



Evaluation of moisture sensitivity of asphalt mixtures modified with nanoparticle (zinc and silicon oxides)

Gh. H. Hamed^{1*}, A. Alipour²

¹ Department of Civil Engineering, University of Guilan, Guilan, Iran

² Department of Civil Engineering, Islamic Azad University, Ahar Branch, North Khorasan, Iran

ABSTRACT: Moisture damage is one of the most common distresses in asphalt mixtures due to the effect of moisture on asphalt binder and asphalt binder-aggregate adhesion. There are different ways to improve adhesion and reduce moisture damage in asphalt mixtures. One of the most common ways to reduce moisture damage is to use asphalt binder modification with an additive. In this research, the effect of two types of nanomaterials (nano zinc and silicon oxides) in two different percentages as additive to asphalt binder, two types of aggregate (granite and limestone) and a type of asphalt binder are studied. To investigate the effect of nanomaterials on reducing the moisture damage of asphalt mixtures, indirect loading of cyclic loading in dry and wet conditions as a mechanical method and surface free energy method has been used as a thermodynamic method. The moisture sensitivity index, the percentage of aggregate surface stripped in loading cycles using the results of surface free energy and indirect loading, are derived based on the results of mechanical and thermodynamic experiments. The mechanical test results used in this study indicate that nanomaterials have significantly improved the strength of asphalt mixtures compared to control samples. The results of the surface free energy method indicate that the surface free energy of cohesion of nanomaterial increases. This will reduce the risk of failure in the asphalt binder film. Also, nanomaterials increase and decrease basic and acidic surface free energy components of asphalt binders, which improves the bonding of asphalt binder to acidic aggregates that are susceptible to moisture damage.

Review History:

Received: 2018-10-27

Revised: 2018-12-29

Accepted: 2019-01-25

Available Online: 2019-02-06

Keywords:

Moisture damage

Nanomaterials

Anti-stripping

Indirect tension cyclic loading

Surface free energy

1. INTRODUCTION

Many offices have made extensive efforts to reduce their maintenance costs. One of the failures that cost a lot of asphalt pavements is moisture failure [1]. Damage to moisture The loss of mechanical properties of the material is defined as the result of the presence of water in asphalt mixtures. This failure, in addition to being a significant deterioration, can cause or aggravate other asphalt crashes. The factors affecting the occurrence and severity of the failure can be divided into two categories: a) internal factors such as aggregate characteristics, asphalt binder properties, asphalt mix properties such as percentage of free space and permeability, apparent thickness of the asphalt binder membrane on the surface Aggregates, surface free energy of asphalt binder and aggregate; and b) external factors of environmental conditions and traffic levels [2]. In various writings, five main mechanisms of detachment, including separation, displacement, spontaneous emulsion, water pressure and hydraulic boiling on the asphalt binder-aggregate system, have been mentioned [2]. In the separation process, a very thin layer of moisture is placed between the asphalt binder and the aggregate and causes the separation of the membrane from the surface of the aggregate without any

*Corresponding author's email: Hamed¹@guilan.ac.ir

apparent breakdown in the asphalt binder [3]. Nanotechnology is used in the design, construction, and operation of applied materials with at least one of the dimensions specified in nm units [4]. This technology is steadily expanding with the advancement of science and technology [5]. The advancement of this technology has also reached its application in asphalt mixtures.

2. METHODOLOGY

In the present study, the effect of using silica and zinc nitric oxide on the moisture deterioration of asphaltic mixtures using free surface energy and the results obtained from cyclic loading experiments in wet and dry conditions checked. The main reason for the use of these materials is that the asphalt binder mixture is predominantly mixed in the asphalt mixture. In contrast to previous studies, which are mainly based on the results of mechanical experiments to investigate anticonvulsant additives, in this study, free surface energy method and mechanical loading results are used to study the exact assumptions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Using the data obtained from the repeat loading test and



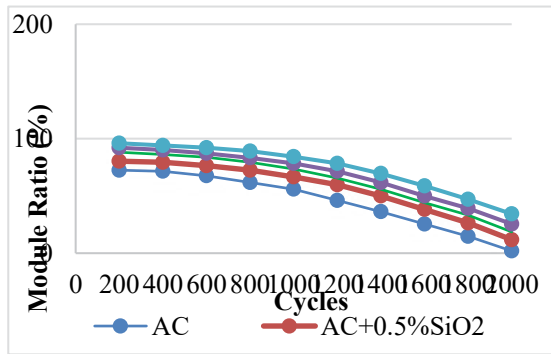


Fig. 1. Module ratio in granite aggregate

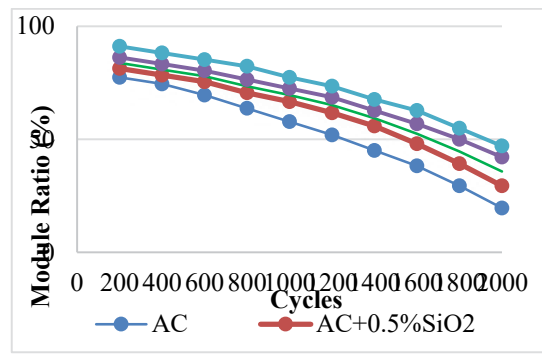


Fig. 2. Module ratio in limestone aggregate

knowing the amount of stress applied during each test, the dynamic module is calculated with the help of maximum strain and stress. These values of the dynamic module are determined by the number of loading cycles for each sample. The dynamic modulus values for dry and wet samples were compared. In this study, the dynamic modulus was performed for all samples in dry and wet conditions. Wet moderately dry to wet ratio is considered as an indicator for determining the moisture sensitivity of asphalt mixtures. The results of the modulus in wet to dry conditions for samples made with limestone and granite aggregates are shown in Figures 1 and 2. It is clear from the data presented in these two shapes that the stiffness modulus in wet to dry conditions is always less than 100. This event is expected because the destructive effect of water changes the asphalt binder properties and loses adhesion reduction at the contact level of asphalt binder-aggregate, which both reduce the modulus of the asphalt mix in wet conditions relative to the dry conditions.

The results show that the use of two types of additive of silica and zinc added to asphalt binder has led to an increase in the stiffness modulus in wet to dry conditions. This means that the drop in the modulus has dropped in wet conditions compared to dry conditions. In fact, the repair of asphalt binder with nano additives has led to less residual loss in asphalt mixtures as a result of water use.

This suggests that energy must be used to separate the two materials, and larger positive values indicate that a better adhesion is provided. The results show that the use of nanomaterials has reduced the free energy of asphalt binder and aggregate adhesion (approaches zero), which means that the system desire to nibble and achieve a stable state with the least energy reduction. An increase in the percentage of nanomaterials also reduces this desire.

In all samples, the free energy of adherence of asphalt-aggregates varies from a positive amount in dry conditions to some negative in the presence of water. This trend was already expected because water with free energy components is a larger surface than asphalt binder. Therefore, when the three materials of asphalt binder, water and aggregates are in contact, the water changes the energy of the system to a state with the lowest energy level, which occurs when the debris occurs. The free energy of adhesion between the two positive materials, and therefore, requires energy to separate from each other. The results of the energy-free column of bituminous-aggregate adhesion show

that adhesion between aggregates of limestone and asphalt binder is more than the adhesion between aggregates of granite and asphalt binder. This indicates that in dry conditions (without the presence of water), the separation of the asphalt binder from the aggregate rock aggregate unit is more difficult than the surface of the granite aggregates, and requires more energy. Similarly, the results of this column indicate that the use of metallic nanowires has led to an increased adhesion to free energy. Also, by increasing the percentage of nanomaterials used in this study, the energy needed to break down at the contact level of asphalt binder-aggregates in dry conditions has increased.

Use of both types of metal nanowires has led to a decrease in the percentage of aggregate surface roughness in different loading cycles. This means that coating on the aggregate surface does not allow the penetration of moisture to the contact surface of the aggregate, which increases the strength of the asphalt mix against moisture. The increase in the percentage of additives used in this study has led to a greater reduction in the rate of nibbling. Also, in both series of samples made with granite and limestone aggregates, asphalt binder correction with nano-oxide of zinc has more effect on decreasing the percentage of nesting in loading cycles. Also, studies show that samples made with granite aggregate have a weaker performance than those made with limestone aggregate. The main reason for this event is the stronger adhesion of bituminous aggregates, which is an acidic substance. Also, in the previous sections, it was observed that the rupture of granite bituminous aggregate contact surfaces would release more energy than limestone asphalt binder-aggregate. In fact, the tendency to scatter in samples made with granite aggregates is higher. From the data presented in these figures, it can be seen that the slope of the percentage of nesting against the loading cycles has a bullish trend. In fact, in the initial cycles of loading, almost all of the aggregates are bituminous. The higher the exposure to the specimens in wet conditions and the frequency of loading, the greater the percentages of aggregate levels are undone. This reduces adhesion, along with the reduction in the percentage of aggregates that are connected.

4. CONCLUSIONS

The most important results in this study are:

- The acidic component of the free surface energy of

granite aggregates is the largest component of the acidic component of the free surface energy of limestone aggregates.

- The use of nanoparticles used in this study has reduced the acidity of the base asphalt binder and its basic characteristics increase. This makes it possible to improve the adhesion of modified asphalt binder to base asphalt binder for acidic aggregates such as granites that are susceptible to moisture degradation.

- The results of free energy of asphalt binder-aggregate adhesion show that adhesion between aggregate of limestone and asphalt binder is more than the adhesion between aggregates of granite and asphalt binder. This indicates that in dry, the separation of the asphalt binder from the aggregate rock aggregate unit is more difficult than the surface of the granite aggregates, and requires more energy.

REFERENCES

- [1] Apeageyi, A.K., J.R. Grenfell, and G.D. Airey, Observation of reversible moisture damage in asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 2014. 60: p. 73-80.
- [2] Epps, J., E. Berger, and J. Anagnos. Treatments. in *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements-A National Seminar*. 2003.
- [3] artin, J., L.A. Cooley Jr, and H.R. Hainin. Production and construction issues for moisture sensitivity of hot-mix asphalt pavements. in *Transportation Research Board National Seminar*. San Diego, California. 2003.
- [4] Kelsall, R.W., et al., *Nanoscale science and technology*. 2005: Wiley Online Library.
- [5] Wang, J., *Nanomaterial-based electrochemical biosensors*. *Analyst*, 2005. 130(4): p. 421-426.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

Gh.H. Hamed, A. Alipour, *Evaluation of moisture sensitivity of asphalt mixtures modified with nanoparticle (zinc and silicon oxides)*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(5) (2020) 311-314.

DOI: [10.22060/ceej.2019.15294.5875](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.15294.5875)





ارزیابی حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی اصلاح شده با نانو مواد (اکسید روی و اکسید سیلیسیم)

غلامحسین حامدی*، علی علی پور

دانشگاه گیلان، رشت، ایران

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

خلاصه: خرابی رطوبتی یکی از متداول‌ترین خرابی‌ها در مخلوط‌های آسفالتی است که در نتیجه‌ی تاثیر رطوبت بر روی پیوستگی قیر و چسبندگی قیر-سنگدانه است. روش‌های متفاوتی برای بهبود چسبندگی و کاهش خرابی رطوبتی در مخلوط‌های آسفالتی وجود دارد. یکی از متداول‌ترین روش‌های کاهش خرابی رطوبتی استفاده از اصلاح قیر با افزودنی مناسب است. در این پژوهش، تاثیر دو نوع نانوماده (نانو اکسیدسیلیسیم و نانو اکسیدروی) در دو درصد مختلف، دو نوع سنگدانه (گرانیت و سنگ آهک) و یک نوع قیر پایه مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی تاثیر نانومواد بر کاهش خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی از بارگذاری کشش غیرمستقیم سیکلی در شرایط خشک و مرطوب و روش انرژی آزاد سطحی استفاده شده است. شاخص حساسیت رطوبتی، درصد عریان‌شدگی سطح سنگدانه‌ها در سیکل‌های بارگذاری را با استفاده از نتایج انرژی آزاد سطحی و بارگذاری کشش غیرمستقیم، بر اساس نتایج آزمایش‌های مکانیکی و ترمودینامیکی به دست آمده است. نتایج آزمایش مکانیکی مورد استفاده در این پژوهش نشان می‌دهد که نانومواد به صورت چشمگیری مقاومت مخلوط‌های آسفالتی را در مقایسه با نمونه‌های کنترل بهبود داده است. نتایج روش انرژی آزاد سطحی نشان می‌دهد که نانومواد انرژی آزاد پیوستگی را افزایش می‌دهند. این موضوع باعث می‌شود احتمال گسیختگی در غشای قیری کاهش یابد. همچنین، نانومواد جزء بازی و اسیدی انرژی آزاد سطحی را به ترتیب افزایش و کاهش داده‌اند که باعث بهبود چسبندگی قیر با سنگدانه‌های اسیدی که مستعد خرابی رطوبتی هستند، می‌شود.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷-۰۸-۲۵

بازنگری: ۱۳۹۷-۱۰-۰۸

پذیرش: ۱۳۹۷-۱۱-۰۵

ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۱۱-۱۷

کلمات کلیدی:

خرابی رطوبتی

نانومواد

مواد ضد عریان‌شدگی

بارگذاری سیکلی کشش

غیرمستقیم

انرژی آزاد سطحی

۱- مقدمه

که خصوصیات سنگدانه، خصوصیات قیر، ویژگی‌های مخلوط آسفالتی نظیر درصد فضای خالی و نفوذپذیری، ضخامت ظاهری غشای قیر بر روی سطح سنگدانه، انرژی آزاد سطحی قیر و سنگدانه و ب: فاکتورهای خارجی شرایط محیطی و سطح ترافیک [۲].

در نوشته‌های مختلف به ۵ مکانیزم اصلی عریان‌شدگی شامل تفکیک، جابه‌جایی، امولسیون خودبه‌خودی، فشار آب حفره‌ای و جوشش هیدرولیکی بر روی سیستم قیر-سنگدانه اشاره شده است [۲]. در فرآیند تفکیک، یک لایه بسیار نازک رطوبت بین قیر و سنگدانه قرار گرفته و جداسازی غشای قیری از سطح سنگدانه بدون شکست آشکار در قیر را سبب می‌شود [۳].

بسیاری از ادارات راه تلاش‌های گسترده‌ای را به منظور کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری روسازی خود انجام داده‌اند. یکی از خرابی‌هایی که باعث صرف هزینه‌های زیاد در روسازی‌های آسفالتی می‌شود، خرابی رطوبتی است [۱]. خرابی رطوبتی از دست دادن خصوصیات مکانیکی مواد در نتیجه وجود آب در مخلوط‌های آسفالتی تعریف می‌شود. این نوع خرابی علاوه بر آنکه خود یک خرابی مهم به حساب می‌آید، می‌تواند سبب رخداد یا تشدید سایر خرابی‌های آسفالتی شود. عریان‌شدگی می‌فکتورهای موثر بر رخداد و شدت خرابی را می‌توان در دو دسته تقسیم کرد: الف: فاکتورهای داخلی

فناوری نانو در طراحی، ساخت و بهره‌برداری از مواد کاربردی با

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



حداقل یکی از ابعاد مشخص شده در واحد نانومتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. این فناوری به طور پیوسته با پیشرفت علوم و تجهیزات فنی در حال گسترش است [۵]. گستره پیشرفت این تکنولوژی به کاربرد آن در مخلوط‌های آسفالتی نیز رسیده است.

۱-۱- مطالعات پیشین

به عنوان مثال در یکی از تحقیقات اخیر، اثر نانورس بر روی خصوصیات رئولوژیکی قیر بررسی شده است [۶]. در تحقیق دیگری، محققین جهت ارزیابی خصوصیات رئولوژیکی قیر از آزمایش‌های درجه نفوذ، خاصیت انگمی، نقطه نرمی و رئومتر برش دینامیکی استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که نانورس اثر قابل توجهی بر روی مشخصات رئولوژیکی قیرها دارد. همچنین، تاثیر استفاده از نانومواد زایکوسویل بر کاهش حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی در سال ۲۰۱۲ توسط مقدس نژاد و همکاران [۷] مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، محققین از دو نوع سنگدانه گرانیت و سنگ‌آهک استفاده نمودند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد افزودن زایکوسویل باعث افزایش قابل توجه در شاخص نسبت مقاومت کششی این نمونه‌ها شده است. در یک تحقیق دیگر، حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی ساخته شده با مصالح سنگی بازالت بوسیله افزودن کامپوزیت استایرن بوتادین لاستیک و نانورس بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد با اضافه کردن این نانوکامپوزیت به مخلوط آسفالتی، مقاومت کشش غیرمستقیم در حالت خشک و تر افزایش می‌یابد [۸]. در یک مطالعه دیگر، خصوصیات ویسکوالاستیک خطی قیرهای اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت اتیلن-وینیل استات و نانورس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که سازگاری مناسب بین پلیمر و نانورس منجر به توزیع بهتر پلیمر در قیر می‌گردد. این موضوع باعث می‌شود خصوصیات رئولوژیکی قیر بهبود یابد [۹]. در پژوهشی، به بررسی تاثیر استفاده از نانو کربنات کلسیم بر خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی پرداخته شد. نتایج نسبت مقاومت کششی غیرمستقیم نشان داده است که استفاده از نانو کربنات کلسیم باعث بهبود مقاومت مخلوط آسفالتی در شرایط خشک و مرطوب شده است. همچنین، نتایج روش انرژی آزاد سطحی نشان داده است که استفاده از نانومواد باعث کاهش انرژی جداشدگی و پتانسیل عریان‌شدگی در مخلوط‌های آسفالتی شده است [۱۰].

. امینی و همکاران [۱۱] به بررسی تاثیر استفاده از یک نوع نانو کامپوزیت پلیمری بر حساسیت رطوبتی مخلوط آسفالتی پرداختند. نتایج پژوهش ایشان نشان می‌دهد که استفاده از نانومواد باعث شده است پارامترهای مقاومت کششی غیرمستقیم و نسبت مقاومت کششی غیرمستقیم در نمونه‌های اصلاح شده بهبود یابد. استفاده از پوشش ایجادشده با نانو کربنات کلسیم و نانو اکسید روی در پژوهشی توسط حامدی و همکاران [۱۲] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که اصلاح سطح سنگدانه‌ها با نانومواد باعث کاهش تفاوت بین انرژی آزاد چسبندگی در شرایط خشک و مرطوب شده است. این رخداد باعث می‌شود که احتمال رخداد گسیختگی کاهش یابد. همچنین، استفاده از نانومواد باعث بهبود پوشش‌پذیری قیر بر روی سطح سنگدانه شده است. در پژوهش، تاثیر استفاده از آهک هیدراته و نانومواد مایع بر خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که عملکرد هر دو ماده ذکرشده در آزمایش‌های بطری جوشان و نسبت مقاومت کششی غیرمستقیم مشابه بوده است. نکته قابل توجه این است که استفاده از نانومواد نسبت به آهک هیدراته با هزینه کمتری همراه بوده است [۱۳]. خدایی و همکاران [۱۴] به بررسی تاثیر ماده ای به نام زایکوسویل بر حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی پرداختند. این ماده سطح سیلانول سنگدانه‌های اسیدی را به سطح سیلوکسان تبدیل کرده و باعث کاهش حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی تحت بارگذاری سیکلی مورد استفاده در این پژوهش شده است. همچنین، نتایج روش انرژی آزاد سطحی نشان داده است که استفاده از این پوشش سبب کاهش خصوصیات اسیدی سنگدانه‌ها و بهبود چسبندگی قیر-سنگدانه شده است.

آزمایش‌هایی که برای تعیین پتانسیل خرابی رطوبتی در مخلوط‌های آسفالتی و تاثیر استفاده از افزودنی‌های عریان‌شدگی مورد استفاده قرار می‌گیرند را می‌توان در دو دسته کلی تقسیم‌بندی کرد. دسته اول آزمایش‌هایی مانند آزمایش آب جوشان که بر روی مخلوط‌های متراکم نشده انجام می‌شوند و دسته دوم آزمایش‌هایی مانند لاتمن اصلاح شده که بر روی مخلوط‌های آسفالتی متراکم شده انجام می‌شوند [۱۵]. بیشتر این آزمایش‌ها مزایایی مانند کمی کردن خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی را با بهره‌گیری از خصوصیات تجمع‌ی مواد، پارامترهای طرح اختلاط و شرایط محیطی را ارائه

مخلوط آسفالتی عمدتاً درصد قیر مخلوط زیاد است. در این نوع مخلوط‌ها گسیختگی از نوع پیوستگی یا همان گسیختگی در غشای قیر می‌باشد. استفاده از نانومواد به دلیل افزایش سختی و ویسکوزیته قیر و ماستیک باعث افزایش مقاومت در برابر این گسیختگی می‌شود. همچنین، در مطالعات پیشین در مورد سایر نانومواد مشاهده شده است که پیوندهای غیرقطبی شکل گرفته در قیرهای اصلاح شده با نانومواد می‌تواند باعث بهبود چسبندگی بین قیر-سنگدانه شود. بر این اساس، در این پژوهش از دو ماده نانو با خصوصیات اسیدی و بازی استفاده شده است. بر خلاف مطالعات پیشین که عمدتاً از نتایج آزمایش‌های مکانیکی به منظور بررسی مواد افزودنی ضد عریان‌شدگی استفاده می‌شود، در این پژوهش به منظور بررسی دقیق فرضیه‌ها از روش انرژی آزاد سطحی به همراه نتایج بارگذاری مکانیکی استفاده شده است.

مهم‌ترین اهداف این پژوهش عبارتند از:

- بررسی تاثیر استفاده از نانوآکسیدهای فلزی بر روی اجزای انرژی آزاد سطحی قیر،
- بررسی تاثیر استفاده از نانوآکسیدهای فلزی بر روی پارامترهای انرژی آزاد سطحی قیر-سنگدانه،
- بررسی تاثیر استفاده از نانوآکسیدهای فلزی بر روی حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی،
- مقایسه نتایج به دست آمده از آزمایش‌های بارگذاری در شرایط خشک و مرطوب با نتایج روش انرژی آزاد سطحی، و
- بررسی مکانیسم تاثیر استفاده از نانوآکسیدهای فلزی بر روند خرد خرابی رطوبتی تحت بارگذاری سیکلی.

۲- تئوری انرژی آزاد سطحی

با داشتن اطلاعاتی در مورد مشخصات پیوستگی و چسبندگی یک مخلوط آسفالتی می‌توان حساسیت رطوبتی، خودترمیمی و ترک‌خوردگی خستگی آن مخلوط را بررسی کرد [۲۱]. بر طبق تئوری ترمودینامیک، تغییر در پیوستگی و چسبندگی انرژی آزاد سطحی به ترتیب به گسیختگی ایجاد شده در قیر یا گسیختگی در سطح تماس قیر-سنگدانه ارتباط دارد. بنابراین، برای محاسبه کار چسبندگی و پیوستگی، باید اجزای انرژی آزاد سطحی قیر را تعیین

می‌دهند. با این حال، علیرغم مزایای ذکر شده و عمومیت این آزمایش‌ها در ادارات راه، این روش‌ها از یکسری نقصان مانند همبستگی ضعیف با نتایج میدانی، زمان آزمایش زیاد، فقدان اندازه‌گیری خصوصیات از مواد مرتبط با رخدادهای عریان‌شدگی و ناتوانی در شرح دلایل برای عملکرد خوب یا ضعیف یک مخلوط آسفالتی رنج می‌برند [۱۶]. به علت نقص‌های ذکر شده، بسیاری از سازمان‌های مطالعاتی روسازی تصمیم به شناسایی روش‌های جدید گرفته‌اند که در این روش‌ها از خصوصیات بنیادی مصالح مورد استفاده در مخلوط آسفالتی برای تشخیص حساسیت رطوبتی آن مخلوط استفاده شود [۱۷]. مهم‌ترین روش‌های مدنظر، روش انرژی آزاد سطحی بوده است. این روش بر اساس خصوصیات بنیادین مصالح که در مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر از دست دادن چسبندگی و پیوستگی موثر هستند، پایه‌گذاری شده است. مهم‌ترین پارامترهای مورد استفاده در روش انرژی آزاد سطحی، پیوستگی قیر و چسبندگی قیر-سنگدانه در شرایط خشک و مرطوب می‌باشد که در شرایط اجرایی نیز این دو فاکتور مهم‌ترین نقش را در رخداد و شدت عریان‌شدگی دارند [۱۸].

انرژی آزاد سطحی میزان انرژی مورد نیاز برای ایجاد یک واحد جدید از سطح (ترک با سطح واحد) در شرایط خلا تعریف می‌شود. مجموع این انرژی‌ها که برای رخداد یک گسیختگی نیاز است را کار چسبندگی می‌گویند که باید بر نیروهای داخلی چسبندگی دو ماده در تماس با هم غلبه کند [۱۹]. کار چسبندگی و انرژی‌های سطحی نقش مهمی در چسبندگی و فهم تئوری‌های چسبندگی دارند. حتی کوچک‌ترین تغییر در این مقادیر باعث تغییرات قابل توجه در چسبندگی محاسبه شده می‌شود [۲۰]. با توجه به نتایج پژوهش‌های پیشین [۲۱-۲۴] به نظر می‌رسد استفاده از روش انرژی آزاد سطحی می‌تواند در تشخیص پتانسیل حساسیت رطوبتی و ارائه راهکارهای مناسب در کاهش این نوع خرابی مفید باشد.

پژوهش‌های اخیر، بیانگر روند رو به رشد تحقیقات در زمینه اثر نانومواد بر مشخصات مخلوط‌های آسفالتی است. بدین منظور در تحقیق حاضر، اثر استفاده از نانوآکسیدهای سیلیسیم و روی بر روی خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی با استفاده از اجزای انرژی آزاد سطحی قیر، انرژی آزاد سطحی قیر-سنگدانه و نتایج به دست آمده از آزمایش‌های بارگذاری سیکلی در شرایط خشک و مرطوب بررسی می‌شود. دلیل اصلی استفاده از این مواد این است که در لایه رویه

انرژی آزاد سطحی چسبندگی، ΔG_1^{aAB} جزء قطبی انرژی آزاد سطحی چسبندگی و Γ_1^+ ، Γ_1^- ، Γ_1^{LW} به ترتیب جزء غیرقطبی، اسیدی و بازی انرژی آزاد سطحی قیر و Γ_s^+ ، Γ_s^- ، Γ_s^{LW} به ترتیب جزء غیرقطبی، اسیدی و بازی انرژی آزاد سطحی سنگدانه می‌باشند. لازم است که انرژی آزاد چسبندگی در حضور آب نیز ذکر شود زیرا خرابی رطوبتی در حالتی رخ می‌دهد که آب نیز در سیستم قیر-سنگدانه حضور دارد. رابطه ۵ انرژی آزاد چسبندگی را برای دو ماده (قیر و سنگدانه) در حضور ماده سوم (آب) بیان می‌کند [۲۹].

$$\Delta G_{lsw}^a = +\Gamma_{13} + \Gamma_{23} - \Gamma_{12} = \left[\begin{array}{l} (2\Gamma_w^{LW}) + (4\sqrt{\Gamma_w^+ \Gamma_w^-}) - (2\sqrt{\Gamma_l^{LW} \Gamma_w^{LW}}) \\ - (2\sqrt{\Gamma_w^+ \Gamma_l^-}) - (2\sqrt{\Gamma_l^+ \Gamma_w^-}) - (2\sqrt{\Gamma_s^{LW} \Gamma_w^{LW}}) \\ - (2\sqrt{\Gamma_w^+ \Gamma_s^-}) - (2\sqrt{\Gamma_s^+ \Gamma_w^-}) + (2\sqrt{\Gamma_l^{LW} \Gamma_s^{LW}}) \\ + (2\sqrt{\Gamma_l^+ \Gamma_s^-}) + (2\sqrt{\Gamma_s^+ \Gamma_l^-}) \end{array} \right] \quad (5)$$

در این رابطه Γ_w^{LW} ، Γ_w^+ و Γ_w^- به ترتیب جزء غیرقطبی، اسیدی و بازی انرژی آزاد سطحی آب می‌باشند. اگر انرژی آزاد چسبندگی مقداری مثبت باشد این دو ماده میل به چسبندگی به یکدیگر دارند و هر چه این مقدار بزرگتر باشد برای از بین بردن چسبندگی بین آنها و ایجاد ترک به نیروی بیشتری نیاز است. برعکس، هنگامی که انرژی آزاد چسبندگی (معمولاً بین سه ماده در تماس با هم) مقدار منفی داشته باشد، هنگامی که ماده سوم وارد سیستم دو ماده اولیه می‌شود باعث ایجاد گسیختگی بین دو ماده اول می‌شود [۳۰].

۳- مصالح و برنامه آزمایشگاهی

۳-۱- مصالح و مواد

۳-۱-۱- مصالح سنگی

دو نوع سنگدانه پایه مورد استفاده در این پژوهش، سنگدانه‌های آهک و گرانیت بوده‌اند. دلیل اصلی استفاده از این نوع سنگدانه‌ها، درجه آبدوستی متفاوت آنها بوده است تا بتوان تاثیر نوع سنگدانه‌های با کانی‌های مختلف و با حساسیت‌های مختلف در برابر خرابی رطوبتی را مورد ارزیابی قرار داد. سنگدانه سنگ‌آهک از معدن روستای خرم‌آباد واقع در بخش سلفچگان استان قم و سنگدانه گرانیت از معدن

کرد [۲۵]. انرژی آزاد سطحی یک ماده جامد (یا مایع) کار مورد نیاز برای افزایش یک واحد سطح در شرایط خلا تعریف می‌شود. بنابراین، انرژی آزاد چسبندگی در واقع انرژی مورد نیاز برای ایجاد دو سطح از دو ماده در تماس با هم می‌باشد [۲۶]. چنگ [۲۱] سعی کرد تا انرژی آزاد سطحی سنگدانه-قیر را در حضور یا عدم حضور آب (شرایط مرطوب و خشک) بوسیله تئوری گود و ون اوس^۱ توسعه دهد [۲۷]. با بکارگیری رابطه ۱، انرژی آزاد سطحی کل سنگدانه و قیر را می‌توان تعیین کرد.

$$\Gamma = \Gamma^{LW} + \Gamma^{AB} \quad (1)$$

در این رابطه Γ انرژی آزاد کل، Γ^{LW} جزء غیرقطبی یا لیفشیتر-وندروالز انرژی آزاد سطحی و Γ^{AB} جزء قطبی یا اسیدی-بازی انرژی آزاد سطحی قیر یا سنگدانه می‌باشد. جزء اسیدی-بازی انرژی آزاد سطحی را می‌توان از رابطه زیر با داشتن جزء اسیدی و بازی بدست آورد:

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

در این رابطه Γ^+ جزء اسیدی و Γ^- جزء بازی انرژی آزاد سطحی می‌باشند.

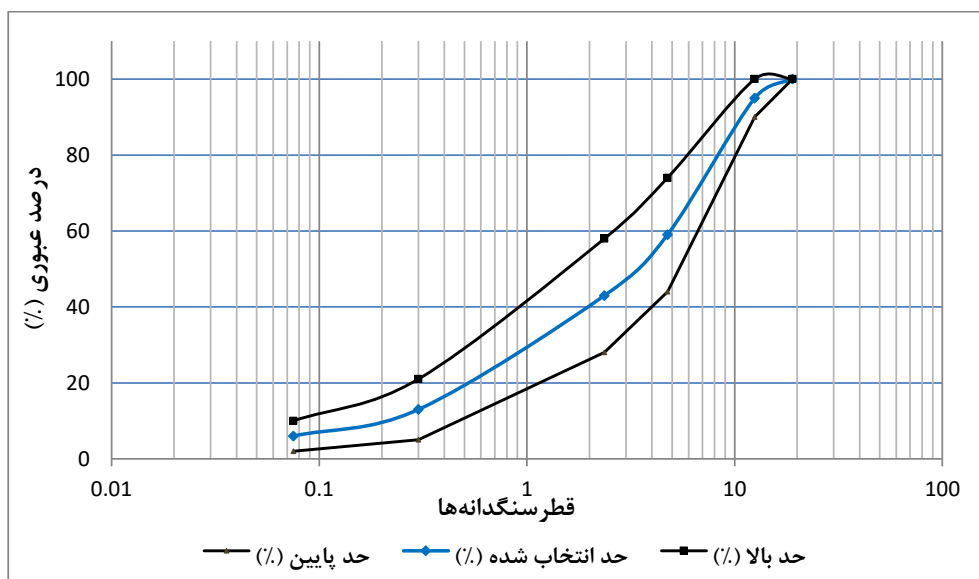
اساس شکل‌گیری انرژی آزاد پیوستگی (ΔG_i^c) یک واحد سطح گسیختگی است که در یک ماده رخ می‌دهد که در این حالت دو واحد سطح جدید ایجاد می‌شود که ارتباط این مفهوم با انرژی آزاد سطحی که قبلاً تعریف شده بود، کاملاً مشخص است. این ارتباط در رابطه ۳ نشان داده شده است:

$$\Delta G_i^c = 2\Gamma_i^c \quad (3)$$

همانطور که در رابطه ۴ مشخص است، انرژی آزاد چسبندگی (ΔG^a) بین سیستم قیر-سنگدانه همان انرژی مورد نیاز برای ایجاد یک ترک با سطح واحد در سطح تماس قیر-سنگدانه در شرایط خلا می‌باشد که می‌توان آن را طبق رابطه زیر نوشت [۲۸]:

$$\Delta G_i^a = \Delta G_i^{aLW} + \Delta G_i^{aAB} = 2 \left[\left(\sqrt{\Gamma_s^{lw} \Gamma_l^{lw}} \right) + \left(\sqrt{\Gamma_s^+ \Gamma_l^-} \right) + \left(\sqrt{\Gamma_s^- \Gamma_l^+} \right) \right] \quad (4)$$

در این رابطه ΔG_i^a انرژی آزاد سطحی چسبندگی، جزء غیرقطبی



شکل ۱. دانه‌بندی سنگدانه‌های مورد استفاده در این پژوهش [۳۱]
Fig. 1. Gradation of aggregates used in this study [31]

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی سنگدانه‌های مورد استفاده در این پژوهش
Table 1. Physical properties of aggregates used in this research

حدود آیین‌نامه	گرانیت	سنگ‌آه	استاندارد	آزمایش	
-----	2/654	2/612	ASTM C 127	حجمی	وزن مخصوص (قسمت درشت دانه)
-----	2/667	2/643		موثر	
-----	2/659	2/692		ظاهری	
-----	2/659	2/618	ASTM C 128	حجمی	وزن مخصوص (قسمت ریزدانه)
-----	2/661	2/633		موثر	
-----	2/651	2/688		ظاهری	
-----	2/54	2/55	ASTM D854	وزن ویژه (فیلر)	
حداکثر 30	19	25/6	ASTM C 131	حداکثر سایش لس آنجلس	
2/8	1/3	0/7	ASTM C127	حداکثر جذب آب	
حداکثر 15	10	4	ASTM D 4791	ذرات سوزنی و پولکی	
براساس ترافیک	92	88	ASTM D 5821	درصد شکستگی	
حداکثر 8	5	3	ASTM C 88	دوام در برابر سولفات سدیم سدیم	

داده شده است. خصوصیات فیزیکی سنگدانه‌های مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است.

۳-۱-۲- نانومواد

در این پژوهش از دو نانو اکسید فلزی به نام‌های نانو اکسید

روستای صف‌آباد در مجاورت آزادراه خلیج فارس (قم-تهران) تهیه شده است. دانه‌بندی سنگدانه‌های مورد استفاده در این پژوهش، دانه بندی شماره ۴ نشریه ۲۳۴ بوده است که اندازه حداکثر سنگدانه‌ها و اندازه حداکثر اسمی سنگدانه‌های این دانه‌بندی به ترتیب برابر ۱۹ و ۱۲/۵ میلی‌متر هستند [۳۱]. ساختار این دانه‌بندی در شکل ۱ نشان

جدول ۲. خصوصیات فیزیکی دو نوع نانوماده مورد استفاده در این پژوهش [۳۲]
Table 2. Physical properties of two types of nanomaterials used in this research [32]

ویژگی	نانواکسید	نانواکسید روی
ساختار سازه‌ای	Cubic Cristal	alpha, gamma
جرم مخصوص (gr/cm^3)	2/9	6/1
شاخص انعکاس	1/6	3
مساحت سطح ویژه (m^2/gr)	2±38	5±45
میانگین اندازه ذرات (nm)	40≈	24≈
جرم مخصوص حجمی (gr/cm^3)	0/42	0/28
درجه اسیدیته	6/7	9/1
درصد آب	0/6≤	0/4≤

جدول ۳. مشخصات قیر به کار رفته در ساخت نمونه‌ها
Table 3. Specifications of bitumen used in making samples

نقطه نرمی (°C)	ویسکوزیته mPas			انگمی (cm)	نقطه اشتعال (°C)	درجه نفوذ (mm/10)	نوع قیر
	115 ⁰ C	135 ⁰ C	150 ⁰ C				
48	1776 0	1289 0	1156 0	110	267	69	قیر پایه
51	1782 0	1293 0	1158 0	108	270	67	قیر پایه اصلاح شده با 0/5 درصد نانواکسید روی
53	1793 0	1299 0	1162 0	106	276	64	قیر پایه اصلاح شده با 1 درصد نانواکسید روی
51	1788 0	1296 0	1160 0	108	274	65	قیر پایه اصلاح شده با 0/5 درصد نانواکسید سیلیسیم
55	1798 0	1302 0	1165 0	103	279	61	قیر پایه اصلاح شده با 0/5 درصد نانواکسید سیلیسیم

شده است.

۳-۱-۳- قیر

در این تحقیق قیر مصرفی از نوع قیر خالص با درجه نفوذ ۶۰/۷۰ می‌باشد که از پالایشگاه اصفهان تهیه شد. مشخصات قیر مصرفی پایه و اصلاح شده در جدول ۳ آورده شده است. برای اختلاط نانو ذرات با قیر، ابتدا قیر، تا دمای ۱۵۰ درجه گرم شده و در طول نیم ساعت با فواصل زمانی مشخص، نانوذرات به آرامی در کاسه همزن ریزذرات با ۱۰۰۰۰ دور، ریخته شده است. عمل هم زدن در دمای ۱۶۰ درجه و به مدت ۱۵ دقیقه ادامه داشته است. این فرآیند در مورد قیرهای کنترل هم انجام شده است تا پیرشدگی بر روی نتایج و مقایسه بین نمونه‌های کنترل و

سیلیسیم و روی موجود در بازار ایران استفاده شده است. خصوصیات نانومواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲ ارائه شده است. برای ارزیابی اندازه نانو ذرات و بررسی توزیع نانوذرات در قیر، از میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است. شکل ظاهری این نانوذرات تقریباً دایره‌ای بوده و شکل‌های زیر، شکل ظاهری این نانوذرات را نشان می‌دهد. نانوذرات اکسید سیلیسیم به علت سنگین بودن و درشت بودن، حالت پراکنده تری داشته و نانو ذرات اکسید روی با داشتن سطح مخصوص بیشتر حالت پرکننده تری دارند. از آنجا که در پژوهش‌های پیشین درصد نانو مواد بین ۰/۵ و ۱ درصد وزن قیر انتخاب شده است، در این تحقیق نیز از این درصد استفاده

اصلاح شده باعث تاثیرگذار نباشد.

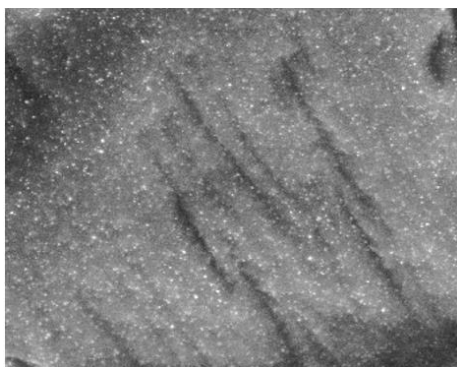
به منظور بررسی پراکنش نانوذرات در قیر از عکس برداری میکروسکوپ الکترونی با مدل AIS 2000 در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران استفاده شده است. ویژگی های این دستگاه عبارتند از:

۱. بزرگ نمایی: ۱۵ تا ۳۰۰۰۰۰ برابر

۲. قدرت تفکیک: ۳/۵ نانومتر

۳. تفنگ الکترونی: فیلامان تنگستن

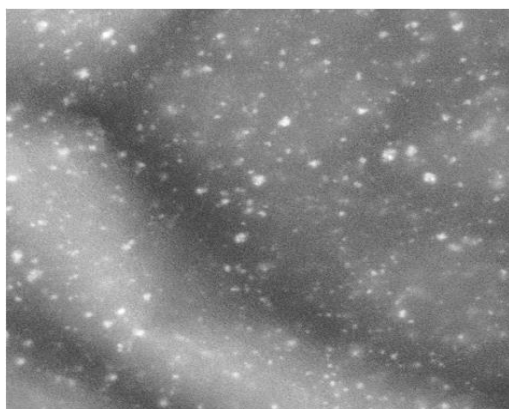
۴. دکتور: آشکارساز الکترون های ثانویه



SEM HV: 30.00 kV WD: 9.5984 mm
SEM MAG: 500 x Det: BSE
View field: 288.9 μm PC: 9
VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

شکل ۲. توزیع ذرات نانو اکسید سیلیسیم در قیر مورد استفاده در این پژوهش

Fig. 2. Distribution of nano-silicon particles in bitumen used in this research



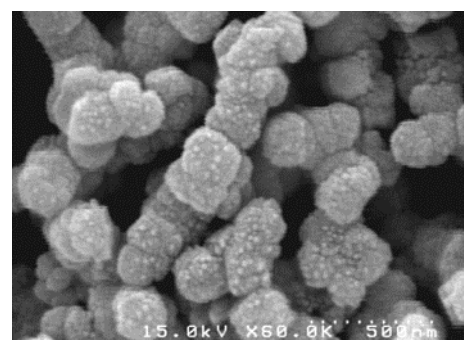
SEM HV: 30.00 kV WD: 10.1860 mm
SEM MAG: 500 x Det: BSE
View field: 288.9 μm PC: 12
VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

شکل ۳. توزیع ذرات نانو اکسید روی در قیر مورد استفاده در این پژوهش

Fig. 3. Distribution of nano oxide particles in bitumen used in this research

روش کششی غیرمستقیم برای تعیین نسبت مدول در شرایط مرطوب به خشک برای تعیین حساسیت رطوبتی نمونه ها به کار رفته است که در قسمت بعد به آن اشاره شده است.

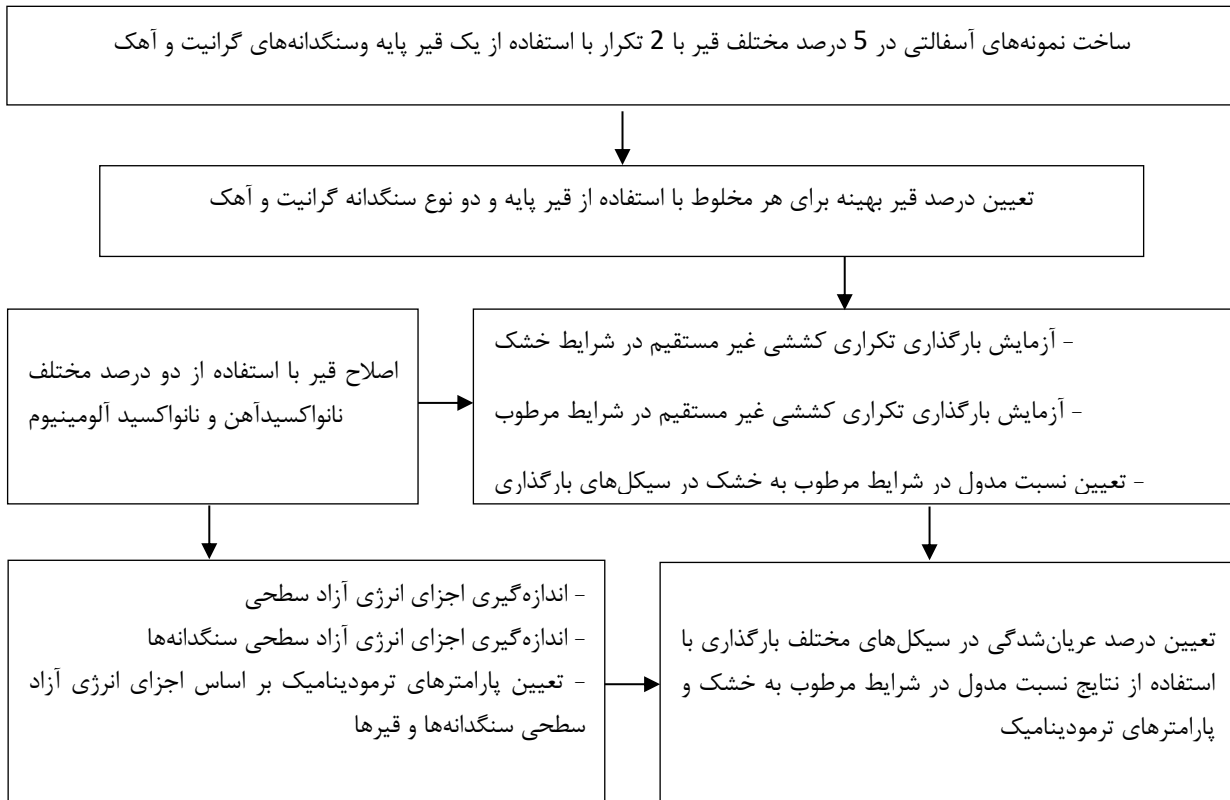
در کنار آزمایش های انجام شده روی مخلوط های آسفالتی، آزمایش هایی نیز برای تعیین اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه و قیر انجام شده است. برای تعیین اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه ها از نتایج پژوهش های پیشین که روی همین سنگدانه ها انجام شده است و برای تعیین اجزای انرژی آزاد سطحی قیر های پایه و اصلاح شده از روش قطره چسبان استفاده شده است. شکل ۴ فرآیند کلی این تحقیق را نشان می دهد.



نتایج عکس های به دست آمده با این دستگاه در شکل های ۲ و ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود نانوذرات به صورت همگنی در قیر های اصلاح شده پخش شده اند.

۳-۲- برنامه آزمایشگاهی

با ترکیب مواد مورد استفاده در این پژوهش، دو نمونه کنترل وجود داشته است که ابتدا برای این نمونه ها طرح اختلاط به روش مارشال انجام شده است. در ادامه با در نظر گرفتن افزودنی ها، ۱۰ ترکیب مختلف مخلوط آسفالتی ایجاد می شود که برای هر کدام ۶ نمونه مخلوط آسفالتی (سه نمونه در شرایط خشک و سه نمونه در شرایط مرطوب) در آزمایشگاه برای تعیین حساسیت رطوبتی مخلوط های آسفالتی مختلف ساخته شده است. های می سنگدانه ها روش AASHTO T283 متداولترین روش شبیه سازی آزمایشگاهی با شرایط میدانی برای بررسی مقاومت مخلوط های آسفالتی در برابر خرابی رطوبتی است. در این پژوهش از استاندارد AASHTO T283 برای تحت شرایط قرار دادن نمونه ها استفاده شده است. بارگذاری مورد استفاده در این پژوهش به شکل سیکلی به



شکل ۴. برنامه آزمایشگاهی مورد استفاده در این پژوهش
Fig. 4. Laboratory program used in this research

۳-۳-۳- آزمایش‌های انجام شده بر روی مخلوط‌های آسفالتی

۳-۳-۳-۱- طرح اختلاط

طرح اختلاط مورد استفاده در این پژوهش بر اساس روش مارشال انجام شده است. قابل ذکر است که درصد قیر بهینه فقط در نمونه‌های با قیر کنترل انجام شده است تا در بین نمونه‌های با سنگدانه مشابه، درصد قیر متفاوت نباشد. قیر بهینه از میانگین گرفتن درصد قیر متناظر با حداکثر وزن مخصوص، حداکثر استقامت مارشال و ۴ درصد حفرات هوا حاصل شده است. ضمناً مقادیر متناظر با پنج پارامتر استقامت، روانی، AV، VMA و VFA با مقادیر آیین‌نامه‌ای کنترل شده است.

۳-۳-۳-۲- تحت شرایط قرار دادن نمونه‌های مخلوط آسفالتی

برای هر ترکیب ۶ نمونه مخلوط آسفالتی باید ساخته شود. نمونه‌ها باید طبق استاندارد AASHTO T283 به برای رسیدن به درصد فضای خالی 7 ± 1 درصد مترکم شوند. به این منظور، با استفاده از کوبنده مارشال نمونه‌های مخلوط آسفالتی برای تعیین

درصد حفرات هوا در تعداد ضربات ۷۵ و ۴۵ ساخته شده است. با توجه به اینکه مقدار حفرات هوا باید 7 ± 1 درصد باشد، تعداد ضربات معادل با این مقدار حفرات هوا با استفاده از درونیایی به دست آمده است. ۶ نمونه ساخته شده با تعداد ضربات به دست آمده به دو دسته سه تایی خشک و مرطوب دسته بندی می‌شوند. نمونه‌های خشک در دمای محیط قرار داده می‌شوند تا روی آنها آزمایش انجام شود اما نمونه‌های مرطوب ابتدا در دسیکاتور با پمپ خلا برای رسیدن به مقدار اشباع برابر 75 ± 5 درصد قرار داده می‌شوند. در ادامه، نمونه‌ها بلافاصله در فریزر در دمای -18 درجه سانتیگراد به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شده و پس از آن در داخل حمام آب گرم به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60 درجه سانتیگراد قرار داده شده‌اند [۳۳].

۳-۳-۳-۳- آزمایش بارگذاری سیکلی کششی غیرمستقیم

برای تعیین مدول مخلوط‌های آسفالتی در سیکل‌های بارگذاری از آزمایش بارگذاری تکراری به صورت کشش غیرمستقیم با استفاده

کشش غیرمستقیم شامل بارگذاری در راستای قطر نمونه می‌باشد. در پژوهش حاضر، این آزمایش مطابق با استاندارد ASTM D7369 انجام شده است [۳۴]. شکل ۵ نحوه قرار دادن نمونه در دستگاه UTM را نشان می‌دهد. نحوه بارگذاری و تغییرشکل‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.

برای به دست آوردن مدول سختی در هر سیکل از رابطه ۶ استفاده می‌شود. این مقدار به صورت اتوماتیک توسط نرم‌افزار دستگاه حساب و برای هر سیکل ارائه می‌شود.

$$SM = \frac{P(v + 0.27)}{H \times L} \quad (6)$$

که در آن،

SM = مدول سختی (MPa)،

p = میزان حداکثر نیروی عمودی تکرار شونده (N)،

v = نسبت پواسون مخلوط آسفالتی برابر با ۰/۳۵،

H = تغییرشکل برگشت‌پذیر افقی (mm)، و

L = ارتفاع نمونه (mm) می‌باشند

خروجی مورد استفاده در این آزمایش مدول سختی مخلوط آسفالتی در نمونه‌های خشک و مرطوب است که برای تعیین روند تغییرات نسبت سختی مخلوط آسفالتی و درصد عریان‌شدگی سطح سنگدانه‌ها در سیکل‌های بارگذاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای به دست آوردن حساسیت رطوبتی با استفاده از آزمایش مدول برجهندگی، رابطه بالا به رابطه ۷ تبدیل می‌شود.

$$SMR = \left(\frac{SM_{wet}}{SM_{dry}} \right) \times 100 \quad (7)$$

که در آن،

SMR = نسبت مدول برجهندگی (%)

SM_{wet} = میانگین مقدار مدول سختی نمونه‌های مرطوب (kPa)، و

SM_{dry} = میانگین مقدار مدول سختی نمونه‌های خشک (kPa).

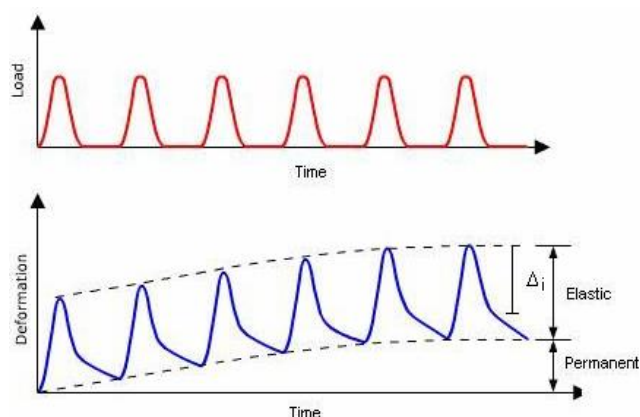
۳-۴-۳- آزمایشات اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌ها و قیر

۳-۴-۱- اندازه‌گیری انرژی آزاد سطحی قیر

براساس معادله یانگ-دوپره، ون اوس و همکاران [۳۶] در سال ۱۹۸۸ رابطه زیر را بین انرژی آزاد چسبندگی گیبس (ΔG_{1s})، کار چسبندگی (W_{1s})، زاویه تماس (θ) یک ماده مایع تحقیق (l) در

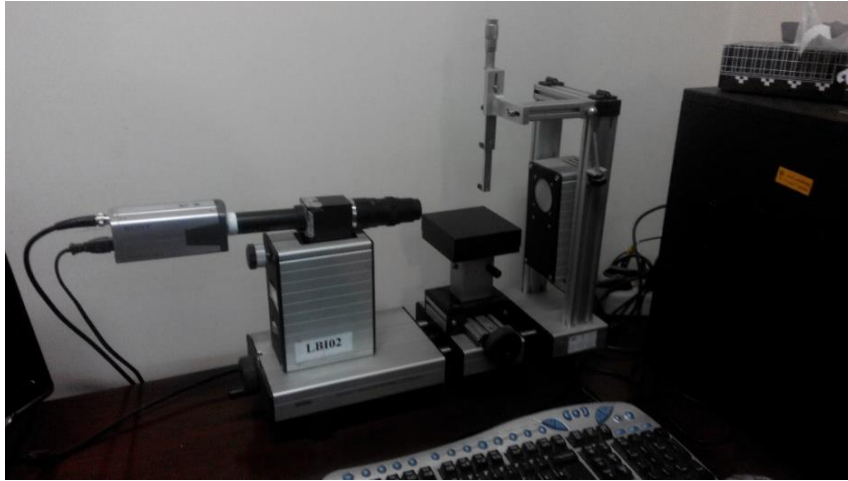


شکل ۵. نحوه قراردادن نمونه در آزمایش
Fig. 5. How to place the sample in the experiment



شکل ۶. نحوه بارگذاری در آزمایش [۳۵]
Fig. 6. How to load in the experiment [35]

از دستگاه UTM-25 انجام شده است. در واقع این آزمایش، یک نوع آزمایش خستگی است که بارگذاری بصورت تکراری بر یک نمونه سیلندری وارد می‌شود. نحوه قرارگیری نمونه تحت بارگذاری مانند آزمایش خستگی به روش کشش غیرمستقیم است اما نوع بارگذاری به شکل نیم سینوسی با زمان فرکانس ۲ هرتز (زمان بارگذاری ۰/۱ ثانیه و زمان استراحت ۰/۴ ثانیه) است و آزمایش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. این آزمایش مانند مقاومت



شکل ۷. قسمت‌های مختلف دستگاه آزمایش قطره چسبان
Fig. 7. Different parts of the sessile drop test

اندازه‌گیری مولفه‌های انرژی آزاد سطحی با استفاده از روش قطره چسبان یکی از روش‌های متداولی است که امروزه برای مواد جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش را هم می‌توان برای سنگدانه و هم برای قیر (به صورت جامد) مورد استفاده قرار داد، به شرطی که مولفه‌های انرژی آزاد سطحی سنگدانه کوچک باشد. سنگدانه‌های مورد استفاده در این پژوهش دارای مولفه‌های انرژی آزاد سطحی بزرگ هستند که این روش برای اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی آنها مناسب نیست. در شکل ۷ دستگاه مورد استفاده مشاهده می‌شود.

۳-۳-۲- اندازه‌گیری انرژی آزاد سطحی سنگدانه

اندازه‌گیری مستقیم اجزای انرژی آزاد سطحی یک ماده جامد به آسانی امکان‌پذیر نیست. یک روش ممکن برای این مسئله کمی کردن چسبندگی بین ماده جامد مورد نظر و سایر موادی است که اجزای انرژی آزاد سطحی آنها شناخته شده است. موادی که اجزای انرژی آزاد سطحی آنها معلوم است را به نام مواد تحقیق می‌شناسند. چسبندگی بین سنگدانه و بخار یک ماده برای مواد با انرژی سطحی بالا، مانند سنگدانه‌ها، را می‌توان از طریق یک جذب سطحی همدمای بدست آورد. رابطه بین فشار بخار یک بخار ماده تحقیق به جرم بخار جذب شده بر روی سطح یک سنگدانه نمونه‌ای از یک جذب سطحی همدمای است. رابطه بین کار چسبندگی و جذر مربعات اجزای انرژی آزاد سطحی (رابطه ۱۰) خطی است. بنابراین، برای ایجاد یک

تماس با یک جسم جامد (S) و با داشتن اجزای انرژی آزاد سطحی هر دو ماده مایع و جامد ارائه کردند.

$$-\Delta G_{l,s}^a = W_{l,s}^a = \Delta G_{l,s}^{Total} (1 + \cos \theta) = 2[(\Gamma_s^{LW} \Gamma_l^{LW})^{0.5} + (\Gamma_s^+ \Gamma_l^-)^{0.5} + (\Gamma_s^- \Gamma_l^+)^{0.5}] \quad (8)$$

رابطه ۸ اساس معادله ای است که برای محاسبه اجزای انرژی آزاد سطحی قیر با استفاده از زاویه تماس به کار می‌رود. در این رابطه، جسم جامد (S) با قیر جابجا می‌شود و مایع تحقیق (l) مایع آزمایش است که اجزای انرژی آزاد سطحی آن معلوم می‌باشد. اگر جذر اجزای انرژی آزاد سطحی قیر را مجهول فرض کرده و آن را با x_1 ، x_2 و x_3 نمایش دهند، رابطه ۸ به شکل رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\Gamma_l^{Total} (1 + \cos \theta) = 2[(\Gamma_s^{LW})^{0.5} * x_1 + (\Gamma_s^+)^{0.5} * x_2 + (\Gamma_s^-)^{0.5} * x_3] \quad (9)$$

زاویه تماس اندازه‌گیری شده مایع تحقیق با قیر و اجزای انرژی آزاد سطحی مایعات تحقیق که معلوم هستند، تشکیل یک رابطه و سه مجهول را می‌کنند. اگر سه مایع تحقیق متفاوت را با یک قیر مشخص مورد بررسی قرار داده شوند، سه رابطه و سه مجهول تشکیل می‌شود که می‌توان سه مجهول مورد نظر که اجزای انرژی آزاد سطحی قیر هستند را بدست آورد.

جدول ۴. اجزای انرژی آزاد سطحی مواد تحقیق برای اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌ها (erg/cm²)
Table 4: Surface free energy components Research materials for measuring the surface free energy components of aggregates (erg/cm²)

Absorbate	Γ	Γ^{LW}	Γ^{AB}	Γ^A	Γ^B
n-Hexane	18.4	18.4	0	0	0
Methyl Propyl Ketone (MPK)	24.7	24.7	0	0	19.6
Water	72.8	21.8	51	25.5	25.5

در این رابطه N_0 عدد آووگادرو، α سطح تصویر شده یک مولکول، n_m ظرفیت تک لایه ای قابل جذب بر روی سطح سنگدانه می‌باشد. تعداد مولکول‌های مورد نیاز برای پوشاندن سطح سنگدانه در یک لایه را ظرفیت تک لایه ای قابل جذب بر روی سطح سنگدانه می‌گویند. این فاکتور را می‌توان از طریق رابطه ۱۳ بدست آورد. در این رابطه S و I به ترتیب شیب و طول از مبدا نموداری است که p/n (p_0-p) را در برابر p/p_0 نشان می‌دهد که در آن p_0, p و n به ترتیب فشار بخار جزئی، حداکثر فشار بخار اشباع و جرم بخار جذب شده بر روی جرم واحد سنگدانه می‌باشند.

$$n_m = \frac{1}{S + I} \quad (13)$$

برای اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه، سه نوع ماده تحقیق مورد نیاز است که اجزای انرژی آزاد سطحی سه ماده مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۴ آورده شده است. در این پژوهش از نتایج اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی انجام شده در دانشگاه امیرکبیر بر روی سنگدانه‌های دو معدن مورد استفاده در این پژوهش استفاده شده است [۳۷].

۴- نتایج و بحث

۴-۱- طرح اختلاط

نتایج طرح اختلاط در جدول‌های ۵-۶ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد قیر بهینه در نمونه‌های ساخته شده با سنگدانه‌های گرانیتهی در مقایسه با نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های سنگ‌آهکی کمتر است. دلیل اصلی آن را می‌توان سطوح صاف و با تخلخل کمتر در سنگدانه‌های گرانیتهی دانست که جذب قیر

مجموعه از سه رابطه و سه مجهول (سه جزء انرژی آزاد سطحی ماده جامد) نیاز به سه رابطه می‌باشد که برای هر رابطه یک ماده تحقیق مورد نیاز است. پس می‌توان گفت برای بدست آوردن اجزای انرژی آزاد سطحی یک جسم جامد نیاز به سه ماده تحقیق است که اجزای انرژی آزاد سطحی این سه ماده مشخص باشد.

$$W_{S,V}^a = \pi_e + 2\Gamma_v^{total} = -2 \left[\sqrt{\Gamma_s^{LW} \Gamma_l^{LW}} + \sqrt{\Gamma_s^+ \Gamma_l^-} + \sqrt{\Gamma_s^- \Gamma_l^+} \right] \quad (10)$$

در این رابطه، $W_{S,V}^a$ کار چسبندگی بین سطح سنگدانه (S) و بخار (V)، Γ_v^{total} انرژی آزاد سطحی کل بخار ماده تحقیق و π_e فشار توزیعی تعادلی مربوط به بخار ماده تحقیق بر روی سطح سنگدانه می‌باشد.

فشار توزیعی تعادلی بخار ماده تحقیق بر روی سطح سنگدانه از طریق جذب سطحی همدمای با استفاده از رابطه ۱۱ بدست می‌آید:

$$\pi_e = \frac{RT}{MA} \int_0^{p_n} \frac{n}{p} dp \quad (11)$$

در این رابطه R ثابت جهانی گاز، T دمای آزمایش، M وزن مولکولی بخار ماده تحقیق، n جرم بخار جذب شده در واحد جرم سنگدانه در فشار بخار p ، و A مساحت سطح ویژه سنگدانه می‌باشد. مساحت سطح ویژه سنگدانه از طریق رابطه کلاسیک BET با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$A = \left(\frac{n_m \times N_0}{M} \right) \times \alpha \quad (12)$$

جدول ۵. درصد قیر بهینه نمونه‌های ساخته شده با سنگدانه‌های سنگ آهک
Table 5. Percentage of optimal bitumen of samples made with limestone aggregates

درصد قیر بهینه	درصد قیر متناظر با 4 درصد حجم حفرات	درصد قیر متناظر با حداکثر وزن مخصوص مخلوط	درصد قیر متناظر با حداکثر استقامت مارشال	نوع سنگدانه	ترکیب
5/7	5/6	5/8	5/7	سنگ آهک	1

جدول ۶. درصد قیر بهینه نمونه‌های ساخته شده با سنگدانه‌های گرانیت
Table 6. Percentage of optimal bitumen of samples made with granite aggregates

درصد قیر بهینه	درصد قیر متناظر با 4 درصد حجم حفرات	درصد قیر متناظر با حداکثر وزن مخصوص مخلوط	درصد قیر متناظر با حداکثر استقامت مارشال	نوع و درصد افزودنی	ترکیب
5/5	5/6	5/45	5/5	گرانیتی	1

چسبندگی در سطح تماس قیر-سنگدانه می‌شود که هر دوی این موارد باعث کاهش مدول مخلوط آسفالتی در شرایط مرطوب نسبت به شرایط خشک می‌شود.

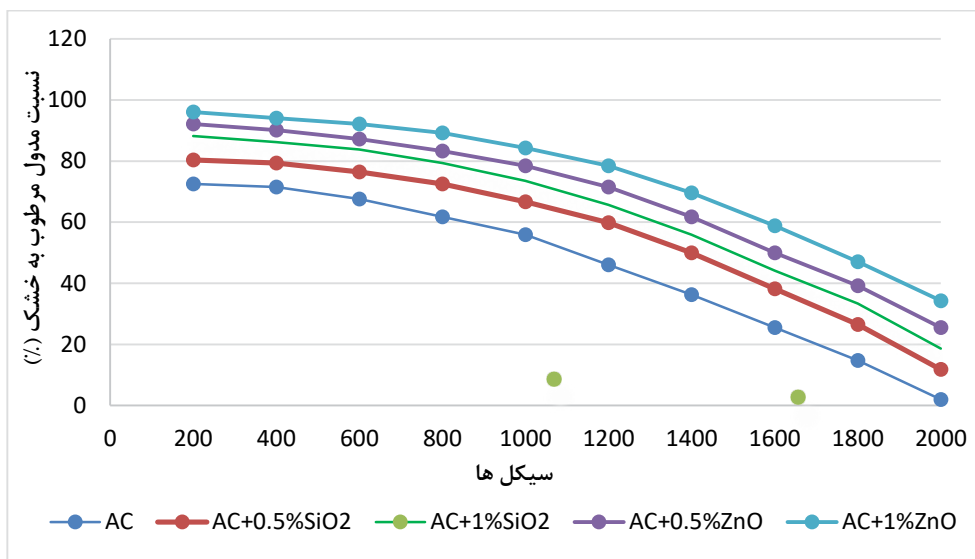
نتایج ارائه شده نشان می‌دهد که استفاده از دو نوع افزودنی نانواکسید سیلیسیم و روی اضافه شونده به قیر باعث شده است تا نسبت مدول سختی در شرایط مرطوب به خشک افزایش یابد. این مطلب بدین معنی است که افت مدول سختی در شرایط مرطوب نسبت به شرایط خشک کاهش یافته است. در واقع اصلاح قیر با افزودنی‌های نانو باعث شده‌اند تا مقدار افت مقاومت کمتری در مخلوط‌های آسفالتی در نتیجه استفاده از آب اتفاق افتد. دلیل اصلی این رخداد را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد:

الف: گسیختگی پیوستگی: همانطور که در جدول انرژی آزاد سطحی قیرهای پایه و اصلاح شده مشاهده می‌شود، با استفاده از نانومواد انرژی آزاد سطحی کل قیر (Γ_{Total}) افزایش می‌یابد. مقدار مقاومت قیر یا ماستیک در برابر گسیختگی پیوستگی با انرژی آزاد سطحی کل قیر ارتباط مستقیم دارد. در واقع، با افزایش انرژی آزاد سطحی کل قیر احتمال رخداد گسیختگی پیوستگی در مخلوط آسفالتی کاهش می‌یابد.

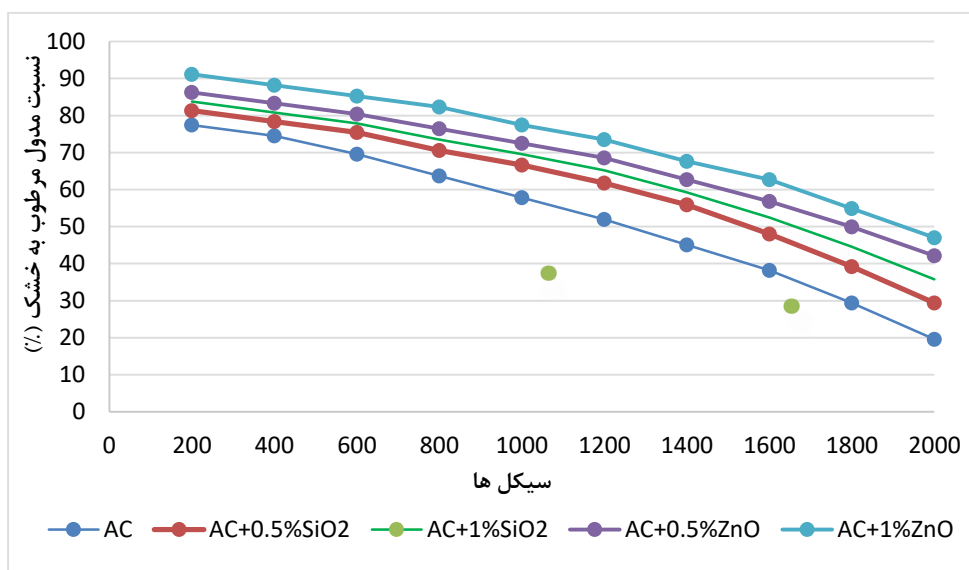
غیرمفید را کمتر می‌کند.

۴-۲- نتایج بارگذاری تکراری در شرایط خشک و مرطوب

همانطور که قبلاً گفته شد، با استفاده از اطلاعات به دست آمده از آزمایش بارگذاری تکراری و دانستن میزان تنش اعمال شده در طی هر تست، مدول سختی با کمک حداکثر کرنش و تنش محاسبه می‌شود. این مقادیر مدول سختی در مقابل تعداد سیکل‌های بارگذاری برای هر نمونه مشخص می‌شود. مقادیر مدول سختی برای نمونه خشک و مرطوب مقایسه شد. در این پژوهش مدول سختی برای همه نمونه‌ها در شرایط خشک و مرطوب انجام شده است. نسبت مدول سختی در شرایط مرطوب به خشک (شاخص SMR) به عنوان شاخصی برای تعیین حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی در نظر گرفته شده است. نتایج نسبت مدول سختی در شرایط مرطوب به خشک برای نمونه‌های ساخته شده با سنگدانه‌های سنگ آهک و گرانیتی در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. از داده‌های ارائه شده در این دو شکل مشخص است که نسبت مدول سختی در شرایط مرطوب به خشک همواره از ۱۰۰ کمتر است. این رخداد مورد انتظار است زیرا اثر تخریبی آب باعث تغییر در خصوصیات قیر و از دست دادن کاهش



شکل ۸. نسبت مدول دینامیکی در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتی
 Fig. 8. Dynamic modulus ratio in samples made with granite aggregates



شکل ۹. نسبت مدول دینامیکی در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های سنگ آهک
 Fig. 9. Dynamic modulus ratio in samples made with limestone aggregates

قیرهای پایه و اصلاح شده» ارائه شده است. تاثیر مثبت استفاده از اصلاح قیر با نانومواد در مخلوط‌های آسفالتی در تعداد سیکل‌های بالاتر مشهودتر بوده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌هایی که با استفاده از قیرهای اصلاح‌شده با نانواکسیدسیلیسیم ساخته شده‌اند، دارای عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه‌های کنترل و نمونه‌های با قیرهای اصلاح‌شده با نانواکسید روی داشته‌اند.

ب: گسیختگی چسبندگی: این نوع از گسیختگی با چسبندگی بین قیر-سنگدانه در شرایط مرطوب در ارتباط است. همانطور که مشاهده می‌شود استفاده از نانوذرات باعث کاهش خصوصیات اسیدی قیر می‌شود. این موضوع باعث می‌شود تا چسبندگی بین قیر-سنگدانه بهبود یابد. دلیل بازی شدن قیر در نتیجه استفاده از نانوماده اسیدی مانند اکسید سیلیسیم نیز در قسمت «نتایج انرژی آزاد سطحی

جدول ۷. نتایج اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده

Table 7. Measurement results of surface free energy components of base bitumen and modified bitumen (erg/cm²)

قیر اصلاح شده با 1 درصد نانواکسید سیلیسیم	قیر اصلاح شده با 0/5 درصد نانواکسید سیلیسیم	قیر اصلاح شده با 1 درصد نانواکسید روی	قیر اصلاح شده با 0/5 درصد نانواکسید روی	قیر پایه	اجزای انرژی آزاد سطحی
2/90	3/09	3/14	3/15	3/18	جز اسیدی انرژی آزاد سطحی (ergs/cm)
1/49	1/45	1/47	1/39	1/16	جز بازی انرژی آزاد سطحی (ergs/cm)
4/16	4/23	4/30	4/18	3/84	انرژی آزاد قطبی (ergs/cm)
16/73	15/02	14/98	14/56	14/02	انرژی آزاد غیر قطبی (ergs/cm)
20/89	19/25	19/28	18/74	17/86	انرژی آزاد کل (ergs/cm)

شده با درصدهای مختلف نانومواد در جدول ۷ ارائه شده است. این آزمایش‌ها در آزمایشگاه پلیمرهای زیست سازگار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران با استفاده از دستگاه قطره چسبان انجام شده است. براساس مطالعات پیشین می‌توان دریافت که قیر خصوصیات اسیدی دارد و جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر از جزء بازی آن بیشتر است.

با توجه به داده‌های جدول ۷، مشخص است که قیر دارای خصوصیات اسیدی است. به طوریکه جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی آن (ergs/cm) ۳/۱۸ است، در حالیکه جزء بازی آن (ergs/cm) ۱/۱۶ می‌باشد. این مطلب نشان دهنده آن است که چسبندگی مناسبی بین این ماده و مواد اسیدی مانند سنگدانه‌های اسیدی مطلوب نیست. این مطلب یکی از دلایل اصلی رخداد خرابی‌های ناشی از رطوبت در لایه‌های آسفالتی ساخته شده با سنگدانه‌های اسیدی می‌باشد. داده‌ها نشان می‌دهند که استفاده از نانوذرات باعث شده است تا انرژی آزاد سطحی کل مربوط به قیر پایه افزایش یابد. این موضوع سبب می‌شود تا پوشش‌پذیری قیر بر روی سطح سنگدانه بهتر انجام گیرد. هر چند پوشش‌پذیری با چسبندگی متفاوت هستند اما در اکثر نوشته‌های پیشین شرط به چسبندگی خوب را در وهله

نتایج مربوط به نسبت مدول دینامیکی شرایط مرطوب به خشک در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتی در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. روند نسبتاً مشابهی را در نمونه‌های این گروه در مقایسه با نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های سنگ‌آهک (شکل ۹) می‌توان مشاهده نمود. نکته قابل ذکر این است که در حالت کلی می‌توان گفت نسبت مدول سختی مرطوب به خشک در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتی در مقایسه با سنگدانه‌های اسیدی کمتر بوده است. همچنین، مشاهده می‌شود که شیب کاهش نسبت مدول سختی در نتیجه استفاده از سنگدانه‌های گرانیتی در مقایسه با سنگدانه‌های سنگ‌آهک روند تندتری را نشان می‌دهد که بیانگر سرعت بیشتر کاهش در مدول سختی در شرایط مرطوب در سنگدانه‌های اسیدی است. استفاده از اصلاح قیر باعث بهبود بیشتر مقاومت مخلوط‌های آسفالتی ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتی در برابر رطوبت شده است.

۳-۴- نتایج روش انرژی آزاد سطحی

۳-۴-۱- نتایج اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی قیرهای پایه و اصلاح‌شده

نتایج اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی قیر پایه و قیر اصلاح

جدول ۸. اجزای انرژی آزاد دو نوع سنگدانه مورد استفاده در این پژوهش
Table 8. Free energy components of two types of aggregates used in this research (erg/cm²)

نوع سنگدانه	انرژی آزاد سطحی	جز غیر قطبی	جز قطبی	جز بازی	جز اسیدی
گرانیت	293/79	57/53	236/26	534/25	26/12
سنگ آهک	259/32	62/13	197/19	593/45	16/38

۰/۵ به ۱ درصد باعث شده این مقدار در کاهش جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر بیشتر شود.

استفاده از نانوذرات باعث افزایش در میزان جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر پایه شده است. همانطور که از داده‌های جدول ۷ مشخص است استفاده از نانوذرات باعث شده است تا خصوصیات بازی قیر پایه افزایش یابد. جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر پایه از ۱/۱۶ (cm) به مقدار ۱/۴۵ (ergs/cm) و ۱/۴۹ (ergs/cm) در ۰/۵ و ۱ درصد نانو اکسید سیلیسیم افزایش یافته است. این روند در مورد اضافه کردن نانو اکسید روی هم مشاهده می‌شود که استفاده از این نوع نانوماده باعث افزایش در جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر پایه شده است. هر چه درصد نانو اکسید روی بیشتر شده است، میزان افزایش در مولفه بازی انرژی آزاد سطحی نیز بیشتر شده است.

همانطور که از داده‌های اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی قیر در جدول ۷ مشخص است، استفاده از نانوذرات باعث شده است تا خصوصیات اسیدی-بازی (قطبی) قیر افزایش یابد که این موضوع می‌تواند سبب بهبود چسبندگی این ماده با سنگدانه‌ها که دارای خصوصیات قطبی بالا هستند، شود. نتایج ارائه شده در جدول ۷ نشان می‌دهد که مولفه اسیدی-بازی انرژی آزاد سطحی در حالت بدون افزودنی ۳/۸۴ (ergs/cm) بوده است که افزودنی ۰/۵ و ۱ درصد از نانو اکسید روی باعث شده است تا این مولفه به ترتیب به ۴/۱۸ (cm) و ۴/۳۰ (ergs/cm) افزایش یابد. روند مشابهی را در مورد افزودن نانو اکسید سیلیسیم می‌توان مشاهده نمود که افزودن ۰/۵ و ۱ درصد از نانو اکسید سیلیسیم باعث شده است تا این مولفه به ترتیب به ۴/۲۳ (ergs/cm) و ۴/۱۶ (ergs/cm) افزایش یابد.

استفاده از نانوذرات اکسید سیلیسیم و اکسید روی باعث افزایش جزئی در میزان انرژی آزاد غیر قطبی قیر پایه مطابق جدول ۷ شده است. تنها استثنا در مورد قیرهای اصلاح‌شده با ۱ درصد نانو اکسید

اول پوشش‌پذیری خوب عنوان کرده‌اند [۱۷، ۴۰، ۴۱]. همانطور که مشخص است، استفاده از نانوذرات مورد استفاده در این پژوهش باعث شده است تا خصوصیات اسیدی قیر پایه کاهش یابد و خصوصیات بازی آن افزایش یابد. دلیل اصلی این موضوع را می‌توان در خصوصیات مواد معدنی در مقیاس خیلی کوچک دانست. به طور مثال، می‌توان از داده‌های ارائه شده در مورد اجزای انرژی سنگدانه‌ها مشاهده کرد که حتی سنگدانه‌های اسیدی مانند گرانیت دارای مولفه‌های انرژی آزاد سطحی بازی خیلی بزرگتری نسبت به مولفه اسیدی‌شان هستند اما این موضوع در مورد سنگدانه‌های بازی مانند سنگدانه سنگ آهک مشهودتر است. در واقع، نسبت مولفه بازی به اسیدی مواد معدنی همواره از یک بزرگتر است اما این نسبت در مورد سنگدانه‌ها و مواد معدنی بازی بزرگتر از همین نسبت در سنگدانه‌ها یا مواد معدنی اسیدی است. این موضوع باعث می‌شود تا چسبندگی قیر اصلاح شده نسبت به قیر پایه در مورد سنگدانه‌های اسیدی مانند گرانیت که نسبت به خرابی رطوبتی حساس هستند، بهبود یابد. این موضوع باعث می‌شود تا انرژی اولیه بیشتری برای رخداد پدیده عریان‌شدگی و جدا شدن قیر از سنگدانه‌های اسیدی نیاز باشد که قطعاً این موضوع باعث کاهش سرعت و احتمال رخداد خرابی رطوبتی در مخلوط‌های آسفالتی می‌شود.

نتایج ارائه شده در جدول ۷ نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات مورد استفاده در این پژوهش باعث شده است که جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر پایه از ۳/۱۸ (ergs/cm) به ۳/۱۵ (ergs/cm) در ۰/۵ درصد نانو اکسید روی کاهش یافته است که این مقدار در ۱ درصد نانو اکسید روی به ۳/۱۴ (ergs/cm) کاهش یافته است. روند تقریباً مشابهی در افزودن نانو اکسید سیلیسیم مشاهده می‌شود که استفاده از این ماده باعث کاهش در میزان جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر شده است که افزایش در میزان نانو اکسید سیلیسیم از

جدول ۹. نتایج اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی چسبندگی ترکیبات مختلف در شرایط خشک و مرطوب
 Table 9. Results of measurement of surface free energy components adhesion of different compounds in dry and wet conditions (erg/cm²)

mixture	Asphalt	Aggregate	Asphalt binder-Aggregate	asphalt-water	water-aggregate	asphalt-binder in presence of water
1	AC	Granite	150/25	63/85	355/88	-119/88
2	AC+0.5%ZnO	Granite	151/98	65/46	355/88	-110/84
3	AC+1%ZnO	Granite	153/44	66/69	355/88	-111/44
4	AC+0.5%SiO ₂	Granite	153/36	66/11	355/88	-112/01
5	AC+1%SiO ₂	Granite	153/25	67/72	355/88	-115/99
6	AC	Limestone	154/63	63/85	360/51	-119/57
7	AC+0.5%ZnO	Limestone	156/17	65/46	360/51	-110/77
8	AC+1%ZnO	Limestone	157/49	66/69	360/51	-111/54
9	AC+0.5%SiO ₂	Limestone	156/49	66/11	360/51	-112/04
10	AC+1%SiO ₂	Limestone	157/33	67/72	360/51	-116/19

در این پژوهش قطبیت بیشتری دارند. در واقع، بیشتر پیوندهای شکل گرفته بین قیر-سنگدانه از طریق پیوندهای قطبی است که این پیوندها در حضور ماده قطبی سوم (آب) به راحتی شکسته شده و عربان شدگی قیر از روی سطح سنگدانه اتفاق می‌افتد. به صورت معکوس، مشاهده می‌شود که مولفه قطبی انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌های سنگ‌آهک از گرانیب بیشتر است. این مطلب نشان می‌دهد که تمایل به تشکیل پیوندهای غیرقطبی در سنگدانه‌های سنگ‌آهک بیشتر است.

۳-۳-۴- انرژی آزاد چسبندگی در شرایط خشک و مرطوب

همانطور که می‌دانیم، انرژی آزاد چسبندگی مثبت است. این مطلب نشان‌دهنده این است که برای جداسازی دو ماده باید انرژی صرف شود و مقادیر مثبت بزرگتر نشان‌دهنده این است که چسبندگی بهتری فراهم شده است. نتایج انرژی آزاد سطحی چسبندگی بین سنگدانه‌ها و قیرهای پایه و اصلاح‌شده مورد استفاده در این پژوهش قبل و بعد از اصلاح با استفاده از نانو اکسیدهای فلزی در جدول ۹

سیلیسیم است که استفاده از این ماده باعث افزایش چشمگیر در مولفه غیرقطبی انرژی آزاد سطحی قیر شده است. همانطور که مشخص است جزء غیرقطبی انرژی آزاد سطحی قیر در مقایسه با جزء قطبی آن به مراتب بزرگتر است. در واقع قیر خصوصیات قطبی ضعیفی را از خود نشان می‌دهد و بیشتر پیوندهای آن از نوع کوالانسی (غیرقطبی) است.

۳-۳-۴- نتایج آزمایش اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌ها

نتایج آزمایش اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌ها در جدول ۸ ارائه شده است. همانطور که از داده‌های ارائه‌شده در این جدول مشخص است، مولفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌های گرانیبی از مولفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌های سنگ‌آهک بزرگتر است. عکس این روند در مورد مولفه بازی انرژی آزاد سطحی وجود دارد که مولفه بازی انرژی آزاد سطحی سنگدانه گرانیبی از مولفه بازی انرژی سنگدانه سنگ‌آهک کمتر است. همچنین، مشاهده می‌شود که مولفه قطبی انرژی آزاد سطحی سنگدانه گرانیبی بیشتر است. این مطلب نشان‌دهنده این است که سنگدانه‌های گرانیبی مورد استفاده

همانطور که از داده‌های جدول ۹ مشاهده می‌شود، نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتهی در شرایط ساخته شده با قیر پایه انرژی آزاد چسبندگی منفی‌تری در مقایسه با سنگدانه‌های سنگ‌آهک داشته‌اند. این مطلب نشان می‌دهد که در اثر جداسدن قیر از روی سطح واحد سنگدانه با نفوذ آب مقدار بیشتری انرژی آزاد می‌شود و لذا تمایل به عریان‌شدگی در این سنگدانه‌ها بیشتر است. نتایج ارائه شده، نشان می‌دهد که استفاده از نانواکسیدهای فلزی سبب شده است تا انرژی آزاد چسبندگی قیر و سنگدانه مقداری کاهش یابد (به صفر نزدیک شود) که این موضوع به این معناست که میل سیستم برای عریان‌شدگی و رسیدن به حالت پایدار با کمترین انرژی کاهش می‌یابد. افزایش در درصد نانواکسید فلزی این میل را کمتر هم می‌کند.

۴-۴- روند عریان‌شدگی در سیکل‌های بارگذاری تکراری

با استفاده از نتایج نسبت مدول دینامیکی در شرایط مرطوب به خشک ارائه‌شده در شکل‌های ۸ و ۹ و همچنین نتایج اندازه‌گیری انرژی آزاد چسبندگی در شرایط خشک و مرطوب ارائه شده، مقدار درصد عریان‌شدگی سطح سنگدانه‌ها از قیر محاسبه شده و در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده‌اند.

ژولینگر [۳۸] در پایان‌نامه دکتری خود از مفاهیم ترمودینامیک و مکانیک شکست استفاده کرد و رابطه‌ای بر اساس نسبت سختی نمونه‌های ماستیک در شرایط خشک به مرطوب را ارائه نمود. نتایج رابطه ارائه‌شده به صورت آزمایشگاهی توسط این محقق مورد آزمایش قرار نگرفته است. در رابطه ۱۴ مدل نهایی ارائه‌شده توسط ایشان بیان شده است.

$$\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)_{wet} \Delta G_d^a = \Delta G_d^a (1-P) + \Delta G_w^a P \quad (14)$$

که در آن،

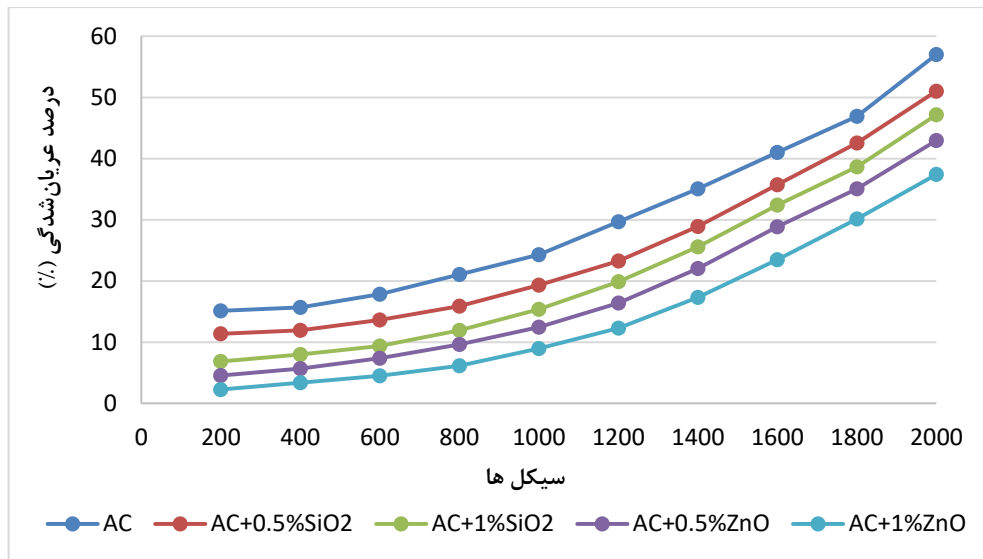
ΔG_d^a = مقدار انرژی که در سطح تماس قیر-سنگدانه که عریان نشده‌اند، وجود دارد. این پارامتر در پژوهش حاضر با استفاده از اجزای انرژی آزاد سطحی قیر-سنگدانه محاسبه شده و تحت عنوان انرژی آزاد چسبندگی قیر-سنگدانه از آن استفاده می‌شود،
 ΔG_w^a = مقدار انرژی در سطح تماس قیر-سنگدانه در حضور

آورده شده است. این نتایج با استفاده از اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه‌ها و قیرهای پایه و اصلاح‌شده که در دو قسمت قبل ارائه شده بودند تعیین شده‌اند.

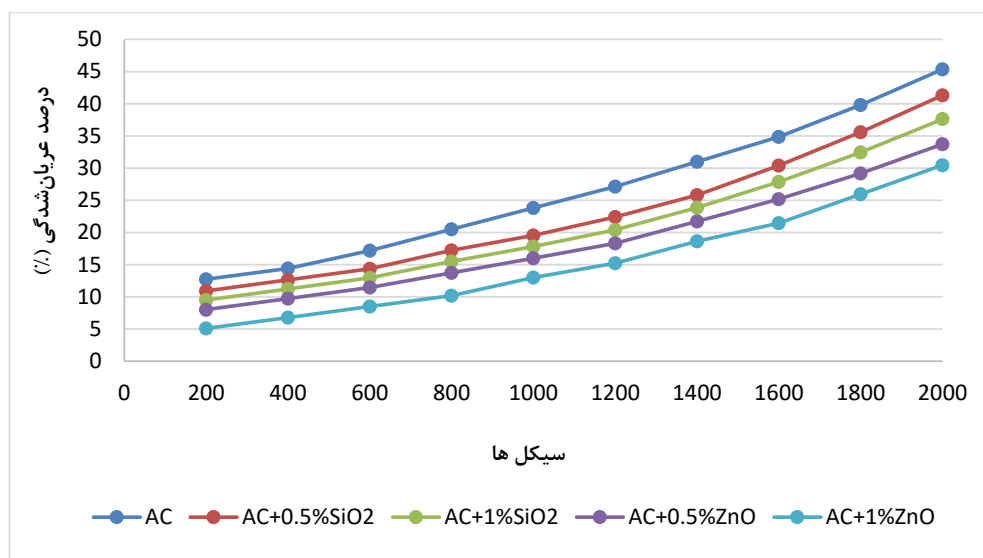
همانطور که در جدول ۹ مشاهده می‌شود در همه نمونه‌ها انرژی آزاد چسبندگی بین دو ماده مثبت است و لذا برای جداسازی از یکدیگر نیاز به انرژی وجود دارد. نتایج ستون انرژی آزاد چسبندگی قیر-سنگدانه نشان می‌دهد که چسبندگی بین سنگدانه سنگ‌آهک و قیر پایه از چسبندگی بین سنگدانه گرانیتهی و قیر پایه بیشتر است. این مطلب نشان می‌دهد که در شرایط خشک (بدون حضور آب) جداسازی قیر پایه از واحد سطح سنگدانه سنگ‌آهک نسبت سطح سنگدانه گرانیتهی مشکل‌تر است و به انرژی بیشتری نیاز دارد. همچنین، نتایج این ستون نشان می‌دهد که استفاده از نانواکسیدهای فلزی باعث شده است تا انرژی آزاد چسبندگی افزایش یابد. همچنین، با افزایش درصد نانومواد مورد استفاده در این پژوهش انرژی مورد نیاز برای گسیختگی در سطح تماس قیر-سنگدانه در شرایط خشک بیشتر شده است.

همانطور که از داده‌های ارائه شده در جدول ۹ مشخص است، انرژی آزاد چسبندگی قیر-آب در اثر استفاده از افزودنی‌های نانو افزایش یافته است. این مطلب نشان می‌دهد که استفاده از نانومواد باعث شده است تا میل به ترکیب قیر-آب افزایش یابد و امولسیون خودبخودی که یکی از مکانیزم‌های فرعی خرابی رطوبتی است، افزایش یابد.

همانطور که از داده‌های ارائه شده در جدول انرژی آزاد چسبندگی مشخص است، در همه نمونه‌ها انرژی آزاد چسبندگی قیر-سنگدانه از مقداری مثبت در شرایط خشک به مقداری منفی در حضور آب تغییر می‌کند. این روند از قبل نیز مورد انتظار بود زیرا آب دارای اجزای انرژی آزاد سطحی بزرگتری نسبت به قیر می‌باشد. بنابراین، هنگامی که سه ماده قیر، آب و سنگدانه در تماس با هم قرار گیرند، آب انرژی آزاد سیستم را برای رسیدن به حالت با کمترین سطح انرژی تغییر می‌دهد که در واقع عریان‌شدگی رخ می‌دهد. هر چقدر مقدار انرژی آزاد چسبندگی در حضور آب کمتر باشد رسیدن به حالت با کمترین انرژی با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. نتایج انرژی آزاد چسبندگی قیر-سنگدانه در حضور آب در دو جدول ۹ ارائه شده است. این انرژی را انرژی جداسازی نیز می‌نامند زیرا مقدار انرژی آزاد شده در رخداد عریان‌شدگی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰. درصد عریان‌شدگی سطح سنگدانه‌ها در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتی
 Fig. 10. Percentage of aggregate surface stripped in samples made with granite aggregates



شکل ۱۱. درصد عریان‌شدگی سطح سنگدانه‌ها در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های سنگ آهک
 Fig. 11. Percentage of aggregate surface stripped in samples made with limestone aggregates

خشک، و

$$P = \text{شاخص حساسیت رطوبتی.}$$

در این پژوهش، این رابطه بر اساس انرژی‌های چسبندگی در شرایط خشک، انرژی جداسازی قیر-سنگدانه در نتیجه حضور آب و نسبت مدول سختی در شرایط مرطوب به خشک در بارگذاری تکراری استفاده شده است. خروجی این رابطه تعیین شاخص حساسیت

آب است. این پارامتر در این پژوهش با استفاده از اجزای انرژی آزاد سطحی سنگدانه، قیر و آب محاسبه شده و تحت عنوان انرژی جداسازی مورد استفاده قرار گرفته است.

$$\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)_{wet} = \text{نسبت تنش به کرنش یا مدول سختی در شرایط مرطوب،}$$

$$\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)_{dry} = \text{نسبت تنش به کرنش یا مدول سختی در شرایط}$$



شکل ۱۲. مقایسه بین گسیختگی ایجاد شده در نمونه‌های کنترل و اصلاح شده
 Fig. 12. Comparison between failure in control and modified specimens

نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه سنگ‌آهک بوده‌اند. دلیل اصلی این رخداد را می‌توان چسبندگی قوی‌تر سنگدانه‌های بازی با قیر که یک ماده اسیدی است، ذکر کرد. همچنین، در قسمت‌های قبل نیز مشاهده شد که گسیختگی در سطح تماس قیر-سنگدانه گرانیتهی باعث آزاد شدن انرژی بیشتری در مقایسه با قیر-سنگدانه سنگ‌آهک می‌شود. در واقع، تمایل برای عریان‌شدگی در نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتهی بیشتر است. از داده‌های ارائه‌شده در این شکل‌ها می‌توان مشاهده نمود که شیب نمودار درصد عریان‌شدگی در برابر سیکل‌های بارگذاری روند صعودی دارد. در واقع، در سیکل‌های ابتدایی بارگذاری تقریباً همه سنگدانه‌ها با قیر به یکدیگر چسبیده‌اند. هر چه میزان در معرض قرارگیری نمونه‌ها در شرایط مرطوب و تکرار بارگذاری بیشتر می‌شود، درصد بیشتری از سطح سنگدانه‌ها از قیر عریان می‌شوند. این مطلب باعث می‌شود که کاهش چسبندگی به همراه کاهش درصد سنگدانه‌ها که به یکدیگر متصل هستند، یکدیگر را تشدید کرده و روند رخداد خرابی رطوبتی با شیب بیشتری ادامه یابد. همچنین، مشاهده می‌شود که شیب روند عریان‌شدگی در نمونه‌های ساخته‌شده با قیرهای پایه بیشتر است.

شکل ۱۲ نتایج ظاهری مقایسه عملکرد مخلوط آسفالتی با سنگدانه گرانیتهی را در دو حالت ساخته شده با قیر پایه و قیر اصلاح شده با ۱ درصد نانو اکسید سیلیسیم را نشان می‌دهد. بر اساس این دو شکل می‌توان مقدار عریان‌شدگی بیشتری را در نمونه‌های کنترل نسبت به نمونه‌های اصلاح شده مقایسه کرد.

رطوبتی در سیکل‌های مختلف بارگذاری است. با توجه به اینکه در قسمت‌های قبل این پژوهش ΔG_d^a و ΔG_w^a به دست آمده است و از طرفی به جای نسبت تنش به کرنش از مقادیر مدول اندازه‌گیری شده در شرایط خشک و مرطوب در بارگذاری تکراری می‌توان استفاده کرد. تنها مجهول این رابطه در واقع شاخص حساسیت رطوبتی در سیکل‌های بارگذاری است که می‌تواند برای مخلوط‌های آسفالتی مختلف به دست آید و مورد تحلیل قرار گیرد.

همانطور که در شکل‌ها مشخص است، استفاده از هر دو نوع نانو اکسید فلزی سبب شده است تا درصد عریان‌شدگی سطح سنگدانه‌ها در سیکل‌های مختلف بارگذاری کاهش یابد. این مطلب بدین مفهوم است که پوشش روی سطح سنگدانه‌ها اجازه نفوذ رطوبت به سطح تماس قیر-سنگدانه را نداده که این مطلب سبب افزایش مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر رطوبت می‌شود. افزایش در درصد افزودنی‌های مورد استفاده در این پژوهش سبب شده است تا نرخ عریان‌شدگی به میزان بیشتری کاهش یابد. همچنین، در هر دو سری نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتهی و سنگ‌آهک مشاهده می‌شود که اصلاح قیر با نانو اکسید روی تاثیر بیشتری در کاهش درصد عریان‌شدگی در سیکل‌های بارگذاری داشته است.

همچنین، بررسی‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های ساخته‌شده با سنگدانه‌های گرانیتهی دارای عملکرد ضعیف‌تری در مقایسه با

۴- جمع بندی

یکی از روش های بهبود مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر خرابی رطوبتی استفاده از مواد افزودنی ضد عریان شدگی اصلاح کننده ی قیر می باشد. بر این اساس، در این پژوهش به بررسی تاثیر استفاده از دو نوع نانوماده معدنی بر روی حساسیت رطوبتی مخلوط آسفالتی ساخته شده با دو نوع سنگدانه، اسیدی و بازی، و یک نوع قیر پرداخته شده است. به منظور بررسی تاثیر دقیق این دو ماده از روش های ترمودینامیکی و مکانیکی استفاده شده است. همچنین، سعی شده است تا با ترکیب این روش ها درصد عریان شدگی مخلوط آسفالتی تحت بارگذاری سیکلی به دست آید.

مهم ترین نتایج به دست آمده در این پژوهش عبارتند از:

- مولفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگدانه های گرانیتی از مولفه آهک بزرگتر است. اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگدانه های سنگ عکس این روند در مورد مولفه بازی انرژی آزاد سطحی وجود دارد.
- استفاده از نانوذرات مورد استفاده در این پژوهش باعث شده است تا خصوصیات اسیدی قیر پایه کاهش یابد و خصوصیات بازی آن افزایش یابد. این موضوع باعث می شود تا چسبندگی قیر اصلاح شده نسبت به قیر پایه در مورد سنگدانه های اسیدی مانند گرانیت که نسبت به خرابی رطوبتی حساس هستند، بهبود یابد.

دهد که نتایج انرژی آزاد چسبندگی قیر-سنگدانه نشان می دهد که قیر پایه از چسبندگی بین چسبندگی بین سنگدانه سنگ دهد که سنگدانه گرانیتی و قیر پایه بیشتر است. این مطلب نشان می دهد که شرایط خشک (بدون حضور آب) جداسازی قیر پایه از واحد سطح تر است و آهک نسبت سطح سنگدانه گرانیتی مشکل سنگدانه سنگ به انرژی بیشتری نیاز دارد. همچنین، استفاده از نانواکسیدهای فلزی باعث افزایش در انرژی آزاد چسبندگی قیر-سنگدانه شده است. شده با سنگدانه های گرانیتی در شرایط نمونه های ساخته تری در مقایسه با ساخته شده با قیر پایه انرژی آزاد چسبندگی منفی دهد که در اثر آن. این مطلب نشان می دهد که سنگدانه های سنگ جدا شدن قیر از روی سطح واحد سنگدانه با نفوذ آب مقدار بیشتری شدگی در این سنگدانه ها شود و لذا تمایل به عریان انرژی آزاد می بیشتر است.

- استفاده از دو نوع افزودنی نانواکسید سیلیسیم و روی اضافه شونده به قیر باعث شده است تا نسبت مدول سختی در شرایط

مرطوب به خشک افزایش یابد. این مطلب بدین معنی است که افت مدول سختی در شرایط مرطوب نسبت به شرایط خشک کاهش یافته های نانو باعث شده اند تا مقدار است. در واقع اصلاح قیر با افزودنی افت مقاومت کمتری در مخلوط های آسفالتی در نتیجه استفاده از آب اتفاق افتد.

- شیب کاهش نسبت مدول سختی در نتیجه استفاده از سنگدانه های گرانیتی در مقایسه با سنگدانه های سنگ آهک روند تندتری را نشان می دهد که بیانگر سرعت بیشتر کاهش در مدول سختی در شرایط مرطوب در سنگدانه های اسیدی است. استفاده از قیر اصلاح شده باعث بهبود بیشتر مقاومت مخلوط های آسفالتی ساخته شده با سنگدانه های گرانیتی در برابر رطوبت شده است.

- استفاده از هر دو نوع نانواکسید فلزی مورد استفاده در این پژوهش سبب شده است تا درصد عریان شدگی سطح سنگدانه ها در سیکل های مختلف بارگذاری کاهش یابد. این مطلب بدین مفهوم است که پوشش روی سطح سنگدانه ها اجازه نفوذ رطوبت به سطح تماس قیر-سنگدانه را نداده که این مطلب سبب افزایش مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر رطوبت می شود.

مراجع

- [1] Apeageyi, A.K., J.R. Grenfell, and G.D. Airey, Observation of reversible moisture damage in asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 2014. 60: p. 73-80.
- [2] Epps, J., E. Berger, and J. Anagnos. Treatments. in *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements-A National Seminar*. 2003.
- [3] Martin, J., L.A. Cooley Jr, and H.R. Hainin. Production and construction issues for moisture sensitivity of hot-mix asphalt pavements. in *Transportation Research Board National Seminar*. San Diego, California. 2003.
- [4] Kelsall, R.W., et al., *Nanoscale science and technology*. 2005: Wiley Online Library.
- [5] Wang, J., *Nanomaterial-based electrochemical biosensors*. *Analyst*, 2005. 130(4): p. 421-426.
- [6] Jahromi, S.G. and A. Khodaii, Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 2009. 23(8): p. 2894-2904.

- to water, Texas A&M University, 2006.
- [17] C.J. Zollinger, Application of surface energy measurements to evaluate moisture susceptibility of asphalt and aggregates, Texas A&M University, 2005.
- [18] A. Bhasin, D.N. Little, R. Bommavaram, K. Vasconcelos, A framework to quantify the effect of healing in bituminous materials using material properties, *Road Materials and Pavement Design*, 9(sup1) (2008) 219-242.
- [19] D. Packham, Work of adhesion: contact angles and contact mechanics, *International journal of adhesion and adhesives*, 16(2) (1996) 121-128.
- [20] J.H. Clint, Adhesion and components of solid surface energies, *Current opinion in colloid & interface science*, 6(1) (2001) 28-33.
- [21] D. Cheng, Surface Free Energy of Asphalt-Aggregate System and Performance Analysis of Asphalt Concrete, Texas A&M University, 2002.
- [22] J. Howson, A. Bhasin, E. Masad, R. Lytton, D. Little, Development of a Database for Surface Energy of Aggregates and Asphalt Binders, Texas Transportation Institute, Texas A & M University System, 2009.
- [23] A.W. Hefer, Adhesion in bitumen-aggregate systems and quantification of the effects of water on the adhesive bond, Texas A&M University, 2004.
- [24] M. Arabani, G.H. Hamed, Using the surface free energy method to evaluate the effects of liquid antistrip additives on moisture sensitivity in hot mix asphalt, *International Journal of Pavement Engineering*, 15(1) (2014) 66-78.
- [25] A. Bhasin, D.N. Little, K.L. Vasconcelos, E. Masad, Surface free energy to identify moisture sensitivity of materials for asphalt mixes, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2001(1) (2007) 37-45.
- [26] M.M. Zaman, E.A. O'Rear, Acid-base characteristics of an asphalt binder with and without anti-strip additives, (2006).
- [27] R.J. Good, C.J. van Oss, The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface
- [7] F. Moghadas Nejad, A. Azarhoosh, G.H. Hamed, M. Azarhoosh, Influence of using nonmaterial to reduce the moisture susceptibility of hot mix asphalt, *Construction and Building Materials*, 31 (2012) 384-388.
- [8] R. Rajasekar, G. Heinrich, A. Das, C.K. Das, Development of SBR-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer, *Journal of Nanotechnology*, 2009 (2009).
- [9] S.S. Galooyak, B. Dabir, A.E. Nazarbeygi, A. Moeini, Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites, *Construction and Building Materials*, 24(3) (2010) 300-307.
- [10] G.H. Hamed, F. Moghadas Nejad, K. Oveisi, Investigating the effects of using nanomaterials on moisture damage of HMA, *Road Materials and Pavement Design*, (ahead-of-print) (2015) 1-17.
- [11] B. Amini, M.J. Rajablookat, A. Abdi, R. Salehfard, Investigating the influence of using nano-composites on storage stability of modified bitumen and moisture damage of HMA, *Petroleum Science and Technology*, 35(8) (2017) 800-805.
- [12] G.H. Hamed, F. Moghadas Nejad, Use of aggregate nanocoating to decrease moisture damage of hot mix asphalt, *Road Materials and Pavement Design*, 17(1) (2016) 32-51.
- [13] F. Mansour, V. Vahid, Effect of Liquid Nano material and hydrated lime in improving the moisture behaviour of HMA, *Transportation Research Procedia*, 17 (2016) 506-512.
- [14] A. Khodaii, V. Khalifeh, M. Dehnad, G.H. Hamed, Evaluating the effect of zycosoil on moisture damage of hot-mix asphalt using the surface energy method, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(2) (2013) 259-266.
- [15] M. Solaimanian, R.F. Bonaquist, V. Tandon, Improved conditioning and testing procedures for HMA moisture susceptibility, *Transportation Research Board*, 2007.
- [16] A. Bhasin, Development of methods to quantify bitumen-aggregate adhesion and loss of adhesion due

- Mixtures by Indirect Tension Test" ASTM International, West Conshohocken, PA, (2003).
- [35] P.E. Sebaaly, Comparison of lime and liquid additives on the moisture damage of hot mix asphalt mixtures, Arlington (Virginia, USA): National Lime Association, (2007).
- [36] C.J. Van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews*, 88(6) (1988) 927-941.
- [37] G.H. Hamed, Moisture damage modeling based on surface free energy theory, Amirkabir University of Technology, 2015.
- [38] F.M. Nejad, G.H. Hamed, A. Azarhoosh, The Use of Surface Free Energy Method to Evaluate the Mechanism of the Effect of Hydrate Lime on Moisture Damage of Hot Mix Asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*, (2012).
- [39] A. Tarrer, V. Wagh, The effect of the physical and chemical characteristics of the aggregate on bonding, Strategic Highway Research Program, National Research Council Washington, DC, 1991.
- [40] R. Hicks, L. Santucci, T. Aschenbrener, Moisture sensitivity of asphalt pavements: a national seminar, San Diego, California: Transportation Research Board, (2003).
- energies, in: *Modern Approaches to Wettability*, Springer, 1992, pp. 1-27.
- [28] S.-H. Kim, J.-H. Jeong, N. Kim, Use of surface free energy properties to predict moisture damage potential of asphalt concrete mixture in cyclic loading condition, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 7(4) (2003) 381-387.
- [29] D. Cheng, D.N. Little, R.L. Lytton, J.C. Holste, USE OF SURFACE FREE ENERGY PROPERTIES OF THE ASPHALT-AGGREGATE SYSTEM TO PREDICT MOISTURE DAMAGE POTENTIAL (WITH DISCUSSION), *Journal of the association of asphalt paving technologists*, 71 (2002).
- [30] ASTM, D3513, gradation specification for dense asphalt mixtures, (2003).
- [31] Manual of Asphalt Pavement Design (No 234), Vice President for Strategic Supervision, 2011
- [32] D.E. Martinez, Modern pavement management, in: *Silicon Dioxide, Silica (SiO₂) Nanoparticles – Properties, Applications*, AziNano Company, 2013.
- [33] Standard Method of Test for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage, in, *American Association of State and Highway Transportation Officials*, 2007, pp. 8.
- [34] A. Standard, D7369, "Standard Test Method for Determining the Resilient Modulus of Bituminous

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

Gh.H. Hamed, A. Alipour, Evaluation of moisture sensitivity of asphalt mixtures modified with nanoparticle (zinc and silicon oxides), *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(5) (2020) 1243-1264.

DOI: [10.22060/ceej.2019.15294.5875](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.15294.5875)

