



Evaluation of Moisture Durability of Modified Asphalt Mixture with Nano-Titanium Dioxide Using Surface Free Energy Method

A. R. Mahpour^{1*}, M. Khodadadi², M. Shahraki³, F. Moghadas Nejad²

¹Faculty of Civil Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

²Faculty of Civil & Environmental Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

³Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Tehran, Iran

ABSTRACT: Moisture damage is one of the forms of asphalt pavement distress that occurs due to the presence of water and its effect on the mechanical properties of the asphalt mixture. Using nanomaterial as an additive is one of the solutions that delays this event and increases the durability of the mixture. In this study, the effect of nanomaterial (Nano-TiO₂) on the moisture susceptibility of asphalt mixtures was investigated using the surface free energy method, indirect tensile strength test (ITS) and resilient modulus (Mr). Asphalt samples were fabricated by neat bitumen with a penetration grade of 85/100 and Siliceous aggregate. The bitumen was modified with 3 and 6% (weight of bitumen) of Nano-TiO₂. The results of the bitumen section indicate that by modifying the bitumen with Nano-TiO₂, the acidic component of surface free energy decreases and its basic component increases. On the other hand, as the non-polar component increases, the bitumen-free energy would be increased. The addition of Nano-TiO₂ to the asphalt mixture also increased the TSR. TSR reduction through the different freezing-thaw cycles for the modified mixtures was less compared to the control mixtures. The separation energy between bitumen-rock materials is also reduced by modifying the bitumen with this nanomaterial. Therefore, it improves the stripping resistance of the asphalt mixture. In addition, the results of resilient modulus indicate that bitumen modification with Nano-TiO₂ increased the Mr values. Similar to changes in the TSR, the RMR value has been increased for the modified HMA and it increased the hot mix asphalt durability.

Review History:

Received: Jan. 05, 2021

Revised: Oct. 17, 2021

Accepted: Dec. 03, 2021

Available Online: Dec. 24, 2021

Keywords:

Moisture damage

Nano-TiO₂

Cohesion and Adhesion

Indirect Tensile Strength

Resilient modulus

1- Introduction

In the last decades, a lot of information has been done to identify the moisture susceptibility [1]. Based on thermodynamic theory, the effective internal factors, i.e., adhesion and cohesion, were considered as the most concepts among the other properties [2]. Surface free energy (SFE) and its relationship with bond energy were accepted as an indicator for measuring the adhesion and cohesion of materials [3]. Therefore, by quantifying the moisture potential using the SFE method, the moisture damage of the asphalt mixture can be easily investigated.

There are many solutions to prevent the moisture damage of asphalt mixture. Using additives as a modifier of the mixture properties is one of the most common solutions [4]. These additives include nanomaterials, which have been recently considered by researchers. Nano-TiO₂ is also one of the nanomaterials that has been applied in asphalt mixtures in the last decade [5]. However, the effect of Nano-TiO₂ on moisture damage of mixture under different freezing-thaw cycles using the SFE method has not been studied. In this

regard, this issue was investigated using different techniques such as the SFE method, indirect tensile test and resilient modulus test. Therefore, the SFE components of stone materials, neat bitumen, and modified bitumen with Nano-TiO₂ were obtained and compared with the corresponding mixture results. As a result, the effect of Nano-TiO₂ on moisture susceptibility and different freezing-thaw cycles was determined.

2- Materials

2- 1- Aggregate

A silica aggregate with NMAS of 19 mm was used to fabricate the asphalt mixture.

2- 2- Bitumen

A neat binder with PG64-22 was used in this study

2- 3- Nano-TiO₂

Nano-TiO₂ with a maximum particle size of 5 nm was used in this research. Nano-TiO₂ with total weight percentages of 0, 1%, 3% and 5% were blended with bitumen and named

*Corresponding author's email: a_mahpour@sbu.ac.ir



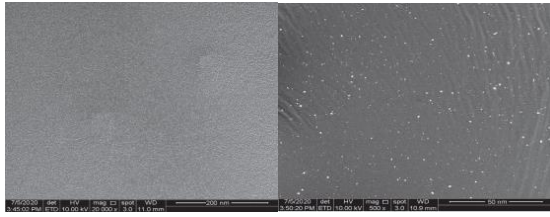


Fig. 1. FESEM image of bitumen modified with 5% Nano-TiO₂ in different magnifications

T0, T1, T3 and T5, respectively. The uniformity of dispersion of nanomaterials in the modified bitumen was investigated using field emission scanning electron microscopy (FESEM), as shown in Figure 1.

3- Experimental Program

3- 1- Mixing and compact temperature

According to ASTM-D4402, the viscosity of different bitumens was measured at 135 and 160 °C using Brookfield device and the mixing and compaction temperatures were obtained.

3- 2- Optimum bitumen content (OBC)

OBC was determined according to ASTM D1559. It was found to be 5.6% for neat bitumen. It should be noted that the addition of Nano-TiO₂ did not have a significant effect on OBC.

3- 3- SFE measurement

In this research, the acid-base theory was used to measure SFE components including 1-Non-polar component (Γ^{AB}), 2-acidic component (Γ^+), and 3- base component (Γ^-). Therefore the total SFE (Γ), will be determined as Eq. 1:

$$\tilde{A} = \tilde{A}^{LW} + \tilde{A}^{AB} = \tilde{A}^{LW} + 2\sqrt{\tilde{A}^+ \tilde{A}^-} \quad (1)$$

To aim this, the sessile drop (SD) method was applied with three probe liquids. After finding the contact angle of these liquids with known SFE components, three equations as Eq. 2 can be simultaneously considered to find three unknowns of SFE components of bitumen:

$$\Gamma_L^{Total} (1 + \cos \theta) = 2[(\sqrt{\Gamma_b^{LW} \Gamma_L^{LW}}) + (\sqrt{\Gamma_b^+ \Gamma_L^-} + \sqrt{\Gamma_b^- \Gamma_L^+})] \quad (2)$$

In which, θ is contact angle of each liquid. Two indexes of b and L are corresponded to bitumen and probe liquid.

3- 4- Moisture susceptibility

3- 4- 1- Indirect tensile strength (ITS) test

ITS test was performed on a cylindrical sample with an air void of 7%, according to AASHTO-T283 with 1, 3, and 5 freezing-thaw cycles. Tensile strength ratio (TSR) was calculated as Eq. 3 that ITS_{wet} and ITS_{Dry} are ITS of unconditioned and conditioned mixture samples:

$$TSR = \frac{ITS_{Wet}}{ITS_{Dry}} \times 100 \quad (3)$$

3- 4- 2- Resilient modulus (M_r) test

M_r of mixture samples was determined as Eq. 4 using UTM25 at 25°C:

$$M_r = \frac{p(v + 0.27)}{t \times \delta_h} \quad (4)$$

Resilient modulus ratio (RMR) was determined from division of M_r of wet sample to dry sample.

4- Result and summary

4- 1- SFE results

Regarding the contact angle of three probe liquids and investigation of their validity using statistical analysis (one way ANOVA), the results of total SFE of different bitumen types were found as Table 1.

According to Table 1, the total free energy value of neat bitumen is increased from 16.34 to 17.68 and 18.07 (mj/m²) through adding 3 and 6% Nano-TiO₂, respectively. Therefore, the cohesion failure potential of modified bitumens is less than that of neat bitumen. Acidic properties reduction of bitumen and increasing its alkaline properties leads to improve the adhesion of bitumen-aggregate in the presence of water. Due to the fact that Nano-TiO₂ has an alkalinity behavior (8<PH<10), the change in acidity and alkalinity parameters of the modified bitumens occurs, which affects the bitumen properties.

Table 1. SFE values of different bitumens (mj/m²)

Type of bitumen	Γ	Γ^{LW}	Γ^{AB}	Γ^+	Γ^-
T0	16.3	14.0	2.4	2.6	0.5
T3	17.7	14.9	2.8	2.4	0.8
T6	18.1	15.1	2.9	2.4	0.9

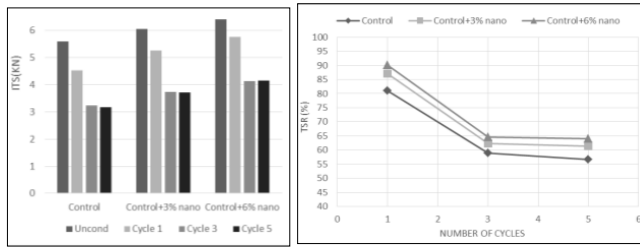


Fig. 2. ITS and TSR results of different mixture

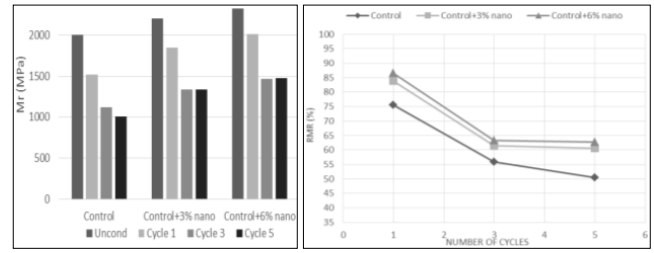


Fig. 3. Mr and RMR results of different mixture

The results presented in Table 1 show that the non-polar component of modified bitumens increases compared to the neat bitumens. Given that the bond of bitumen-aggregate is non-polar; it can be concluded that increasing the non-polar components of SFE improves the strength of this bond.

4- 2- Mixture results

4- 2- 1- ITS and TSR results

ITS value of mixtures and corresponding TSR results were determined, the results of which are presented in Figure 2 for different freezing-thaw cycles. As shown in Figure 2, using Nano-TiO₂ increases the ITS and TSR value of mixtures (in both dry and wet conditions). Three main reasons can be described for this increase: 1- Nano-TiO₂ has increased the adhesion of bitumen-aggregate. 2- The addition of Nano-TiO₂ increases the bitumen viscosity and makes it harder. Therefore, the bitumen can strongly stick to the aggregate. 3- Increasing the SFE of bitumen has reduced the possibility of failure in mastic.

4- 2- 2- M_r and RMR results

Resilient modulus and their ratio were determined for different mixtures as shown in Fig. 3.

Figure 3 shows that the using Nano-TiO₂ has increased the M_r of mixtures (in both dry and wet conditions). Also, through increasing freezing-thaw cycles, the decrease in RMR of modified samples is less than that of control samples. It indicates that under multiple freezing-thaw cycles, the modified mixtures have a higher moisture resistance than the

unmodified samples. Also, adding 3% of Nano-TiO₂ has more RMR improvement than 6%. Therefore, it can be said that 3% of nanomaterial can be selected as the optimum percentage.

References

- [1] G. Hamed, Evaluating the effect of asphalt binder modification using nanomaterials on the moisture damage of hot mix asphalt, Road Materials and Pavement Design (2016).
- [2] H. Bashin, DEVELOPMENT OF METHODS TO QUANTIFY BITUMEN-AGGREGATE ADHESION AND LOSS OF ADHESION DUE TO WATER, (2007).
- [3] F. Moghadas Nejad, G. Hamed, A. Azarhoosh, Use of surface free energy method to evaluate effect of hydrate lime on moisture damage in hot-mix asphalt, Journal of Materials in Civil Engineering, 25 (8) (2016) 1119-1126.
- [4] N. Esmacili, G. Hamed, M. Khodadadi, Determination of the stripping process of asphalt mixtures and the effective mix design and SFE parameters on its different phases, Construction and Building Materials, (213) (2019) 167-181.
- [5] G. Hamed, A. Azarhoosh, M. Khodadadi, Effects of Asphalt Binder Modifying with Polypropylene on Moisture Susceptibility of Asphalt Mixtures with Thermodynamically Concepts, Periodica Polytechnica Civil Engineering, 62 (4) (2018) 901-910.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

A. R. Mahpour, M. Khodadadi, M. Shahraki, F. Moghadas Nejad, Evaluation of Moisture Durability of Modified Asphalt Mixture with Nano-Titanium Dioxide Using Surface Free Energy Method, Amirkabir J. Civil Eng., 54(8) (2022) 577-580.

DOI: 10.22060/ceej.2021.19458.7180





ارزیابی دوام رطوبتی مخلوط آسفالتی اصلاح شده با نانو تیتانیوم دی اکسید با استفاده از انرژی آزاد سطحی

علیرضا ماهپور^{۱*}، مجتبی خدادادی^۲، محمد شهرکی^۳، فریدون مقدس نژاد^۴

۱- دانشکده مهندسی عمران آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
۲- دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۳- دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۶
بازنگری: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵
پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۱۲
ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۱۰/۰۳

کلمات کلیدی:

خرابی رطوبتی آسفالت
Nano-TiO2
چسبندگی و پیوستگی
مقاومت کششی غیرمستقیم
مدول برجهندگی

خلاصه: خرابی رطوبتی یکی از خرابی‌های متداول روسازی آسفالتی است که به دلیل حضور آب و تاثیر آن بر ویژگی‌های مکانیکی مخلوط به وقوع می‌پیوندد. از جمله راهکارهایی که این رخداد را به تاخیر می‌اندازد، استفاده از مواد نانو به عنوان افزودنی می‌باشد. در این تحقیق با به کار بردن نانو TiO₂، اثر استفاده از نانو مواد بر پتانسیل حساسیت رطوبتی مخلوط با استفاده از روش انرژی آزاد سطحی، آزمایش مقاومت کششی غیرمستقیم (ITS) و مدول برجهندگی (Mr) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های آسفالتی از قیر خالص با درجه نفوذ ۸۵/۱۰۰ و قیر اصلاح شده حاوی ۳ و ۶٪ وزنی نانو TiO₂ و مصالح سنگی گرانیته ساخته شد. نتایج بخش قیر بیان می‌کند که با اصلاح قیر به وسیله نانو TiO₂، مولفه اسیدی انرژی آزاد سطحی کاهش و مولفه بازی آن افزایش می‌یابد و این باعث افزایش چسبندگی بین قیر و مصالح سنگی در حضور آب شده است. از طرف دیگر با افزایش مولفه غیرقطبی، انرژی آزاد پیوستگی قیر نیز افزایش می‌یابد. همچنین اضافه کردن نانو TiO₂ نسبت مقاومت کشش غیرمستقیم (TSR) را ۱۰٪ افزایش داده و کاهش این نسبت در طی سیکل‌های ذوب و یخبندان برای مخلوط‌های اصلاح شده، در قیاس با مخلوط‌های کنترلی کمتر بوده است. انرژی جدا شدگی بین قیر-مصالح سنگی نیز با اصلاح قیر به وسیله نانو مواد، کاهش یافته و باعث افزایش مقاومت مصالح در برابر عریان شدگی شده است. نتایج مدول برجهندگی حاکی از آن است که اصلاح قیر با نانو TiO₂ افزایش ۱۲٪ در مدول برجهندگی داشته است. مشابه روند TSR، مقادیر RMR نیز برای مخلوط اصلاح شده در حدود ۱۰٪ بیش تر شده است.

۱- مقدمه

پتانسیل خرابی رطوبتی بستگی به شرایط خود مخلوط آسفالتی و عوامل موثر بر مخلوط آسفالتی (عوامل خارجی) دارد. عوامل خارجی شامل شرایط آب و هوایی، عملیات ساخت و پخش و اجرای آسفالت می‌باشد. علت اصلی به وجود آمدن خرابی رطوبتی با توجه به عوامل درونی به دلیل جدا شدگی و حذف قیر از سطح مصالح سنگی در حضور آب می‌باشد که پتانسیل شکست زودرس در آسفالت را افزایش می‌دهد [۴]. علاوه بر این، در دیگر مطالعات، علت این خرابی به صورت زیر بیان شده است: ۱- گسیختگی پیوستگی قیر و ۲- گسیختگی چسبندگی بین قیر و مصالح سنگی [۵].

در چندین دهه گذشته مطالعات فراوانی جهت شناخت این خرابی و روش‌های آنالیز آن صورت گرفته است. با توجه به عوامل داخلی موثر ذکر شده در خرابی رطوبتی، چسبندگی و پیوستگی از مفاهیمی بود که بر اساس تئوری ترمودینامیکی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. انرژی آزاد سطحی و ارتباط آن با انرژی پیوند به عنوان شاخصی برای اندازه‌گیری چسبندگی و پیوستگی مصالح مورد قبول واقع شد. بنابراین با کمی کردن پتانسیل رطوبتی

حضور آب می‌تواند بر ویژگی‌های مکانیکی روسازی‌های آسفالتی تاثیر منفی گذاشته و باعث وقوع خرابی رطوبتی در این سازه (یا ساختار) شود. این موضوع تاکنون مورد علاقه محققین بسیاری بوده است، زیرا اثرات قابل توجهی بر سیستم مدیریت ترمیم و نگهداری روسازی و هزینه‌های مربوط به آن می‌گذارد [۱]. خرابی رطوبتی بر دوام که از ویژگی‌های مهم آسفالت است تاثیر می‌گذارد علی‌الخصوص در مناطق بارانی این اثر آشکار و واضح تر است. زیرا رطوبت در ساختار میکرو مخلوط نفوذ کرده و به راحتی این نوع خرابی اتفاق می‌افتد [۲]. انواع دیگر خرابی‌هایی که در پیامد (اثر) این خرابی به وجود می‌آید عبارتند از: Showing، Raveling و ... که بر هزینه‌های تعمیر و نگهداری راه خواهند افزود. بنابراین ارزیابی مقاومت روسازی‌های آسفالتی در برابر این خرابی، به عنوان یک فاکتور اثرگذار بر سیستم مدیریت نگهداری روسازی می‌باشد که باید به آن توجه شود [۳].

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: a_mahpour@sbu.ac.ir

به وسیله روش انرژی آزاد سطحی (SFE) می‌توان خرابی رطوبتی مخلوط آسفالتی را مورد بررسی قرار داد. انرژی آزاد سطحی که با حرف یونانی Γ نمایش داده می‌شود؛ برابر با مقدار کار مورد نیاز جهت ایجاد یک سطح واحد از سطح جدید مصالح در شرایط خلاء می‌باشد. در این روش مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر از دست رفتن پیوستگی مربوط به قیر و چسبندگی قیر-مصالح سنگی در شرایط خشک و مرطوب اندازه‌گیری می‌شود که این مقاومت مصالح طبیعتاً به ویژگی‌های اساسی مصالح وابسته است [۶]. از جمله این ویژگی‌های اساسی، می‌توان به نیروی ملکولی لیفشیتز و اندروالز و نیروی اسید-بازی مربوط به مصالح اشاره کرد. طبق تئوری ترمودینامیک، تغییرات ترمودینامیکی در SFE چسبندگی باعث ایجاد ترک و شکاف در سطح مصالح سنگی و قیر خواهد شد. همچنین علت ایجاد ترک در قیر نیز وابسته به تغییرات ترمودینامیک در SFE پیوستگی خواهد بود [۷]. بنابراین طبق این روش، تعیین مولفه‌های SFE برای ارزیابی پتانسیل رخداد ترک در قیر و سطح تماس مصالح سنگی-قیر ضروری است.

راهکارهای زیادی جهت جلوگیری از خرابی رطوبتی مخلوط آسفالتی وجود دارد که استفاده از افزودنی‌ها به عنوان اصلاح کننده خواص مخلوط آسفالتی یکی از متداول‌ترین راهکارها است. از جمله این افزودنی‌ها می‌توان به نانو مواد اشاره کرد که اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است. از طرفی میزان بهبود مقاومت مخلوط آسفالتی اصلاح شده در برابر خرابی رطوبتی را می‌توان با استفاده از روش انرژی آزاد سطحی تعیین کرد. با توجه به این رویکرد، می‌توان میزان تاثیر مواد نانو و مقدار بهینه کاربردی آن را در راستای جلوگیری از رخداد خرابی رطوبتی در مخلوط آسفالتی را یافت.

۱-۱- مروری بر ادبیات پیشین

در چند دهه اخیر مطالعات فراوانی جهت تعیین پتانسیل حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی و ارائه راهکارهایی، جهت کاهش آن صورت گرفته است. در روش‌های سنتی، ویژگی‌های مصالح که بر مقاومت در برابر حساسیت رطوبتی مخلوط آسفالتی تاثیرگذار می‌باشند، اندازه‌گیری نمی‌شد و حساسیت رطوبتی فقط وابسته به آزمایش‌های مکانیکی بود. به علاوه عوامل دقیقی برای تعیین قوی یا ضعیف بودن عملکرد مخلوط آسفالتی مشخص نمی‌گردید [۱]. در این بین تحقیقاتی با به کارگیری روش انرژی آزاد سطحی، به دلیل مزایای عملی آن، به ارزیابی خرابی رطوبتی مخلوط آسفالتی پرداختند. آن‌ها با تکیه بر مفاهیم ترمودینامیک بیان کردند که ارتباط مستقیمی بین پیوستگی قیر و چسبندگی در سطح تماس قیر-مصالح سنگی

با خرابی رطوبتی در مخلوط‌های آسفالتی وجود دارد. بشین و همکاران بیان کردند که روش SFE می‌تواند به عنوان شاخص اساسی برای تعیین پتانسیل خرابی رطوبتی استفاده شود و در انتخاب مصالح مناسب جهت پیشگیری از وقوع این خرابی کمک شایانی بکند [۸]. همچنین در چند دهه اخیر برای بهبود خواص رئولوژیکی قیر و عملکرد مخلوط آسفالتی راهکارهای زیادی از جمله استفاده از افزودنی‌ها، ارائه شده است. یکی از این افزودنی‌ها نانو مواد هستند که با توجه به پیشرفت سریع و کاربرد موثر آن، صنعت روسازی را متحول کرده است [۹]. غفاری و خدایی در مطالعه‌ای با اضافه کردن نانورس به قیر و انجام آزمایش مقاومت مارشال و ITS و Mr، به این نتیجه رسیدند که مقاومت و مدول برجهندگی و تنش کششی غیرمستقیم مخلوط آسفالتی اصلاح شده افزایش یافت [۱۰]. در مطالعه دیگر حامدی و همکاران اثر نانو CaCO_3 را بر روی خرابی رطوبتی مخلوط آسفالتی، مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه بیان می‌کند که استفاده از نانو CaCO_3 باعث افزایش چسبندگی قیر-مصالح سنگی شده و همچنین مخلوط آسفالتی حاوی این افزودنی در برابر خرابی رطوبتی مقاومت بیشتری نسبت به مخلوط کنترلی از خود نشان داد [۱۱]. همچنین حامدی با به کارگیری نانو Al_2O_3 و Fe_2O_3 برای اصلاح قیر و استفاده از روش انرژی آزاد سطحی، به این نتیجه رسید که قیرهای اصلاح شده انرژی جدا شدگی را کاهش می‌دهند و در نتیجه مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر خرابی رطوبتی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۱۲]. علاوه بر این، اکبری و مدرس اثر نانو رس (NC) و نانو آهک (NL) را بر دوام مخلوط آسفالتی در برابر سیکل ذوب و یخبندان مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که افزودن NC و NL، نسبت مقاومت کششی و مدول برجهندگی را افزایش می‌دهد و در نتیجه پتانسیل حساسیت رطوبتی مخلوط آسفالتی کاهش می‌یابد [۱۳]. نانو TiO_2 نیز یکی از نانو موادی می‌باشد که در دهه اخیر مطالعاتی در زمینه استفاده از آن در مخلوط‌های آسفالتی انجام شده است که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود. آذرهوش و همکاران با اصلاح قیر به وسیله نانو TiO_2 و انجام تست کشش غیرمستقیم خستگی (ITF) بر روی مخلوط آسفالتی به این نتیجه رسیدند که عمر خستگی مخلوط اصلاح شده نسبت به مخلوط کنترلی افزایش قابل توجهی داشته است [۱۴]. در مطالعه دیگر آذرهوش و همکاران اثر نانو TiO_2 بر چسبندگی بین قیر و مصالح سنگی مخلوط آسفالتی با استفاده از روش انرژی آزاد سطحی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج روش SFE این تحقیق بیان می‌کند که افزودن این نانو مواد، چسبندگی بین قیر-مصالح سنگی را زیاد کرده و با افزایش مولفه بازی قیر و

تیتانیوم دی‌اکسید است که در ادامه به معرفی خواص و ویژگی‌های آن‌ها پرداخته می‌شود:

۲-۱- مصالح سنگی

مصالح سنگی سیلیسی رودخانه‌ای از دپوی کارخانه آسفالت آکام، واقع در جاده شهریار تهیه شده است. این نوع مصالح آب‌دوست بوده و به دلیل حساسیت بیش‌تر به وجود رطوبت، این نوع مصالح به جای مصالح آهکی انتخاب شد تا بتوان تاثیر مواد افزودنی را برای مصالح سنگی حساس‌تر بررسی کرد. دانه‌بندی این مصالح برای ساخت مخلوط آسفالتی با دانه‌بندی پیوسته و حداکثر اندازه اسمی ۱۹ میلی‌متر، مطابق نشریه ۲۳۴ (آیین‌نامه روسازی آسفالتی راه‌های ایران) و طبق شکل ۱ انجام شد.

۲-۲- قیر

قیر مصرفی در این مطالعه، دارای درجه نفوذ ۶۰/۷۰ (PG64-22) بوده که از کارخانه نفت پاسارگاد تهیه شده و مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۳- نانو TiO_2

نانو دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یک ماده غیرارگانیک به شکل پودر سفید رنگ بوده که کاربرد فراوانی در صنعت دارد. معمولاً در تولیداتی چون پلاستیک، سرامیک، شیشه سیمان و ... از آن استفاده می‌شود [۱۸]. مشخصات مربوط نانو TiO_2 استفاده شده در این پژوهش، در جدول ۲ ارائه شده است. مطابق مطالعات پیشین، روچا سگوندو^۱ و همکاران [۱۹] و ایران گومس^۲ و همکاران [۲۰] با بررسی آزمایش‌های FTIR^۳ و اندازه‌گیری pH به این نتیجه رسیده‌اند که ساختار قیر پس از اصلاح با TiO_2 در حالت بازی می‌ماند و زنبوری‌شکل در تصاویر AFM^۴ حفظ شده‌اند. این در حالیست که مواد اسیدی این ساختار را بهم می‌زنند. بنابراین پس از اصلاح قیر با این نانو مواد ثابت شده است که ساختاری پایدار در قیر به وجود خواهد آمد.

۲-۴- اصلاح قیر

مطالعات پیشین نشان می‌دهند که محدوده مناسب برای استفاده از نانو TiO_2 ۱ الی ۸ درصد وزنی قیر می‌باشد [۲۲ و ۲۱]. در این تحقیق، نانو

کاهش مولفه اسیدی قیر، این چسبندگی شدیدتر خواهد کرد [۱۵].

همچنین، شفافیت و همکاران رفتار خستگی مخلوط آسفالتی اصلاح شده با نانو TiO_2 را مطالعه کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که عمر خستگی و تغییر شکل ماندگار مخلوط آسفالتی حاوی نانو TiO_2 ، نسبت به مخلوط آسفالتی اصلاح نشده بهبود یافته است [۱۶]. علاوه بر این، تنزاده و همکاران برای بررسی اثر نانو TiO_2 بر شیار افتادگی مخلوط آسفالتی تحت بارهای دینامیکی از تست ویلترک استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با اصلاح قیر به وسیله نانو TiO_2 ، پتانسیل شیار افتادگی مخلوط آسفالتی کاهش خواهد یافت [۱۷].

۲-۱- بیان مسئله و اهداف

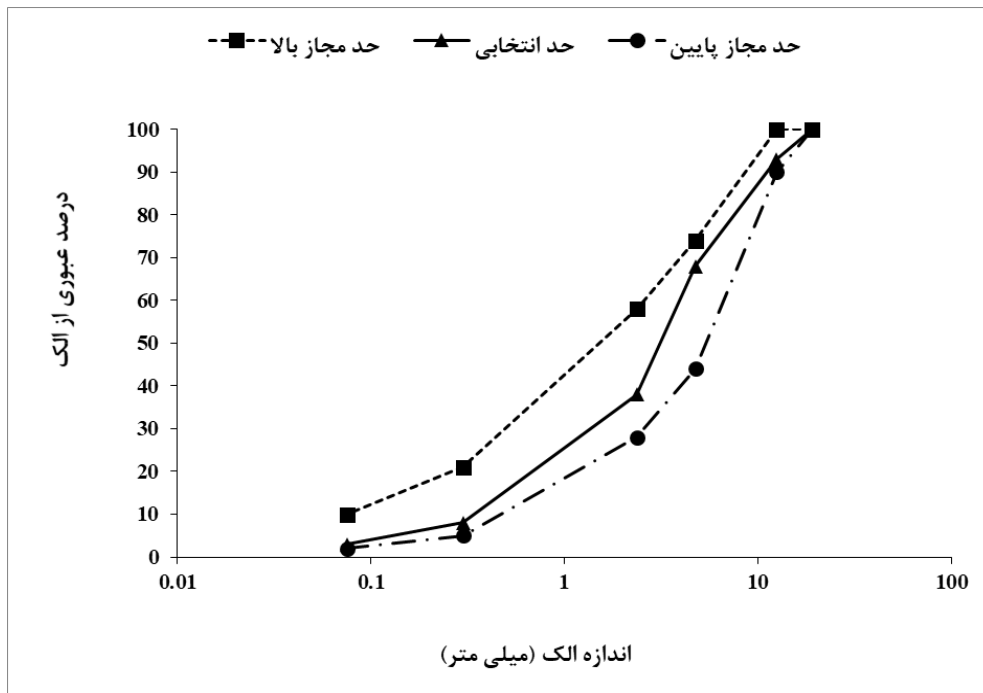
حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی در چند دهه اخیر با استفاده از انرژی آزاد سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. اما با این وجود، اثر تکرار سیکل ذوب و یخبندان به همراه نانو TiO_2 ، بر خرابی رطوبتی به وسیله روش SFE مورد مطالعه قرار نگرفته است. در این مطالعه اثر سیکل‌های ذوب و یخبندان بر مخلوط اصلاح شده با نانو TiO_2 با بهره‌گیری از روش انرژی آزاد سطحی و آزمایش کشش غیرمستقیم و تست مدول برجهندگی بررسی شده است. بنابراین مولفه‌های انرژی آزاد سطحی مصالح سنگی، قیر خالص و قیرهای اصلاح شده با نانو TiO_2 به دست آمد و با نتایج تست‌های آزمایشگاهی مخلوط آسفالتی ساخته شده با این مواد مقایسه شد. در نتیجه تاثیر نانو TiO_2 بر حساسیت رطوبتی و تکرار سیکل ذوب و یخبندان مشخص گردید. به طور خلاصه، اهداف این تحقیق در زیر آمده است:

- تعیین مولفه‌های انرژی آزاد سطحی مصالح سنگی، قیر خالص و قیرهای اصلاح شده با نانو TiO_2
- ارزیابی حساسیت رطوبتی مخلوط آسفالتی بر اساس پارامترهای SFE
- مقایسه نتایج تست کشش غیرمستقیم مخلوط‌های اصلاح شده و اصلاح نشده و اثر افزایش سیکل ذوب و یخبندان بر آن
- مقایسه نتایج تست مدول برجهندگی مخلوط‌های اصلاح شده و اصلاح نشده و اثر افزایش سیکل ذوب و یخبندان بر آن
- انتخاب مصالح سنگی و قیر و افزودنی که دارای بیش‌ترین مقاومت در برابر خرابی رطوبتی و سیکل‌های متعدد ذوب و یخبندان را دارند.

۲- مواد و مصالح

مصالح مورد استفاده در این پژوهش شامل مصالح سنگی، قیر و نانو

- 1 Rocha Segundo
- 2 Iran Gomes
- 3 Fourier-transform infrared spectroscopy
- 4 Atomic Force Microscopic



شکل ۱. دانه‌بندی انتخاب شده برای ساخت مخلوط آسفالتی

Fig. 1. Selective grading curve for asphalt mixture

جدول ۱. مشخصات قیر مصرفی در این پژوهش

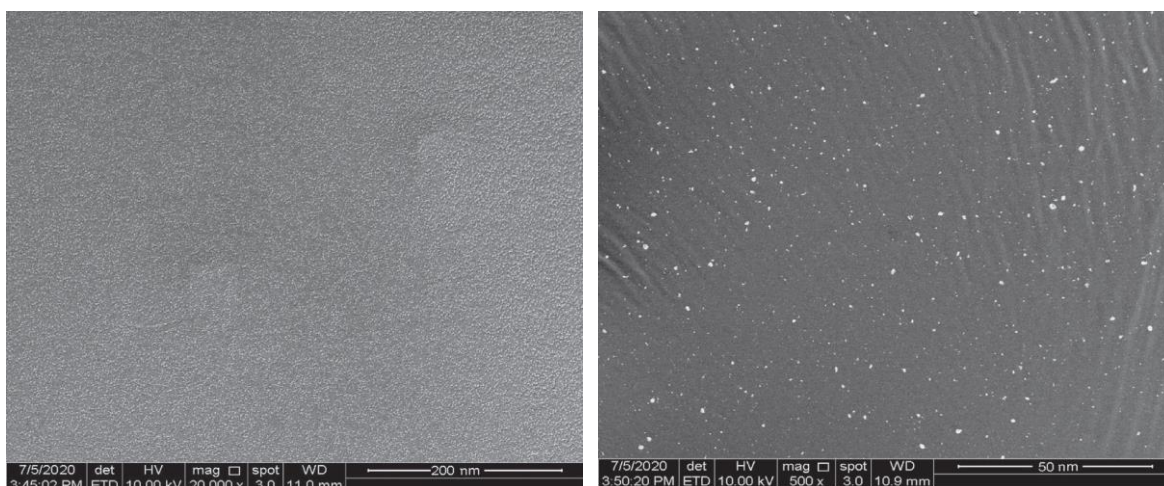
Table 1. Bitumen specifics used in this study

مقدار	حدود نشریه ۲۳۴	استاندارد آزمایش	خصوصیات
۱/۰۴	۱/۰۱-۱/۰۶	ASTM D۷۰	وزن مخصوص در ۲۵ درجه سانتی‌گراد (gr/cm ³)
۶۵	۷۰-۶۰	ASTM D5	درجه نفوذ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد (0.1 mm)
۵۳	۵۶-۴۹	ASTM D36	نقطه نرمی (°C)
۱۰۶	بزرگ‌تر از ۱۰۰	ASTMD113	انگمی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد (°C)
۳۰۱	بزرگ‌تر از ۲۵۰	ASTM D92	نقطه اشتعال (°C)
۳۱۶	-	ASTM D70	نقطه احتراق (°C)

جدول ۲. مشخصات نانو TiO_2 استفاده شده در این مطالعه

Table 2. Properties of Nano TiO_2 used in this study

ویژگی	مقدار
فرمول ملکولی	TiO_2
سطح ویژه (m^2/g)	۴۵-۱۰
رنگ	سفید
اندازه ذرات (nm)	۵
وزن مخصوص حجمی (gr/cm^3)	۰/۴۶
شکل ذرات	کروی



شکل ۲. تصاویر FESEM از قیر اصلاح شده با ۵٪ نانو TiO_2 در بزرگنمایی‌های مختلف

Fig. 2. FESEM image of bitumen modified with 5% Nano- TiO_2 in different magnifications

مواد افزودنی در قیر می‌باشد.

۳- برنامه آزمایشگاهی

۳-۱- دمای تراکم و اختلاط

با توجه به افزودن نانو TiO_2 به قیر و تغییر خواص آن، لازم است تا دمای تراکم و اختلاط هر کدام از قیرهای اصلاح شده تعیین گردد. برای این منظور طبق استاندارد ASTM-D4402 و با دستگاه بروکفیلد، ویسکوزیته قیرها در دو دمای ۱۳۵ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. سپس با کنترل محدوده‌ی ویسکوزیته برای دمای اختلاط و تراکم طبق

TiO_2 با درصدهای وزنی ۰، ۱٪، ۳٪ و ۶٪، با قیر ترکیب و به ترتیب $T0$ ، $T1$ ، $T3$ و $T6$ نام‌گذاری شدند. به منظور اصلاح قیر با نانو TiO_2 ابتدا قیر تا دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دیده و سپس با اعمال دور برش بالای ۸۰۰۰ دور بر دقیقه، عمل اختلاط قیر با نانو مواد به مدت ۱ ساعت انجام می‌شود. برای حصول اطمینان از پراکندگی یکنواخت نانو مواد در قیر اصلاح شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یا همان $FESEM^1$ استفاده شد تا ذرات نانو درون حجم قیر رویت گردد. نتایج در دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۲ ارائه شده که نشان از پخش یکنواخت

1 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

جدول ۳. مشخصات دمایی تراکم و اختلاط به دست آمده برای قیرهای مختلف

Table 3. Mixing and compaction temperatures of different bitumen

دمای تراکم	دمای اختلاط	نوع قیر
۱۳۸	۱۵۲	T ₀
۱۴۶	۱۵۸	T ₃
۱۵۳	۱۶۳	T ₆

سطحی را تعیین می‌کنند عبارتند از: تئوری دوجزی و تئوری اسیدی بازی. طبق این تئوری، چنگ^۱ و همکاران، مولفه‌های بخش قطبی و غیرقطبی انرژی آزاد سطحی را به صورت زیر بیان کردند:

$$\Gamma = \Gamma^{LW} + \Gamma^{AB} \quad (2)$$

که Γ انرژی آزاد کل قیر یا مصالح سنگی، Γ^{LW} مولفه غیرقطبی SFE (مولفه لیفشیتز و اندروالز)، Γ^{AB} مولفه قطبی SFE (مولفه اسیدی بازی) می‌باشند. Γ^{AB} نیز به صورت ترکیبی از مولفه‌های اسیدی و بازی لوئیس بیان می‌گردد:

$$\Gamma^{AB} = \Gamma^{\pm} = 2\sqrt{\Gamma^{+}\Gamma^{-}} \quad (3)$$

که Γ^{+} و Γ^{-} به ترتیب مولفه اسیدی و مولفه بازی هستند. قابل ذکر است که برای یافتن مولفه‌های SFE قیر و مصالح سنگی، نیاز به سه مایع با مولفه‌های SFE معلوم، می‌باشد که مایع شاخص نامیده می‌شوند که در بخش بعدی کارایی آن‌ها بیان می‌گردد. روش‌های اندازه‌گیری مولفه‌های SFE عبارتند از WP، AFM، IGC و SD که در این تحقیق از روش SD استفاده شد. همچنین برای تعیین مولفه‌های SFE مصالح سنگی نیز می‌توان از روش‌های SD، IGC، USD و MC استفاده کرد که برای این منظور، در این تحقیق روش USD به کار گرفته شد. توضیحات مختصری درباره این دو روش (یعنی USD، SD) در ادامه آمده است:

استاندارد (۰/۱۵) الی (۰/۱۹) پاسکال ثانیه برای عمل اختلاط و (۰/۲۵) الی (۰/۳۱) پاسکال ثانیه برای عمل تراکم [۲۳] این دو دما برای ساخت مخلوط آسفالتی تعیین شدند که نتایج آن در جدول ۳، ارائه شده است.

۳-۲- درصد قیر بهینه

به منظور تعیین درصد قیر بهینه مخلوط آسفالتی، طرح اختلاط مارشال طبق استاندارد ASTM D1559 انتخاب گردید. این درصد برای روسازی با ترافیک سنگین، ۵/۶ به دست آمد. قابل به ذکر است که افزودن نانو TiO_2 تاثیر چشم‌گیری بر این درصد نداشته و همان مقدار مصرفی در مخلوط شاهد، مبنای کار برای مخلوط آسفالتی حاوی نانو TiO_2 قرار گرفته است [۲۴].

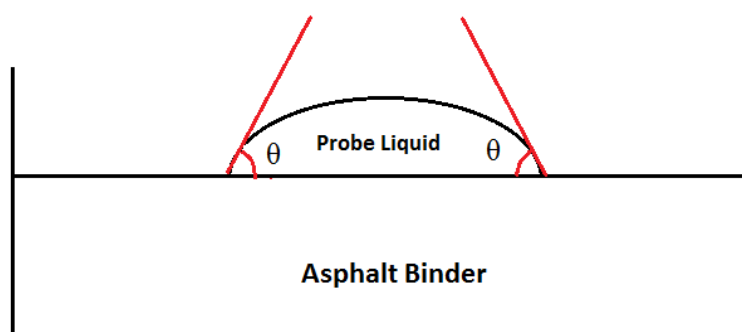
۳-۳- اندازه‌گیری انرژی آزاد سطحی

ترمودینامیک علمی است که به تغییرات انرژی می‌پردازد که بر اساس آن دو نوع تمایل برای ایجاد تغییرات انرژی وجود دارد: ۱- انتالپی (تغییرات انرژی درونی سیستم) ۲- انتروپی (تغییرات بی‌نظمی سیستم). در دما و فشار ثابت می‌توان با تعریف انرژی آزاد گیبس ارتباط بین این دو تمایل را تعریف کرد:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = U + P\Delta V - T\Delta S \quad (1)$$

که در آن، ΔG انرژی آزاد گیبس یا تفاوت بین حالت اولیه و نهایی سیستم، ΔH انتالپی یا مجموع گرمای آزاد شده یا جذب شده در حین فرآیند، ΔS انتروپی یا تغییرات بی‌نظمی سیستم، T دمای سیستم، P فشار سیستم و U انرژی درونی سیستم است.

متداول‌ترین تئوری‌هایی که بر اساس ساختار مولکولی، انرژی آزاد



شکل ۳. استفاده از روش SD برای اندازه‌گیری زاویه تماس

Fig. 3. Using SD method to measure the contact angle

از این روش برای تعیین مولفه‌های انرژی آزاد سطحی آن‌ها مناسب نخواهد بود.

۳-۳-۲ روش USD

با توجه به نوع آزمایش، ابتدا مصالح سنگی (سنگدانه عبوری از الک ۴ و مانده روی الک ۸) انتخاب می‌گردد و پس از آماده‌سازی مصالح تحت فشار و دمای مناسب آزمایش، بخار مایع شاخص با مولفه‌های SFE معلوم به داخل سیستم تزریق می‌شود. پس از یک مدت زمان مشخص، مقدار جرم بخار جذب شده بر روی سطح سنگدانه قرائت می‌گردد. این روند تزریق و وزن‌کشی مجدد جرم جذب شده از بخار مایع، برای تعداد سیکل مشخص تکرار گشته و نهایتاً با به کارگیری نتایج در رابطه زیر، مولفه‌های SFE مصالح سنگی محاسبه می‌شود:

$$W_{S,V}^a = -2[(\sqrt{\Gamma_S^{LW}\Gamma_L^{LW}}) + (\sqrt{\Gamma_S^+\Gamma_L^-} + \sqrt{\Gamma_S^-\Gamma_L^+})] \quad (5)$$

این معادله بر اساس تئوری بازی اسیدی بوده و ارتباط بین کار چسبندگی بخار مایع شاخص و مصالح سنگی ($W_{S,V}$) با مولفه‌های SFE این دو ماده را بیان می‌کند. در این معادله مولفه‌های SFE مصالح سنگی مجهول هستند که با استفاده از سه بخار مایع متفاوت و حل همزمان سه معادله همانند معادله ۴، سه مجهول به دست می‌آیند.

۳-۳-۱ روش SD

پس از گرم کردن قیر تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (جهت روانی یا مایع شدن) در ظرف کوچک به نحوی ریخته می‌شود که سطح قیر کاملاً افقی و صاف درآید. با تنظیم دما، دوربین و نور، یک قطره مایع شاخص از ارتفاع ۵ میلی‌متری بالای سطح افقی قیر، توسط میکروسرنگ رها می‌گردد. پس از حالت پایدار قطره یک عکس از آن گرفته می‌شود. با آنالیز این عکس، زاویه تماس به دست می‌آید که میانگین آن‌ها برای زاویه تماس در نظر گرفته می‌شود. برای هر مایع شاخص، با انجام ۳ بار تکرار آزمایش، سه زاویه به دست می‌آید که میانگین آن‌ها گزارش می‌گردد. شکل ۳، شماتیکی از تکنیک قطره چسبند و زاویه تماس بین مایع شاخص و سطح صاف قیر را نشان می‌دهد.

بعد از یافتن زاویه تماس سه مایع شاخص مختلف، با مولفه‌های SFE معین، می‌توان سه معادله به شکل معادله ۴ تشکیل داد و با حل همزمان سه معادله و سه مجهول، مولفه‌های SFE نامعلوم قیر را یافت:

$$\Gamma_L^{Total} (1 + \cos \theta) = 2[(\sqrt{\Gamma_b^{LW}\Gamma_L^{LW}}) + (\sqrt{\Gamma_b^+\Gamma_L^-} + \sqrt{\Gamma_b^-\Gamma_L^+})] \quad (4)$$

توجه: اندیس b برای مولفه‌های قیر و اندیس L برای مولفه‌های مایع شاخص می‌باشد.

قابل ذکر است که از این روش برای مصالح سنگی‌ای که دارای مولفه قطبیت بزرگ هستند، از دقت کافی برخوردار نمی‌باشد. از طرفی چون مصالح سنگی مصرفی در این مطالعه، دارای مولفه قطبیت بالا هستند، پس استفاده

آزاد می‌شود، دارای مقادیر منفی خواهد بود.

با اضافه شدن یک ماده دیگر (آب) به معادلات، می‌توان انرژی آزاد چسبندگی قیر-مصالح سنگی در حضور آب را طبق رابطه ارائه شده توسط اوس و همکاران [۱۲] به دست آورد که برابر با همان انرژی جدا شدگی بوده که دارای مقدار منفی است (معادله ۸). هر چه این مقدار منفی بیش تر باشد، پتانسیل جدا شدگی قیر و مصالح سنگی بیش تر خواهد شد و در نتیجه پتانسیل رخ دادن عریان شدگی در مخلوط آسفالتی بیش تر خواهد شد.

$$\Delta G_i^a = \Delta G_i^{aLW} + \Delta G_i^{aAB} =$$

$$\left(\begin{array}{l} (2\Gamma_w^{LW}) + (4\sqrt{\Gamma_w^+ \Gamma_w^-}) - (2\sqrt{\Gamma_L^{LW} \Gamma_w^{LW}}) \\ - (2\sqrt{\Gamma_w^+ \Gamma_L^-}) - (2\sqrt{\Gamma_L^+ \Gamma_w^-}) - (2\sqrt{\Gamma_S^{LW} \Gamma_w^{LW}}) \\ - (2\sqrt{\Gamma_w^+ \Gamma_S^-}) - (2\sqrt{\Gamma_S^+ \Gamma_w^-}) + (2\sqrt{\Gamma_L^{LW} \Gamma_S^{LW}}) + \\ (2\sqrt{\Gamma_L^+ \Gamma_S^-}) + (2\sqrt{\Gamma_S^+ \Gamma_L^-}) \end{array} \right) \quad (8)$$

طبق تعریف، انرژی آزاد سطحی یک جسم برابر با میزان کار مورد نیاز برای افزایش یک سطح واحد به سطح آن ماده در شرایط خلاء می‌باشد. همچنین انرژی آزاد چسبندگی بین دو جسم برابر با میزان انرژی مورد نیاز برای ایجاد دو سطح جدید در سطح مشترک دو ماده در تماس می‌باشد. به همین ترتیب، انرژی مورد نیاز برای ایجاد یک ترک با سطح واحد در داخل یک ماده، انرژی آزاد پیوستگی نامیده می‌شود. از آنجا که انرژی آزاد گیبس برابر با انرژی آزاد سیستم در سطح است؛ می‌توان نتیجه گرفت که همان انرژی آزاد چسبندگی است که برای دو ماده تعریف می‌گردد. در صورتی که دو ماده یکی باشند؛ با مفهومی به عنوان انرژی آزاد پیوستگی مواجه خواهیم بود.

همانطور که اشاره شد، پیوستگی قیر و چسبندگی قیر-مصالح سنگی در مخلوط آسفالتی برای بررسی خرابی رطوبتی و ترک خوردگی حائز اهمیت است. پس باید مولفه‌های این انرژی به دست آیند تا بتوان رفتار صحیحی از مخلوط آسفالتی را یافت. از طرفی طبق تعریف انرژی آزاد سطحی می‌توان انرژی آزاد پیوستگی را برای مواد گوناگون به صورت زیر محاسبه نمود:

$$-\Delta G = W = 2\Gamma \quad (6)$$

۳-۴- تعیین پتانسیل حساسیت رطوبتی

جهت تعیین پتانسیل حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی نیمه‌گرم، دو آزمایش مقاومت کششی غیرمستقیم و مدول برجهنگی با در نظر گرفتن ۳ تکرار انجام شد. در هر دو آزمایش، طبق استاندارد AASHTO-T283 نمونه‌ها به دو دسته تر و خشک تقسیم شده که نمونه‌های تر، تحت ۱، ۳ و ۵ سیکل ذوب و یخبندان قرار گرفتند [۲۵]. نمونه‌های مذکور با در نظر گرفتن تراکم فشاری مارشال، پس از ترسیم نمودار درصد هوا در مقابل تعداد ضربات اعمالی و تعیین میزان ضربه لازم برای رسیدن به درصد هوای استاندارد AASHTO-T283، یعنی ۷٪ ساخته شدند. نمونه‌های خشک بدون هیچ‌گونه اعمال شرایط آزمایشگاهی برای انجام آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند. در حالی که نمونه‌های تر، پس از اشباع شدن ۷۵٪ دستگاه دسیکاتور و قرار گرفتن در نیلون زیپ‌دار و اضافه کردن ۱۰ میلی‌گرم آب و خلاءسازی، به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد، و بلافاصله به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه درون حمام بنماری، سیکل یخبندان و ذوب را تجربه کردند. سپس برای انجام آزمایش آماده شدند. در نهایت مقاومت کششی غیرمستقیم نمونه‌ها از رابطه (۹) به دست می‌آید:

همچنین می‌توان انرژی آزاد چسبندگی بین جسم ۱ و ۲ که دارای دو مولفه قطبی و غیرقطبی است، به صورت زیر تعیین کرد:

$$\Delta G^a = \Delta G^{aLW} + \Delta G^{aAB} = \quad (7)$$

$$2 \left[(\sqrt{\Gamma_1^{aLW} \Gamma_2^{aLW}}) + (\sqrt{\Gamma_1^+ \Gamma_2^-} + \sqrt{\Gamma_1^- \Gamma_2^+}) \right]$$

که در آن ΔG انرژی آزاد چسبندگی، ΔG مولفه غیرقطبی (لیفشیتر و اندروالز) چسبندگی، ΔG مولفه قطبی (اسیدی بازی) چسبندگی و Γ^{aAB} و Γ^{aLW} با اندیس ۱، مولفه‌های اسیدی بازی و غیرقطبی مربوط به جسم ۱ هستند. به طور متناظر Γ^{aLW} و Γ^{aLW} با اندیس ۲، مولفه‌های اسیدی بازی و غیرقطبی مربوط به جسم ۲ می‌باشند. وقتی مخلوط آسفالتی در تماس با آب قرار می‌گیرد؛ انرژی سیستم در طی فرآیند خود به خودی آزاد می‌شود که به این انرژی جدا شدگی می‌گویند و با توجه به اینکه این انرژی، از سیستم

$$Mr = \frac{P(v+0.27)}{t \times \delta_h} \quad (11)$$

که در آن Mr مدول برجهندگی (MPa)، P حداکثر مقدار نیروی سیکی اعمالی به نمونه v (N)، ضریب پواسون مخلوط آسفالتی که برابر ۰/۳۵ فرض می‌شود، t ضخامت نمونه آسفالتی (mm) و δ_h جابجایی افقی نمونه آسفالتی (mm) است. همچنین شاخص RMR از رابطه ۱۲ قابل محاسبه است که هر چه مقدار آن بیش‌تر باشد، مقاومت نمونه مخلوط آسفالتی در برابر رطوبت بیش‌تر خواهد بود:

$$RMR = \frac{Mr_{Wet}}{Mr_{Dry}} \times 100 \quad (12)$$

که در آن، RMR نسبت مدول برجهندگی (%)، Mr_{wet} میانگین مدول برجهندگی نمونه‌های تر (MPa) و Mr_{dry} میانگین مقدار مدول برجهندگی نمونه‌های خشک (MPa) است.

۴- نتایج و تحلیل داده‌ها

۴-۱- روش انرژی آزاد سطحی

۴-۱-۱- انرژی آزاد سطحی قیر

همانطور که قبلاً ذکر شد، برای اندازه‌گیری مولفه‌های SFE قیر از روش SD استفاده شد. در این تست آب و دی‌وومتان و اتیلن گلیکل، به ترتیب مایع‌های قطبی، نیمه‌قطبی و غیرقطبی بودند که مولفه‌های SFE آن‌ها معلوم بود. با کاربرد روش SD برای این ۳ مایع شاخص و به دست آوردن زاویه تماس برای هر کدام و نهایتاً حل همزمان ۳ معادله و ۳ مجهول مانند معادله ۷، مولفه‌های SFE قیر را می‌توان به دست آورد. مولفه‌های SFE مایع‌های شاخص در جدول ۴ و همچنین زاویه تماس بین سه مایع شاخص و انواع قیرها در جدول ۵ ارائه شده است.

همانطور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود استفاده از نانواکسید تیتانیوم موجب کاهش زاویه تماس بین قیرهای اصلاح شده با سه نوع مایع آزمایش می‌شود. ارزیابی کامل و معتبر مقادیر زاویه تماس محاسبه شده در این قسمت مستلزم داشتن اطلاعاتی از قبیل میزان حساسیت پاسخ‌های مورد بحث به تغییر در متغیرهای آزمایش و معنی‌دار بودن روابط بین تغییر پاسخ‌ها با تغییر متغیرها به صورت آماری می‌باشد.

$$ITS = \frac{2 \times P}{\pi \times d \times t} \quad (9)$$

که در آن، ITS مقدار مقاومت کشش غیرمستقیم (kPa)، P مقدار نیروی لحظه گسیختگی t (N)، ضخامت نمونه آسفالتی (mm) و d قطر نمونه آسفالتی (mm) است. نسبت مقاومت کششی غیرمستقیم (ITS^1) نمونه خشک به نمونه تر از رابطه ۱۰ به دست می‌آید که طبق استاندارد AASHTO-T283، این مقدار می‌بایست بیش‌تر از ۸۰٪ و مطابق نشریه ۲۳۴ ایران، بیش‌تر از ۷۵٪ باشد:

$$TSR = \frac{ITS_{Wet}}{ITS_{Dry}} \times 100 \quad (10)$$

که در آن، TSR نسبت مقاومت کششی غیرمستقیم (%)، ITS_{wet} میانگین مقدار مقاومت کششی غیرمستقیم نمونه‌های تر (kPa) و ITS_{dry} میانگین مقدار مقاومت کششی غیرمستقیم نمونه‌های خشک (kPa) است.

۳-۵- مدول برجهندگی

مدول برجهندگی (Mr) و نسبت مدول برجهندگی نمونه‌ی تر به خشک یا همان RMR ، از دیگر شاخص‌های تعیین پتانسیل حساسیت رطوبتی بوده که می‌تواند مبنای قضاوت عملکرد مواد و مصالح در برابر رطوبت مختلف باشد. در این پژوهش هر دو تست مقاومت کششی غیرمستقیم و مدول برجهندگی بر روی نمونه‌های تر و خشک صورت گرفت که ابتدا آزمایش مدول برجهندگی، به دلیل غیرمخرب بودن روی نمونه‌ها انجام شد. این آزمایش با استفاده از دستگاه UTM25 در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، با ۰/۱ ثانیه بارگذاری نیمه‌سینوسی و ۰/۹ ثانیه استراحت، ۱۰۰ سیکل اولیه یا کاندیشن، ۵ سیکل اصلی با اعمال بار حداکثر ۱۰۰۰ نیوتون و فرض ضریب پواسون ۰/۳۵ برای مخلوط آسفالتی انجام شد [۲۶ و ۲۷]. نهایتاً مدول برجهندگی نمونه‌های خشک و تر مطابق رابطه (۱۱) تعیین گردید:

- 1 Tensile Strength Ratio (TSR)
- 2 Resilient Modulus (Mr)

جدول ۴. مقادیر SFE مربوط به مایع‌های شاهد (mj/m^2)

Table 4. SFE value of probe liquids (mj/m^2)

انرژی آزاد سطحی کل (Γ)	مولفه بازی (Γ^-)	مولفه اسیدی (Γ^+)	مولفه قطبی (Γ^{AB})	مولفه غیرقطبی (Γ^{LW})	نوع مایع
۷۲/۸	۲۵/۵	۲۵/۵	۵۱	۲۱/۸	آب
۵۰/۸	۰	۰	۰	۵۰/۸	دیودومتان
۴۸/۲۹	۳۱	۳	۱۹/۲۹	۲۹	اتیلن گلیکول

جدول ۵. مقادیر زاویه تماس بین مایع شاهد و قیرها (درجه)

Table 5. Contact angle between probe liquids and bitumen

نوع مایع شاهد				نوع قیر	
آب	دیودومتان	اتیلن گلیکول			
۱۰۱/۲۶	۱۰۱/۳۱	۸۷/۰۱	۸۷/۱۶	۷۵/۰۰	۷۵/۱۴
		۸۷/۱۵		۷۵/۱۲	
		۸۷/۳۲		۷۵/۳۲	
۹۹/۳۹	۹۹/۴۸	۸۵/۱۲	۸۵/۲۳	۷۳/۳۸	۷۳/۴۵
		۸۵/۲۲		۷۳/۴۲	
		۸۵/۳۵		۷۳/۵۵	
۹۸/۷۷	۹۸/۸۵	۸۴/۶۷	۸۴/۷۶	۷۲/۷۶	۷۲/۸۴
		۸۴/۷۵		۷۲/۸۲	
		۸۴/۸۸		۷۲/۹۵	

جدول ۶. استفاده از آزمون تحلیل واریانس یک طرفه برای مقایسه زوایای تماس بین مایع‌های شاهد و قیرهای اصلاحی

Table 6. Using one-way ANOVA to compare the contact angles between probe liquids and modified bitumens

نوع مایع شاهد	P-Value	قیر (j)	قیر (i)	F critical	F	St.	مقدار زاویه
آب	-	Base	Base	۵/۱۴	۴۷۵/۰۴	۰/۱۰۶	۱۰/۳۱
	<0/001	3% Nano-TiO ₂	Base			۰/۱۰۵	۹۹/۴۸
	0/001	6% Nano-TiO ₂	3% Nano-TiO ₂			۰/۰۹۵	۹۸/۸۵
دی‌وودمتان	-	Base	Base	۵/۱۴	۲۹۸/۱۸	۰/۰۸۸	۸۷/۱۶
	<0/001	3% Nano-TiO ₂	Base			۰/۱۱۵	۸۵/۲۳
	0/012	6% Nano-TiO ₂	3% Nano-TiO ₂			۰/۱۰۵	۸۴/۷۶
اتیلن گلیکول	-	Base	Base	۵/۱۴	۲۹۵/۱۲	۰/۰۹۷	۷۵/۱۴
	<0/001	3% Nano-TiO ₂	Base			۰/۱۰۵	۷۳/۴۵
	0/003	6% Nano-TiO ₂	3% Nano-TiO ₂			۰/۰۹۱	۷۲/۸۴

۶٪ نانو مواد به قیر احتمالاً باعث خواهد شد تا خطای آزمایشگاهی بر انجام آزمایش تاثیرگذار باشد و از محدوده قابلیت اطمینان خارج شود. پس طبق تحلیل ANOVA توصیه می‌شود که درصد بیش از ۶٪ نانو TiO₂ برای اصلاح قیر انتخاب نگردد. علاوه بر این، نتایج جدول ۸ بیانگر این است که همه تست‌ها مقدار P-value از ۰/۰۵ کوچک‌تر بودند بنابراین زاویه تماس قیر اصلاح شده و اصلاح نشده با قطره مایع تست یکی نیست و دارای اختلاف قابل توجهی هستند. همچنین با کنترل مقدار F نیز می‌توان به همین نتیجه رسید زیرا مقدار F محاسبه شده از مقدار بحرانی (F_{critical} = ۵/۱۴) بیشتر است. بنابراین دلیل دیگری بر ادعای قبلی وجود دارد. در نهایت مولفه‌های SFE قیر محاسبه گردید که نتایج آن در جدول ۷ آمده است. طبق نتایج جدول ۷، با افزودن ۳ و ۶ درصد نانو TiO₂ به قیر پایه، مقدار انرژی آزاد کل از ۱۶/۳۴ برای قیر پایه به ترتیب به ۱۷/۶۸ و ۱۸/۰۷ (mj/m²) برای قیرهای اصلاح شده با ۳ و ۶ درصد نانو TiO₂ رسیده است. بنابراین پتانسیل شکست پیوستگی قیرهای اصلاح شده نسبت به قیر خالص کمتر است. کاهش ویژگی اسیدی قیر و افزایش ویژگی بازی آن، منجر به افزایش چسبندگی قیر-مصالح سنگی در حضور آب می‌شود.

در این راستا و به منظور ارزیابی اهمیت اثر نانو ماده بر زاویه تماس تشکیل شده بین مایع‌های شاخص و قیرها، آزمون تحلیل واریانس یک طرفه انجام شد. در این تحلیل آماری از نتایج آزمون F و P بهره گرفته شد تا بتوان دریافت که آیا رابطه آماری معنی‌داری بین زاویه تماس و استفاده از نانو ماده وجود دارد یا خیر (جدول ۶).

برای این تحلیل مقدار بحرانی P-value که بیانگر میزان قابلیت اطمینان به صحت آزمایش می‌باشد، ۰/۰۵ انتخاب گردید. هر چه این مقدار کمتر باشد، نشان دهنده این است که اثر خطای آزمایشگاهی بر انجام آزمایش کاهش یافته است. طبق نتایج جدول ۷، به طور کلی با افزودن ۳٪ نانو TiO₂ به قیر مقدار P-value نزدیک به صفر است در حالی که افزودن ۶٪ نانو TiO₂ به قیر، مقدار P-value افزایش یافته و به مقدار بحرانی ۰/۰۵ نزدیک می‌شود. برای مثال در تماس با مایع شاخص Diode methane، افزودن ۳٪ نانو مواد به قیر خالص مقدار P-value کمتر از ۰/۰۰۱ شده و افزایش درصد افزودنی از ۳ به ۶ باعث شده تا مقدار P-value به ۰/۰۱۲ برسد. این به این معنی است که اضافه کردن بیش از

1 One-Way Analysis of Variance (ANOVA)

جدول ۷. مقادیر SFE قیرهای اصلاح شده (mj/m^2)

Table 7. SFE value of modified bitumens (mj/m^2)

نوع قیر	قیر + 6% nano- TiO ₂	قیر + 3% nano- TiO ₂	قیر خالص
انرژی آزاد سطحی کل (Γ)	۱۸/۰۷	۱۷/۶۸	۱۶/۳۴
مولفه غیرقطبی (Γ^{LW})	۱۵/۱۲	۱۴/۹۰	۱۳/۹۹
مولفه قطبی (Γ^{AB})	۲/۹۴	۲/۷۸	۲/۳۵
مولفه اسیدی (Γ^+)	۲/۴۳	۲/۴۴	۲/۵۷
مولفه بازی (Γ^-)	۰/۸۹	۰/۷۹	۰/۵۴

۴-۲- نتایج مخلوط آسفالتی
۴-۲-۱- نتایج آزمایش ITS

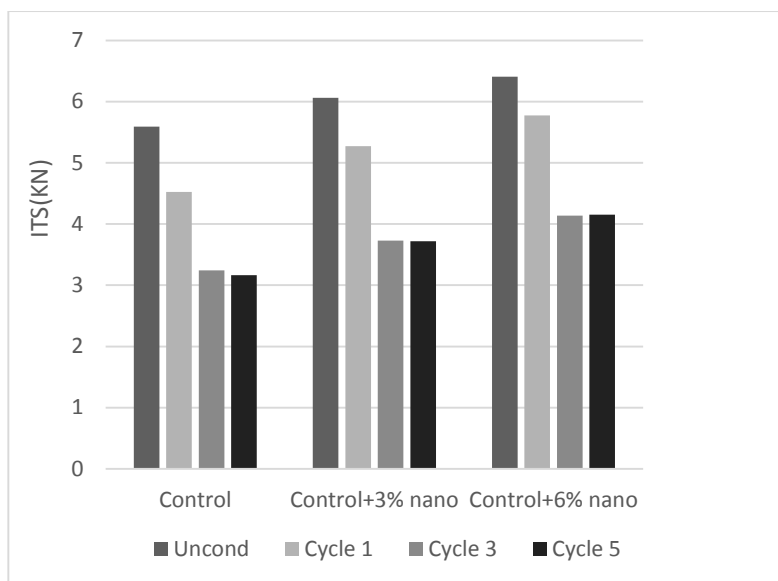
با استفاده از تست AASHTO T283، ITS مخلوط‌های آسفالتی تعیین شد که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. این شکل مقدار ITS را برای نمونه‌های غیرکاندیشن و تحت کاندیشن، تحت سیکل‌های مختلف ذوب و یخبندان را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار ITS برای نمونه‌هایی که با سیکل ذوب و یخبندان مواجه شده‌اند نسبت به نمونه‌های خشک کاهش می‌یابد. افزایش تعداد سیکل ذوب و یخبندان نیز اثر مشابهی بر روی مقدار ITS نمونه‌ها خواهد گذاشت که در شکل زیر نیز این اثر دیده می‌شود (شکل ۴).

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود؛ استفاده از نانو TiO_2 باعث افزایش مقدار ITS مخلوط‌های آسفالتی (چه در شرایط خشک و چه در شرایط خیس) می‌شود. این افزایش مقاومت به طور میانگین ۰/۵ الی ۱ کیلونیوتن در نمونه‌های حاوی نانومواد رخ داده است. سه دلیل اصلی می‌تواند این افزایش را توصیف کند: ۱- با اصلاح قیر به وسیله نانو TiO_2 ، چسبندگی بین قیر-مصالح سنگی افزایش یافته است. ۲- افزودن نانو TiO_2 ویسکوزیته قیر را افزایش می‌دهد و آن را سخت‌تر می‌کند و در نتیجه قیر سفت‌تر معمولاً از سنگدانه سخت‌تر (دیرتر) کنده می‌شود و بنابراین مقاومت بیش‌تری در برابر خرابی رطوبتی خواهد داشت. ۳- افزایش SFE قیر باعث کاهش احتمال گسیختگی در ماستیک شده است. با توجه به اینکه مقدار

تغییر پارامترهای اسیدی و بازی قیرهای اصلاح شده به دلیل قلیایی بودن نانو TiO_2 ($\text{PH} > 10$) می‌باشد که بر روی ویژگی‌های قلیایی قیر تاثیر گذاشته و آن را افزایش می‌دهد. طبق نتایج ارائه شده در جدول ۸ مشاهده می‌شود که مولفه غیرقطبی قیرهای اصلاح شده با نانو TiO_2 در مقایسه با قیرهای پایه افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه پیوند بین قیر-مصالح سنگی غیرقطبی است؛ می‌توان گفت که افزایش مولفه‌های غیرقطبی SFE باعث قوی‌تر شدن این پیوند می‌شود.

۴-۱-۲- انرژی آزاد پیوستگی قیر

بر اساس معادله ۵ و نتایج مولفه‌های SFE قیر، انرژی آزاد پیوستگی قیر خالص و قیرهای اصلاح شده با ۳٪ و ۶٪ نانو TiO_2 به ترتیب برابر با ۳۲/۶۸ و ۳۵/۳۶ و ۳۶/۱۴ (mj/m^2) می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که با افزودن TiO_2 ، انرژی آزاد پیوستگی بیش‌تر شده و بنابراین مقاومت این قیر در برابر رخداد ترک افزایش خواهد یافت. طبق نتایج ارائه شده می‌توان مشاهده کرد که علت این افزایش مقاومت، در نتیجه افزایش مولفه غیرقطبی SFE قیر است، در حالی که مولفه قطبی (اسیدی-بازی) نقش مهمی در تغییر مقاومت در برابر شکست پیوستگی قیر ندارد. نکته قابل توجه در نتایج این است که اثر ۳٪ افزودنی نانو TiO_2 در مقایسه با ۶٪ این افزودنی بسیار قابل توجه‌تر است به طوری که در اثر افزودن آن‌ها به قیر خالص، انرژی آزاد پیوستگی به ترتیب ۱/۰۷ و ۱/۰۲ برابر شده است.



شکل ۴. مقادیر ITS برای مخلوط‌های آسفالتی حاوی نانو TiO_2

Fig. 4. ITS value of modified asphalt mixtures with Nano- TiO_2

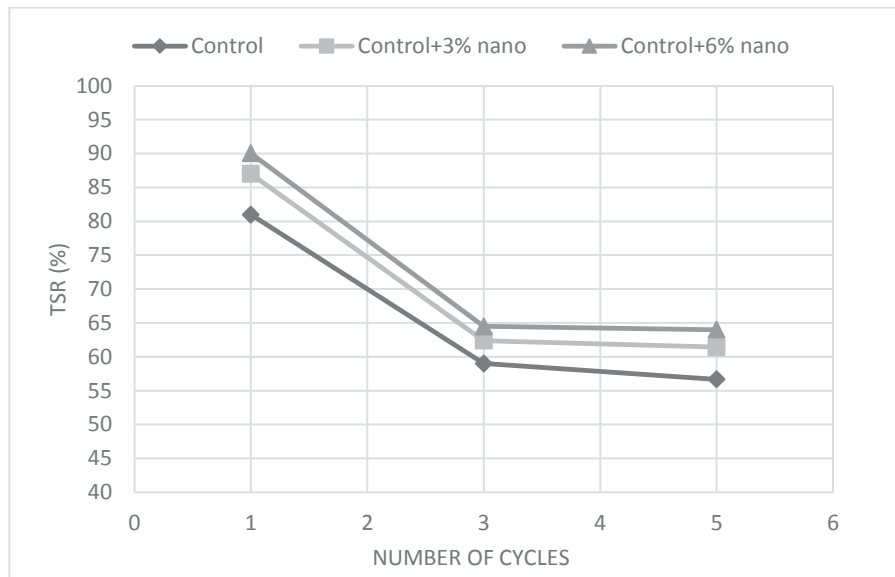
نکته قابل توجه دیگر اینست کاهش درصد TSR نمونه‌های مخلوط آسفالتی اصلاح شده نسبت به نمونه‌های کنترلی، در طی سیکل‌های ذوب و یخبندان، کمتر است. به عبارت دیگر هر چه تعداد سیکل‌های ذوب و یخبندان افزایش می‌یابد، مقدار TSR نمونه‌های مخلوط آسفالتی اصلاح شده در مقایسه با نمونه‌هایی مخلوط آسفالتی کنترلی به میزان کمتری کاهش می‌یابد. برای مثال در طول افزایش سیکل ذوب و یخبندان از ۳ سیکل به ۵ سیکل، کاهش درصد TSR نمونه‌های آسفالتی حاوی قیر ۳٪ و ۶٪ نانو TiO_2 به ترتیب برابر با ۰/۹۸ و ۰/۵ است. در حالی که کاهش درصد TSR برای نمونه‌های کنترلی در طی این مدت برابر با ۲/۳۳ است. بنابراین می‌توان گفت که مخلوط آسفالتی اصلاح شده تحت سیکل‌های مختلف ذوب و یخبندان نسبت به نمونه‌های کنترلی، مقاومت رطوبتی بیشتری را از خود نشان می‌دهد.

با توجه به اینکه درصد قیر، دانه‌بندی و نوع مصالح سنگی در این مطالعه یکسان بود، مقایسه سه نوع مخلوط آسفالتی نشان می‌دهد که اصلاح قیر منجر به افزایش TSR شده است. علت‌های وقوع این رخداد (حادثه) می‌تواند موارد زیر باشد: افزایش انرژی آزاد چسبندگی در سطح تماس قیر-سنگدانه، افزایش انرژی آزاد پیوستگی قیر و کاهش انرژی آزاد جدا شدگی قیر-مصالح سنگی. زیرا افزایش TSR در نمونه‌هایی رخ داد که طبق محاسبات، انرژی

ITS برای نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه‌های کنترلی، بیش‌تر است؛ بنابراین جهت جلوگیری از کاهش چسبندگی قیر-مصالح سنگی و همچنین پیوستگی قیر در حضور آب، می‌توان از نانو TiO_2 به عنوان اصلاح کننده استفاده کرد.

برای اینکه یک مخلوط آسفالتی از مقاومت رطوبتی بالایی برخوردار باشد، باید مقدار TSR آن در سیکل اول حداقل ۸۰ درصد باشد و در غیر این صورت دارای پتانسیل خرابی رطوبتی خواهد بود. TSR مخلوط‌های آسفالتی شامل ۰ و ۳ و ۶٪ قیر اصلاح شده با نانو TiO_2 در شکل ۵ برای سیکل‌های ذوب و یخبندان ۱ و ۳ و ۵ ارائه گردیده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مقادیر TSR برای مخلوط آسفالتی‌های اصلاح شده در مقایسه با مخلوط‌های کنترل در هر سه سیکل ذوب و یخبندان بیش‌تر است (شکل ۵).

نتایج افزودن نانو TiO_2 بیانگر این است که درصدهای متفاوت افزودنی، تاثیر بهبود متفاوتی در برابر مقاومت در برابر خرابی رطوبتی دارد. زیرا افزایش TSR برای هر دو درصد نانو TiO_2 فرق می‌کند. در حقیقت افزودن ۳٪ از نانو TiO_2 باعث افزایش قابل توجهی در TSR نمونه‌ها شده (از ۸۱٪ به ۸۷٪) در حالی که افزایش نانو TiO_2 از ۳٪ به ۶٪ منجر به افزایش کمتری در مقدار TSR شده است (از ۸۷٪ به ۹۰٪).



شکل ۵. مقادیر TSR برای مخلوط‌های آسفالتی حاوی نانو TiO_2 طی سیکل‌های مختلف ذوب و یخبندان

Fig. 5. TSR values for asphalt mixtures containing Nano-TiO2 during different freezing-thaw cycles

به ۵ سیکل، کاهش درصد RMR نمونه‌های آسفالتی حاوی قیر ۳٪ و ۶٪ نانو TiO_2 به ترتیب برابر با ۰/۹ و ۰/۴۹ است. در حالی که کاهش درصد RMR برای نمونه‌های کنترلی در طی این مدت برابر با ۵/۵۷ است. این بیانگر این است که تحت سیکل‌های متعدد ذوب و یخبندان، مخلوط‌های اصلاح شده مقاومت رطوبتی بیش‌تری نسبت نمونه‌های اصلاح نشده دارند. همچنین تاثیر افزودن ۳٪ نانو TiO_2 بر بهبود مقدار RMR، نسبت به ۶٪ از این ماده خیلی بیش‌تر می‌باشد به طوری که افزودن ۳٪ نانو TiO_2 ، باعث افزایش مقدار RMR از ۵۹ به ۶۲/۴ درصد شده است. این در حالی است که افزایش نانو از ۳٪ به ۶٪ منجر به افزایش درصد RMR از ۶۲/۴ به ۶۳/۲ درصد شده است. پس می‌توان گفت استفاده از ۳٪ نانو TiO_2 موثرتر و به صرفه خواهد بود.

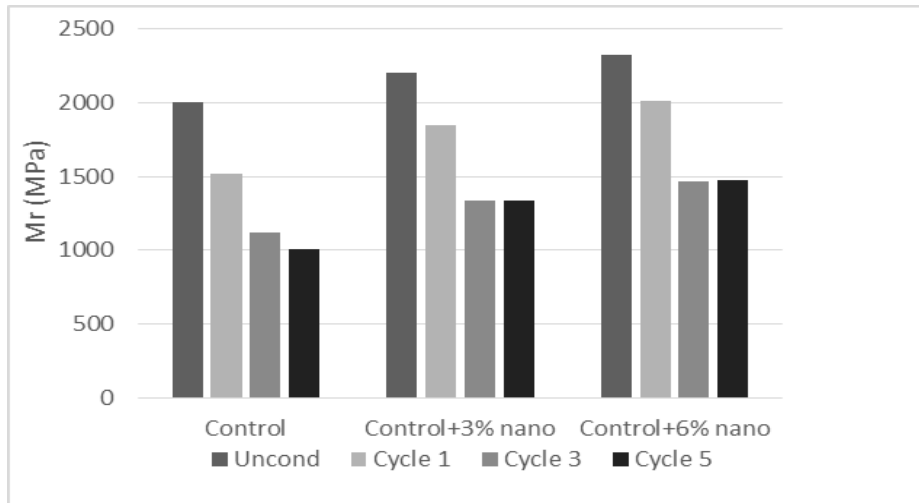
اکنون اثر اصلاح قیر با نانو TiO_2 ، بر سیکل‌های متعدد ذوب و یخبندان با استفاده از آنالیز ANOVA انجام می‌گیرد. همانند تحلیل قبلی مقدار P-value بحرانی ۰/۰۵ انتخاب شد و تحلیل برای هر دو میانگین مقادیر انجام گرفت که نتایج در جدول ۸ و ۹ به ترتیب برای TSR و M_r آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود به طور کلی با افزایش ۳٪ نانو TiO_2 به قیر پایه، در تمامی سیکل‌های یخ و ذوب مقدار P-value، کمتر از ۰/۰۰۱ می‌باشد در حالی که با افزایش درصد نانو مواد به ۶٪، این مقدار

آزاد چسبندگی و پیوستگی قیر آن‌ها افزایش پیدا کرده بود (یعنی مخلوط حاوی ۳٪ و ۶٪ نانو TiO_2). افزودن نانو TiO_2 به قیر با تمام درصدهای مورد استفاده در این تحقیق تاثیر مثبتی بر مقاومت در برابر خرابی رطوبتی داشته است. همچنین نشان داده شد که افزایش مقاومت در افزودن ۶٪ از این اصلاح کننده به اندازه ۳٪ قابل توجه نبوده است. پس می‌توان با انتخاب ۳٪ نانو TiO_2 به عنوان درصد بهینه، از هزینه‌های اجرایی کاسته و مقاومت در برابر خرابی رطوبتی را تا حد ممکن افزایش داد.

۴-۲-۲- نتایج آزمایش مدول برجهندگی

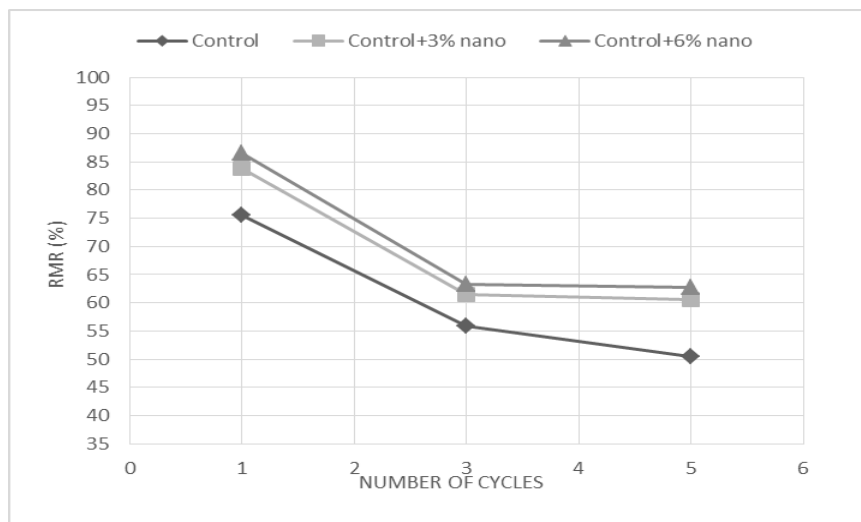
با به کارگیری استاندارد ASTM D7369، M_r مخلوط‌های آسفالتی تعیین شد که نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. در این روش مشابه تست ITS، نمونه‌های آسفالتی تحت سیکل‌های متفاوت ذوب و یخبندان تست شدند (شکل ۶).

نتایج نشان می‌دهد که استفاده از نانو TiO_2 باعث افزایش M_r مخلوط‌های آسفالتی شده است (چه در شرایط خشک و چه شرایط تر). همچنین با افزایش سیکل ذوب و یخبندان، کاهش درصد RMR برای نمونه‌های اصلاح شده با نانو TiO_2 نسبت به نمونه‌های کنترلی کمتر است (شکل ۷). برای مثال در طول افزایش سیکل ذوب و یخبندان از ۳ سیکل



شکل ۶. مقادیر Mr برای مخلوط‌های آسفالتی حاوی نانو TiO_2

Fig. 6. Mr value of modified asphalt mixtures with Nano- TiO_2



شکل ۷. مقادیر RMR برای مخلوط‌های آسفالتی حاوی نانو TiO_2 طی سیکل‌های مختلف ذوب و یخبندان

Fig. 7. RMR values for asphalt mixtures containing Nano- TiO_2 during different freezing-thaw cycles

جدول ۸. آنالیز ANOVA برای میانگین TSR

Table 8. One-way ANOVA for average of TSR values

شرایط	مقدار کل P-Value	F _{crit}	F	P-Value	قیمر (j)	قیمر (i)
بدون سیکل	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۳۹/۵	۰/۰۰۶	۰/۰۰۶	+3% Nano خالص	خالص
یخبندان				۰/۰۲۸	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص
سیکل اول	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۷۴/۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	+3% Nano خالص	خالص
یخبندان				۰/۰۰۹	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص
سیکل سوم	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۵۴/۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	Base+3% Nano	خالص
یخبندان				۰/۰۱۲	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص
سیکل پنجم	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۴۲۴/۳	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	+3% Nano خالص	خالص
یخبندان				<۰/۰۰۱	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص

جدول ۹. آنالیز ANOVA برای میانگین Mr

Table 9. One-way ANOVA for average of Mr values

شرایط	مقدار کل P-Value	F _{crit}	F	P-Value	قیمر (j)	قیمر (i)
بدون سیکل	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	۰/۰۰۱	۳۱/۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۹	+3% Nano خالص	خالص
یخبندان				۰/۰۶۳	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص
سیکل اول ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۱۱۶/۰	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	+3% Nano خالص	خالص
یخبندان				۰/۰۰۸	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص
سیکل سوم	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۱۰۴/۰	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	Base+3% Nano	خالص
یخبندان				۰/۰۰۴	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص
سیکل پنجم	۵/۱۴	-	-	-	خالص	خالص
ذوب- یخبندان	<۰/۰۰۱	۴۹۶/۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	+3% Nano خالص	خالص
یخبندان				<۰/۰۰۱	+6% Nano خالص	+3% Nano خالص

مواجه با افزایش تعداد سیکل ذوب و یخبندان نسبت به نمونه‌های کنترلی دارد.

۶- نتایج آنالیز ANOVA برای زاویه تماس (θ)، نسبت TSR و همچنین نسبت RMR جهت مقایسه میانگین نمونه‌های اصلاح شده با نمونه‌های اصلاح نشده، نشان می‌دهد که میانگین این جفت نمونه‌ها (اصلاح شده و اصلاح نشده) با یکدیگر برابر نیست و تفاوت قابل توجهی دارند.

۷- مقایسه درصد‌های افزودنی ۳٪ و ۶٪ نشان داد که استفاده از ۳٪ نانو TiO_2 در افزایش مقاومت در برابر خرابی رطوبتی و دوام در برابر سیکل‌های متعدد ذوب و یخبندان، موثرتر و به صرفه‌تر خواهد بود و استفاده بیش از ۶٪ از این نانو ماده، توصیه نمی‌گردد.

منابع

- [1] H. Bashin, DEVELOPMENT OF METHODS TO QUANTIFY BITUMEN-AGGREGATE ADHESION AND LOSS OF ADHESION DUE TO WATER, (2007).
- [2] J. Grenfell, N. Ad, Y. Liu, Assessing asphalt mixture moisture susceptibility through intrinsic adhesion, bitumen stripping and mechanical damage, Road Materials and Pavement Design, 15(1) (2014) 131–152.
- [3] C. Xingwei, H. Baoshan, Evaluation of moisture damage in hot mix asphalt using simple performance and superpave indirect tensile tests, (2007).
- [4] F. Xiao, J. Jordan, S. N. Amirkhanian, Laboratory investigation of moisture damage in warm-mix asphalt containing moist aggregate”, Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2126(1) (2009) 115–124.
- [5] C. DingXin, N. Dallas, R. Little, L. Lytton, C. James, Surface Energy Measurement of Asphalt and Its Application to Predicting Fatigue and Healing in Asphalt Mixture, (2002).
- [6] H. Wen, Fatigue performance evaluation of WesTrack asphalt mixtures based on viscoelastic analysis of indirect tensile test, Ph.D. thesis, NC State Univ., Raleigh, NC, (2001).
- [7] D. Packham, Work of adhesion: Contact angles and contact mechanics, Int. J. Adhes. Adhes, 16(2) (1996) 121–128.

افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش درصد اصلاح کننده از ۳٪ به ۶٪، به مقدار ۰/۰۵ بحرانی نزدیک شده است. در نتیجه توصیه می‌شود که بیش از ۶٪ نانو TiO_2 جهت اصلاح قیر، استفاده نگردد. علاوه بر این، مقدار P-value در همه موارد کمتر از ۰/۰۵ است. بنابراین میانگین TSR و M_T نمونه‌های اصلاح شده با نمونه‌های کنترلی برابر نیست و دارای اختلاف قابل توجهی هستند. همچنین با کنترل مقدار F نیز می‌توان به این نتیجه رسید که مقدار F محاسبه شده از مقدار F بحرانی ($F_{critical} = 5/14$) بیش‌تر است. بنابراین دلیل دیگری بر ادعای قبلی وجود دارد.

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق تاثیر نانو TiO_2 به عنوان اصلاح کننده قیر، بر حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی با استفاده از روش SFE و مفاهیم ترمودینامیک مورد بررسی قرار گرفت. در گام دوم، مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر خرابی رطوبتی با به کارگیری تست‌های کشش غیرمستقیم (ITS) و مدول برجهنگی (M_T) برای سیکل‌های متفاوتی از ذوب و یخبندان مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت مقایسه‌ای بین نتایج تست‌های آزمایشگاهی و روش SFE انجام گرفت و با در نظر گرفتن اثر سیکل ذوب و یخبندان، تاثیر این افزودنی بر مقاومت در برابر خرابی رطوبتی مخلوط آسفالتی برآورد شد. بر اساس آنالیز نتایج به دست آمده از تجهیزات آزمایشگاهی کنترل شده که در اینجا آمده است، بحث‌های زیر ارائه می‌گردد:

- ۱- استفاده از نانو TiO_2 باعث شده تا انرژی آزاد سطحی کل قیر افزایش یابد و در نتیجه این عامل باعث افزایش پیوستگی قیر اصلاح شده می‌گردد.
- ۲- استفاده از نانو TiO_2 باعث افزایش مولفه بازی و کاهش مولفه اسیدی قیر اصلاح شده می‌شود و در نتیجه SFE چسبندگی قیرهای اصلاح شده در سطح تماس با سنگدانه در حضور آب افزایش می‌یابد.
- ۳- با افزودن نانو TiO_2 به قیر، انرژی جدا شدگی در حضور آب کاهش یافته، در نتیجه پتانسیل حساسیت رطوبتی در مخلوط‌های حاوی این نوع از قیرها کاهش می‌یابد.
- ۴- مقاومت مخلوط آسفالتی اصلاح شده با نانو TiO_2 در برابر خرابی رطوبتی افزایش می‌یابد. زیرا، مقادیر TSR و M_T در نمونه‌های مخلوط آسفالتی اصلاح شده به صورت محسوسی نسبت به نمونه‌های کنترلی بیش‌تر شده است.
- ۵- اعمال تعداد سیکل‌های متفاوت ذوب و یخبندان بر مخلوط آسفالتی نشان داد که مخلوط آسفالتی اصلاح شده با نانو TiO_2 مقاومت بهتری در

- [19] F. Xiao, A. N. Amirkhanian, S. N. Amirkhanian, Long-term ageing influence on rheological characteristics of asphalt binders containing carbon nanoparticles, *International Journal of Pavement Engineering*, 12 (2011) 533–541.
- [20] G. Hamed, A. Azarhoosh, M. Khodadadi, Effects of Asphalt Binder Modifying with Polypropylene on Moisture Susceptibility of Asphalt Mixtures with Thermodynamically Concepts, *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 62 (4) (2018) 901-910.
- [21] I. G. D. Rocha Segundo, E. A. L. Dias, F. D. P. Fernandes, E. F. D. Freitas, M. F. Costa, J. O. Carneiro, “Photocatalytic asphalt pavement: The physicochemical and rheological impact of TiO₂ Nano/micro particles and ZnO micro particles onto the bitumen, *Road Materials and Pavement Design*, 20(6) (2019) 1452-1467.
- [22] S. S. Karahancer, M. Kiristi, S. Terzi, M. Saltan, A. U. Oksuz, L. Oksuz, Performance evaluation of Nano-modified asphalt concrete, *Construction and Building Materials*, 71 (2014) 283–288.
- [23] N. Esmaeili, G. Hamed, M. Khodadadi, Determination of the stripping process of asphalt mixtures and the effective mix design and SFE parameters on its different phases, *Construction and Building Materials*, (213) (2019) 167-181.
- [24] R. J. Good, C. J. Van Oss, The modern theory of contact angle and the hydrogen bond components of surface energies, *Modern approach to wettability*, New York: Plenum Press, (1971).
- [25] M. Alavi, Y. Hajj, A. Hanz, H. Bahia, Evaluating Adhesion Properties and Moisture Damage Susceptibility of Warm-Mix Asphalts, *Transportation research record*, 2295 (1) (2012) 44-53.
- [26] A. W. Hefer, Adhesion in bitumen-aggregate systems and quantification of the effect of water on the adhesive bond, College Station, TX: Texas A&M University, (2005).
- [27] ASTM, Standard test method for Marshall Stability and flow of asphalt mixtures, ASTM D6927–15, West Conshohocken, PA, (2015).
- [8] A. R. Copeland, Influence of moisture on bond strength of asphalt–aggregate systems, (PhD dissertation), Civil Engineering, Graduate School of Vanderbilt University, (2007).
- [9] S. Wynand, Applications of Nanotechnology in Road Pavement Engineering, (2011).
- [10] S. Ghaffarpour, A. Khodaii, Identification effect of Nano clay on engineering properties of asphalt mixtures, *Amirkabir, MISC*, 41(1) (2009), 49–57.
- [11] G. Hamed, F. Nejad, K. Oveisi, Estimating the moisture damage of asphalt mixture modified with Nano zinc oxide, *Road Materials and Pavement Design*, (2015).
- [12] A. Akbari, A. Modarres, Effect of clay and lime Nano-additives on the freeze–thaw durability of hot mix asphalt, *Road Materials and Pavement Design*, (2017)
- [13] G. Hamed, Evaluating the effect of asphalt binder modification using nanomaterials on the moisture damage of hot mix asphalt, *Road Materials and Pavement Design* (2016).
- [14] A. R. Azarhoosh, F. Nejad, A. Khodaii, Using the Surface Free Energy Method to Evaluate the Effects of Nanomaterial on the Fatigue Life of Hot Mix Asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 28 Issue 10 (2015).
- [15] G. Shafabakhsh, S. Mirabdolazimi, M. Sadeghnejad, Evaluation the effect of nano-TiO₂ on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures, *Constr. Build. Mater.* (54) (2014) 566–571.
- [16] J. Tanzadeh, F. Vahedi, P. Kheiry, R. Tanzadeh, Laboratory study on the effect of nano-TiO₂ on rutting performance of asphalt pavements, *Adv Mater Res*: 622–3 (2012).
- [17] A. R. Azarhoosh, F. Nejad, A. Khodaii, Evaluation of the effect of nano-TiO₂ on the adhesion between aggregate and asphalt binder in hot mix asphalt, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 22 (8) (2016) 946-961.
- [18] ASTM, Gradation specification for dense asphalt mixtures (D3513), West Conshohocken, PA: ASTM International (2003).

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. R. Mahpour, M. Khodadadi, M. Shahraki, F. Moghadas Nejad, *Evaluation of Moisture Durability of Modified Asphalt Mixture with Nano-Titanium Dioxide Using Surface Free Energy Method, Amirkabir J. Civil Eng., 54(8) (2022) 2831-2850.*

DOI: [10.22060/mej.2019.15465.6128](https://doi.org/10.22060/mej.2019.15465.6128)



