

# Betony asfaltowe z udziałem katalizatora metaloorganicznego do nawierzchni autostrad i dróg ekspresowych

## Asphalt concretes with metal-organic frameworks for highways and expressway road surfaces



**Paweł Mieczkowski**

*Dr hab. inż.*

*Katedra Dróg i Mostów,  
Zachodniopomorski Uniwersytet  
Technologiczny w Szczecinie*

*Pawel.Mieczkowski@zut.edu.pl*



**Robert Jurczak**

*Dr inż.*

*Katedra Dróg i Mostów,  
Zachodniopomorski Uniwersytet  
Technologiczny w Szczecinie*

*Robert.Jurczak@zut.edu.pl*



**Bartosz Budziński**

*Mgr inż.*

*Katedra Dróg i Mostów,  
Zachodniopomorski Uniwersytet  
Technologiczny w Szczecinie*

*bbudzinski@zut.edu.pl*

**Streszczenie:** Przedmiotem badań i analiz omówionych w artykule jest ocena wpływu katalizatora metaloorganicznego na właściwości betonu asfaltowego przeznaczonego na ruch KR5-7. Jako katalizator metaloorganiczny użyto bezwodnego chlorku żelaza (III) w ilości 2,5%. Badania obejmowały próbki betonu asfaltowego z asfaltem modyfikowanym (70/100+2,5% FeCl<sub>3</sub>) oraz betonu asfaltowego referencyjnego na bazie asfaltu 35/50. W zakresie badań była odporność na działanie wody ITSR oraz odporność na deformację trwałą. Dodatkowo wykonano podstawowe badania asfaltu modyfikowanego i asfaltu 70/100 oraz dla porównania asfaltu 35/50. Badania wykonano dla trzech stanów lepiszcza: przed starzeniem, po starzeniu krótkoterminowym wg RTFOT oraz po starzeniu długoterminowym wg PAV. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartość indeksu penetracji IP. Wyznaczono również lepkość dynamiczną asfaltu modyfikowanego oraz asfaltu 35/50 przed i po procesie starzenia wg RTFOT. Katalizator metaloorganiczny zwiększył odporność betonu asfaltowego na trwałe deformacje, nie pogarszając jednocześnie odporności na działanie wody i mrozu. W przypadku asfaltu 70/100 wpłynął na zwiększenie jego twardości (głównie po procesach starzenia krótko- i długotrwałego) i zmiany reologiczne.

**Słowa kluczowe:** *Beton asfaltowy; Katalizator metaloorganiczny*

**Abstract:** The aim of performed research and analysis is the evaluation of the influence of metal-organic catalyst (MOC) on the properties of asphalt concretes designed for KR5-7 traffic load. The anhydrous iron (III) chloride was added as a metal-organic catalyst in the amount of 2,5% of asphalt mass. The study determined the properties of asphalt concrete with modified binder (70/100+2,5% FeCl<sub>3</sub>) and referential asphalt concrete with typical binder 35/50. The test included determination of water and freeze-thaw resistance (ITSR) and resistance to permanent deformation. Additional basic tests were performed to compare the properties of modifies, the 70/100 and 35/50 asphalt. The research was performed for three binder conditions: before aging, short-term aging in accordance with RTFOT and PAV long-term aging. The test results allowed to determine the IP penetration index. Additionally, for 35/50 asphalt and modified binder the dynamic viscosity was determined before and after aging in accordance with RTFOT. The addition of metal-organic catalyst increased the resistance of the asphalt concrete to permanent deformation without changing its water and freeze-thaw resistance. In case of the 70/100 asphalt the addition of MOC improved the hardness (especially after short- and long-term aging) and influenced the rheology.

**Keywords:** *Asphalt concret; Metal-organic catalyst (MOC)*

Ciągły wzrost obciążeń od pojazdów samochodowych (a przede wszystkim zwiększanie udziału pojazdów ciężarowych) zmusza do poszukiwania rozwiązań, gwarantujących uzyskanie właściwych cech funkcjonalnych nawierzchni. Przy uwzględnieniu dodatkowych czynników, tj. oddziaływań klimatyczno-pogodowych, kierunki podejmowanych działań muszą uwzględniać zachowanie się mieszanek mineralno-asfaltowych zarówno w niskich (ujemnych) jak i wysokich temperaturach eksploatacyjnych. Możliwość poprawy właściwości MMA poprzez odpowiedni dobór kruszyw czy ich uszlachetnianie (uziarnienie, rodzaj skały, kubiczność ziaren itp.) są dość ogra-

niczone. W przypadku lepiszcza rezerwuuar zmian jest znacznie szerszy. Jest to szczególnie ważne w aspekcie kumulacji oddziaływań zewnętrznych, tj. od ruchu samochodowego i czynników atmosferycznych. Jednym ze sposobów poprawy cech lepiszczy jest stosowanie różnego rodzaju modyfikatorów, które oprócz zmian właściwości asfaltu wpływają na podwyższenie parametrów wytrzymałościowych mieszanek w wysokich temperaturach (podatność na deformację trwałą) oraz zwiększają ich odporność na niskie temperatury (spękania niskotemperaturowe). Do najbardziej popularnych modyfikatorów asfaltów należą polimery termoplastyczne (SBS, SIS, EVA,

APP itp.), guma ze zużytych opon samochodowych (kautucz naturalny i sztuczny), żywice syntetyczne itp. [4, 5, 6, 9, 10]. Innego rodzaju modyfikatorem lepiszczy asfaltowych mogą być katalizatory metaloorganiczne. Ich działanie polega w głównej mierze na usztywnieniu asfaltu w wyniku polimeryzacji utleniającej [1, 2, 3, 7, 11, 12]. Uzyskiwane efekty zależą od rodzaju wykorzystanej soli metaloorganicznej oraz przebiegu reakcji utleniania [1, 2, 7, 11]. Dodatkową korzyścią z ich stosowania może być obniżenie temperatury wytwarzania i wbudowywania MMA, a tym samym zmniejszenie emisji gazów toksycznych i cieplarnianych do atmosfery [6, 11, 12].

## Mechanizm oddziaływania katalizatorów metaloorganicznych na asfalty

Katalizatory metaloorganiczne są to związki, w których atomy węgla grup organicznych są powiązane z atomami metalu. Wpływają one na szybsze osiągnięcie przez reakcję stanu równowagi chemicznej, zmniejszając zapotrzebowanie na energię potrzebną do inicjacji reakcji oraz przyspieszają jej przebieg (rys. 1). Katalizator nie wywołuje reakcji, która teoretycznie nie może zajść. Jego wpływ ogranicza się wyłącznie do zmiany szybkości reakcji bez zmiany składu chemicznego po jej zakończeniu [1, 2].

Na podstawie zachodzących zmian entalpii (rys. 1) można stwierdzić, że w czasie zderzenia się cząstek następuje przegrupowanie ich elektronów walencyjnych. Jest to połączone ze wzrostem energii układu. W pierwszym etapie tworzy się nietrwały kompleks aktywny, którego energia jest większa od energii substratów o energię aktywacji  $E_a$ . Ulega on natychmiastowemu rozpadowi, tworząc trwalsze produktu reakcji. Przy udziale katalizatora bariera energetyczna, czyli energia aktywacji  $E'_a$ , obniża się do  $E'_a$ , a tym samym większa liczba cząsteczek jest zdolna do reakcji. Różnica pomiędzy energią substratów i produktów ( $-\Delta G$ ) jest to energia jaka jest wydzielana przez układ w wyniku zaistniałej reakcji.

Katalizatory metaloorganiczne mogą być modyfikatorami asfaltów drogowych. Dodane do asfaltu wchodzi z nim w reakcję polimeryzacji utleniającej, w wyniku której następuje utwardzenie lepisszcza. Reakcje pomiędzy związkami metaloorganicznymi a asfaltem można podzielić na dwie części. W trakcie pierwszej powstają wodorotlenki (w wysokiej temperaturze w obecności tlenu), a następnie dwuketony (w miejscach najbardziej wrażliwych połączeń aromatyczno-

-alifatycznych asfaltu). W drugiej tworzą się kompleksy metali z ketonami, które sieciują asfalt. Wynikiem tego jest wzrost lepkości asfaltu i kohezji mieszanek mineralno-asfaltowych.

Katalizator ułatwia tworzenie wiązań między jonami metalu a cząstkami asfaltu. Proces polimeryzacji przebiega stosunkowo szybko po wymieszaniu lepisszcza z kruszywem w obecności aktywnego tlenu. Szybkość utleniania i polimeryzacji zmniejsza się od momentu wymieszania lepisszcza z kruszywem (szczególnie w trakcie wbudowywania), przede wszystkim ze względu na ograniczony dostęp tlenu oraz spadek temperatury. Można jednak założyć, że reakcje polimeryzacji utleniającej mogą zachodzić również po zakończeniu procesu wbudowywania (przy udziale tlenu z powietrza).

Sól metaloorganiczna wpływa również na obniżenie lepkości asfaltu (w zakresie temperatur technologicznych), co jest wynikiem zawartej w niej obojętnej części węglowodorowej. Efektem tego może być obniżenie temperatury wytwarzania i wbudowywania MMA nawet o 30°C (w stosunku do standardowej technologii), a tym samym i zmniejszenie emisji gazów toksycznych ( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$  itd.) i cieplarnianych ( $CO_2$ ,  $CO$ ) do atmosfery.

### Materiały do badań

Do badań użyto dwa asfalty drogowe (destylowane): 35/50 i 70/100. Ich wybór był podyktowany koniecznością uzyskania:

- odpowiednich parametrów wytrzymałościowych mieszanek mineralno-asfaltowych (35/50)
- niskiej lepkości na etapie ich wytwarzania i wbudowywania (70/100).

W charakterze katalizatora metaloorganicznego zastosowano bezwodny chlorek żelaza (III)  $FeCl_3$ . Należy zaznaczyć, że związek ten charakteryzuje się wysoką higroskopijnością, co zmusza do zachowania szczególnych środków ostrożności przy jego stosowaniu. Z tego m.in. względu do badań spreparowano mieszaninę związku metaloorganicznego z kwasami naftenowymi w stosunku 5:1 (chlorek żelaza : kwasy naftenowe). Kwasy naftenowe stanowiły konglomerat różnych substancji węglowodorowych, m.in. oksykwasów, alkoholi, estrów i in-

nych (o budowie zbliżonej do składników zawartych w asfalcie). Ich zastosowanie pozwoliło na dodatkowe obniżenie lepkości asfaltu 70/100.

### Metodyka badań

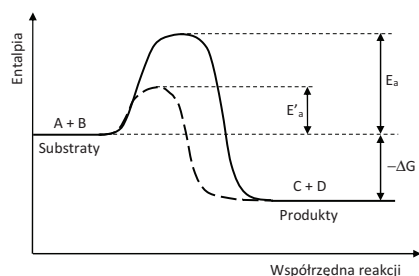
Badania były wykonywane w dwóch etapach. Pierwszy dotyczył lepisszczy asfaltowych, w drugim wyznaczano parametry betonów asfaltowych.

Badania lepisszczy dotyczyły asfaltu drogowego 35/50 i 70/100 oraz asfaltu 70/100 modyfikowanego chlorkiem żelaza (III) w ilości 2,5%. Próbkę lepisszczy asfaltowych przygotowano z myślą zarówno o badaniach samych asfaltów jak i wykonania mieszanek mineralno-asfaltowych z ich udziałem. Polegało to każdorazowo na podgrzewaniu asfaltu (o masie 2,5 kg) w pojemniku o objętości ok. 3,5 dm<sup>3</sup> (zabezpieczonym przed dopływem powietrza) do 160°C. Proces ten prowadzono w łaźni olejowej, gwarantującej równomierne ogrzewanie pojemnika i znajdującego się w nim asfaltu. Po uzyskaniu wymaganej temperatury do lepisszcza dodawano modyfikator. Po jego rozproszczeniu w lepisszczu całość mieszano przez 10 minut przy użyciu mieszadła ze stałą prędkością 240 obr./min. Po zakończeniu tego etapu wyłączano ogrzewanie i przez kolejne 10 minut prowadzono proces mieszania z prędkością 120 obr./min. Tak przygotowane próbki stanowiły materiał badawczy. W identyczny sposób preparowano asfalty bazowe 35/50 i 70/100 (bez modyfikatora), tj. ogrzano je do temperatury 160°C i mieszano przez 20 minut.

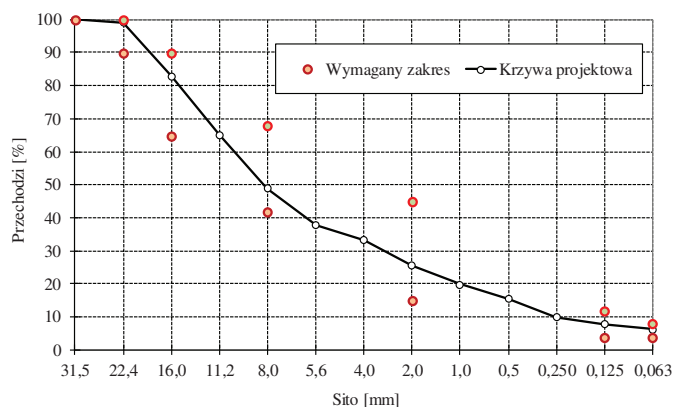
Wpływ modyfikatora na właściwości lepisszczy asfaltowych (przed i po procesach starzenia technologicznego i eksploatacyjnego) określano na podstawie badań:

- penetracji w temperaturze 25°C zgodnie z PN-EN 1426,
- temperatury mięknięcia wg PiK zgodnie z PN-EN 1427,
- temperatury łamliwości wg Fraassa zgodnie z PN-EN 12593.

Dodatkowo dla asfaltu 35/50 oraz 70/100 z udziałem 2,5%  $FeCl_3$  nie poddanych starzeniu oraz po starzeniu technologicznym (krótkotrwałym) wykonano oznaczenie lepkości dynamicznej w zakresie temperatur od 100 do 170°C przy użyciu lepkościomierza obrotowego zgodnie z PN-EN 13302. Proces starzenia tech-



1. Przebieg entalpii swobodnej dla reakcji bez (linia ciągła) i z udziałem katalizatora (linia przerywana)



2. Krzywa uziarnienia betonu asfaltowego AC 22 P na ruch KR5-7 zgodnie z WT-2:2014

nologicznego (krótkoterminowego) w warunkach laboratoryjnych symulowano w oparciu o metodę RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) wg PN-EN 12607-1. W przypadku starzenia eksploatacyjnego zastosowano metodę PAV (Pressure Aging Vessel) zgodnie z normą PN-EN 14769. W przypadku mieszanek mineralno-asfaltowych badania przeprowadzono na trzech próbkach betonów asfaltowych przeznaczonych na warstwę podbudowy o granulacji do 22 mm (AC 22 P). Pod względem uziarnienia, zawartości lepiszcza oraz wolnych przestrzeni odpowiadały one wymaganiom na ruch KR5-7 zgodnie z WT-2:2014 [13]. Różnice dotyczyły wyłącznie rodzaju zastosowanego lepiszcza (35/50, 70/100 i modyfikowanego 70/100).

Do betonu asfaltowego zastosowano kruszywo grube (grysy) i drobne (piasek łamany) szarogłazowe (Koschenberg) oraz wypełniacz wapienny (Nordkalk). Skład mieszanki mineralno-asfaltowej przedstawiono w tab. 1 i na rys. 3. Wolna przestrzeń na próbkach Marshalla uformowanych z asfaltem referencyjnym 35/50 wyniosła 5,2%.

W zakresie badań betonów asfaltowych było określenie:

- odporności na deformacje trwałe (WTSAIR, PRDAIR) zgodnie z PN-EN 12697-22, metoda B w powietrzu (60°C, 10000 cykli);
- wrażliwości na działanie wody zgodnie z PN-EN 12697-12 w temperaturze 25°C (zagęszczanie: 2x35 uderzeń, przechowywanie w 40°C z jednym cyklem zamrażania).

Procedury przygotowania próbek, ich kondycjonowania i badania były zgodne z zapisami dokumentu technicznego WT-2:2014 [13].

## Wyniki badań i analiza

Penetracja igłą pozwala określić konsystencję asfaltów. Badanie przeprowadzono w temperaturze 25°C, zgodnie z PN-EN 1426. Przygotowanie próbek polegało na napełnieniu naczynka penetracyjnego lepiszczem asfaltowym do wysokości co najmniej 10 mm większej od przewidywanego zagłębienia igły. Następnie próbkę schładzano w temperaturze otoczenia (15-30°C) w czasie 60-90 minut, po czym umieszczano w łaźni wodnej o ustalonej temperaturze badania. Po okresie termostatowania próbkę umieszczano na stanowisku badawczym i wykonywano pomiar zgodnie z wymaganiami normy, tj. przy obciążeniu igły 100 g, w czasie 5 s. Wyniki badań przed starzeniem oraz po starzeniu wg RTFOT i PAV przedstawiono w tab. 2. Wynik badania wyznaczono jako średnią z czterech oznaczeń.

Z przeprowadzonych badań wynika, że największy spadek penetracji uzyskano dla asfaltu modyfikowanego chlorkiem żelaza (III), a najmniejszy dla asfaltu 35/50. W przypadku asfaltów niemodyfikowanych (35/50 i 70/100) największe spadki penetracji zaobserwowano po starzeniu wg RTFOT (ok. 8-12x0,1 mm), znacznie mniejsze po PAV (ok. 2,5-4x0,1 mm). W przypadku asfaltu modyfikowanego spadki penetracji były na zbliżonym poziomie, zarówno po starzeniu wg RTFOT jak i po PAV (rzędu 13-15 x0,1 mm). Asfalt modyfikowany po starzeniu RTFOT+PAV pod względem penetracji odpowiada wymaganiom jak dla asfaltu drogowego 35/50 przed starzeniem.

Temperaturę mięknięcia wg PIK określono w automatycznym aparacie zgodnie z normą PN-EN 1427. Przygotowanie próbek polegało na ich podgrzaniu do

temperatur ok. 140-150°C, a następnie wypełnieniu pierścieni, ułożonych na płytce posmarowanej środkiem antyadhezyjnym. Po ostygnięciu nadmiar masy ścięto nożem. Tak przygotowane próbki wraz z kulkami stalowymi i przewodnicami umieszczono w zlewce z wodą. Po 15 minutach termostatowania (w 5°C) rozpoczęto podgrzewanie cieczy z prędkością 5°C/min. Za wynik przyjęto średnią temperaturę z trzech oznaczeń, przy której kulka stalowa pokonała odległość 25,0±0,4 mm. Wyniki badań przed starzeniem oraz po starzeniu wg RTFOT i PAV przedstawiono w tab. 3.

Wyniki badań wskazują, że procesy starzenia (zarówno RTFOT jak i PAV) wywołują wzrost temperatury mięknięcia. W przypadku asfaltów drogowych 35/50 i 70/100 przyrosty są na podobnym poziomie – po starzeniu RTFOT TPIK wzrosła o ok. 4,9-6,6°C, natomiast po PAV w

Tab. 1. Skład mieszanki mineralno-asfaltowej na warstwę podbudowy AC 22 P

Nazwa materiału	Mieszanka	
	mineralna [%]	mineralno-asfaltowa [%]
Grys 16/22 (Koschenberg)	18,0	17,3
Grys 11/16 (Koschenberg)	18,0	17,3
Grys 8/11 (Koschenberg)	18,0	17,3
Grys 5/8 (Koschenberg)	10,5	10,0
Grys 2/5 (Koschenberg)	10,0	9,6
Piasek łamany 0/2 (Koschenberg)	20,0	19,2
Wypełniacz wapienny (Nordkalk)	5,5	5,3
Lepiszcze asfaltowe	–	4,0
Środek adhezyjny	–	0,31

1) w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego

Tab. 2. Wyniki badań penetracji lepiszczy asfaltowych przed i po starzeniu wg RTFOT i PAV

Rodzaj próbki	Wartość z badania [x0,1 mm]		
	PRZED	RTFOT	RTFOT+PAV
Asfalt 35/50	42,1±0,8	34,1±0,5	31,5±0,4
Asfalt 70/100	82,6±1,3	69,1±0,9	65,2±0,6
Asfalt 70/100+2,5%FeCl <sub>3</sub>	73,1±1,1	60,6±0,6	45,6±0,6

Tab. 3. Wyniki badań temperatury mięknięcia lepiszczy asfaltowych przed i po starzeniu wg RTFOT i PAV

Rodzaj próbki	Wartość z badania [°C]		
	PRZED	RTFOT	RTFOT+PAV
Asfalt 35/50	55,2±0,5	60,1±0,6	61,9±0,3
Asfalt 70/100	44,8±0,8	51,4±0,8	53,2±0,5
Asfalt 70/100+2,5%FeCl <sub>3</sub>	50,1±0,7	58,3±0,5	65,4±0,6

obu przypadkach wzrost wyniósł 1,8°C. Zmiany zachodzące w asfalcie 70/100 z udziałem 2,5% FeCl<sub>3</sub> były znacznie większe. Zarówno po starzeniu wg RTFOT jak i PAV stwierdzono każdorazowo wzrost temperatury o ok. 8,1-8,2°C. Temperatura mięknięcia asfaltu modyfikowanego po starzeniu RTFOT była na zbliżonym poziomie jak dla asfaltu 35/50 (również po RTFOT), natomiast po PAV była już wyższa od temperatury uzyskanej dla asfaltu 35/50. Świadczy to o wyraźnym usztywnieniu asfaltu.

Oznaczenie temperatury łamliwości TFraass wykonano zgodnie z PN-EN 12593. Jest to najwyższa temperatura, w której warstwa asfaltu o grubości 0,5 mm nałożona na cienką stalową płytkę, podczas oziębienia ze stałą prędkością (1°C/min.), zarysowuje się lub pęka po jej zgięciu. Wyginanie płytki wykonuje się co 1°C od temperatury o 10±2°C wyższej od przewidywanej temperatury łamliwości. Za wynik badania przyjęto średnią z trzech oznaczeń. Wartości uzyskane z badań przed starzeniem oraz po starzeniu wg RTFOT i PAV przedstawiono w tab. 4.

Można wnioskować na podstawie badań, że procesy starzenia (zarówno RTFOT jak i PAV) wywołują wzrost temperatury łamliwości. W przypadku asfaltów drogowych 35/50 i 70/100 przyrosty są niewielkie – po starzeniu RTFOT TFraassa wzrosła o ok. 0,9-1,8°C, natomiast po PAV przyrost temperatury wyniósł od 0,5 do 1,2°C. Zmiany zachodzące w as-

falcie 70/100 z udziałem 2,5% FeCl<sub>3</sub> były znacznie większe. Po starzeniu wg RTFOT temperatura łamliwości wzrosła o 2,8°C, natomiast po PAV o 3,4°C. Temperatura łamliwości asfaltu modyfikowanego po starzeniu RTFOT i PAV była niższa niż asfaltu drogowego 35/50 przed starzeniem. Może to świadczyć, że asfalt modyfikowany po starzeniu RTFOT i PAV będzie charakteryzował się wyższą odpornością na spękania termiczne (zarówno niskotemperaturowe jak i zmęczeniowe od wahań temperatury)

Lepkość dynamiczną w zakresie temperatur 100-170°C wykonano metodą lepkościomierza obrotowego zgodnie z PN-EN 13302. Oznaczenie polega na pomiarze względnego oporu (momentu obrotowego) na obrót trzpienia, zanurzonego w pojemniku wypełnionym asfaltem. Wyniki badań asfaltu 35/50 oraz modyfikowanego przed i po starzeniu wg RTFOT przedstawiono na rys. 3.

Wyniki badań lepkości dynamicznej wskazują, że asfalt 70/100 modyfikowany bezwodnym chlorkiem żelaza (III) osiąga lepkość zbliżoną do lepkości asfaltu 35/50 przed starzeniem. Przy zastosowaniu go do mieszanki mineralno-asfaltowej (zamiast asfaltu 35/50) istnieje możliwość obniżenia temperatury otaczania o prawie 20°C. Ze względu jednak na specyfikę tego rodzaju modyfikatora wymaga to dalszych badań, m.in. ze względu na przebieg procesów polimeryzacji utleniającej. Przebiegają one znacznie bardziej intensywnie w cienkich warstwach lepiszcza na powierzchni kruszywa w stosunku do warunków laboratoryjnych starzenia RTFOT.

W celu określania typu reologicznego asfaltu i zmian zachodzących na skutek dodania katalizatora metaloorganicznego oraz procesów starzeniowych wyznaczono indeks penetracji I<sub>p</sub> przed i po starzeniu wg RTFOT i PAV. Wartości I<sub>p</sub> wyznaczono w oparciu o wartość penetracji

w 25°C i temperatury mięknięcia wg PiK ze wzoru (1). Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 5.

$$I_p = \frac{20 \cdot T_{PiK} + 500 \cdot \log P - 1952}{T_{PiK} - 50 \cdot \log P + 120} \quad (1)$$

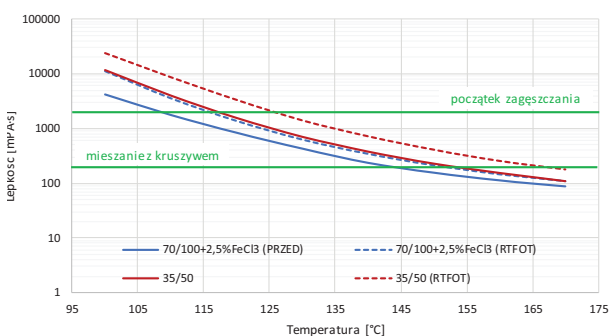
gdzie: T<sub>PiK</sub> – temperatura mięknięcia, °C; P – penetracja w 25°C, ×0,1mm.

Procesy starzeniowe wpływają na zmiany reologiczne w lepiszczu. We wszystkich przypadkach I<sub>p</sub> wzrasta, co tym samym czyni lepiszcza mniej wrażliwymi na temperaturę. Zastosowanie modyfikatora w postaci chlorku żelaza (III) przyczyniło się do znacznego wzrostu wartości indeksu penetracji po procesach starzenia, zarówno RTFOT jak i PAV. Badania mieszanek mineralno-asfaltowych dotyczyły trzech betonów asfaltowych AC 22 P różnicowanych ze względu na rodzaj lepiszcza asfaltowego (35/50, 70/100, 70/100+2,5%FeCl<sub>3</sub>). Wytwarzano je w mieszarce laboratoryjnej w zarobach o masie 45 kg. Celem ujednoczenia warunków termicznych przyjęto dla wszystkich trzech mieszanek jednokowe temperatury kruszywa, lepiszcza, otaczania składników i zagęszczania. Wynosiły one odpowiednio: kruszywo (wstępnie wymieszane) – 170±2°C, asfalt – 160±2°C, otaczanie – 165±5°C, zagęszczanie – 135±5°C (zarówno próbek do ITSr jak i koleinowania). Próbki do oceny wrażliwości na działanie wody i mrozu formowano bezpośrednio po ich wymieszaniu. W przypadku koleinowania mieszanek mineralno-asfaltową poddano krótkoterminowemu kondycjonowaniu (starzeniu) zgodnie z zapisami dokumentu technicznego WT-2:2014 [13].

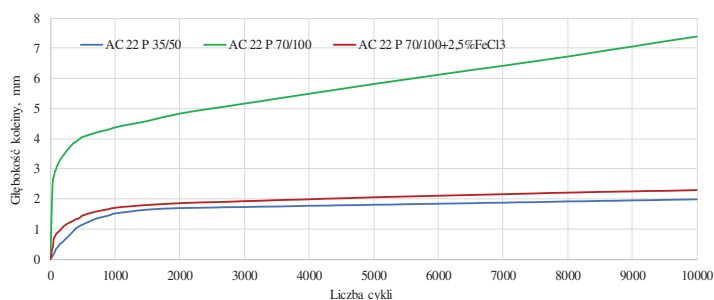
Do badania wrażliwości na działanie wody i mrozu wykonano 14 próbek, z czego do badań wytypowano 10 o najbardziej zbliżonych do siebie gęstościach objętościowych (po 5 próbek „zestawu suchego” i „zestawu mokrego”). Próbki przeznaczone do badań kondycjonowa-

**Tab. 4.** Wyniki badań temperatury łamliwości lepiszczy asfaltowych przed i po starzeniu wg RTFOT i PAV

Rodzaj próbki	Wartość z badania [°C]		
	PRZED	RTFOT	RTFO-T+PAV
Asfalt 35/50	-9,2±1,1	-8,3±0,7	-7,8±0,6
Asfalt 70/100	-19,1±1,6	-17,3±0,9	-16,1±0,8
Asfalt 70/100+2,5%FeCl <sub>3</sub>	-17,4±1,7	-14,6±1,2	-11,2±0,7



**3.** Lepkość asfaltu 35/50 i 70/100 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III) przed i po starzeniu wg RTFOT



**4.** Przyrost głębokości koleiny w próbkach betonu asfaltowego AC 22 P z udziałem asfaltu 35/50, 70/100 i 70/100+2,5%FeCl<sub>3</sub>

no zgodnie z zapisami dokumentu technicznego WT-2:2014 [13]. Wyniki badań przedstawiono w tab. 6.

Wyniki badań wskazują, że we wszystkich przypadkach spełnione zostało wymagane odnośnie wrażliwości na działanie wody i mrozu dla betonów asfaltowych na ruch KR5-7 wg WT-2:2014 (ITSR70). Można zauważyć, że najkorzystniejszą odporność na działanie wody i mrozu osiągnięto dla betonu z asfaltem 70/100. Natomiast betony asfaltowe zawierające asfalt drogowy 35/50 i 70/100 modyfikowany  $\text{FeCl}_3$  charakteryzują się zbliżoną wrażliwością.

Badanie odporności na koleinowanie wykonano w małym koleinomierzu (metoda B, w powietrzu, 60°C, 10000 cykli) zgodnie z normą PN-EN 12697-22 i obowiązującymi zapisami dokumentu technicznego WT-2:2014 [13]. Oznaczenie dla każdej z mieszanek mineralno-asfaltowych wykonywano na dwóch próbkach. Wyniki badań przedstawiono w tab. 7 i na rys. 4. Wyniki badań odporności na deformacje trwałe potwierdzają przydatność chlorku żelaza (III) do modyfikacji lepischer asfaltowych. Wielkość deformacji trwałej oraz jej przyrost (w zakresie cykli 5000-10000) dla mieszanek z asfaltem 35/50 oraz 70/100+2,5% $\text{FeCl}_3$  są na zbliżonym poziomie i spełniają wymagania przewidziane w WT-2:2014 dla betonów asfaltowych na ruch KR5-7 [13]. W przypadku asfaltu 70/100 obie wartości są znacznie wyższe i nie spełniają wymagań.

## Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- dodatek katalizatora metaloorganicznego (w postaci mieszaniny bezwodnego chlorku żelaza (III) i kwasów naftenowych) do asfaltów drogowych skutkuje wzrostem sztywności w zakresie temperatur użytkowych, charakteryzującym się spadkiem penetracji, wzrostem temperatury mięknięcia i temperatury łamliwości;
- starzenie wg RTFOT i PAV intensyfikuje zmiany reologiczne w asfalcie 70/100 modyfikowanym bezwodnym chlorkiem żelaza (III) co prowadzi do zwiększenia twardości lepischer przy jednoczesnym spadku

- odporności na niskie temperatury;
- asfalt 70/100 modyfikowany chlorkiem żelaza (III) może stanowić alternatywę dla twardszych asfaltów (np. 35/50) jako składnik betonów asfaltowych na najcięższy ruch (KR5-7);
- beton asfaltowy z udziałem asfaltu 70/100 modyfikowanego  $\text{FeCl}_3$  spełnia wymagania dokumentu technicznego WT-2:2014 dla mieszanek na ruch KR5-7, zarówno w zakresie wrażliwości na działanie wody i mrozu jak i odporności na deformacje trwałe;
- dalsze badania powinny być ukierunkowane na ewentualne dalsze procesy polimeryzacji zachodzące w warstwie, mogące wpłynąć na zbyt nie usztywnienie mieszanki i w konsekwencji zwiększenie podatności na spękania. ◀

## Materiały źródłowe

- [1] Bielecka-Florjańczyk E., Włostowska J. *Chemia organiczna*. WN-T, Warszawa 2005
- [2] Cotton A., Wilkinson G., Gaus P. *Chemia nieorganiczna*. Podstawy. PWN, Warszawa 1998
- [3] Galarraga C.E., Scott C., Loria H., Pereira-Almao P. Kinetic Models for Upgrading Athabasca Bitumen Using Unsupported NiWMo Catalysts at Low Severity Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, v. 51, str. 140-146
- [4] Gawel I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J.B. Rubber modified bitumen. *Polymer Modified Bitumen*, 2011, str. 72-97
- [5] Jew P., Shimizu J.A., Svazic M., Woodhams R.T. Polyethylenemodified bitumen for paving applications. *Journal of Applied Polymer*, 1986, v. 31, str. 2685-2704
- [6] Mallick R., Bergendahl J. Reducing Greenhouse Gas Emissions from Asphalt Materials. Project Number: MQP-RBM-0601, Worcester Polytechnic Institute, 2007
- [7] Moszew J. *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa 1958
- [8] Nejad F.M., Aghajani P., Modarres A., Firoozifar H. Investigating the properties of crumb rubber modified bitumen using classic and SHRP testing methods. *Construction and Bu-*

**Tab. 5.** Wartości indeksu penetracji  $I_p$  lepischer asfaltowych przed i po starzeniu wg RTFOT i PAV

Rodzaj próbki	Wartość z badania [°C]		
	PRZED	RTFOT	RTFO-T+PAV
Asfalt 35/50	-0,38	0,16	0,33
Asfalt 70/100	-1,40	-0,05	0,24
Asfalt 70/100+2,5% $\text{FeCl}_3$	-0,23	1,18	1,81

**Tab. 6.** Wartości średnie uzyskane w badaniu wrażliwości na działanie wody i mrozu ITSr

Rodzaj próbki	Wartość z badania		
	ITSw [kPa]	ITSd [kPa]	ITSR [%]
AC 22 P 35/50	1354,7	1647,5	82,2
AC 22 P 70/100	951,6	1104,2	86,2
AC 22 P 70/100+2,5% $\text{FeCl}_3$	1458,5	1781,1	81,9

**Tab. 7.** Wartości średnie uzyskane w badaniu odporności na deformacje trwałe

Rodzaj próbki	Wartość z badania	
	PRDAIR [%]	WTSAIR [mm/103 cykli]
AC 22 P 35/50	3,3	0,036
AC 22 P 70/100	12,3	0,316
AC 22 P 70/100+2,5% $\text{FeCl}_3$	3,8	0,047

- [9] Pérez-Lepe A., Martínez-Boza F.J., Gallegos C., Gonzáles O., Muñoz M.E., Santamaria A. Influence of the processing conditions on the rheological behavior of polymer-modified bitumen. *Fuel*, 2003, v. 82, str. 1339-1348
- [10] Segnoz B., Isikykar G. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 2008, v. 22, s. 1897-1905
- [11] Stefańczyk B., Mieczkowski P. Dodatki, katalizatory i emulgatory w mieszankach mineralno-asfaltowych. WKiŁ, Warszawa 2010
- [12] Stefańczyk B., Mieczkowski P. Mechanizmy oddziaływania katalizatorów metaloorganicznych na asfalty stosowane w technologii drogowej. *Magazyn Autostrady*, 2016, v. 5, str. 23-29
- [13] WT-2 2014 – część I. Mieszanki mineralno-asfaltowe. Wymagania Techniczne. Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych, GDDKiA, Warszawa 2014