

## اثر نانومواد فلزی بر مشخصات پیوستگی و چسبندگی قیرهای خالص و سنگدانه‌ها با استفاده از روش انرژی آزاد سطحی

بابک گلچین\*<sup>۱</sup>، علی حکمت<sup>۲</sup>، غلامحسین حامدی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

<sup>۲</sup> دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر

<sup>۳</sup> استادیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

دریافت: ۱۳۹۸/۷/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۰/۱/۲۵، نشر آنلاین: ۱۴۰۰/۱/۲۵

### چکیده

یکی از متداول‌ترین خرابی‌ها در مخلوط‌های آسفالتی، تأثیر تخریبی ناشی از رطوبت بر روی پیوستگی قیر و چسبندگی قیر-سنگدانه است که خرابی رطوبتی نامیده می‌شود. روش‌های متفاوتی برای بهبود چسبندگی و کاهش خرابی رطوبتی در مخلوط‌های آسفالتی وجود دارد که یکی از متداول‌ترین آن‌ها استفاده از اصلاح قیر با افزودنی مناسب است. در این پژوهش، تأثیر دو نوع نانوماده (نانواکسید آهن و نانواکسید آلومینیوم) در دو درصد مختلف، دو نوع سنگدانه (گرانیت و سنگ آهک) و یک نوع قیر پایه مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی تأثیر نانومواد، از روش انرژی آزاد سطحی استفاده شده است. نتایج روش انرژی آزاد سطحی نشان می‌دهد که نانومواد، انرژی آزاد پیوستگی قیر را افزایش می‌دهند، بنابراین باعث می‌شوند احتمال گسیختگی در غشای قیری کاهش یابد. بیشترین افزایش انرژی آزاد سطحی مربوط به یک درصد نانواکسید آهن است که انرژی آزاد پیوستگی قیر پایه را ۱۷ درصد افزایش داده است. از طرفی یک درصد از نانواکسید آلومینیوم و نانواکسید آهن، جزء بازی انرژی آزاد سطحی را به ترتیب ۱۷ و ۱۸ درصد افزایش می‌دهند. همچنین یک درصد از این نانومواد جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی را به ترتیب ۱ و ۹ درصد کاهش می‌دهند. این موضوع باعث می‌شود تا چسبندگی قیر با سنگدانه‌های اسیدی که مستعد خرابی رطوبتی هستند، بهبود یابد.

**کلیدواژه‌ها:** مخلوط آسفالتی، نانومواد، پیوستگی، چسبندگی، انرژی آزاد سطحی.

### ۱- مقدمه

مخلوط‌های آسفالتی صورت گرفته است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها، استفاده از آهک هیدراته و یا مواد ضد عریان‌شدگی مایع از خانواده آمین‌ها یا آمیدوآمین‌ها<sup>۱</sup> می‌باشد. در این پژوهش سعی شده است تا به بررسی استفاده از نانومواد فلزی (نانواکسید آهن و نانواکسید آلومینیوم) در بهبود خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی پرداخته شود. دلیل انتخاب این نانومواد، داشتن خصوصیات قلبایی آن‌ها است که احتمالاً می‌تواند خصوصیات اسیدی قیر را کاهش داده و خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی را تقلیل دهد. ویژگی اسیدی قیر باعث جدا شدن قیر از مصالح سنگی اسیدی به مرور زمان شده و در نتیجه موجب خرابی رطوبتی شود. در تحقیق حاضر، اثر درصدهای پایین نانواکسید آهن و آلومینیوم در بهبود خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی با مصالح سنگ آهک و گرانیت بررسی می‌شود. فناوری نانو در طراحی،

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 (Apeagyei و همکاران، ۲۰۱۴). خرابی رطوبتی را از دست دادن خصوصیات مکانیکی مواد در نتیجه وجود آب در مخلوط‌های آسفالتی تعریف می‌کنند. این نوع خرابی علاوه بر آن‌که خود یک خرابی مهم به حساب می‌آید، می‌تواند سبب رخداد یا تشدید سایر خرابی‌های آسفالتی شود. یکی از فاکتورهای مهم در خرابی رطوبتی، خصوصیات مواد مورد استفاده در مخلوط آسفالتی است. بدین منظور در سنوات اخیر، تلاش‌هایی برای اصلاح خصوصیات مواد مصرفی در

1. Amids and Amins

Moghaddas Nejhad و همکاران (۲۰۱۲) از نانوماده در بهبود حساسیت رطوبتی مواد آسفالتی ساخته شده با سنگدانه‌های مختلف استفاده کردند. نتایج آزمایش‌های کششی غیرمستقیم نشان داد که این نانوماده موجب ارتقای مقاومت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی می‌شود. Wang و همکاران (۲۰۲۱)، اثر نانوکربن را بر روی رفتار رئولوژی، پیرشدگی و خستگی قیرهای اصلاح شده با مواد پلیمری بررسی کرده و اثر بهبوددهنده این افزودنی را بر روی قیر گزارش نمودند. همچنین Shafabakhsh و همکاران (۲۰۲۱)، اثر بهبوددهنده نانوسیلیس را در مقاومت شکست مخلوط‌های آسفالتی در دمای پایین و در ترکیب مود برش و کشش ارائه کردند.

امروزه، استفاده از روش انرژی آزاد سطحی در صنایع مختلف مانند صنعت چسب به صورت گسترده استفاده می‌شود، به طوری که مکانیزم چسبندگی، براساس این روش مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین چسبندگی بین قیر و سنگدانه را، در صورتی که اجزای انرژی آزاد سطحی آن‌ها معلوم باشد، می‌توان با استفاده از روش انرژی آزاد سطحی، به صورت کمی درآورد. بدین منظور در تحقیق حاضر، اثر نانواکسیدهای آهن و آلومینیوم بر روی خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی با استفاده از اجزای انرژی آزاد سطحی قیر و انرژی آزاد سطحی قیر-سنگدانه بررسی می‌شود. در تحقیقات گذشته اثر درصدهای بیشتر این نانومواد بر رفتارهایی مانند خستگی و شیارافتادگی قیر و مخلوط‌های آسفالتی بررسی و گزارش شده بود (Karahancer، ۲۰۲۰؛ Sadiq-Bhat و Shafi-Mir، ۲۰۲۱)، بنابراین در این تحقیق اثر درصدهای پایین این نانومواد بر حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی با استفاده از روش انرژی آزاد سطحی برای مصالح محلی، بررسی شد. به طور کلی می‌توان گفت که افزودنی‌های نانومواد، در مرحله تحقیقاتی دارای قیمت بالایی هستند، لیکن اثبات رفتار مثبت و تولید انبوه آن‌ها می‌تواند هزینه استفاده از آن‌ها را در قبال بهبود رفتار مخلوط‌های آسفالتی توجیه کند.

## ۲- مصالح و برنامه آزمایشگاهی

### ۲-۱-۲ مصالح

#### ۲-۱-۲-۱ مصالح سنگی

دو نوع سنگدانه آهک و گرانیت برای این تحقیق انتخاب شدند. دلیل اصلی استفاده از این نوع سنگدانه‌ها، درجه آب-دوستی متفاوت آن‌ها بود، تا بتوان تأثیر نوع سنگدانه‌های با

ساخت و بهره‌برداری از مواد کاربردی با حداقل یکی از ابعاد مشخص شده در واحد نانومتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Kelsall و همکاران، ۲۰۰۵). این فناوری به طور پیوسته با پیشرفت علوم و تجهیزات فنی در حال گسترش است (Wang، ۲۰۰۵).

گستره پیشرفت این تکنولوژی به کاربرد آن در مخلوط‌های آسفالتی نیز رسیده است. به عنوان مثال در یکی از تحقیقات اخیر، اثر نانورس<sup>۲</sup> بر روی خصوصیات رئولوژیکی<sup>۳</sup> قیر بررسی شده است (Khodaii و Jahromi، ۲۰۰۹). در این تحقیق، محققین جهت ارزیابی خصوصیات رئولوژیکی قیر از آزمایش‌های درجه نفوذ، خاصیت انگمی، نقطه نرمی و رئومتر<sup>۴</sup> برش دینامیکی استفاده کردند. این تحقیق نشان داد که نانورس اثر قابل توجهی بر مشخصات رئولوژیکی قیرها دارد. همچنین تأثیر استفاده از نانومواد زایکوسویل<sup>۵</sup> بر کاهش حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی توسط Moghaddas Nejhad و همکاران (۲۰۱۲) بررسی شد. بدین منظور محققین از دو نوع سنگدانه گرانیت و سنگ آهک استفاده نمودند. نتایج تحقیق نشان داد که افزودن زایکوسویل به نمونه‌های ساخته شده سبب افزایش قابل توجه در شاخص نسبت مقاومت کششی این نمونه‌ها شده است. در یک مطالعه دیگر، خصوصیات ویسکوالاستیک<sup>۶</sup> خطی قیرهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت<sup>۷</sup> اتیلن ونیل<sup>۸</sup> استات<sup>۹</sup> و نانورس مورد بررسی قرار گرفت (Galooyak و همکاران، ۲۰۱۰). نتایج نشان داد که سازگاری مناسب بین پلیمر و نانورس منجر به توزیع بهتر پلیمر در قیر می‌گردد و خصوصیات رئولوژیکی قیر را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در تحقیقات اخیر، اثر مثبت نانومواد بر کاهش خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی مشاهده شده است. در یک تحقیق، حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی ساخته شده با مصالح سنگی بازالیت به وسیله افزودن کامپوزیت استایرن<sup>۱۰</sup> بوتادیین<sup>۱۱</sup> لاستیک و نانورس بررسی شد (Rajasekar و همکاران، ۲۰۰۹). نتایج نشان داد که با اضافه کردن این نانوکامپوزیت به مخلوط آسفالتی، مقاومت کششی غیرمستقیم در حالت خشک و تر افزایش می‌یابد. در تحقیقی دیگر، اثر نانوسیلیکا<sup>۱۲</sup> در بهبود حساسیت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی ساخته شده با قیر پلیمری گزارش شد (Yusoff و همکاران، ۲۰۱۴). همچنین نانواهک هیدراته نیز موجب بهبود آسیب‌های رطوبتی در مخلوط‌های آسفالتی می‌شود (Yao و همکاران، ۲۰۱۵).

8. Ethylene vinyl

9. Acetate

10. Styrene

11. Butadiene

12. Nano silica

2. Nano clay

3. Rheological

4. Rheometer

5. Zycosoil

6. Viscoelastic

7. Nano composite

خصوصیات نانومواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۳) ارائه شده است. برای ارزیابی اندازه نانوذرات و بررسی توزیع نانوذرات در قیر، از میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است. میکروسکوپ الکترونی از یک باریکه الکترونی برای تصویرسازی استفاده می‌کند. از آنجا که یک الکترون می‌تواند تا ۱۰۰۰۰۰ برابر کوتاه‌تر از فوتون‌های نور مرئی باشد، این میکروسکوپ قدرت تفکیک بیشتری نسبت به میکروسکوپ نوری دارد. این عکس‌ها که در شکل (۱) و (۲) مشاهده می‌شود، با بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰ برابر با ولتاژ ۱۵ کیلو وات تهیه شده‌اند. شکل ظاهری این نانوذرات تقریباً دایره‌ای می‌باشد.

کانی‌های مختلف و با حساسیت‌های مختلف در برابر خرابی رطوبتی را مورد ارزیابی قرار داد. خصوصیات فیزیکی سنگ‌دانه‌های مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) ارائه شده است. انرژی آزاد سطحی این مصالح نیز در جدول (۲) گزارش شده است. این نتایج از آزمایش دستگاه جذب همگانی به دست آمده است.

## ۲-۱-۲- نانومواد

در این پژوهش از دو نانو اکسید فلزی به نام‌های نانو اکسید آهن و آلومینیوم موجود در بازار ایران استفاده شده است.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی سنگ‌دانه‌های مورد استفاده

آزمایش	استاندارد	سنگ آهک	گرانیت	حدود آیین‌نامه
وزن ویژه (درشت‌دانه)				
حجمی		۲/۶۱۲	۲/۶۵۴	-----
مؤثر	ASTM C 127	۲/۶۴۳	۲/۶۶۷	-----
ظاهری		۲/۶۵۹	۲/۶۳	-----
وزن ویژه (ریزدانه)				
حجمی		۲/۶۱۸	۲/۶۵۹	-----
مؤثر	ASTM C 128	۲/۶۳۳	۲/۶۶۱	-----
ظاهری		۲/۶۵۱	۲/۶۸۸	-----
وزن ویژه (فیلر)	ASTM D854	۲/۵۵	۲/۵۴	-----
حداکثر سایش لس آنجلس	ASTM C 131	۲۵/۶	۱۹	حداکثر ۳۰
حداکثر جذب آب	ASTM C127	۰/۷	۱/۳	۲/۸
ذرات سوزنی و پولکی	ASTM D 4791	۴	۱۰	حداکثر ۱۵
درصد شکستگی	ASTM D 5821	۸۸	۹۲	براساس ترافیک
دوام در برابر سولفات سدیم	ASTM C 88	۳	۵	حداکثر ۸

جدول ۲- اجزای انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌ها (حامدی، ۲۰۱۵)

نوع سنگ‌دانه	انرژی آزاد سطحی کل	جز غیر قطبی	جز قطبی	جز بازی	جز اسیدی
سنگ گرانیت	۲۹۳/۷۹	۱۷/۵۳	۲۳۶/۲۶	۵۳۴/۲۵	۲۶/۱۲
سنگ آهک	۲۵۹/۳۲	۶۲/۱۳	۱۹۷/۱۹	۵۹۳/۴۵	۱۶/۳۸

استفاده شد. همچنین برای اطمینان از یکنواختی افزودنی در داخل قیر، آزمایش تعیین مشخصات فنی قیر از قسمت‌های مختلف آن انجام شد و نتیجه مشابه اخذ گردید.

نانوذرات اکسید آهن به علت سنگین بودن و درشت بودن، حالت پراکنده‌تری داشته و نانوذرات اکسید آلومینیوم با داشتن سطح مخصوص بیشتر حالت پراکنده‌تری دارند. در این تحقیق از درصدهای پایین نانومواد در مقدارهای ۰/۵ و ۱ درصد وزن قیر

**جدول ۴- مشخصات قیر به کار رفته**

نوع قیر	درجه نفوذ (mm/10)	نقطه اشتعال (°C)	انگمی (cm)	نقطه نرمی (°C)
قیر پایه				

**جدول ۳- خصوصیات فیزیکی دو نوع نانوماده مورد استفاده**

ویژگی	نانواکسید آهن	نانواکسید آلومینیوم
ساختار سازهای	Cubic Cristal	Alpha, Gamma
جرم مخصوص (gr/cm3)	۲/۶ - ۲/۹	۵/۹ - ۶/۴
شاخص انعکاس	۱/۵ - ۱/۸	۳
مساحت سطح ویژه (m2/gr)	۳۸±۲	۴۵±۲
میانگین اندازه ذرات (nm)	۴۰≈	۲۴≈
درجه اسیدیته	۸/۴ ۱۰/۶	۸/۷ - ۹/۹
درصد آب	≤۰/۶	≤۰/۴

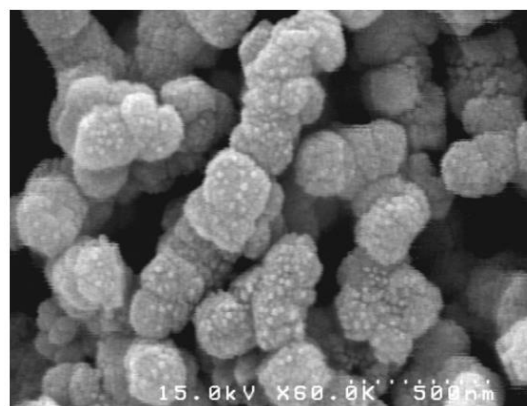
**۲-۲- برنامه آزمایشگاهی**

در این پژوهش سعی شده است تا از ترکیبات مختلف آسفالتی با پتانسیل‌های متفاوت در برابر خرابی رطوبتی استفاده شود. از این رو دو نوع سنگ‌دانه (گرانیت و سنگ آهک) با ساختار کانی‌شناسی مختلف، قیر پایه ۷۰-۶۰ به همراه افزودنی‌های نانواکسید آهن و نانواکسید آلومینیوم در دو درصد مختلف جرم قیر مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، آزمایش قطره چسبان برای تعیین اجزای انرژی آزاد سطحی قیرهای پایه و اصلاح شده، استفاده شد. بدین منظور، از دستگاه G10 ساخت کارخانه کراس آلمان استفاده شد که در شکل (۳) نمایشی از آن مشاهده می‌شود. انرژی آزاد سطحی کل هر ماده از سه جزء غیره قطبی، اسیدی و بازی تشکیل می‌شود. این اجزا برای مایع‌هایی که به صورت قطره بر روی یک قیر ریخته می‌شوند، معلوم هستند. اگر از سه مایع مختلف برای آزمایش قطره چسبان بر روی یک قیر استفاده شود، با توجه به معلوم بودن جزء غیره قطبی، اسیدی و بازی این مایعات، با استفاده از معادله زیر و تشکیل یک دستگاه سه معادله سه مجهولی، می‌توان جزء غیره قطبی، اسیدی و بازی قیر را تعیین کرد (Arabani و Hamedi, ۲۰۱۴).

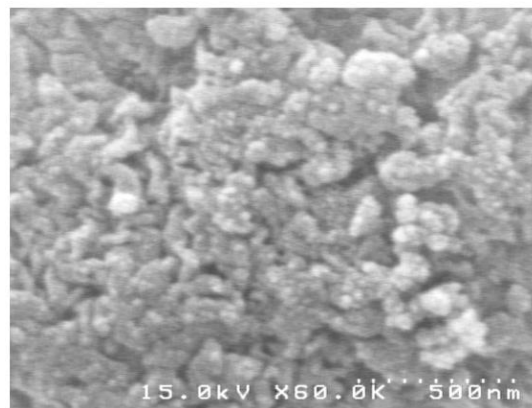
$$\Gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left[ \left( \sqrt{\Gamma_L^{lw} \Gamma_S^{lw}} \right) + \left( \sqrt{\Gamma_L^+ \Gamma_S^-} \right) + \left( \sqrt{\Gamma_L^- \Gamma_S^+} \right) \right] \quad (۱)$$

که در آن:

- $\theta$  زاویه تماس سطح مشترک قیر- مایع (SL) و خط مماس بر سطح مشترک مایع-گاز (LV)
  - $\Gamma_L^{lw}$  انرژی آزاد سطحی غیره قطبی مایع مورد آزمایش
  - $\Gamma_S^{lw}$  انرژی آزاد سطحی غیره قطبی قیر
  - $\Gamma_L^+$  جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی مایع مورد آزمایش
  - $\Gamma_L^-$  جزء بازی انرژی آزاد سطحی مایع مورد آزمایش
  - $\Gamma_L^+$  جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر
  - $\Gamma_L^-$  جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر
  - $\Gamma_L$  انرژی آزاد سطحی کل مایع
- در آزمایش قطره چسبان، برای آماده‌سازی نمونه‌های قیری، باید یک صفحه شیشه‌ای را در داخل قیر فرو برد تا لایه‌ای از قیر



شکل ۱- ذرات نانواکسید آهن مورد استفاده



شکل ۲- ذرات نانواکسید آلومینیوم مورد استفاده

**۲-۱-۳- 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 (۴) آورده شده است. برای اختلاط نانوذرات 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 با ۱۰۰۰۰ دور، ریخته شده است. سپس، عمل هم زدن در دمای ۱۶۰ درجه و به مدت ۱۵ دقیقه ادامه داشته است.

بهتری را می‌تواند فراهم کند (Nejhad و همکاران، ۲۰۱۲ و Zollinger، ۲۰۰۵).

نتایج اجزای اسیدی، بازی، غیرقطبی و قطبی قیرها در شکل-های (۴) تا (۷) ارائه شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود استفاده از ۰/۵ درصد نانوآکسید آلومینیوم، جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر پایه را از ۳/۱۸(ergs/cm) به ۳/۱۵(ergs/cm) کاهش می‌دهد. این مقدار در ۱ درصد نانوآکسید آلومینیوم (۳/۱۴(ergs/cm) است. روند تقریباً مشابهی را می‌توان برای نانوآکسید آهن مشاهده کرد. دلیل این امر خاصیت بازی نانومواد فلزی است. هرچه، مقدار این افزودنی‌ها بیشتر شده است، خاصیت اسیدی قیرهای اصلاح‌شده کاهش یافته است.

استفاده از نانوذرات باعث افزایش جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر پایه می‌شود. همان‌طور که از داده‌های شکل (۵) مشخص است استفاده از نانوذرات باعث شده است تا خصوصیات بازی قیر پایه افزایش یابد. با استفاده از داده‌های موجود می‌توان گفت که جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر پایه از ۱/۱۶(ergs/cm) به مقدار ۱/۴۵(ergs/cm) و ۱/۴۹(ergs/cm) در ۰/۵ و ۱ درصد نانوآکسید آهن افزایش یافته است. این روند در مورد اضافه کردن نانوآکسید آلومینیوم هم مشاهده می‌شود که استفاده از این نوع نانوماده باعث افزایش در جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر پایه شده است. هر چه درصد نانوآکسید آلومینیوم بیشتر شده است، میزان افزایش در مؤلفه بازی انرژی آزاد سطحی نیز بیشتر شده است.

همان‌طور که از داده‌های شکل (۶) 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 سنگ‌دانه‌هایی که دارای خصوصیات قطبی بالا هستند، شود. داده‌های موجود نشان می‌دهند که مؤلفه اسیدی-بازی انرژی آزاد سطحی در حالت بدون افزودنی ۳/۸۴(ergs/cm) بوده است که افزودنی ۰/۵ و ۱ درصد از نانوآکسید آلومینیوم باعث شده است تا این مؤلفه به ترتیب به ۴/۱۸(ergs/cm) و ۴/۳۰(ergs/cm) افزایش یابد. روند مشابهی را در مورد افزودن نانوآکسید آهن می‌توان مشاهده نمود که افزودن ۰/۵ و ۱ درصد از نانوآکسید آهن باعث شده است تا این مؤلفه به ترتیب به ۴/۲۳(ergs/cm) و ۴/۱۶(ergs/cm) افزایش یابد.

استفاده از نانوذرات اکسید آهن و اکسید آلومینیوم باعث افزایش جزئی در میزان انرژی آزاد غیرقطبی قیر پایه مطابق شکل (۷) شده است. تنها استثنا در مورد قیرهای اصلاح‌شده با ۱ درصد نانوآکسید آهن است که استفاده از این ماده باعث افزایش چشمگیر در مؤلفه 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

بر روی آن شکل گیرد. قطره‌ای از یک مایع بر روی سطح ریخته می‌شود. در این لحظه، با استفاده از دوربین یک عکس از قطره روی سطح گرفته می‌شود تا زاویه تماس قطره به دست آید.



شکل ۳- تجهیزات آزمایش قطره چسبان

این آزمایش را می‌توان برای سه مایع مختلف با مشخصات انرژی آزاد سطحی معلوم انجام داد تا با استفاده از زاویه‌های تماس، اجزاء انرژی آزاد سطحی قیر به دست آید. پس از تعیین اجزای اسیدی، بازی و غیره قطبی قیرها و با در دست داشتن انرژی آزاد سطحی مصالح سنگی در جدول (۲)، انرژی آزاد چسبندگی بین قیر و مصالح سنگی را می‌توان با رابطه زیر به دست آورد (Arabani و Hamedi، ۲۰۱۴):

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

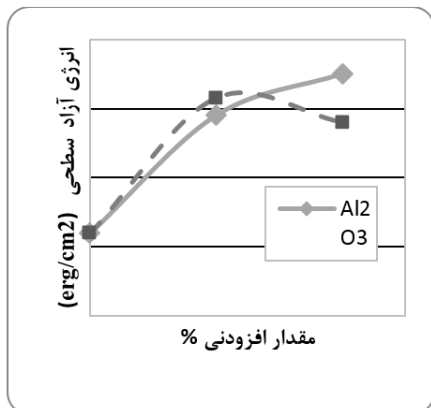
که در آن:

$\Delta G_i^a$	انرژی آزاد چسبندگی
$\Gamma_l$	جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیر
$\Gamma_l^+$	جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر
$\Gamma_l^{lw}$	جزء غیره قطبی انرژی آزاد سطحی قیر
$\Gamma_S$	جزء بازی انرژی آزاد سطحی مصالح
$\Gamma_S^+$	جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی مصالح
$\Gamma_S^{lw}$	جزء غیره قطبی انرژی آزاد سطحی مصالح

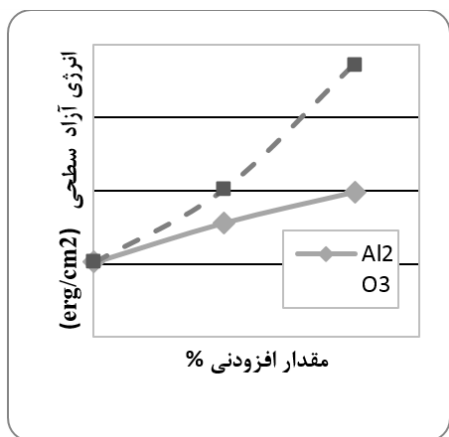
### ۳- نتایج

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

نتایج اندازه‌گیری اجزای انرژی آزاد سطحی کل قیر پایه و قیر اصلاح‌شده در جدول (۵) ارائه شده است. داده‌ها نشان می‌دهند که نانوذرات، انرژی آزاد سطحی کل مربوط به قیر پایه را افزایش می‌دهند. این موضوع سبب می‌شود تا پوشش‌پذیری قیر بر روی سطح سنگ‌دانه بهتر انجام گیرد. پوشش‌پذیری بهتر، چسبندگی



شکل ۶- جزء قطبی انرژی آزاد سطحی قیرها



شکل ۷- جزء غیرقطبی انرژی آزاد سطحی قیرها

### ۳-۲- انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌ها

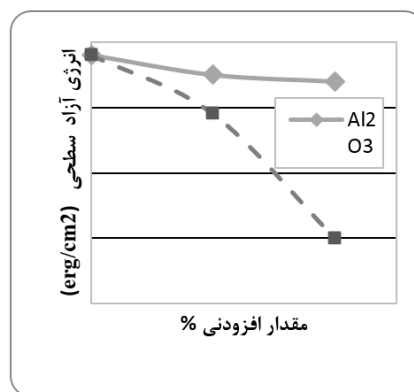
اجزای انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌ها در جدول (۲) معرفی شدند. مشخصات مصالح نشان داد که مؤلفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌های گرانیتهی از مؤلفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌های سنگ آهک بزرگ‌تر است. عکس این روند در مورد مؤلفه بازی انرژی آزاد سطحی وجود دارد که مؤلفه بازی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه گرانیتهی از مؤلفه بازی انرژی سنگ‌دانه سنگ آهک کم‌تر است. همچنین، مشاهده می‌شود که مؤلفه قطبی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه گرانیتهی بیشتر است. این مطلب نشان‌دهنده این است که سنگ‌دانه‌های گرانیتهی مورد استفاده 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 عربان‌شدگی قیر از روی سطح سنگ‌دانه اتفاق می‌افتد. به صورت معکوس، مشاهده می‌شود که مؤلفه غیره قطبی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌های سنگ آهک از گرانیتهی بیشتر است. این مطلب نشان می‌دهد که تمایل به تشکیل پیوندهای غیرقطبی در سنگ‌دانه‌های سنگ آهک بیشتر است.

قطبی ضعیفی را از خود نشان می‌دهد و بیشتر پیوندهای آن از نوع کوالانسی (غیرقطبی) است. این بدان معنا است که نانومواد فلزی با نفوذ در ذرات قیر توانسته‌اند پیوندهای کوالانسی (غیر-قطبی) قیر را بهبود دهند و موجب افزایش استحکام غشای قیر شوند. همچنین، درصد بیشتر نانومواد فلزی، پیوندهای غیره قطبی بهتری را ایجاد کرده است.

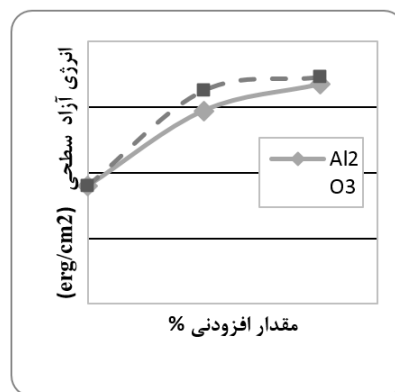
جدول (۶)، نتایج تحلیل‌های آماری اثر درصدهای مختلف نانومواد فلزی را بر جزء اسیدی، بازی، قطبی و غیرقطبی قیر نشان می‌دهد. این تحلیل‌ها با نرم‌افزار Design-Expert 6.0.6 صورت گرفته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در اکثر موارد تغییر درصد نانو مواد از صفر به ۰/۵ و ۱ درصد اثر معناداری در سطح اطمینان ۹۵ درصد بر تغییر این اجزاء داشته است. این تغییرات در تأثیر نانوآکسید آلومینیم در جزء اسیدی در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنادار نبوده است.

جدول ۵- انرژی آزاد سطحی کل قیر پایه و قیرهای اصلاح‌شده

عنوان	قیر پایه	نانوآکسید آلومینیم ۰/۵٪	نانوآکسید آلومینیم ۱٪	نانوآکسید آهن ۰/۵٪	نانوآکسید آهن ۱٪
انرژی آزاد کل (ergs/cm)	۱۸/۷۴	۱۹/۲۸	۱۹/۲۵	۲۰/۸۹	



شکل ۴- جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیرها



شکل ۵- جزء بازی انرژی آزاد سطحی قیرها

## ۳-۳- انرژي آزاد چسبندگي در شرايط خشک و مرطوب

همان‌طور که مشخص است، انرژي آزاد چسبندگي مثبت است. اين مطلب نشان‌دهنده اين است که برای جداسازی دو ماده باید انرژي صرف شود و مقادير مثبت بزرگ‌تر نشان‌دهنده اين است که چسبندگي بهتری فراهم شده است. نتايج انرژي آزاد سطحی چسبندگي بين سنگ‌دانه‌ها و قيرهای پایه و اصلاح‌شده در شکل (۸) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در همه نمونه‌ها انرژي آزاد چسبندگي بين دو ماده مثبت است و لذا برای جداسازی از یکدیگر نیاز به انرژي وجود دارد. از طرفی مقایسه بين نوع سنگ‌دانه‌ها نشان می‌دهد، چسبندگي بين سنگ‌دانه سنگ آهک و قير پایه از چسبندگي بين سنگ‌دانه گرانیتی و قير پایه بیشتر است. اين مطلب نشان می‌دهد که در شرايط خشک (بدون حضور آب) جداسازی قير پایه از واحد سطح سنگ‌دانه سنگ آهک نسبت سطح سنگ‌دانه گرانیتی مشکل‌تر است و به انرژي بیشتری نیاز دارد. همچنین، نتايج نشان می‌دهند که استفاده از نانوآکسیدهای فلزی باعث شده است تا انرژي آزاد چسبندگي افزایش یابد. با افزایش درصد نانومواد مورد استفاده در اين پژوهش انرژي مورد نیاز برای گسیختگی در سطح تماس قير-سنگ‌دانه در شرايط خشک بیشتر شده است.

انرژي آزاد چسبندگي قير-آب در اثر استفاده از افزودنی‌های نانو در شکل (۹) آورده شده است. همان‌طور که از داده‌ها مشخص است، انرژي آزاد چسبندگي قير-آب در اثر استفاده از افزودنی‌های نانو افزایش یافته است. اين مطلب نشان می‌دهد که استفاده از نانومواد باعث شده است تا ميل به ترکیب قير-آب افزایش یابد و امولسیون خودبه‌خودی که یکی از مکانیزم‌های فرعی خرابی رطوبتی است، افزایش یابد.

انرژي آزاد چسبندگي بين سنگ‌دانه‌ها و قيرهای پایه و اصلاح‌شده در شرايط مرطوب در شکل (۱۰) ارائه شده است.

همان‌طور که مشخص است، در همه نمونه‌ها انرژي آزاد چسبندگي قير-سنگ‌دانه از مقدار مثبت در شرايط خشک (شکل (۸)) به-مقداری منفی در حضور آب (شکل (۱۰)) تغییر می‌کند. اين روند از قبل نیز مورد انتظار بود زیرا آب دارای اجزای انرژي آزاد سطحی بزرگ‌تری نسبت به قير می‌باشد. بنابراین، هنگامی که سه ماده قير، آب و سنگ‌دانه در تماس با هم قرار گیرند، آب انرژي آزاد سیستم را به کم‌ترین سطح انرژي تغییر می‌دهد تا عريان‌شدگی رخ دهد. هرچه در انرژي آزاد چسبندگي در حضور آب کم‌تر باشد رسیدن به کم‌ترین انرژي با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. همچنین نتايج نشان می‌دهند، نمونه‌های ساخته‌شده با سنگ‌دانه‌های گرانیتی و قير پایه، دارای انرژي آزاد چسبندگي منفی‌تری در مقایسه با سنگ‌دانه‌های سنگ آهکی هستند. اين مطلب نشان می‌دهد که در اثر جدا شدن قير از روی سطح سنگ‌دانه با نفوذ آب مقدار بیشتری انرژي آزاد می‌شود و لذا تمایل به عريان‌شدگی در اين سنگ‌دانه‌ها بیشتر است. همچنین، نانوآکسیدهای فلزی سبب شده‌اند تا انرژي آزاد چسبندگي قير و سنگ‌دانه مقداری کاهش یابد (به صفر نزدیک شود). اين بدان معناست که ميل سیستم برای عريان‌شدگی و رسیدن به حالت پایدار با کم‌ترین انرژي کاهش می‌یابد.

جدول (۷)، تحلیل آماری اثر مقدار نانومواد فلزی را بر میزان انرژي آزاد چسبندگي قير به سنگ‌دانه‌های گرانیتی و آهکی در شرايط خشک و مرطوب و اثر آن‌ها بر انرژي آزاد چسبندگي قير و آب نشان می‌دهد. اين تحلیل نشان می‌دهد افزودن ۰/۵ و ۱ درصد نانومواد به قير خالص، موجب تغییر معنادار در انرژي آزاد چسبندگي قير خالص به سنگ‌دانه‌های آهکی و گرانیتی در هر دو حالت خشک و مرطوب شده است. اين تغییر معنادار در انرژي آزاد بين قير و آب نیز قابل مشاهده است. لیکن افزایش مقدار هر دو نانوماده فلزی از ۰/۵ به ۱ درصد در مقدار انرژي آزاد چسبندگي بين قير و سنگ‌دانه‌ها در حالت مرطوب تأثیر معنادار ندارد.

جدول ۶- تحلیل آماری نتايج اثر افزودنی نانو بر جزء اسیدی، بازی، قطبی و غیرقطبی قیرها

نوع افزودنی	درصد افزودنی											
	جزء اسیدی			جزء بازی			جزء قطبی			جزء غیرقطبی		
	۰	۰/۵	۱	۰	۰/۵	۱	۰	۰/۵	۱	۰	۰/۵	۱
نانوآکسید	-	N	N	-	Y	Y	-	Y	Y	-	Y	Y
آلومینیم	۰/۵	-	N	-	Y	-	-	Y	-	-	-	-
	۱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
نانوآکسید	۰	-	Y	Y	-	Y	Y	-	Y	Y	-	Y
آهن	۰/۵	-	Y	-	N	-	-	-	Y	-	-	-
	۱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

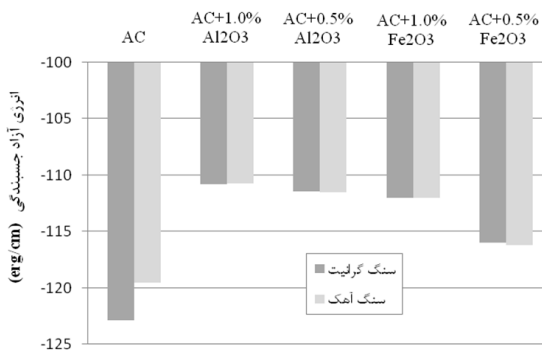
Y تفاوت معنادار در سطح اطمینان ۹۵٪

N بدون تفاوت معنادار در سطح اطمینان ۹۵٪

جدول ۷- تحلیل آماری نتایج اثر افزودنی نانو بر انرژی چسبندگی بین قیر و سنگدانه و قیر و آب

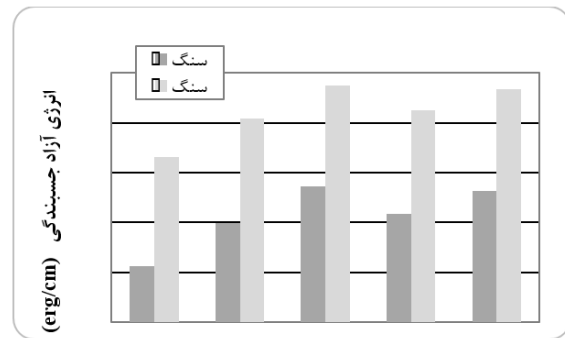
نوع سنگ-دانه	نوع افزودنی	درصد افزودنی	قیر- سنگدانه خشک	قیر - آب	قیر- سنگدانه مرطوب
			۰	۰/۵	۱
			-	Y	Y
گرانیت	نانواکسید آلومینیم	۰/۵	-	Y	-
			۱	-	-
			۰	Y	Y
			-	Y	-
گرانیت	نانواکسید آهن	۰/۵	-	Y	-
			۱	-	-
			۰	Y	Y
			-	Y	-
آهک	نانواکسید آلومینیم	۰/۵	-	Y	-
			۱	-	-
			۰	Y	Y
			-	Y	-
آهک	نانواکسید آهن	۰/۵	-	Y	-
			۱	-	-

Y تفاوت معنادار در سطح اطمینان ۹۵ درصد  
 N بدون تفاوت معنادار در سطح اطمینان ۹۵ درصد

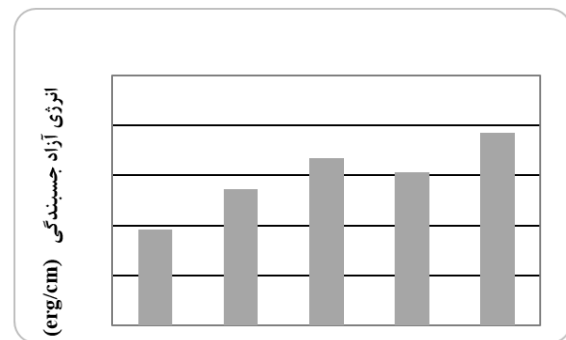


شکل ۱۰- انرژی آزاد چسبندگی قیر- سنگدانه در شرایط مرطوب

امروزه مشخص شده است که پیرشدگی قیر، بسیاری از رفتارهای عملکردی مخلوط‌های آسفالتی را تغییر می‌دهد (Abdullah و همکاران، ۲۰۱۸؛ Omranian و همکاران، ۲۰۲۱؛ Golchin و همکاران، ۲۰۲۱). پیشنهاد می‌شود رفتار رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی در حضور نانومواد فلزی در شرایط پیرشدگی نیز ارزیابی شود. از طرفی، روش‌های طراحی آزمایش در بررسی رفتارهای مخلوط‌های آسفالتی بر پایه علوم آمار و احتمالات در حال گسترش است (Hamzah و همکاران، ۲۰۱۷). پیشنهاد می‌شود از روش سطح پاسخ<sup>۱۳</sup> در تحقیقات آتی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۸- انرژی آزاد چسبندگی قیر- سنگدانه در شرایط خشک



شکل ۹- انرژی آزاد چسبندگی قیر- آب



## ۴- نتیجه گیری

در این مقاله، از روش انرژی آزاد سطحی برای بررسی اثر درصدهای پایین نانو اکسید آلومینیوم و نانو اکسید آهن بر پتانسیل خرابی رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی استفاده شد. این تحقیق نشان داد:

این افزودنی‌ها، حتی در درصدهای پایین نیز جزء اسیدی انرژی آزاد سطحی قیر را به ترتیب ۱ و ۹ درصد کاهش داده و چسبندگی بین مصالح سنگی و قیر را افزایش می‌دهند. این امر مقاومت رطوبتی مخلوط‌های آسفالتی را بهبود می‌دهد. همچنین پیوندهای غیره قطبی قیر در حضور نانومواد فلزی افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان انتظار داشت احتمال گسیختگی در غشای قیری کاهش یابد. قیر ذاتاً دارای بارهای منفی است. مکانیزم فیزیکی و شیمیایی بهبود رفتار چسبندگی قیر حاوی نانو اکسید آلومینیوم و آهن را می‌توان در کاهش میزان بارهای منفی قیر در تماس آن به مصالح سنگی با بارهای منفی دانست.

مؤلفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌های گرانیتی از مؤلفه اسیدی انرژی آزاد سطحی سنگ‌دانه‌های سنگ آهک، ۵۹ درصد بزرگ‌تر است. عکس این روند در مورد مؤلفه بازی انرژی آزاد سطحی وجود دارد.

استفاده از یک درصد نانوذرات اکسید آهن و آلومینیوم مورد استفاده در این پژوهش باعث شده است تا خصوصیات اسیدی قیر پایه به مقدار ۰/۰۹ و ۰/۰۴ ارگ بر سانتی‌متر کاهش و خصوصیات بازی قیر به میزان ۰/۳۳ و ۰/۳۲ ارگ بر سانتی‌متر افزایش یابد. 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.

نتایج انرژی آزاد چسبندگی قیر- سنگ‌دانه نشان می‌دهد که چسبندگی بین سنگ‌دانه سنگ آهک و قیر پایه از چسبندگی بین سنگ‌دانه گرانیتی و قیر پایه به مقدار ۴/۴ ارگ بر سانتی‌متر بیشتر است. این مطلب نشان می‌دهد که در شرایط خشک (بدون حضور آب) جداسازی قیر پایه از واحد سطح سنگ‌دانه سنگ آهک نسبت سطح سنگ‌دانه گرانیتی مشکل‌تر است و به انرژی بیشتری نیاز دارد. همچنین، استفاده از نانو اکسیدهای فلزی باعث افزایش در انرژی آزاد چسبندگی قیر- سنگ‌دانه شده است.

نمونه‌های ساخته شده با سنگ‌دانه‌های گرانیتی در شرایط ساخته شده با قیر پایه انرژی آزاد چسبندگی منفی تری در مقایسه با سنگ‌دانه‌های سنگ آهک داشته‌اند. این مطلب نشان می‌دهد که در اثر جدا شدن قیر از روی سطح واحد سنگ‌دانه با نفوذ آب مقدار بیشتری انرژی آزاد می‌شود و لذا تمایل به عریان‌شدگی در این سنگ‌دانه‌ها بیشتر است.

## ۵- مراجع

- Abdullah NH, Hamzah, MO, Golchin B, Hasan MRM, "An alternative protocol to artificially simulate short-term ageing of binders for selected regional condition", *Construction and Building Materials*, 161, 2018, 654-664.
- Apeagyei AK, Grenfell JR, Airey GD, "Observation of reversible moisture damage in asphalt mixtures", *Construction and Building Materials*, 2014, 60, 73-80.
- Arabani M, Hamed GH, "Using the surface free energy method to evaluate the effects of liquid antistripping additives on moisture sensitivity in hot mix asphalt", *International Journal of Pavement Engineering*, 2014, 15 (1), 66-78.
- Galooyak SS, Dabir B, Nazarbeygi AE, Moeini A, "Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites", *Construction and Building Materials*, 2010, 24 (3), 300-307.
- Golchin B, Hamzah MO, Valentin J, "Effects of Combined Environmental Factors on Stiffness and Rutting Properties of Warm Mix Asphalt", *International Journal of Transportation Engineering*, 2021.
- Hamed GH, "Moisture damage modeling based on surface free energy theory", Department of Civil and Environmental Engineering, Amir kabir University, Iran. 2015.
- Hamzah, MO, Golchin B, Woodward D, "A quick approach for rheological evaluation of warm asphalt binders using response surface method", *Journal of Civil Engineering and Management*, 2017, 23 (4), 475-486.
- Jahromi SG, Khodaii A, "Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder", *Construction and Building Materials*, 2009, 23 (8), 2894-2904.
- Karahancer S, "Effect of aluminum oxide nano particle on modified bitumen and hot mix asphalt", *Petroleum Science and Technology*, 2020, 38 (13), 773-784.
- Kelsall RW, Hamley IW, Geoghegan M, "Nanoscale science and technology", 2005, Wiley Online Library.
- Omranian SR, Ghanizadeh AR, Golchin B, Hamzah MO, Van Den Bergh W, "Application of Conventional Mathematical and Soft Computing Models for Determining the Effects of Extended Aging on Rutting Properties of Asphalt Mixtures", *International Journal of Transportation Engineering*, 2021, 8 (3), 247-260.
- Nejad FM, Azarhoosh AR, Hamed GH, "Influence of using nonmaterial to reduce the moisture susceptibility of hot mix asphalt", *Construction and Building Materials*, 2012, 31, 384-388.
- Nejad FM, Hamed GH, Azarhoosh A, "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.
- Rajasekar R, Heinrich G, Das A, Das, CK, "Development of SBR-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer", *Journal of*

- Nanotechnology, 2009.
- Sadiq Bhat F, Shafi Mir M, "A study investigating the influence of nano  $Al_2O_3$  on the performance of SBS modified asphalt binder", *Construction and Building Materials*, 2021, 271.
- Shafabakhsh G, Sadeghnejad M, Ebrahimnia R, "Fracture resistance of asphalt mixtures under mixed-mode I/II loading at low-temperature: Without and with nano  $SiO_2$ ", *Construction and Building Materials*, 2021, 266, 120954.
- Wang R, Yue M, Xiong Y, Yue J, "Experimental study on mechanism, aging, rheology and fatigue performance of carbon nanomaterial/SBS-modified asphalt binders", *Construction and Building Materials*, 2021, 268, 121189.
- Wang J, "Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst*", 2005, 130 (4), 421-426.
- Yao H, Dai Q, You Z, "Chemo-physical analysis and molecular dynamics (MD) simulation of moisture susceptibility of nano hydrated lime modified asphalt mixtures", *Construction and Building Materials*, 2015, 101, 536-547.
- Yusoff NIM, Breem AAS, Alattug HN, Hamim A, Ahmad J, "The effects of moisture susceptibility and ageing conditions on nano-silica/polymer-modified asphalt mixtures", *Construction and Building Materials*, 2014, 72, 139-147.
- Zollinger CJ, "Application of surface energy measurements to evaluate moisture susceptibility of asphalt and aggregates", Texas A&M University, US, 2005.

## EXTENDED ABSTRACT

# Effects of Metallic Nano Materials on the Cohesion and Adhesion Properties of Asphalt Binders and Aggregates Using Surface Free Energy Method

Babak Golchin<sup>a,\*</sup>, Ali Hekmat<sup>b</sup>, Gholam Hossein Hamedi<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Civil Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

<sup>b</sup> Department of Civil Engineering, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

<sup>c</sup> Department of Civil Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Received: 06 October 2019; Accepted: 14 April 2021

### Keywords:

Moisture damage, Nano materials, Cohesion, Adhesion, Surface free energy.

## 1. Introduction

One of the most common damages in asphalt mixtures is due to the destructive effects of moisture on the cohesion of asphalt binder and adhesion of asphalt binder-aggregate which is called moisture damage (Xiao et al, 2010). Moisture damage can be divided into two mechanisms, adhesion and cohesion. They are related to the strength loss of asphalt mixtures (Tan and Guo, 2013). Water can penetrate between the surface of asphalt binders and the aggregates. It reduces adhesion between binders and aggregates. Also, water can be absorbed in the asphalt binder. It decreases the cohesion properties of asphalt binders. When the cohesion and adhesion properties of asphalt binder reduce, stiffness of asphalt mixtures reduces. There are several different approaches for improving adhesion and reducing moisture sensitivity in asphalt mixtures. One convenient approach is modifying the asphalt binder with a suitable agent. Most of road and transportation agencies have tried to use anti striping additives to increase adhesion at the aggregate-asphalt interface (Kakar et al, 2015). Liquid anti strip additives are chemical surfactants that decrease the aggregate's surface tension and improve the surface coverage of aggregates. In contrast in this research, the potential of two types of metallic nano materials in two different percentages (nano  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$ ) were evaluated.

## 2. Methodology

A 60/70 base asphalt binder, two different aggregates including siliceous and lime aggregate and two types of nano materials in two different percentages (nano  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$ ), were used for fabricating the samples. Figs. 1 and 2 show images of nano  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  in 500nm. To assess the effect of these nano materials, the concept of surface free energy (SFE) was applied for determining the adhesion and cohesion properties of aggregate and modified binders. Surface free energy is defined as the energy needed to create a new unit surface area of material in vacuum condition. A sessile drop test was used for determining some basic components. Acid, base, polar, nonpolar and total surface free energy of binders was calculated. Also, adhesion free energy between binders and aggregate in both dry and wet condition were determined for siliceous and limestone aggregates.

\* Corresponding Author

E-mail addresses: b.golchin@uma.ac.ir (Babak Golchin), a.hekmat91@gmail.com (Ali Hekmat), hamedi@guilan.ac.ir (Golam Hossein Hamedi). [www.SID.ir](http://www.SID.ir)

### 3. Results and discussion

Table 1 show the effects of metallic nano materials additive on the surface free energy of adhesion for siliceous and lime stone aggregates in wet and dry conditions. The value of adhesion free energy is positive for dry conditions, while it is negative for wet conditions. From the table, modified binders have higher values of surface free energy when compared to base binder. It means that, nano metallic additives enhance the moisture sensitivity of asphalt mixtures. In dry condition, surface free energy of adhesion increases when additive content increases. Higher surface free energy value are preferable than its lower value. The improvement effects of these additives for lime stone aggregate are higher than those for siliceous aggregate.

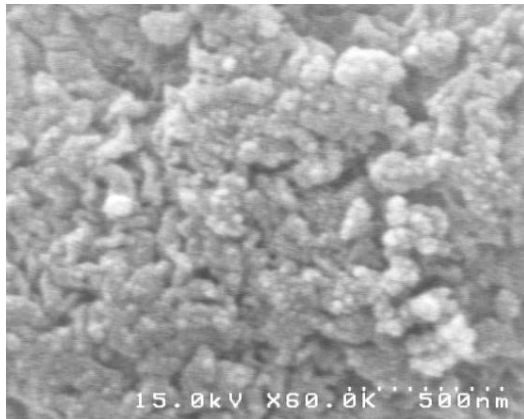


Fig. 1. Image of Nano  $Al_2O_3$

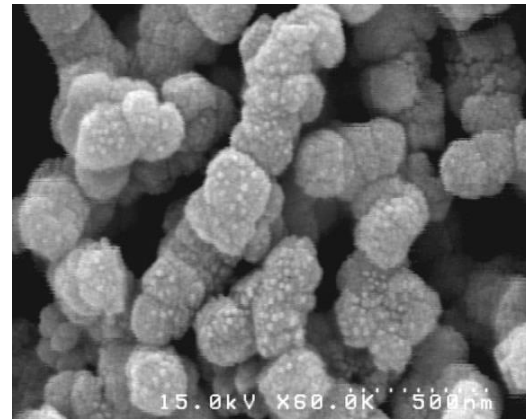


Fig. 2. Image of Nano  $Fe_2O_3$

Table 1. Surface free energy of adhesion

Aggregate		Without additive				
		$Al_2O_3$			$Fe_2O_3$	
		0	0.5	1	0.5	1
Siliceous aggregate	dry	150.2	151.9	153.4	152.4	153.3
	wet	-123	-111.1	-112	-112.2	-116.3
Lime aggregate	dry	154.6	156.1	157.5	156.3	157.4
	wet	-119	-111	-111.9	-112.1	-116.4

### 4. Conclusions

This study showed that nano material significantly improves the moisture strength of samples made with the modified asphalt binder in comparison with the nonmodified asphalt binder samples. Results of surface free energy theory show that the nano materials increase the cohesion free energy of the asphalt binder and decrease the probability of the occurrence of cohesion failure in the mastics. Also, nano materials decrease the acid component and increase the base component of surface free energy of the asphalt binder which increases its adhesion with the aggregates.

### 5. References

- Kakar MR, Hamzah MO, Valentin J, "A review on moisture damages of hot and warm mix asphalt and related investigations", *Journal of Cleaner Production*, 2015, (99), 39-58.
- Tan Y, Guo M, "Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic", *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 254-260.
- Xiao F, Zhao W, Gandhi T, Amirhanian SN, "Influence of anti-stripping additives on moisture susceptibility of warm mix asphalt mixtures", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2010, 22 (10), 1047-55.