاران در سال ۲۰۱۱ آزمایش‌های بر روی قیر اصلاح شده با نانولوله‌های کربن انجام دادند که نتایج آن نشان‌گر افزایش ویسکوزیته، افزایش دمای گسیختگی، افزایش مقاومت در برابر شیارشدگی و بهبود مدول الاستیک بود [۱۴]. در سال ۲۰۱۵ فرامرزی و همکاران مشاهده کردند که استفاده از نانولوله‌های کربن در مخلوط‌های آسفالتی سبب بهبود مقاومت شیارشدگی و افزایش مقاومت در برابر ترک‌های حرارتی می‌شود [۱۵]. یاهو و همکاران در سال ۲۰۱۲ اثر نانوذرات سیلیکا بر بهبود خواص قیر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان‌دهنده‌ی بهبود عملکرد ترک خوردگی ناشی از خستگی، بهبود مقاومت شیارشدگی و خاصیت ضدعریان‌شدگی و کاهش ویسکوزیته‌ی قیر اصلاح شده بود که بیانگر دمای پایین تراکم و مصرف کم‌تر انرژی جهت تراکم می‌باشد [۱۶]. مقدس نژاد و همکاران در سال ۲۰۱۴ از نانوذرات اکسید روی برای اصلاح قیر استفاده کردند و مشاهده شد که امکان شیارشدگی مخلوط آسفالتی حاوی قیر اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی کاهش می‌یابد [۱۷]. نتایج آزمایش‌های شغابخش و همکاران بر روی مخلوط‌های آسفالتی ساخته شده با قیرهای اصلاح شده با نانو دی‌اکسیدتیتانیوم در سال

جدول ۱. ویژگیهای قیر پایه مصرفی
Table 1. The properties of unmodified binder

واحد	نتایج	ویژگی‌ها
(gr/cm ³)	۱/۰۴	وزن مخصوص در دمای ۲۵ °C
(mm/10)	۶۴	درجه نفوذ در ۲۵ °C
°C	۵۰	نقطه نرمی
°C	۲۵۳	نقطه اشتعال
°C	۲۸۰	نقطه احتراق

جدول ۲. ویژگیهای TiO₂
Table 2. The properties of TiO₂

واحد	مقدار	ویژگی‌ها
(%)	۹۹<	خلوص
(Nm)	۱۰۰>	قطر
-	طوسی	رنگ
(g/cm ³)	۳/۰۹	چگالی محاسبه شده
(g/cm ³)	۲/۹۲	چگالی واقعی

۴- آزمایش‌ها

۴-۱- طیف‌سنجی اشعه ایکس

از روش طیف‌سنجی اشعه ایکس^۱ برای آنالیز عنصری و تعیین فاز نانو ذرات تیتانیای طوسی استفاده شده‌است. طیف‌سنجی اشعه ایکس توسط دستگاه طیف‌سنجی انعکاسی-عبوری اسپینر^۲ مدل PW3064/60 انجام شده‌است. زاویه اسکن (2 θ) از ۱۵/۰۱ تا ۸۴/۹۵ درجه و به طور پیوسته با گام $2\theta = 0.026^\circ$ و با آند مسی انجام شده‌است. طول موج تابش λ برابر ۱/۵۴۴۴۳ آنگستروم، با توان ۴۰kV و شدت جریان ۴۰mA در دمای اتاق بود.

۴-۲- ویژگی‌های فیزیکی و رئولوژیکی قیر

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی قیر اصلی و اصلاح‌شده از آزمایش‌های عمومی شامل نفوذ سوزن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر طبق استاندارد (ASTM-D5) و نقطه‌ی نرمی مطابق استاندارد (ASTM-D36) استفاده شد. برای بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی

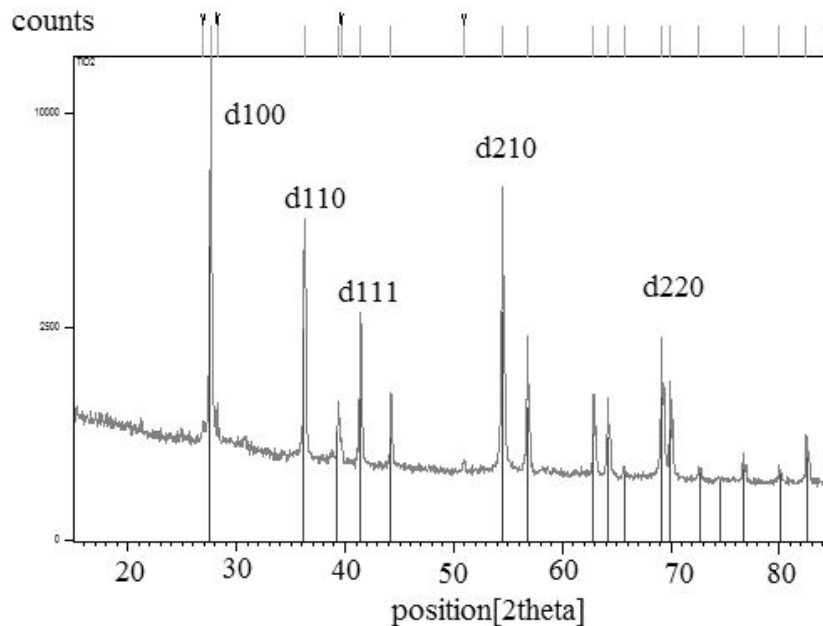
گرفتند. هم‌چنین برای جلوگیری از ته‌نشین شدن نانو ذرات در محلول از سطح فعال آنیونی (مخلوط ۵ درصد وزنی/ وزنی از سطح فعال/ نانو ذرات) استفاده گردید. برای مخلوط کردن محلول با قیر، قیر تا دما ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. سپس محلول حاوی نانو ذرات اضافه شد و با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱/۵ ساعت اختلاط صورت گرفت تا علاوه بر پراکندگی مناسب در قیر، کروژن موجود نیز تبخیر شود.

۳-۲ - مخلوط‌ها آسفاتی

مصالح سنگی استفاده‌شده در این تحقیق از مصالح سنگی آهکی از معدن (شن و ماسه‌شن‌های صدفی) واقع در سروان رشت تهیه شده‌است. از دانه‌بندی شماره ۴ نشریه ۲۳۴ برای ساخته نمونه‌ها آسفالتی استفاده شده‌است. قیر تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد مصالح سنگی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده‌شد. مخلوط‌های آسفاتی توسط چکش مارشال (۷۵ ضربه به هر طرف آن) متراکم شد. مقدار قیر بهینه برای قیر کنترل با استفاده از آزمایش مارشال ۵/۹ به‌دست آمده‌است.

1 X-ray spectroscopy technique

2 spinner



شکل ۱. طیف اشعه ایکس نانوذرات تیتانیای طوسی
Fig. 1. X-ray diffraction results on TiO_2

[۲۰]. در این پژوهش آزمایش بارهای محوری تکرارشونده برای بررسی تغییرشکل‌های دائمی نمونه‌ها استفاده گردید. طبق استاندارد (ASTM D1559) برای هر کدام از طرح‌های اختلاط سه نمونه ساخته شد و به وسیله دستگاه نانتینگهام تحت آزمایش قرار گرفت. بارگذاری در یک الگوی سینوسی در امتداد قطر نمونه‌های استوانه‌ای اعمال شد. تغییرشکل‌های عمودی توسط دو حسگر ثبت شد. برای هر کدام از آزمایش‌ها در گام اول تنش ۱۰ کیلوپاسکال در مدت ۶۰۰ ثانیه به نمونه‌ها وارد شد. سپس در گام دوم بارگذاری با تنش‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ کیلوپاسکال در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای ۱۰۰۰ سیکل با در نظر گرفتن ۱ ثانیه بارگذاری و ۱ ثانیه باربرداری انجام شد.

۵- بحث و نتایج

۵-۱- پراش اشعه ایکس

شکل ۱ طیف اشعه ایکس نانوذرات تیتانیای طوسی را نشان می‌دهد. آنالیز طیف با استفاده از نرم‌افزار X'Pert High score انجام شده‌است. پیک‌های طیف اشعه ایکس نانوذرات تیتانیای طوسی با Pattern list منطبق شد و مشاهده شد که بیشترین انطباق با کد مرجع reference code=00-008-0060 و با فرمول TiO_2

قیر اصلاح‌شده و اصلی در این پژوهش از آزمایش ویسکومتر دورانی و رئومتر برش دینامیکی^۱ (DSR) استفاده گردید. ویسکوزیته‌ی نمونه‌ها در دماهای ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد و بر اساس استاندارد (ASTM_D4402) انجام شد. اندازه‌گیری مدول برشی (G^*) و سینوس زاویه فاز ($\sin\delta$) در دمای متوسط و بالا بر طبق استاندارد (ASTMD7175-08) انجام شد. قیر لعاب نازک چرخشی بر اساس استاندارد (AASHTO-T240) پیر شد و سپس آزمایش رئومتر برش دینامیکی بر روی آن انجام شد. برای قیر پیرنشده و قیر لعاب نازک چرخشی نمونه‌ها به ضخامت ۱ میلی‌متر و قطر ۲۵ میلی‌متر تهیه شدند. نرخ نوسان آزمایش رئومتر برش دینامیکی ۱۰ رادیان بر ثانیه (۱/۵۹ هرتز) برای شبیه‌سازی برش مطابق با ترافیکی با سرعت ۹۰ کیلومتر بر ساعت توسط روسازی ممتاز توصیه شده‌است.

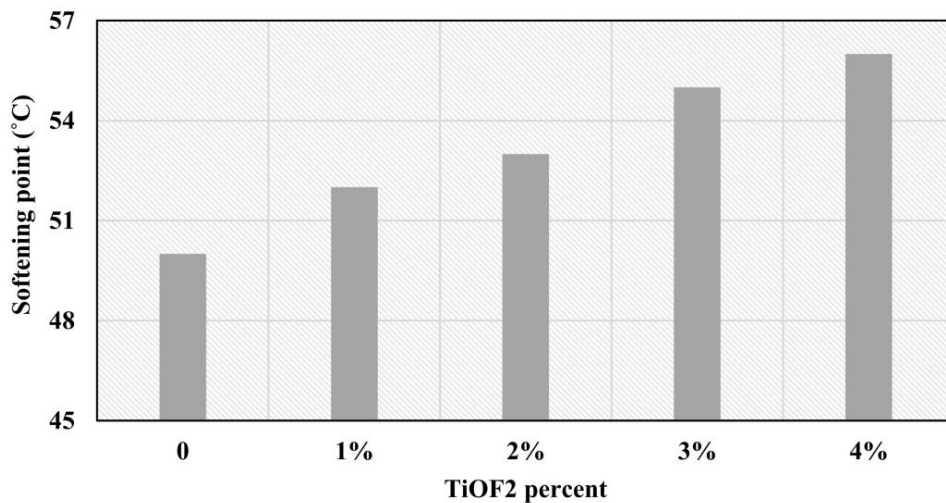
۴-۳- آزمایش بار محوری تکرارشونده

معمولا برای تعیین تغییرشکل دایمی مخلوط‌های آسفالتی گرم از آزمایش مارشال، آزمایش خزش استاتیکی، آزمایش خزش دینامیکی و آزمایش بارهای محوری تکرارشونده استفاده می‌شود

1 Dynamic Shear Rheometer

جدول ۳. مقادیر فاصله d بین صفحات مربوط به هر پیک hkl
 Table 3. Values of the distance d between the plates of each peak hkl

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3.76000	27.743	100.0
2	1	1	0	2.67000	36.037	50.0
3	1	1	1	2.18000	41.585	30.0
4	2	1	0	1.69000	54.033	35.0
5	2	2	0	1.34300	69.999	14.0



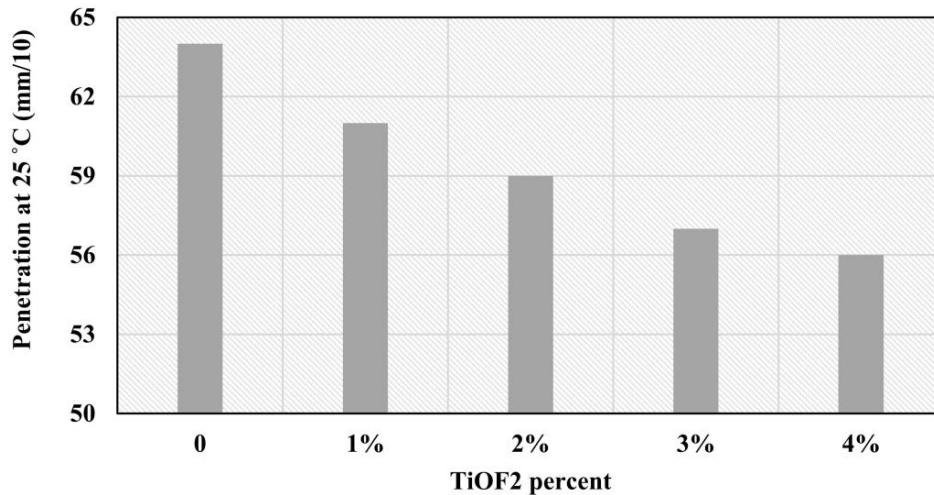
شکل ۲. نقطه نرمی برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده با درصدهای مختلف $TiOF_2$
 Fig. 2. Result of softening point test on original and modified specimens with various percentage of $TiOF_2$

عدد صحیح مرتبه n ، λ طول موج نور تابشی، d فاصله بین صفحات و θ زاویه تابش است، با قرار دادن مقدار n ، λ و مقدار d مربوط به هر پیک محاسبه شده است و در جدول ۳ نمایش داده شده است.

۲-۵ نتایج آزمایش‌ها قیر

تغییر حالت قیر از جامد به مایع در اثر افزایش درجه‌ی حرارت به صورت تدریجی رخ می‌دهد و سرعت این تغییر برای قیرهای مختلف متفاوت است. درجه حرارتی که در آن قیر حالت نرمی پیدا می‌کند، نقطه‌ی نرمی نامیده می‌شود. نقطه‌ی نرمی در واقع بیانگر

است. همچنین ساختار کریستالوگرافی منطبق با ساختار مکعبی و با مشخصات a (Å) = b (Å) = c (Å) = ۳/۷۸۹۰ به دست آمد. دانسیته محاسبه شده برابر ۳/۰۹ و مقدار واقعی کمتر از ۲/۹۲ است. مشخصات نانوذرات تیتانیای طوسی که از طریق طیف سنجی اشعه ایکس و تکنیک میدان نشری میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM به همراه آنالیز EDX به دست آمده است، در جدول ۲ خلاصه شده است. پیک های پراش اشعه ایکس در موقعیت ۲۷/۷، ۳۶، ۴۱/۵، ۵۴ و ۶۹ منطبق با صفحات hkl برابر ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۱۱، ۲۱۰ و ۲۲۰ می‌باشد. مطابق با قانون براگ $n\lambda = 2d \sin \theta$ که در آن n یک



شکل ۳. درجه نفوذ برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف $TiOF_2$
 Fig. 3. Result of penetration test on original and modified specimens with various percentage of $TiOF_2$

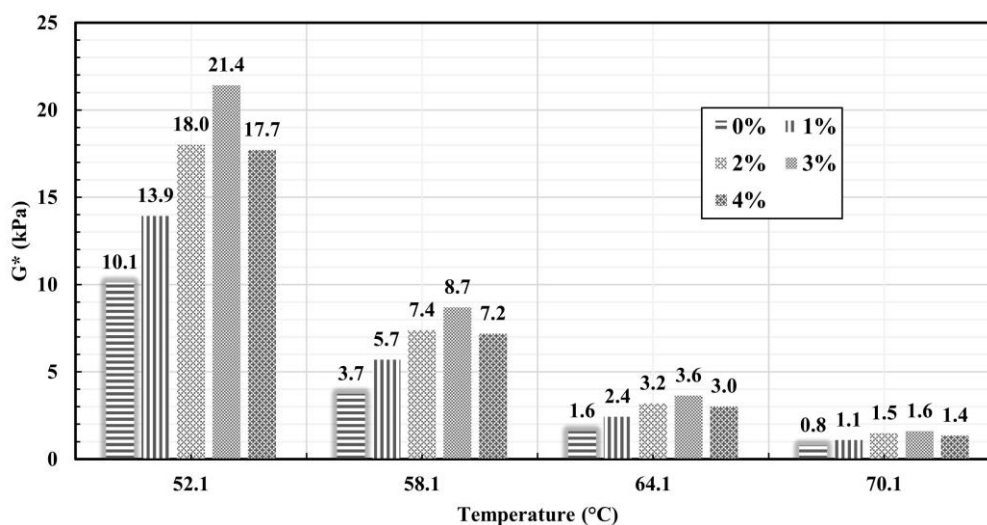
مشکلات دیگری مثل شیارشدگی را به وجود آورد. لذا در کاربردهای عملی یک حد بهینه ویسکوزیته مورد نیاز است [۲۲].

با کاهش دما ویسکوزیته ی قیر افزایش می‌یابد که به علت کاهش امکان جنبش‌های بین مولکولی و محدودیت حرکت زنجیره‌های هیدروکربنی قیر در دماهای پایین است. برای نشان دادن رابطه میان تغییرات ویسکوزیته با دما از تابع قدرت استفاده شد. تابع قدرت به صورت $y = Cx^D$ بیان می‌شود که در آن y ویسکوزیته ی چرخشی، x دما و C و D ضرایب رگرسیون هستند. نتایج نشان می‌دهند که در تمامی نمونه‌های قیر، مقدار ضریب همبستگی به دست آمده بیشتر از ۰/۹۹ است. لذا نمودارهای ویسکوزیته-دما مطابق با تابع قدرت هستند. مطابق جدول ۴ افزودن نانوذرات تا ۳ درصد به تدریج سبب افزایش ویسکوزیته می‌شود که به دلیل وجود اصطکاک نانوذرات با زنجیره‌های قیر و هم‌چنین با خودشان است. در دمای بالا (۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد) و در درصد‌های مختلف نانوذرات مقدار ویسکوزیته قیر اصلاح شده به ویسکوزیته قیر اصلی نزدیک می‌شود. در دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد که مبنای بررسی ویسکوزیته است، ویسکوزیته قیرهای اصلاح شده نسبت به قیر اصلی بیشتر است که به دلیل درگیری‌های بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری است. اگر چه به علت بالاتر بودن ویسکوزیته قیر حاوی نانوذرات در هنگام اختلاط با سنگ‌دانه به مقدار بیشتری انرژی نیاز است اما استفاده از نانوذرات شیارشدگی را به طور قابل توجهی کاهش

ویسکوزیته‌ی قیر است. هرچه نقطه نرمی بیشتر باشد، ویسکوزیته‌ی قیر بیشتر خواهد بود. قیر با نقطه نرمی بالاتر حساسیت کمتری به تغییرات دما دارد. مطابق شکل ۲ با افزایش درصد نانوذرات نقطه‌ی نرمی افزایش پیدا می‌کند. افزایش درصد نانوذرات احتمالاً سبب افزایش اصطکاک بین سوزن و قیر شده و از نفوذ بیشتر سوزن جلوگیری می‌کند. هم‌چنین افزایش درصد نانوذرات سبب افزایش اصطکاک بین نانوذرات و زنجیره‌های قیر و افزایش درگیری‌ها بین زنجیره‌های هیدروکربنی قیر می‌شود، لذا نقطه نرم‌شدگی و یا سختی قیر افزایش می‌یابد. آزمایش درجه‌ی نفوذ سوزن برای تعیین سختی نسبی قیر به کار می‌رود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود افزایش درصد نانوذرات منجر به کاهش درجه‌ی نفوذ شده‌است. کاهش درجه‌ی نفوذ سبب روانی کمتر و استحکام بیشتر قیر می‌شود. نتایج نشان داد که کمترین درجه نفوذ، کمترین روانی و بیشترین استحکام در قیر حاوی ۴٪ نانوذرات تیتانیای طوسی به دست می‌آید. ویسکوزیته‌ی قیر برای تعیین ویژگی‌های روانی قیر استفاده می‌شود تا از قابلیت پمپاژ و کارایی قیر به هنگام ترکیب با سنگ‌دانه اطمینان حاصل کرد. بنابراین از ویسکوزیته می‌توان برای تعیین محدوده دمای اختلاط استفاده نمود [۲۱]. ویسکوزیته پایین قیر انجام فرآیند اختلاط و ترکیب با سنگ‌دانه را در دمای کمتر امکان‌پذیر می‌کند که از جنبه‌ی اقتصادی، سبب کاهش انرژی مورد نیاز حین اختلاط می‌شود. در حالی که کاهش بیش از اندازه‌ی روانی می‌تواند

جدول ۴. آنالیز رگرسیون دما و ویسکوزیته
Table 4. Viscosity and temperature regression analysis

R ²	معادله رگرسیون	۱۶۵C (Pa.S)	۱۵۰C (Pa.S)	۱۳۵C (Pa.S)	۱۲۰C (Pa.S)	قیر
۰/۹۹۸۸	$y = 4E+16x^{-7.845}$	۰/۱۷	۰/۳۳	۰/۸۳	۲	کنترل
۰/۹۹۲۵	$y = 3E+15x^{-7.319}$	۰/۲۱	۰/۳۷	۰/۹۸	۲/۰۲	TiOF ₂ ٪۱
۰/۹۹۴۷	$y = 1E+16x^{-7.605}$	۰/۲۱	۰/۳۸	۱/۰۱	۲/۲۳	TiOF ₂ ٪۲
۰/۹۹۶۹	$y = 4E+16x^{-7.775}$	۰/۲۲	۰/۴۱	۱/۰۶	۲/۵	TiOF ₂ ۳٪
۰/۹۹۵۲	$y = 3E+15x^{-7.257}$	۰/۲۳	۰/۴	۱	۲/۲	TiOF ₂ ٪۴

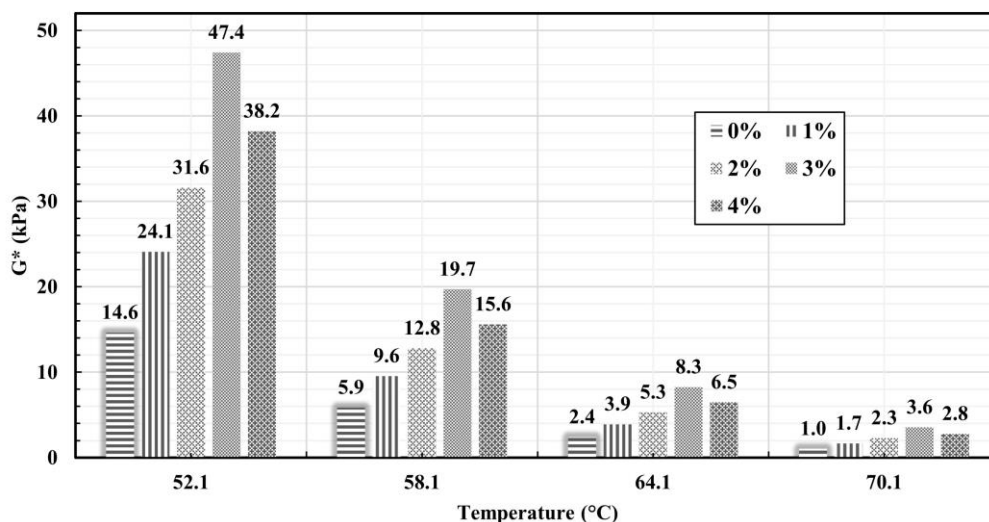


شکل ۴. تغییرات مدول برشی برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده با درصدهای مختلف TiOF₂
Fig. 4. Complex modulus of virgin and modified samples with various percentage of TiOF₂

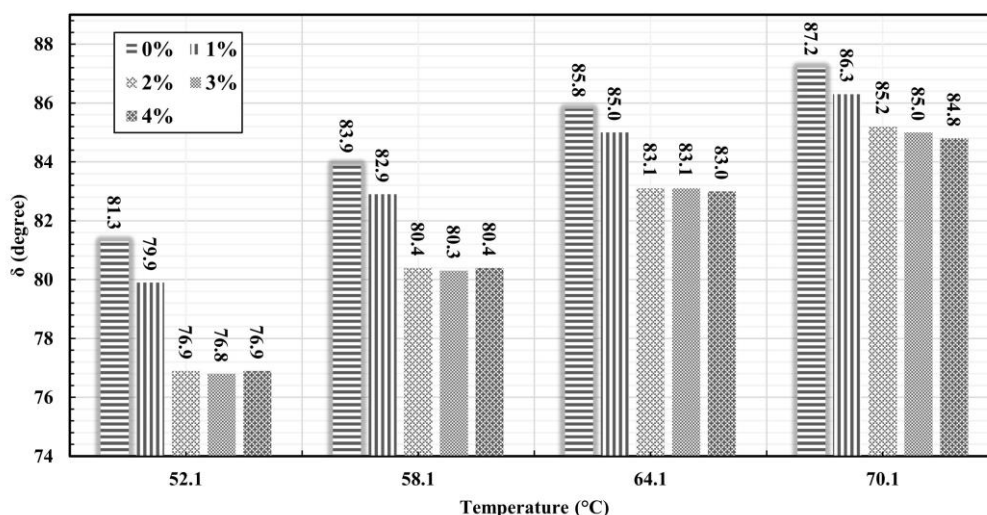
خواهد داد. مدول برشی (G*) به صورت نسبت تنش برشی حداکثر به کرنش حداکثر تعریف می‌شود و امکان اندازه‌گیری مقاومت در برابر تغیی شکل را حین بارگذاری برشی فراهم می‌کند. مدول برشی معیاری از پایداری کل مصالح در برابر تغییرشکل هنگام قرارگیری در معرض ضربات مکرر تنش برشی است و شامل دو بخش الاستیک و از دست رفته است [۲۳]. هرچه مقدار مدول برشی بیشتر باشد، مقاومت در برابر تغییرشکل بیشتر خواهد بود. نمودار تغییرات مدول برشی در مقابل دما در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات مقادیر مدول برشی را افزایش می‌دهد. هم چنین در تمامی دماها ویژگی‌های قیر اصلاح شده را بهبود می‌بخشد. بیشترین مقدار

مدول برشی مربوط به نمونه حاوی ۳ درصد نان ذرات است و استفاده از مقادیر بالاتر نانوذرات مدول برشی را کاهش می‌دهد. مقادیر مدول برشی برای قیرهای اصلاح شده و اصلی حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی در شکل ۵ نشان داده شده است. مدول برشی نمونه‌های پیر شده به طرز قابل توجهی بیشتر از نمونه‌های قیرهای پیر نشده است. نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانوذرات دارای بیشترین مقدار مدول برشی هستند که این موضوع نشان دهنده عملکرد بهتر این نمونه در برابر شیارشدگی است.

زاویه فاز به عنوان نسبت مدول از دست رفته به مدول ذخیره شده تعریف می‌شود. زاویه فاز حساسیت زیادی نسبت به ساختار فیزیکی و شیمیایی قیر دارد و بیانگر پاسخ ویسکوز قیر در مقابل تغییرات



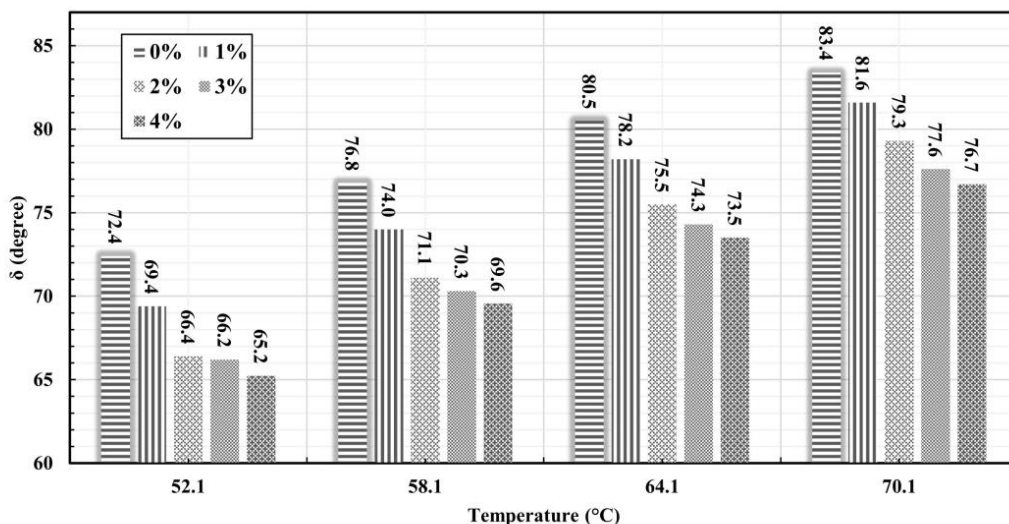
شکل ۵. تغییرات مدول برشی برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی با درصدهای مختلف TiO_2
 Fig. 5. Complex modulus of virgin and modified samples obtained from RTFO test with various percentage of TiO_2



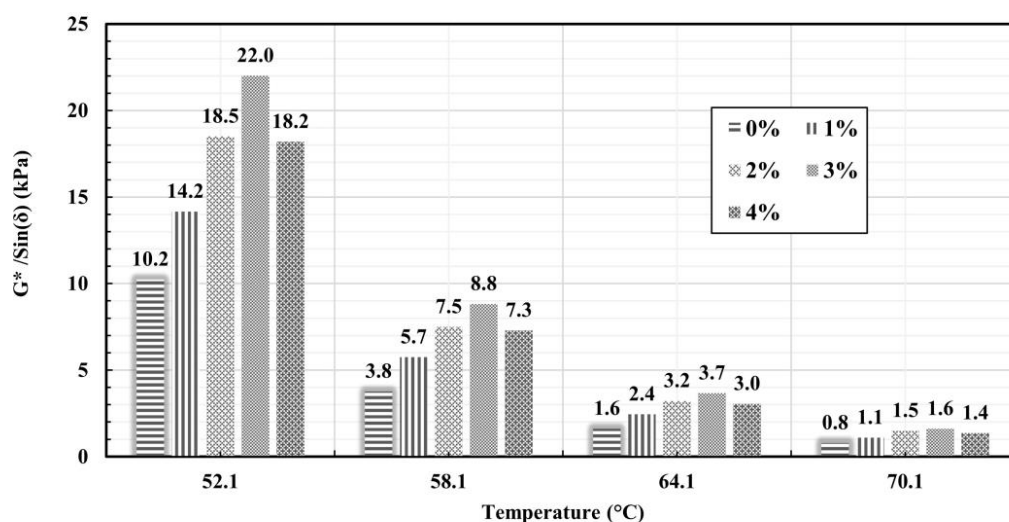
شکل ۶. تغییرات زاویه فاز برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده با درصدهای مختلف TiO_2
 Fig. 6. Phase angle of virgin and modified samples with various percentage of TiO_2

نمونه‌های ۱ درصد و قیر کنترل بهتر صورت می‌گیرد. با افزایش درصد نانو ذرات حساسیت قیر اصلاح شده به دما کاهش می‌یابد. همان طور که در شکل ۷ مشخص است برای قیر حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی مقادیر زاویه فاز نسبت به قیرهای پیرنشده به طرز قابل توجهی کاهش می‌یابد. در تمامی دماها کمترین مقدار زاویه فاز در قیر حاوی ۴ درصد نانوذرات مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بازیابی الاستیک بهتر است.

دما است. افزایش دما سبب افزایش زاویه فاز قیر می‌گردد. قیر با زاویه فاز بیشتر دارای عملکرد نامناسب و بازیابی الاستیک کمتری می‌باشد [۲۴-۲۶]. زاویه فاز به دما و درصد افزودنی وابسته است. مطابق شکل ۶ با افزایش دما زاویه فاز افزایش می‌یابد و افزایش درصد افزودنی سبب کاهش زاویه فاز می‌شود. نمونه‌های حاوی ۲، ۳ و ۴ درصد نانوذرات کمترین مقدار زاویه‌ی فاز را در دماهای مختلف نشان می‌دهند. بنابراین بازیابی الاستیک در این درصدها نسبت به



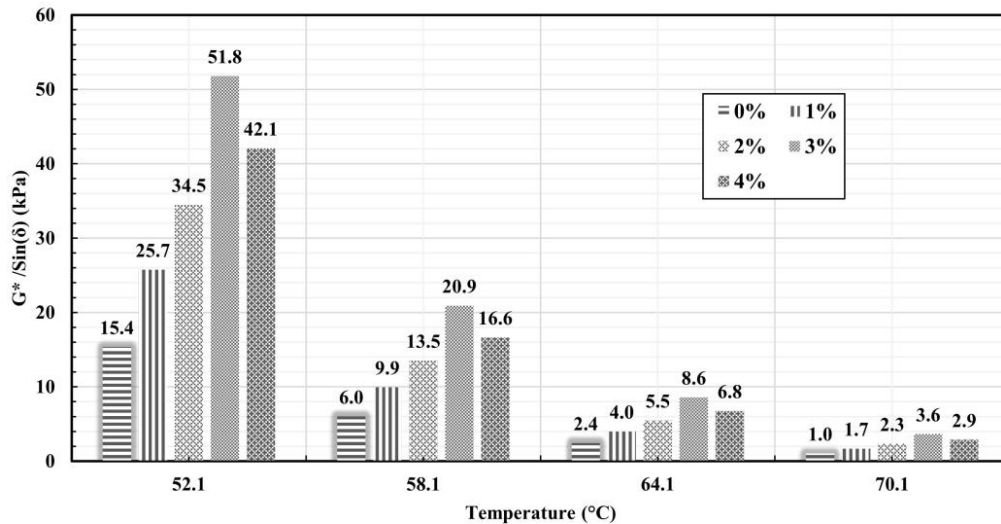
شکل ۷. تغییرات زاویه فاز برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی با درصد‌های مختلف TiO_2
 Fig. 7. Phase angle of virgin and modified samples obtained from RTFO test with various percentage of TiO_2



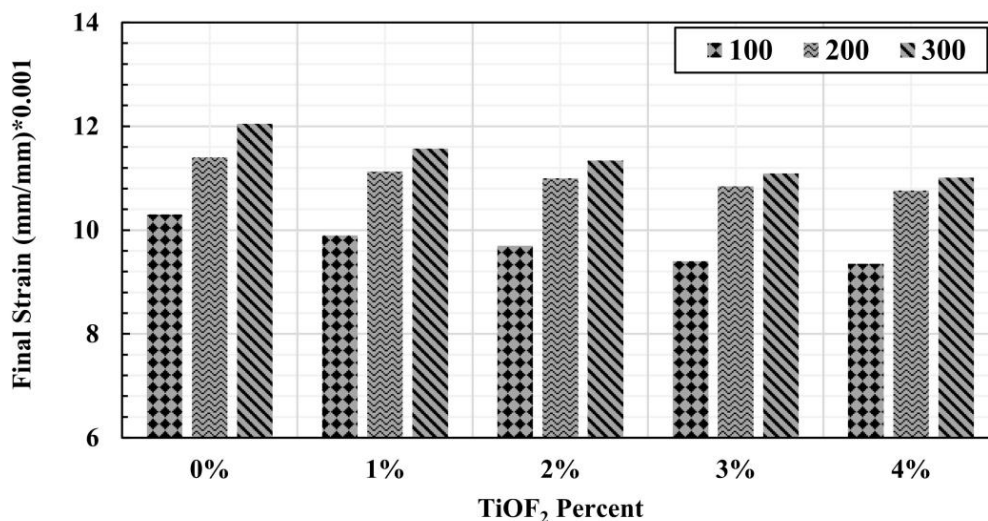
شکل ۸. شاخص شیارشدگی روسازی ممتاز برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف TiO_2
 Fig. 8. Rutting parameter of virgin and modified samples with various percentage of TiO_2

شیارشده‌گی نمونه‌های قیر افزایش می‌یابد. استفاده از نانوذرات احتمالاً سبب افزایش اصطکاک بین نانو ذرات و زنجیره‌های قیر و همچنین بین زنجیره‌های قیر با یکدیگر می‌شود. به نظر می‌رسد این درگیری‌ها سبب افزایش مقاومت زنجیره‌های قیر در مقابل نیروهای خارجی و مقاومت در مقابل تغییر شکل و گسست می‌گردد، لذا افزودن نانوذرات فاکتور شیارشدگی را بهبود می‌بخشد. نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانو ذرات بهترین عملکرد را در برابر شیارشدگی از

شاخص شیارشدگی روسازی ممتاز (G^*/SIN) مقاومت قیر در برابر شیارشدگی را اندازه‌گیری می‌کند و بیانگر شیارشدگی است. این شاخص برای بررسی ویژگی‌های قیر اصلاح شده و اصلی در دو حالت پیرنشده و پیرشده کوتاه‌مدت در برابر تغییر شکل دائمی مورد استفاده قرار گرفت. نمودار تغییرات پارامتر شیارشدگی در مقابل دما برای قیرهای حاوی نانوذرات با درصد‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده‌است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت نانوذرات شاخص



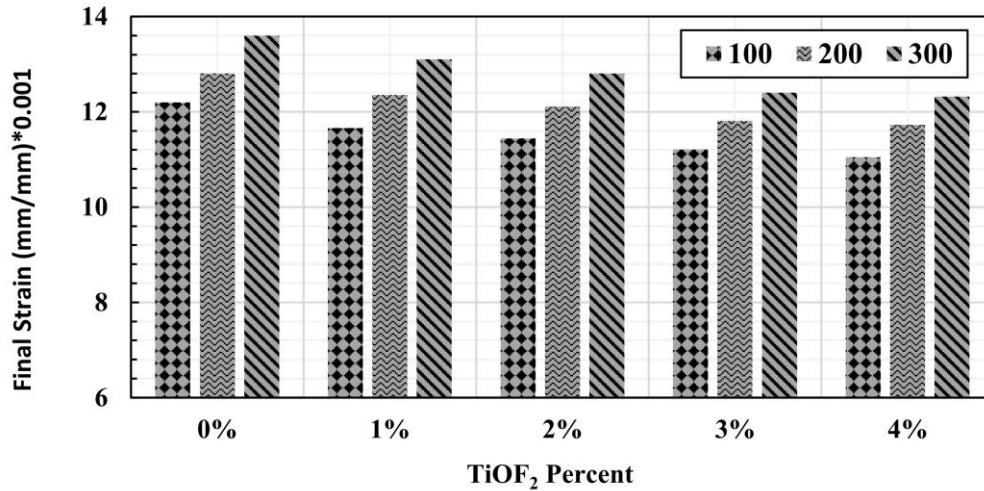
شکل ۹. شاخص شیارشدگی روسازی ممتاز برای قیر اصلی و قیرهای اصلاح شده حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی با درصدهای مختلف TiO_2
 Fig. 9. Rutting parameter of virgin and modified samples obtained from RTFO test with various percentage of TiO_2



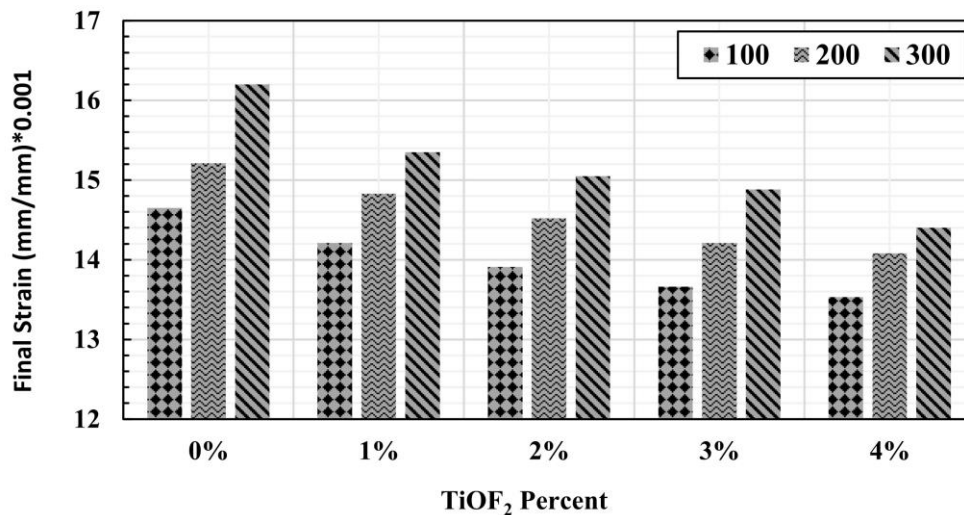
شکل ۱۰. تغییرات کرنش نهایی نمونه‌های ساده و اصلاح شده با TiO_2 در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد
 Fig. 10. Final strain for unmodified and modified samples with TiO_2 at 40 °C.

آن‌ها است که منجر به ایجاد نقاط تمرکز تنش و مکان‌های مستعد گسیختگی و شیارشدگی می‌گردد. بنابراین غلظت ۳ درصد نانوذرات بهینه‌ترین درصد غلظت نانوذرات است. در قیرهای حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی شاخص مقاومت شیارشدگی در دماهای بالا حداقل باید ۲ / ۲ کیلوپاسکال باشد. از نتایج آزمایش‌های قیر بر روی قیر لعاب نازک چرخشی برای پیش‌بینی پیرشدگی کوتاه‌مدت استفاده

خود نشان می‌دهند. فاکتور مقاومت شیارشدگی قیر اصلی در دمای ۶۴ درجه سانتی‌گراد به مقدار ۱ کیلوپاسکال می‌رسد، در حالی که در نمونه حاوی ۳ درصد نانوذرات این فاکتور در دمای بیشتر از ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مقدار ۱ کیلو پاسکال می‌رسد [۲۷]. استفاده از مقادیر بالاتر نانوذرات سبب کاهش شیب بهبود خواص فیزیکی شد که احتمالاً به دلیل چسبیدن نانوذرات به یکدیگر و افزایش تجمعات



شکل ۱۱. تغییرات کرنش نهایی نمونه‌های ساده و اصلاح‌شده با TiO₂ در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد
Fig. 11. Final strain for unmodified and modified samples with TiO₂ at 50 °C.



شکل ۱۲. تغییرات کرنش نهایی نمونه‌های ساده و اصلاح‌شده با TiO₂ در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد
Fig. 12. Final strain for unmodified and modified samples with TiO₂ at 60 °C.

بیشتر از قیر اصلی است. قیرهای لعاب نازک چرخشی حاوی نانو ذرات در تمامی درصدها نسبت به قیر لعاب نازک چرخشی اصلی دارای مقدار بالاتری از فاکتور شیارشدگی است. با افزایش مقدار نانو ذرات خواص شیارشدگی قیر بهبود می یابد. نتایج نشان می دهد که قیر حاوی ۳ درصد نانو ذرات نسبت به قیر اصلی و سایر قیرهای اصلاح‌شده لعاب نازک چرخشی از شاخص شیارشدگی بیشتری برخوردار است.

می شود [۲۷]. نمودار تغییرات پارامتر شیارشدگی در مقابل تغییرات دما برای قیر لعاب نازک چرخشی، کنترل و قیرهای اصلاح‌شده در شکل ۹ آمده است. همان طور که مشاهده می شود به طور کلی در تمامی نمونه ها با افزایش دما شاخص شیارشدگی کاهش می یابد. به علت سختی بیشتر قیرهای حاصل از آزمایش لعاب نازک چرخشی در هر دو حالت اصلی و اصلاح‌شده مقدار پارامتر شیارشدگی این قیرها

۵-۳- نتایج آزمایش بار محوری تکرارشونده

مقدار کرنش نهایی نمونه‌های حاوی نانو تیتانیای طوسی در تنش‌ها و دماهای مختلف در شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ آمده‌است. نتایج در همه دماها نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی نانوذرات دارای تغییرشکل کمتری نسبت به نمونه‌های اصلی می‌باشند. می‌توان چسبندگی نمونه‌های حاوی قیر اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه‌های اصلی را به چسبندگی بهتر قیر و سنگدانه نسبت داد. با افزایش دما، مقدار تغییرشکل دائمی نمونه‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. به عنوان نمونه برای تنش ۲۰۰ کیلوپاسکال با افزایش دما از ۴۰ به ۶۰ درجه سانتی گراد مقدار تغییرشکل دائمی برای نمونه اصلی ۳۴ درصد و برای نمونه‌ی حاوی ۴ درصد نانو ذره ۳۱ درصد افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد حضور نانوذرات سبب کاهش کرنش و تغییرشکل شده‌است. این پدیده را می‌توان با توجه به کاهش ویسکوزیته در دمای بالا توضیح داد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که قیر حاوی نانوذرات در دمای بالا نیز عملکرد بهتری دارد. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می‌دهد که نمونه‌های دارای ۴ درصد نانو ذرات دارای تغییرشکل دائمی کمتری می‌باشند، اما با توجه به کاهش ناچیز کرنش نهایی نسبت به نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانوذرات و با در نظر گرفتن جنبه اقتصادی نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانوذرات به عنوان آسفالت مناسب توصیه می‌گردد.

برای تعیین ارتباط میان خواص رئولوژیکی قیر و تغییرشکل مخلوط‌های آسفالتی نتایج آزمایش‌های RLA و DSR به طور هم‌زمان مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از آزمایش رئومتر برشی دینامیکی (DSR) نشان داد که نمونه حاوی ۳٪ نانوذرات دارای بیشترین شاخص شیارشدگی هستند. از طرفی دیگر نتایج آزمایش بار محوری تکرارشونده (RLA) که در دماهای ۴۰ °C و ۵۰ °C نمونه‌های حاوی ۳٪ و ۴٪ نانوذرات و هم چنین در دمای ۶۰ °C نمونه حاوی ۴٪ نانوذرات دارای کمترین مقدار تغییرشکل هستند. همانگونه که مشاهده می‌شود نتایج این دو آزمایش به خوبی با یکدیگر مطابقت دارند لذا در نهایت نمونه حاوی ۳٪ نانوذرات به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید.

بر روی خواص رئولوژیکی و فیزیکی قیر و ویژگی‌های شیارشدگی مخلوط‌های آسفالتی است.

- نتایج به دست آمده از آزمایش‌های درجه نفوذ و نقطه نرمی نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی ۴ درصد دارای نتایج بهتری است. این پدیده به علت افزایش اصطکاک بین سوزن و قیر، افزایش اصطکاک بین نانوذرات و زنجیره‌های قیر و هم چنین افزایش درگیری‌های بین زنجیره‌های هیدروکربنی قیر است.
- با افزایش مقدار نانوذرات ویسکوزیته ی قیرهای اصلاح شده افزایش پیدا می‌کند.

- با افزایش مقدار نانوذرات خواص شیار شدگی قیر پیرنشده بهبود می‌یابد. کمترین مقدار شیارشدگی در قیر حاوی ۳ درصد نانو ذرات مشاهده گردید. استفاده از مقادیر بالاتر نانوذرات سبب کاهش شیب بهبود خواص فیزیکی شد که احتمالاً به دلیل افزایش تجمعات نانوذرات و چسبیدن آن‌ها به یکدیگر است که منجر به ایجاد نقاط تمرکز تنش و مکان‌های مستعد گسیختگی و شیارشدگی می‌گردد. بنابراین غلظت ۳ درصد نانوذرات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.
- با افزایش مقدار نانوذرات خواص شیارشدگی قیرهای پیر شده (کوتاه مدت) بهبود می‌یابد. قیر حاوی ۳ درصد نانو ذرات نسبت به قیر اصلی و سایر قیرهایی که هم اصلاح‌شده و هم پیر شده‌اند، از فاکتور شیارشدگی بیشتری برخوردار است.

نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان داد که اگرچه نمونه‌های حاوی ۳ و ۴ درصد دارای عملکرد بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر هستند اما با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی و نزدیک بودن نتایج نمونه‌های ۳ و ۴ درصد، نمونه‌های حاوی ۳ درصد نانوذرات تیتانیای طوسی به عنوان درصد بهینه پیشنهاد می‌گردد.

تقدیر و تشکر

از شرکت پالایش نفت جی که از این پژوهش حمایت کرده و انجام آزمایش‌های قیر این پژوهش را بر عهده گرفتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

مراجع

- [1] M. Phillips, C. Robertus, Binder rheology and asphaltic pavement permanent deformation; the zero-shear-viscosity, in: EURASPHALT &

۵- نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر نانوذرات تیتانیای طوسی

- [10] I. Amin, S.M. El-Badawy, T. Breakah, M.H. Ibrahim, Laboratory evaluation of asphalt binder modified with carbon nanotubes for Egyptian climate, *Construction and Building Materials*, 121 (2016) 361-372
- [11] H. Zhang, C. Zhu, D. Kuang, Physical, rheological, and aging properties of bitumen containing organic expanded vermiculite and nano-zinc oxide, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(5) (2016) 04015203
- [12] N.I.M. Yusoff, A.A.S. Breem, H.N. Alattug, A. Hamim, J. Ahmad, The effects of moisture susceptibility and ageing conditions on nano-silica/polymer-modified asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*, 72 (2014) 139-147.
- [13] J. Yu, X. Zeng, S. Wu, L. Wang, G. Liu, Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts, *Materials Science and Engineering: A*, 447(1-2) (2007) 233-238.
- [14] A.N. Amirkhanian, F. Xiao, S.N. Amirkhanian, Characterization of unaged asphalt binder modified with carbon nano particles, *International Journal of Pavement Research and Technology*, 4(5) (2011) 281
- [15] M. Faramarzi, M. Arabani, A. Haghi, V. Mottaghitlab, Carbon Nanotubes-modified Asphalt Binder: Preparation and Characterization, *International Journal of Pavement Research & Technology*, 8(1) (2015).
- [16] H. Yao, Z. You, L. Li, C.H. Lee, D. Wingard, Y.K. Yap, X. Shi, S. Goh, Properties and chemical bonding of asphalt and asphalt mixtures modified with nanosilica, *J. Mater. Civ. Eng*, 25 (2012) 1619-1630.
- [17] F. Moghadas Nejad, R. Tanzadeh, J. Tanzadeh, G.H. Hamedi, Investigating the effect of nanoparticles on the rutting behaviour of hot-mix asphalt, *International Journal of Pavement Engineering*, 17(4) (2016) 353-362
- [18] G. Shafabakhsh, S. Mirabdolazimi, M. Sadeghnejad, Evaluation the effect of nano-TiO₂ on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures, *Construction EUROBITUME CONGRESS, STRASBOURG, 7-10 MAY 1996. VOLUME 3. PAPER E&E. 5.134, 1996.*
- [2] A.D. Barros, L.C.d.F.L. Lucena, D.B. Costa, Rheological properties of hydroxide and calcium oxide nanoparticles in asphalt binder, *Petroleum Science and Technology*, 35(7) (2017) 738-745.
- [3] N. Morian, E.Y. Hajj, C.J. Glover, P.E. Sebaaly, Oxidative aging of asphalt binders in hot-mix asphalt mixtures, *Transportation research record*, 2207(1) (2011) 107-116.
- [4] H. Jan, M.Y. Aman, M. Tawab, K. Ali, B. Ali, Performance Evaluation of Hot Mix Asphalt Concrete by Using Polymeric Waste Polyethylene, in: *Modeling, Simulation, and Optimization*, Springer, 2018, pp. 91-99.
- [5] M. Arabani, S.A. Tahami, Assessment of mechanical properties of rice husk ash modified asphalt mixture, *Construction and Building Materials*, 149 (2017) 350-358.
- [6] S.C. Somé, A. Pavoine, E. Chailleux, Evaluation of the potential use of waste sunflower and rapeseed oils-modified natural bitumen as binders for asphalt pavement design, *International Journal of Pavement Research and Technology*, 9(5) (2016) 368.
- [7] J. Teizer, M. Venugopal, W. Teizer, J. Felkl, Nanotechnology and its impact on construction: bridging the gap between researchers and industry professionals, *Journal of Construction Engineering and management*, 138(5) (2012) 594-604.
- [8] A. Ameli, R. Babagoli, M. Khabooshani, R. AliAsgari, F. Jalali, Permanent deformation performance of binders and stone mastic asphalt mixtures modified by SBS/montmorillonite nanocomposite, *Construction and Building Materials*, 239 (2020) 117700
- [9] F. Xiao, A.N. Amirkhanian, S.N. Amirkhanian, Influence of carbon nanoparticles on the rheological characteristics of short-term aged asphalt binders, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(4) (2011) 423-431

- Galooyak, The investigation of the impact of carbon nano tube on bitumen and HMA performance, *Petroleum Science and Technology*, 32(17) (2014) 2102-2108.
- [24] J. Shen, S. Amirkhanian, F. Xiao, B. Tang, Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders, *Construction and Building Materials*, 23(1) (2009) 304-310
- [25] D. Valtorta, L. Poulidakos, M. Partl, E. Mazza, Rheological properties of polymer modified bitumen from long-term field tests, *Fuel*, 86(7-8) (2007) 938-948.
- [26] S.-p. Wu, L. Pang, L.-t. Mo, Y.-c. Chen, G.-j. Zhu, Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen, *Construction and Building Materials*, 23(2) (2009) 1005-1010.
- [27] P. Interactive, Superpave Performance Grading, *Julkaistu*, 8 (2008) 2008.
- and building materials, 54 (2014) 566-571.
- [19] M. Chen, Y. Liu, NOx removal from vehicle emissions by functionality surface of asphalt road, *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3) (2010) 375-379.
- [20] M. Arabani, F. Moghadas Nejad, A. Azarhoosh, Laboratory evaluation of recycled waste concrete into asphalt mixtures, *International Journal of Pavement Engineering*, 14(6) (2013) 531-539.
- [21] M. Chen, F. Xiao, B. Putman, B. Leng, S. Wu, High temperature properties of rejuvenating recovered binder with rejuvenator, waste cooking and cotton seed oils, *Construction and Building Materials*, 59 (2014) 10-16
- [22] N.A. Hassan, G.D. Airey, N.I.M. Yusoff, M.R. Hainin, R. Putrajaya, M.E. Abdullah, M.M.A. Aziz, Microstructural characterisation of dry mixed rubberised asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*, 82 (2015) 173-183
- [23] H. Ziari, H. Farahani, A. Goli, S. Sadeghpour

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. Arabani, A. Sahraei, L. Mivehi, Investigation on the Effect of Titanium Oxy di-fluoride (TiOF₂) Nanoparticles on the Rutting Behavior of Asphalt Mixtures, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 51(5) (2019) 1033-1046.

DOI: 10.22060/ceej.2018.14231.5597

