POLITECHNIKA LUBELSKA

MONOGRAFIE

Agnieszka Woszuk

Wpływ dodatku zeolitów na obniżenie temperatury produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych

Lublin 2016

Wpływ dodatku zeolitów na obniżenie temperatury produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych

Monografie – Politechnika Lubelska

Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
ul. Nadbystrzycka 40
20-618 Lublin

Agnieszka Woszuk

Wpływ dodatku zeolitów na obniżenie temperatury produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych

Politechnika Lubelska
Lublin 2016

Recenzenci:
dr hab. inż. Adam Zofka, prof. Instytutu Badawczego Dróg i Mostów
dr hab. inż. Marek Iwański, prof. Politechniki Świętokrzyskiej

Badania naukowe były finansowane z funduszy statutowych S–50/B/2013, S–50/B/2/2014, S–50/B/2015; dotacji „Rozwój Młodej Kadry" 507–3–18–500 oraz projektu „Program Współpracy Transgranicznej Polska–Białoruś–Ukraina" PL-BY-UA 2007–2013 Nr IPBU.01.01.00–06–570/11–00

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2016

ISBN: 978-83-7947-218-5

Wydawca: Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin
Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej
Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl
www.biblioteka.pollub.pl
Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak
www.agencjatop.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl
Nakład: 100 egz.

Spis treści

Oznaczenie skrótów i symboli 7
Streszczenia 9
1 Wstęp 13
2 Przegląd literatury 15
2.1 Właściwości asfaltu i kruszywa wpływające na temperaturę procesu produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych 15
2.2 Technologie produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło 19
2.3 Techniki spieniania asfaltu 24
2.4 Właściwości zeolitów 30
2.5 Korzyści stosowania mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania 33
2.6 Proces projektowania mieszanki mineralno asfaltowej obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania 39
2.7 Wpływ dodatku zeolitów na właściwości asfaltu 42
2.8 Właściwości mechaniczne mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania z dodatkiem materiałów zeolitowych 46
2.9 Inne dodatki stosowane do obniżania temperatur technologicznych mieszanek mineralno-asfaltowych 49
2.10 Podsumowanie przeglądu literatury 52
3 Tezy, cel i zakres pracy 53
4 Materiały i metodyka badań 54
4.1 Asfalt 54
4.2 Kruszywa 54
4.3 Zeolity 55
4.4 Plan badań 57
4.5 Metodyka przygotowania próbek asfaltu z dodatkiem materiałów zeolitowych 58
4.6 Metodyka przygotowania próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 59
4.7 Metodyka badania własności asfaltu 61
4.8 Metodyka badań własności kruszyw 68
4.9 Metodyka badań właściwości zeolitów i wypełniacza wapiennego 68
4.10 Metodyka badań własności fizykomechanicznych mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 69
4.11 Metodyka statystycznej analizy otrzymanych wyników 79
5 Wyniki badań laboratoryjnych materiałów 83

5.1 Wyniki badań własności asfaltu 35/50 83
5.2 Wyniki badań własności kruszyw 83
5.3 Wyniki badań zeolitów 84
5.4 Projekt mieszanki mineralno-asfaltowej 92
5.5 Wyniki badań i analiza właściwości asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych 94
5.6 Wyniki badań i analiza własności fizykomechanicznych mieszanki mineralno-asfaltowej AC 16 W z dodatkiem materiałów zeolitowych 107
5.7 Statystyczna analiza wyników badań własności fizykomechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych 132
6 Odcinek doświadczalny 148
6.1 Recepta mieszanki mineralno-asfaltowej 148
6.2 Produkcja i wbudowywanie mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 151
6.3 Metodyka badania składu WMA oraz badania próbek pobranych z odcinka doświadczalnego 153
6.4 Wyniki badań próbek pobranych z odcinka doświadczalnego 155
7 Wnioski końcowe 161
Literatura 163
Spis tabel 178
Spis rysunków 182
Spis fotografii 187

Oznaczenie skrótów i symboli

a_T – współczynnik przesunięcia temperaturowego
BBR – reometr zginanej belki
BTDC – karta jakości asfaltu
C_1, C_2 – parametry modelu (stałe materiałowe) WLF
CA – model analityczny służący do opisu wyznaczonej krzywej wiodącej zespolonego modułu ścinania Christensen Anderson
CLIN – zeolit naturalny klinoptilolit
CLIN+W – zeolit naturalny klinoptilolit modyfikowany wodą
CRM – miał gumowy (Crumb Rubber Modifier)
D_p – średnica porów [nm]
E^* – zespolony moduł sztywności [Pa]
f – częstotliwość pomierzona [Hz]
f_{red} – częstotliwość zredukowana [Hz]
G* – zespolony modułu ścinania [Pa]
G' – część rzeczywista zespolonego modułu ścinania [Pa]
G" – część urojona zespolonego modułu ścinania [Pa]
G_g – moduł zeszklenia [Pa] (1 GPa)
HMA – mieszanka mineralno-asfaltowa na gorąco
IT-CY – badanie rozciągania pośredniego na próbce cylindrycznej
ITS – wytrzymałość na rozciąganie pośrednie [kPa]
ITSMR – wskaźnik modułu sztywności sprężystej przy pośrednim rozciąganiu [%]
ITSR – wskaźnik wytrzymałości na rozciąganie pośrednie [%]
K – współczynnik zagęszczalności
MM – mieszanka mineralna
MMA – mieszanka mineralno-asfaltowa
MRI – indeks odporności mieszanki (na dogęszczenie pod obciążeniem ruchem drogowym)
MSI – wskaźnik stabilności mieszanki
NaP1 – zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1
NaP1+W – zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 modyfikowany wodą
P – penetracja w 25ºC, [0,1 mm]
PAV – metoda laboratoryjnej symulacji starzenia eksploatacyjnego asfaltu
PI – indeks penetracji
PRD_{AIR} – proporcjonalna głębokość koleiny po 10000 cyklach [%]
R – indeks reologiczny – parametr modelu CA
RAP – granulat asfaltowy (Reclaimed Asphalt Pavement)
RTFOT – metoda laboratoryjnej symulacji starzenia technologicznego asfaltu

S_{BET} – powierzchnia właściwa [m^2/g]
S_{mic}/S_{mes} – powierzchnia mikroporów/ mezoporów [m^2/g]
T_{Frass} – temperatura łamliwości asfaltu [ºC]
T_{PiK} – temperatura mięknienia asfaltu określona metodą pierścień i kula [ºC]
T_{ref} – temperatura referencyjna [ºC]
TZP – temperaturowy zakres plastyczności
V_m – zawartość wolnych przestrzeni w próbce mieszanki mineralno-asfaltowej[%]
V_{mic}/V_{mes} – objetość mikroporów/ mezoporów [cm^3/g]
V_p – objętość porów [cm^3/g]
WLF – model analityczny służący do wyznaczania współczynnika prze sunięcia temperaturowego Williams-Landel-Ferry
WMA – mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło, o obniżonej tempera turze produkcji i zagęszczania
WMB – wytwórnia mas bitumicznych
WTS_{AIR} – przyrost głębokości koleiny [$mm/10^3$ cykli obciążenia]
ω_c – częstotliwość crossover – parametr modelu CA [rad/s]
4PB-PR – badanie czteropunktowego zginana na próbce pryzmatycznej
WW – wypełniacz wapienny
γ – prędkość ścinania [1/s]
$\Delta_{R\&B}$ – przyrost temperatury mięknienia [ºC]
δ – kąt przesunięcia fazowego [º]
δ', α' , β', γ' – parametry modelu funkcji sigmoidalnej
η – lepkość dynamiczna [Pa·s]
η_0 – lepkość w stanie równowagi – parametr modelu CA
ν – lepkość kinematyczna [m^2/s]
ρ' – gęstość cieczy [kg/m^3] = [$N \cdot s^2/m^4$]
ρ_{bssg} – gęstość objętościowa (SSD) próbki mieszanki mineralno-asfaltowej [kg/m^3]
ρ_m – gęstość mieszanki mineralno-asfaltowej [kg/m^3]
τ – naprężenia ścinające [N/m^2]
ω – częstotliwość pomierzona [rad/s]
ω_{red} – częstotliwość zredukowana [rad/s]

Streszczenia

WPŁYW DODATKU ZEOLITÓW NA OBNIŻENIE TEMPERATURY PRODUKCJI I ZAGĘSZCZANIA MIESZANEK MINERALNO-ASFALTOWYCH

W pracy zbadano wpływ typu struktury i ilości dodatku zeolitu naturalnego (klinoptilolitu) i syntetycznego (NaP1) na efekt obniżenia temperatury procesu produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych. Zeolity to grupa minerałów o specyficznej budowie wewnętrznej (system kanałów i komór) w której występują cząsteczki wody. W efekcie dodania zeolitu do mieszanki mineralnej jednocześnie z asfaltem, woda zgromadzona w porach tych minerałów zaczyna się uwalniać. W wyniku utraty wody zeolitowej dochodzi do ekspansji objętościowej asfaltu, efektem czego jest spienienie asfaltu i obniżenie jego lepkości. Dzięki temu zwiększa się urabialność MMA i przyczepność asfaltu do kruszywa w niższych temperaturach.

W badaniach zastosowano zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 i zeolit naturalny klinoptilolit oraz ich odmiany modyfikowane poprzez nasączenie wodą. Klinoptilolit pochodził ze złoża tufów zeolitowych Sokyrnytsya – Obwód Zakarpacki. Zeolit syntetyczny NaP1 otrzymano na bazie reakcji konwersji popiołu lotnego w warunkach hydrotermalnych w skali półtechnicznej. Nasycenie zeolitu typu NaP1 wodą wynosiło 75% w stosunku do masy suchego materiału, natomiast klinoptilolitu – 25%. Referencyjna mieszanka mineralno-asfaltowa została zaprojektowana na warstwę AC 16 W z asfaltem 35/50.

Na podstawie wyników badań własności materiałów zeolitowych oraz lepkości dynamicznej zaczynu asfaltowego z 5% dodatkiem zeolitów stwierdzono, że proces spieniania asfaltu jest zależny od charakteru krystalochemicznego minerałów zeolitowych. Również optymalna zawartość zeolitu dodawanego do MMA jest ściśle związana z jego charakterem krystalochemicznym, porowatością oraz zawartością wody zeolitowej.

Optymalny dodatek materiałów zeolitowych został określony na podstawie wyników badań zagęszczalności MMA w prasie żyratorowej i wynosi on odpowiednio dla różnych typów badanych materiałów:

- 1% zeolitu naturalnego klinoptilolitu,
- 0,5% zeolitu syntetycznego NaP1,
- 0,4% zeolitu naturalnego klinoptilolitu modyfikowanego wodą,
- 0,4% zeolitu syntetycznego NaP1 modyfikowanego wodą.

Badania własności fizykomechanicznych MMA z optymalnymi dodatkami zeolitów prowadzono w 3 temperaturach zagęszczania – 145ºC, 130ºC, 115ºC.

Badania zawartości wolnych przestrzeni, wodoodporności mierzonej wskaźnikiem ITSR oraz odporności na deformacje trwałe wykazały, że MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych spełniają wymagania stawiane MMA na gorąco według WT 2 2010, wobec czego mogą być stosowane do wykonywania nawierzchni dróg w Polsce.

Korzyści środowiskowe, technologiczne i ekonomiczne wynikające ze stosowania WMA z dodatkiem zeolitów, zbliżony proces technologiczny do MMA produkowanych tradycyjnie, przy zachowaniu właściwości fizykomechanicznych, powinno przyczynić się do rozpowszechnienia tej technologii.

THE EFFECT OF THE ADDITION OF ZEOLITES ON THE DECREASE OF PRODUCTION AND COMPACTION OF MIX ASPHALT

The study analyzed the effect of natural zeolite (clinoptilolite) and synthetic zeolite (NaP1) structure type and amount on decreasing the temperature of mix asphalt production and compaction process. Zeolites are a mineral group with specific internal structure (pores and channels) in which water particles are present. As a result of adding zeolite to mineral mix together with asphalt, water contained in the pores of those minerals is released. As a result of zeolite water evaporation, volumetric expansion of the binder occurs, the effect of which is asphalt foaming and decreasing in its viscosity. Thanks to that, the workability of the mix asphalt and asphalt's affinity to aggregate at lower temperatures increase.

The study used synthetic zeolite of NaP1– type structure and natural zeolite clinoptilolite and their variations modified through soaking with water. Clinoptilolite was obtained from Sokyrnytsya zeolite tuff deposit – in Carpathian Ruthenia region. Synthethic NaP1 zeolite was obtained basing on fly ash conversion reaction in hydrothermal conditions, on pilot-plant scale. NaP1 zeolite saturation with water was 75% in relation to dry material mass, whereas clinoptilolite – 25%. The reference mix asphalt was designed for AC 16 W layer with 35/50 asphalt.

Basing on the study of zeolite material properties and dynamic viscosity of asphalt slurry with 5% zeolite addition, it was ascertained that the asphalt foaming process depends on the crystallochemical character of zeolite minerals. Optimal content of zeolite added to mix asphalt is also strictly related to its crystallochemical character, porosity and zeolite water content.

Optimal addition of zeolite materials was determined basing on mix asphalt compactibility study results in a gyratory press and, for different types of analyzed materials respectively, amounts to:

- 1% of natural clinoptilolite zeolite,
- 0.5% of synthetic NaP1 zeolite,
- 0.4% of natural clinoptilolite modified with water,
- 0.4% of synthetic NaP1 zeolite modified with water.

The studies of physical and chemical properties of mix asphalt with optimal zeolite additions were conducted in 3 compaction temperatures – 145ºC, 130ºC, 115ºC. Analysis of free space content, water resistance assessed using ITSR index and analysis of permanent deformation resistance showed that mix asphalt with zeolite material addition meet the requirements for hot mix asphalt according to WT 2 2010, therefore they can be used to construct road pavements in Poland.

Environmental, technological and economic benefits resulting from using WMA with zeolite addition, technology process similar to traditionally produced HMA, while maintaining physical and chemical properties, should contribute to dissemination of this technology.

1 Wstęp

Technologia nawierzchni drogowych ma zapewniać im trwałość, bezpieczeństwo i komfort użytkowników. Zastosowanie wybranej technologii powinno także mieć uzasadnienie ekonomicznie i być przyjazne środowisku. Wszystkie te wymagania spełniają mieszanki mineralno-asfaltowe o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania (WMA). Temperatura produkcji tradycyjnych mieszanek mineralno-asfaltowych (HMA) wynosi 140–200°C w zależności od rodzaju asfaltu [182]. Mieszanki na ciepło (WMA) także wymagają wysokiej temperatury w celu upłynnienia asfaltu, otoczenia kruszywa i zagęszczania, jednak umożliwiają obniżenie temperatur technologicznych o ok. 30°C.

Intensywny rozwój technologii produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło rozpoczął się od momentu wprowadzenia w 1996 przez Unię Europejską wymogu ograniczenia emisji wyziewów i aerozoli, powstających przy wykonawstwie nawierzchni drogowych z zastosowaniem gorącego asfaltu. Początki MMA na ciepło to zastosowanie asfaltu spienionego. Pierwsze próby w tym kierunku były przeprowadzone już w 1956 roku, w USA przez prof. L. Csanyi [26]. Intensyfikacja badań nad możliwością spienienia asfaltu nastąpiła jednak dopiero 40 lat później. W latach 1996–1997 Norweska firma Kollo Veidekke wspólnie z firmą Shell opracowała technologię spieniania asfaltu WAM – Foam [78]. Spienienie asfaltu następuje na skutek kontaktu z parą wodną, która może być wprowadzana mechanicznie lub pod ciśnieniem. W wyniku parowania wody dochodzi do ekspansji objętościowej asfaltu, efektem czego jest spienienie asfaltu i obniżenie jego lepkości. Zwiększa się urabialność mieszanki i przyczepność do kruszywa w niższych temperaturach [57]. Efekt spienienia asfaltu uzyskać można także poprzez dodanie do mieszanki mineralnej, w trakcie dozowania asfaltu, zeolitu. Metoda obniżania temperatury produkcji i zagęszczania z zastosowaniem zeolitu syntetycznego (Aspha-Min) została zapoczątkowana w Niemczech (Mitteldeutsche Hartstein-Industrie AG). Od 2001 r. technologię tę rozwija i stosuje na skalę przemysłową francuska firma drogowa Eurovia [196]. W efekcie obniżenia temperatur technologicznych następuje zmniejszenie emisji wyziewów i aerozoli oraz obniżenie emisji do atmosfery wielu szkodliwych gazów cieplarnianych. Biorąc pod uwagę zwiększającą się świadomość w zakresie ochrony środowiska oraz obowiązujące w tym zakresie przepisy prawne w najbliższych latach można spodziewać się rozwoju i upowszechnienia tego typu technologii.

Metoda spieniania asfaltu przez zastosowanie minerałów z grupy zeolitów ma przewagę nad innymi rodzajami spieniania asfaltu dzięki podobieństwu do tradycyjnie stosowanych sposobów produkcji MMA. Projektowanie, badania oraz wytwarzanie jest zbliżone do MMA na gorąco. Różnica polega na zastosowaniu niższych temperatur technologicznych i zachowaniu odpowiedniego czasu kondycjonowania zarobu przed zagęszczaniem próbek w laboratorium. Pro-

ducent zeolitu Aspha-Min deklaruje, że dodatek ten może być stosowany do każdego rodzaju MMA oraz do każdego rodzaju asfaltu i kruszywa, w tym do lepiszcza modyfikowanego gumą oraz do granulatu asfaltowego.

Większość badań w tym zakresie tematycznym dotyczy opatentowanych technologii Aspha-Min i Advera opartych na zeolitach syntetycznych typu A. Od 2013 roku ukazało się także 5 publikacji przedstawiających wyniki badań MMA z zastosowaniem zeolitu naturalnego – klinoptilolitu. Przy czym wyniki badań własności lepiszczy i mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem zeolitów są niejednoznaczne. Jedni autorzy wykazują pozytywny wpływ na istotne parametry asfaltu i mieszanek mineralno-asfaltowych, inni wprost przeciwnie. Rozbieżne wyniki dotyczą między innymi: lepkości asfaltu, wodoodporności i odporności na deformacje trwałe. Może to być efekt między innymi zastosowania różnych materiałów składowych oraz procedur badawczych.

W opublikowanych materiałach nie znaleziono informacji o badaniach możliwości obniżenia temperatur technologicznych MMA przez zastosowanie zeolitów syntetycznych wytworzonych z popiołów lotnych oraz zeolitów dodatkowo aktywowanych poprzez proces nasączenia wodą. Brakuje także prób powiązania optymalnej ilości dozowanego zeolitu z własnościami materiału zeolitowego. Mając na uwadze, że dodatek zeolitu umożliwia obniżenie temperatur technologicznych poprzez spienianie asfaltu, konieczne jest rozpoznanie optymalnej struktury tych materiałów oraz charakteru procesu uwalniania wody zeolitowej.

Przeprowadzenie kompleksowych badań uwzględniających wyżej wymienione czynniki umożliwi jednoznaczne określenie przydatności wybranych minerałów z grupy zeolitów do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze wbudowywania.

2 Przegląd literatury

2.1 Właściwości asfaltu i kruszywa wpływające na temperaturę procesu produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych

Asfalt jest materiałem termoplastycznym, którego właściwości są funkcją temperatury i czasu występowania obciążenia. Zależnie od temperatury i warunków obciążenia asfalt występuje w trzech podstawowych stanach reologicznych [101, 47]:

- lepkim,
- lepkosprężystym,
- sprężystym.

W wysokiej temperaturze oraz pod wpływem długotrwałego obciążenia lepiszcze asfaltowe zachowuje się jak lepka ciecz, natomiast w niskich temperaturach i pod działaniem obciążenia krótkotrwałego przyjmuje cechy ciała stałego sprężystego. W pośrednich warunkach asfalt wykazuje właściwości lepkosprężyste. Za umowną granicę stanu sprężystego przyjmuje się temperaturę łamliwości w której asfalt uzyskuje penetrację 1,25 (T_{Frass} = 1,25). Granica przejścia w stan lepki to temperatura mięknienia w której lepiszcze ma penetrację równą 800 (T_{PiK} = 800) [16]. Z uwagi na właściwości eksploatacyjne MMA najważniejszy w przypadku asfaltu jest stan lepkosprężysty. Praca nawierzchni drogi, od obciążeń i sił wewnętrznych, w innych stanach reologicznych jest przyczyną jej degradacji: w stanie sprężystym następuje kruszenie i pękanie asfaltu, natomiast w stanie lepkim – mięknienie i płynięcie.

Podstawową cechą reologiczną asfaltu jest **lepkość**, którą można zdefiniować jako tarcie wewnętrzne, występujące w wyniku działania sił kohezji między cząsteczkami, przy przesuwaniu się jednej warstwy asfaltu względem drugiej. Wartość lepkości zależy od temperatury i czasu badania oraz charakteru działania obciążenia [74] [47].

Wyróżnia się dwa rodzaje lepkości:

- **Lepkość dynamiczna** jest to stosunek naprężenia ścinającego do prędkości ścinania i jest miarą oporu przepływu cieczy[185]:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \tag{2.1}$$

gdzie:

η – lepkość dynamiczna [Pa·s],
τ – naprężenia ścinające [N/m^2],
γ – prędkość ścinania [1/s].

- **Lepkość kinematyczna** jest to stosunek lepkości dynamicznej do gęstości cieczy w temperaturze badania i jest miarą oporu przepływu cieczy pod wpływem sił grawitacji [166]:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho'} \tag{2.2}$$

gdzie:
ν – lepkość kinematyczna [m^2/s],
η – lepkość dynamiczna [Pa·s],
ρ' – gęstość badanej cieczy [kg/m^3].

W celu wyznaczenia temperatur technologicznych badana jest lepkość dynamiczna (zwana dalej „lepkością"). Znajomość konsystencji asfaltu pozwala określić najkorzystniejsze warunki temperaturowe dla całego procesu wytwarzania i wbudowywania mieszanek mineralno-asfaltowych oraz eksploatacji nawierzchni. W tabeli 2.1 zestawiono wartości lepkości asfaltu uważane za optymalne przy wyznaczaniu temperatur technologicznych.

Tabela 2.1. Optymalne wartości lepkości do wyznaczania temperatur technologicznych [104]

Proces technologiczny	Lepkość asfaltu [Pa·s]
Pompowanie asfaltu	2,0
Otaczanie kruszywa	0,2
Koniec efektywnego zagęszczania mieszanki mineralno-asfaltowej	20,0

Upłynnienie asfaltu pod wpływem wzrostu temperatury jest niezbędne, aby można było uzyskać odpowiednio niską lepkość, umożliwiającą dokładnie otoczenie ziaren kruszywa błonką lepiszcza o wymaganej grubości. Lepkość asfaltu zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, przy czym zależność lepkości asfaltu od jego temperatury ma charakter logarytmiczny i nawet małe zmiany temperatury powodują duże zmiany lepkości.

Wymagana lepkość 0,2 Pa·s w produkcji tradycyjnych MMA uzyskiwana jest w temperaturach 150–195ºC, zależnie od rodzaju i twardości asfaltu. Im twardsze lepiszcze tym wyższe temperatury technologiczne. Przykładowe temperatury technologiczne, zalecane przez jednego głównych dostawców asfaltu w Polsce zestawiono w tabeli 2.2.

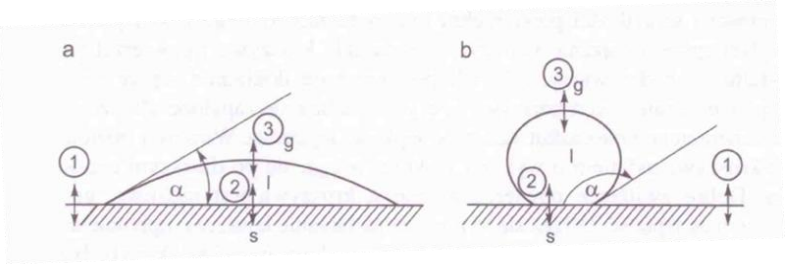
Tabela 2.2. Temperatury technologiczne asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych w zależności od rodzaju asfaltu [15]

Proces technologiczny	Asfalt drogowy wg PN-EN 12591 [163]		
	20/30	35/50	50/70
Temperatura zagęszczania próbek w ubijaku Marshalla lub w prasie żyratorowej [°C]	155–160	140–145	135–140
Temperatura pompowania asfaltu [°C]	> 140	>130	>130
Temperatura krótkotrwałego magazynowania asfaltu na otaczarni [°C]	≤ 190	≤ 190	≤ 190
Temperatura gotowej MMA w mieszalniku otaczarki (beton asfaltowy) [°C]	≤ 185	≤ 180	≤ 175
Minimalna temperatura dostarczonej mieszanki na budowę w koszu rozkładarki [°C]	150	145	140
Temperatura końca efektywnego zagęszczania [°C]	> 120	> 115	> 110

W celu wyznaczenia ekwiwalentnych temperatur pompowania i otaczania asfaltem mieszanki mineralnej należy uwzględnić wyniki badań lepkości asfaltu przed procesem starzenia krótkoterminowego (badanie RTFOT). Do wyznaczenia temperatury końca efektywnego zagęszczania właściwe będą wyniki badań lepkości asfaltu poddanego procesowi starzenia RTFOT. Rzeczywiste starzenie technologiczne asfaltu w MMA następuje już po wymieszaniu lepiszcza z kruszywem, w czasie transportu gotowej mieszanki na budowę. Zarówno zbyt niska temperatura, jak również zbyt wysoka wpływa negatywnie na proces produkcji MMA. Przy zbyt małej lepkości (proces tzw. „przegrzania" MMA) podczas mieszania lepiszcza z kruszywem może dochodzić do spływania asfaltu, a podczas zagęszczania na budowie – do „wypływania" zbyt gorącej mieszanki spod walców.

Kolejną istotną cechą jest **przyczepność fizykomechaniczna asfaltu i kruszywa** związana ze zdolnością zwilżania powierzchni materiału kamiennego przez lepiszcze asfaltowe. Zdolność ta zależy od lepkości asfaltu, napięcia powierzchniowego powstającego na granicy faz asfalt/kruszywo oraz od kąta zwilżania. Napięcie powierzchniowe można zdefiniować jako pracę potrzebną do odpowiedniego powiększenia powierzchni cieczy. Kąt zwilżania to wielkość pochodna sił napięć powierzchniowych występujących na granicy poszczegól-

nych faz [49]. Kąt ten tworzy się na brzegach kropli lepiszcza na powierzchni kruszywa (rys. 2.1) i jest miarą zdolności pokrywania powierzchni kruszywa przez asfalt (zwilżalności).



Rys. 2.1. Powierzchnia ciała stałego [47]: a) zwilżana, b) nie zwilżana przez krople asfaltu, 1 – napięcie powierzchniowe ciało stałe-gaz; 2 – napięcie powierzchniowe ciało stałe-ciecz; 3 – napięcie powierzchniowe ciało ciecz-gaz

Im mniejsza wartość lepkości i napięcia powierzchniowego na granicy faz asfalt/kruszywo, tym większe zwilżanie i przyczepność błonki lepiszcza do powierzchni kruszywa. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta zdolność zwilżania a maleje zdolność wiążąca lepiszcza. Na przyczepność asfaltu do kruszywa wpływa wiele czynników, te najważniejsze zestawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Czynniki mające wpływ na przyczepność asfaltu do kruszywa i trwałość nawierzchni [104] [16]

Właściwości kruszywa	Właściwości asfaltu	Właściwości MMA	Czynniki zewnętrzne
– skład mineralny – tekstura powierzchni – wielkość ziaren – kształt ziaren – porowatość – wilgotność – stopień zapylenia – absorpcja asfaltu – energia powierzchniowa	– właściwości reologiczne – budowa/ struktura	– uziarnienie MM – zawartość asfaltu – grubość błonki asfaltu na ziarnach kruszywa – rodzaj wypełniacza – zawartość wolnych przestrzeni	–konstrukcja nawierzchni – proces produkcji i wbudowywania MMA – obciążenie ruchem – wilgotność – pH wody – sposób odwodnienia – warunki środowiskowe

W odniesieniu do kruszyw wpływ na adhezję ma **skład chemiczny kruszywa** [27]. Z uwagi na zawartość krzemionki (SiO_2) skały dzielą się na trzy grupy:

- kwaśne ($SiO_2 > 65\%$) np. granity, kwarcyty, piaski,
- zasadowe ($SiO_2 < 55\%$) np. wapienie, bazalty, garbo,
- obojętne (SiO_2 55–65%) np. sjenit.

Im większa zawartość krzemionki tym gorsze powinowactwo skały do asfaltu [40]. Mimo tego kruszywa kwaśnie są powszechnie stosowane w drogownictwie gdyż mają lepsze właściwości mechaniczne od kruszyw uzyskanych ze skał zasadowych. W celu poprawy przyczepności, do MMA mających w składzie kruszywa kwaśnie dodawane są środki adhezyjne. Inną metodą jest stosowanie asfaltów modyfikowanych polimerami. Kruszywa kanciaste i o chropowatej powierzchni wykazują większą przyczepność do asfaltu od kruszyw gładkich i zaokrąglonych [91]. Jeśli jednak kanciastość kruszywa jest na tyle duża, że lepiszcze asfaltowe nie pokrywa w całości brzegów kruszywa, to połączenie obu materiałów nie jest zapewnione.W efekcie mieszanka mineralno-asfaltowa jest bardziej podatna na uszkodzenia w wyniku wilgoci [50]. Większa powierzchnia właściwa mieszanki mineralnej oznacza większy obszar styku kruszywa i asfaltu przez co uzyskane połączenie jest silniejsze.

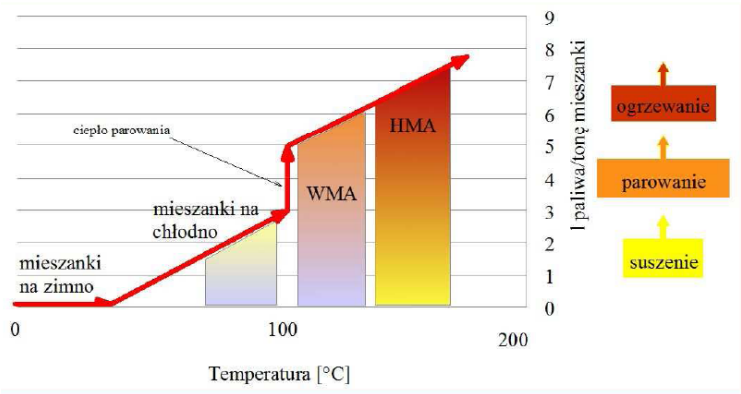
Kruszywo przed procesem mieszania powinno być odpylone i wysuszone. Pyły zwiększają lepkość bitumu, co prowadzi do zmniejszenia zwilżalności. Woda na powierzchni kruszywa może natomiast powodować przerwanie połączenia między asfaltem a kruszywem.

2.2 Technologie produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło

Mieszanki mineralno asfaltowe z uwagi na temperaturę produkcji podzielić można na [96, 131]:

- MMA na gorąco – temp. produkcji 190–150°C (Hot Mix Asphalt),
- MMA na ciepło – temp. produkcji 100–140°C (Warm Mix Asphalt),
- MMA na „półciepło" – temp. produkcji 60–100°C (Half Warm Mix Asphalt),
- MMA na zimno – temp. produkcji 5–40°C (cold mixes).

Stosowanie mieszanek mineralno asfaltowych na ciepło pozwala na zmniejszenie temperatury produkcji i zagęszczania o 20–40°C [112]. Dzięki czemu zmniejsza się zużycie energii (rys. 2.2), poprawia komfort i bezpieczeństwo pracy. Niższa temperatura produkcji to także spowolnienie starzenia lepiszcza oraz lepsza urabialność mieszanki.



Rys. 2.2. Klasyfikacja mieszanek mineralno-asfaltowych według temperatur i przybliżone zużycie paliwa [102]

Mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło dzieli się z uwagi na stosowaną technologię zmniejszania temperatury na trzy technologie [147, 150]:

- spienianie asfaltu,
- dodatki organiczne lub parafinowe,
- dodatki chemiczne.

Dostępne obecnie produkty obniżające temperatury technologiczne mieszanek mineralno-asfaltowych zestawiono w tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Produkty obniżające temperatury technologiczne mieszanek mineralno-asfaltowych [112, 150]

Produkt	Firma	Opis	Kraj zastosowania	Dodatek	Temp. produkcji/ przedział redukcji
Technologie spieniania					
Aquablack WMA	MAXAM		U. S	Nie jest konieczny	Nie określono
Double Barrel Green	Astec	Spienianie na bazie wody	U.S	Opcjonalnie, środek adhezyjny	116–135°C *
Low Energy Asphalt	LEACO	Na bazie wody, gorące grube kruszywo połączone z mokrym piaskiem	U.S. Francja, Hiszpania, Włochy	0,5% masy asfaltu + środek adhezyjny	≤100°C *
Low Emission Asphalt	McConnau-ghay Technologies	Połączenie dodatku chemicznego ze spienianiem asfaltu	U.S	0,4% masy asfaltu	90°C *
Ultrafoam GX	Gencor Industries	Spienianie na bazie wody	U.S	Nie jest konieczny	Nie określono
WAM-Foam	Shell and Kolo-Veidekke	Proces spieniania poprzez dodanie dwóch różnych lepiszczy	U.S, Norwegia	Środek adhezyjny można dodać do miękkiego asfaltu	110–120°C *
Warm Mix Asphalt System	Terex Roadbuilding	Spienianie na bazie wody	U.S	Nie jest konieczny	<32°C *
LEAB	BAM	Na bazie wody, mieszanie kruszyw poniżej temp. wrzenia wody	Niderlandy	0,1% masy asfaltu + środek adhezyjny	90°C [30]

Cd. Tabeli 2.4

Produkt	Firma	Opis	Kraj zastosowania	Dodatek	Temp. produkcji/ przedział redukcji
LT Asphalt	Nynas	Na bazie wody, spienianie asfaltu + hydrofobowy wypełniacz	Włochy, Niderlandy	0,5-1,0% wypełniacza hydrofobowego w stosunku do masy MMA	90°C [30]
Advera	PQ Corporation	Zeolit nasączony wodą	U.S	0,25% masy MMA	10–20°C *
Aspha-Min	Eurovia	Zeolit nasączony wodą	U.S, Francja, Niemcy	0,3% masy MMA	30°C *
Dodatki organiczne					
Sasobit	Sasol	Wosk syntetyczny Fischer-Tropsch	U.S, EU	2,5–3% masy asfaltu (Niemcy) 1–1,5% masy asfaltu (U.S)	10–30°C *
Asphaltan A Romonta N	Romonta GmbH	Wosk Montana asfaltu lanego	Niemcy	1,5–2,0% masy asfaltu	20°C [30]
Asphaltan B	Romonta GmbH	Rafinowany wosk Montana z amidami kwasu tłuszczowego do wałowanych MMA	Niemcy	2–4% masy MMA	20–30°C [30]
Licomont BS 100	Clariant	Amidy kwasy tłuszczowego	Niemcy	3% masy asfaltu	20–30°C [30]
3E LT/Ecoflex	Colas	Brak danych	Francja	Tak, brak danych	30–40°C [30]

Cd. Tabeli 2.4

Produkt	Firma	Opis	Kraj zastosowania	Dodatek	Temp. produkcji/ przedział redukcji
Dodatki chemiczne					
Evotherm ET	Mead-Westvaco	Chemiczna emulsja asfaltowa	U.S, Francja	Forma emulsji bitumicznej	50–75°C*
Evotherm DAT	Mead-Westvaco	Dodatek chemiczny + woda	U.S, Francja	30% masy asfaltu	45–55°C *
Evotherm 3G	Mead-Westvaco	Dodatek chemiczny + woda	U.S	Brak danych	33–45°C*
CECABASE RT	CECA Arkema group	Dodatek chemiczny	U.S, Francja	0,2–0,4% masy MMA	120°C*
Rediset WMX	Akzo Nobel	Kationowe środki powierzch-niowo czynne i dodatek środka organicznego	U.S, Norwegia	1,5–2% masy asfaltu	≥ 30°C *
REVIX	Mathy-Ergon	Środki powierzchniowo czynne, woski, substancje pomocnicze, polimery	U.S	Brak danych	15–26°C [23]

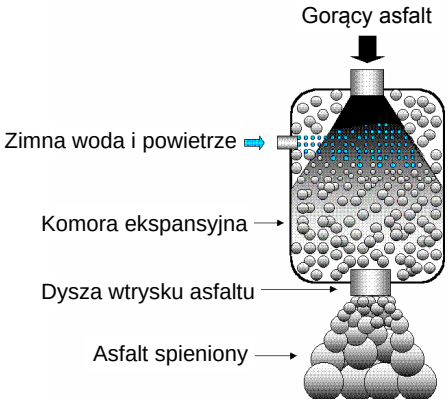
* według danych producenta

2.3 Techniki spieniania asfaltu

Najstarszą technologią obniżania temperatury produkcji MMA jest spienianie asfaltu przez dodanie niewielkiej zawartości wody do gorącego lepiszcza lub bezpośrednio do mieszalnika kruszywa z asfaltem. Opracowano kilka technologii spieniania asfaltu, które podzielić można na dwie grupy [100, 112, 150]:

- na bazie wody (water based),
- dodatki zawierające wodę (water containing).

Początkowo spienianie asfaltu polegało na dodaniu wody o temperaturze pokojowej (ok. 20ºC) do gorącego asfaltu o temperaturze 170–180ºC. W efekcie woda uwalniała parę wodną spieniając asfalt. Powstawało płynne lepiszcze asfaltowe o temperaturze niższej niż 100ºC [58, 60]. W zależności od rodzaju zastosowanego asfaltu podczas spienienia następuje od 15 do 20 krotnie zwiększenie objętości bitumu. W czasie kilkudziesięciu sekund nowe lepiszcze o małej lepkości oraz dużej powierzchni właściwej zapewnia właściwe otoczenie kruszywa w niższej temperaturze [68, 58]. Po kilku minutach para wodna zanika i asfalt odzyskuje swoje pierwotne właściwości. Lepiszcze, w postaci rozpylonej, może być wprowadzone do mieszalnika mechanicznie lub pod ciśnieniem. Po spienieniu asfalt jest wprowadzany do mieszalnika za pomocą specjalnych dysz (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Schemat wytwarzania asfaltu spienionego [121]

Do oceny spienienia asfaltu służą dwa parametry [68]:

- wskaźnik ekspansji (WE),
- czas połowicznego rozpadu – okres półtrwania ($t_{1/2}$).

Wskaźnik ekspansji jest to stosunek maksymalnej objętości asfaltu po spienieniu do objętości asfaltu przed spienieniem. Okres półtrwania, to czas w którym asfalt spieniony zmniejszy o połowę swoją objętość, może wynosić od kil-

kunastu do ponad 30 sekund. Im wyższy współczynnik ekspansji i okres półtrwania tym lepszej jakości jest nowo wytworzone lepiszcze. W omawianej technologii możliwe jest spienianie asfaltów o penetracji od 80 do 200. Optymalna zawartość wody waha się w granicach 2–4% [113, 86, 94]. Z bitumów dostępnych w Polsce najlepsze parametry osiągał asfalt Nyfoam 80 [58]. Badania wskazują na możliwość wykonywania nie tylko MMA z asfaltem spienionym ale również podbudów z granulatem asfaltowym (RAP) [58, 60, 68, 69, 121].

Inny sposób spieniania asfaltu polega na wymieszaniu dwóch rodzajów asfaltu, miękkiego i twardego. Do mieszalnika z wysuszonym kruszywem dodawany jest miękki asfalt o temperaturze ok. 110–130ºC. W drugim etapie, do wstępnie otoczonego błonką asfaltową kruszywa dodawany jest asfalt twardy w postaci spienionej. Mimo, że w tej technologii jedyny stosowany dodatek to woda, należy być bardzo ostrożnym w jej dozowaniu. Wody powinno być tyle, aby asfalt był odpowiednio spieniony. Przy zbyt dużej ilości istnieje ryzyko obmycia kruszywa z lepiszcza [84]. Wadą technologii „water based" są koszty dostosowania wytwórni do spieniania asfaltu, co w początkowym okresie niweluje oszczędności wynikające z niższego zużycia energii.

Dodatkami będącymi „nośnikami" wody, które znalazły zastosowanie w produkcji WMA są zeolity. Istniejące technologie bazujące na zeolitach syntetycznych to Aspha-Min oraz Advera. Spienienie asfaltu możliwe jest dzięki stopniowemu uwalnianiu wody zawartej w strukturze tych minerałów. Obie technologie różnią się w znaczący sposób od spieniania asfaltu wodą. Zeolity dodawane są do mieszanki mineralnej przed wymieszaniem z asfaltem. Uwalnianie wody zeolitowej nie następuje w sposób nagły ale jest procesem długotrwałym, przez co obniżenie lepkości i poprawa urabialności jest możliwa w czasie produkcji, wbudowywania i zagęszczania [30]. Poniżej omówiono główne istniejące technologie obniżania temperatur technologicznych MMA poprzez spienianie asfaltu.

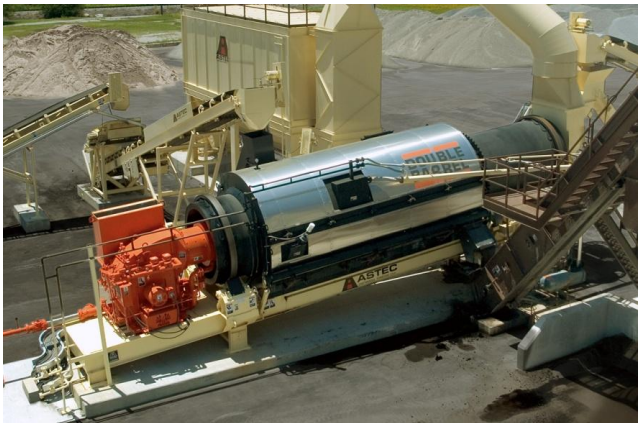
Shell WAM-Foam

Współpraca koncernu petrochemicznego Shell z norweską firmą wykonawczą Kolo-Veidekke zaowocowała opracowaniem technologii zmniejszania temperatury produkcji MMA – WAM-Foam. Podstawa procesu to uzyskanie dwuskładnikowego środka wiążącego, poprzez wprowadzanie miękkiego oraz twardego spienionego asfaltu w różnych fazach cyklu produkcji mieszanki [84]. W pierwszym etapie kruszywo rozgrzane do temperatury 100–120ºC jest mieszane z miękkim asfaltem, stanowiącym zwykle 20 lub 30% masy całego lepiszcza. Temperatura dozowania wykosi ok. 100ºC, co jest wystarczające do wstępnego obtoczenia ziaren kruszywa bitumem [84]. Drugi etap to dodanie spienionego asfaltu twardego. Spienianie uzyskuje się przez wtryskiwanie do gorącego lepiszcza strumienia wody w ilości 1–5% w stosunku do masy twardego asfaltu.

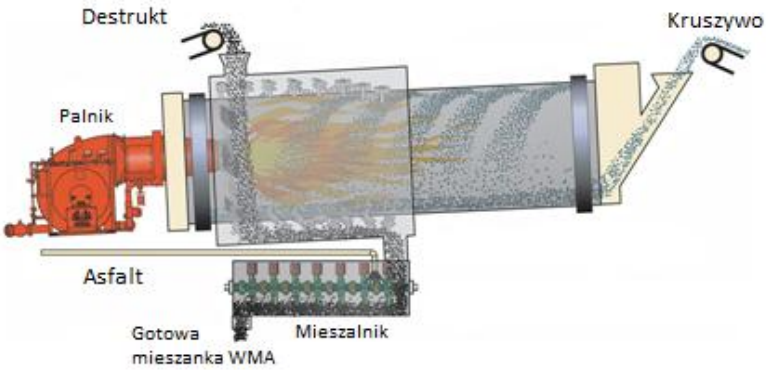
Proces ten zachodzi w komorze spieniania. Kombinacja miękkiego środka wiążącego i spienionego twardego asfaltu zmniejsza lepkość mieszanki i poprawia jej urabialność. Technologia WAM-Foam pozwala obniżyć temperaturę produkcji MMA do 100–120ºC, a temperaturę zagęszczania nawet do 80ºC [78, 84]. Aby można było osiągnąć tak niskie temperatury produkcji należy odpowiednio dobrać komponenty. Zalecane jest dodanie środka polepszającego przyczepność w pierwszym etapie mieszania [23, 30]. W celu zapewnienia odpowiedniej jakości MMA należy również pamiętać, aby cała woda była usunięta w trakcie trwania procesu produkcyjnego. Przy temperaturze produkcji poniżej temperatury parowania wody nie zawsze wymóg ten jest spełniony. Wykorzystanie omawianej technologii do obniżenia temperatur technologicznych MMA skutkuje zmniejszeniem zużycia energii w stosunku do HMA o ok. 30% oraz redukcją emisji CO_2 na podobnym poziomie [84]. Niewątpliwa wada omawianej metody to konieczność modyfikacji wytwórni do potrzeb produkcji WAM-Foam i wysoki koszt instalacji specjalnej komory spieniania asfaltu [20].

Astec Double Barrel Green

Double Barrel Green to kolejna technologia produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło bazującą na spienionym asfalcie. Producent, amerykańska firma ASTEC oferuje pełen zestaw instalacyjny (Astec Green Pac), który zawiera opatentowany zestaw dysz wtryskujących wodę do rozgrzanego bitumu, zbiornik na wodę oraz urządzenia do sterowania wytwórnią. Stacjonarny zestaw do spieniania asfaltu w technologii Double Barrel Green przedstawiono na rysunku 2.4. Rysunek 2.5 przedstawia dwupłaszczowy bęben suszarki Double Barrel Green.



Rys. 2.4. Stacjonarny zestaw do spieniania asfaltu w technologii Double Barrel Green [195]

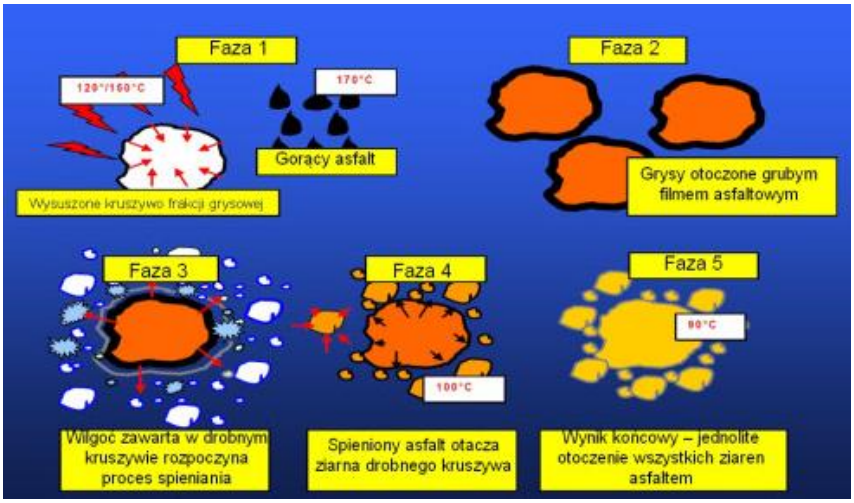


Rys. 2.5. Dwupłaszczyznowy bęben suszarki Double Barrel Green [195]

Poza wodą nie trzeba stosować żadnych dodatków chemicznych ani organicznych. Technologia Double Barrel Green umożliwia zmniejszenie temperatury produkcji MMA do 116–135ºC [71].

Low Energy Asphalt, Low Emission Asphalt

Low-Energy Asphalt (LEA) to francuska technologia opracowana przez firmę Fairco z Zozay [107, 108]. Sam proces produkcji MMA, składający się z kilku charakterystycznych faz (rys. 2.6), różni się znacząco od typowych procesów wytwarzania HMA i WMA. W pierwszym etapie kruszywo grube i część frakcji piaskowej, rozgrzane do temperatury 120–150ºC, jest mieszane z asfaltem o temperaturze takiej jak temperatura lepiszcza stosowanego w tradycyjnej produkcji MMA. Do bitumu dodawany jest środek chemiczny, o nieznanym zastrzeżonym składzie, w ilości około 0,5% masy lepiszcza. Dodatek ten poprawia przyczepność asfaltu do kruszywa oraz pełni rolę regulatora stopnia spieniania [30, 71]. W drugiej fazie do kruszywa gruboziarnistego otoczonego lepiszczem dodane jest zimne, wilgotne kruszywo frakcji piaskowej wraz z wypełniaczem. Działania te mają na celu wywołanie procesu spieniania asfaltu. Wzrost objętości asfaltu umożliwia powleczenie kruszywa drobnego grubszą błonką lepiszcza, a tym samym sprzyja poprawie urabialność mieszanki.



Rys. 2.6. Poszczególne fazy produkcji mieszanki typu LEA [71]

Temperatura w końcowej fazie produkcji mieszanki spada poniżej 100ºC, co pozwala osiągnąć znaczne oszczędności energii przy jednoczesnym zmniejszeniu emisji gazów [30, 107, 108]. Aby móc wykorzystać technologię Low-Energy Asphalt na skalę przemysłową należy odpowiednio dostosować wytwórnię MMA. Zestaw do produkcji LEA zawiera specjalny zbiornik i dozownik wilgotnej frakcji piaskowej, jak również urządzenie do skrapiania kruszywa i system dodawania środków chemicznych do asfaltu. Fazy procesu produkcji mieszanki zostały zmodyfikowane zgodnie z etapami cyklu produkcji LEA. Gotowy zestaw umożliwia również dodawanie granulatu asfaltowego bezpośrednio do mieszalnika [20, 108].

Low Emission Asphalt (LEA CO) to modyfikacja technologii Low Energy Asphalt. Analogicznie do etapów LEA rozgrzane gruboziarniste kruszywa miesza się z gorącym asfaltem zawierającym dodatek chemiczny. Następnie dodawane jest zimne, wilgotne kruszywo drobne, co powoduje spienianie lepiszcza [150].

Aspha-Min, Advera

Metodę obniżania temperatury produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej poprzez dodanie syntetycznego zeolitu (Aspha-Min) zapoczątkowano w Niemczech (Mitteldeutsche Hartstein-Industrie AG). Pierwszym i głównym odbiorcą produktu Aspha-Min była francuska firma drogowa Eurovia, która od 2001 roku rozwija i stosuje technologię WAM. Pierwsze istotne badania laboratoryjne MMA z zeolitem Aspha-Min przeprowadzili Hurley i Prowell [54].

Aspha-Min, czyli syntetyczny glinokrzemian o wzorze chemicznym: $M_2 / {}_zO \bullet Al_2O_3 \bullet x\ S_iO_2 \bullet y\ H_2O$ [51], zawiera około 21% wody (masowo), która jest wydzielana w zakresie temperatur 85–182°C [57]. W momencie dodania zeolitu do mieszanki mineralnej jednocześnie z asfaltem, woda gromadzona w porach molekuł zaczyna się uwalniać. W wyniku parowania wody zeolitowej dochodzi do ekspansji objętościowej asfaltu efektem czego jest spienienie asfaltu i obniżenie jego lepkości. Dzięki temu zwiększa się urabialność MMA i przyczepność asfaltu do kruszywa w niższych temperaturach [56]. Zjawisko to trwa przez około 2 godzin przez co efekt zwiększonej urabialności trwa zarówno w trakcie produkcji, transportu jak i wbudowywania MMA [30, 129].

Zeolity wykorzystywane komercyjnie, w tej technologii, występują w postaci proszku, barwy białej lub żółtawej (fot. 2.1).

Fot. 2.1. Zeolit Aspha-Min i Advera

Przechowywane zeolity powinny być chronione przed wpływem warunków atmosferycznych i zawilgoceniem. Dodany zeolit w recepcie MMA częściowo zastępuje wypełniacz i w badaniach powinien być dokumentowany jako wypełniacz [188, 194]. Zastosowanie innych procedury uwzględniania zeolitu w MMA może doprowadzić do niewłaściwych proporcji „wypełniacz – asfalt", będących przyczyną uszkodzeń nawierzchni [72]. Dozowany zeolit Aspha-Min stanowi 0,3% masy MMA [1, 13, 44, 46, 57, 76, 115, 119, 129].

Optymalny dodatek zeolitu z uwagi na najmniejszą lepkość asfaltu, wynosi 5% w stosunku do masy lepiszcza [117]. W swoich materiałach promocyjnych Eurovia wskazuje, że stosowanie dodatku Aspha-Min może obniżyć temperaturę produkcji o 30°C.

Producent (Eurovia) deklaruje, że dodatek Aspha-Min może być stosowany dla wszystkich powszechnie znanych asfaltów i asfaltów modyfikowanych, każdego rodzaju kruszywa, a także granulatu asfaltowego. Produkcja MMA z dodatkiem zeolitu nie różni się od tradycyjnie produkowanych mieszanek. Problematyczne może być jedynie dozowanie zeolitu. Z uwagi na charakter swojego

działania ważna jest kolejność dozowania poszczególnych składników mieszanki. Zeolit powinien być dozowany razem z wypełniaczem lub bezpośrednio po nim [13, 192]. Dozowanie automatyczne odbywa się z silosu lub przy użyciu dodatkowo zainstalowanego zasobnika wagowego (rys. 2.7). Fotografia 2.2 przedstawia ręczne dodawanie zeolitu w workach.

Rys. 2.7. Ruchomy zasobnik dozowania zeolitu [194]

Fot. 2.2. Ręczne dozowanie zeolitu

Dodatek Advera, podobnie jak Aspha-Min to syntetyczny zeolit. Producent (PQ Corporation, USA) zaleca dozowanie w ilości 0,25% w stosunku do masy MMA [9, 70]. Prowadzone były badania właściwości asfaltu i MMA z innymi, niż zalecane przez producentów, ilościami dodatku [53, 117, 124, 125], a także z wykorzystaniem zeolitu naturalnego klinoptilolitu [36, 117, 126, 127].

Ponieważ technologia produkcji MMA z dodatkiem zeolitu nie różni się od tradycyjnych technologii [13, 142] możliwe jest jej wdrożenie bez ponoszenia znacznych nakładów finansowych.

2.4 Właściwości zeolitów

Zeolity to grupa glinokrzemianów szkieletowych o zróżnicowanej strukturze, w której występują puste przestrzenie w postaci komór i kanałów. Taka specyficzna budowa wewnętrzna nadaje im wiele cech fizycznych i chemicznych, które są niezwykle korzystne dla różnego rodzaju zastosowań przemysłowych. Rozmiary kanałów w zeolitach mieszczą się w granicach od około 3 Å do 30 Å i są wystarczająco duże, aby mogły do ich wnętrza nie tylko dyfundować i penetrować pojedyncze atomy, ale również niewielkie cząsteczki związków chemicznych. Charakterystyczną cechą minerałów tej grupy jest obecność w ich składzie cząsteczek wody związanych w specyficzny sposób z ich strukturą. Jest

to **woda zeolitowa**. Podczas ogrzewania minerału do temperatury około 400ºC woda ta jest oddawana ze struktury minerałów zeolitowych w sposób ciągły, bez zmian objętości kryształu, a podczas ochładzania minerału w środowisku wilgotnym cząsteczki wody są również w sposób ciągły wchłaniane przez jego strukturę.

Pierwszym zeolitem jaki został odkryty był stilbit. Odkrycie to zostało dokonane w 1756 roku przez szwedzkiego mineralogia Cronstedta. Podczas jego identyfikacji Cronstedt zauważył, że ogrzewany minerał traci wodę sprawiając wrażenie wrzącego kamienia i dlatego nazwał ten rodzaj minerałów od greckich słów *zeo* – wrzeć i *lithos* – kamień.

Ogólna formuła krystalograficzna zeolitów ma postać:

$$Me_{x/n} = [Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot zH_2O \tag{2.3}$$

gdzie:

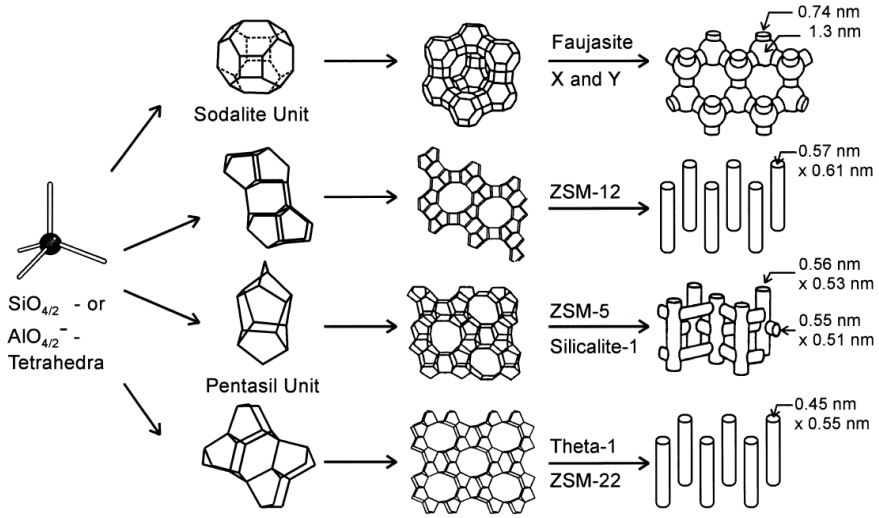
Me – oznacza wymienne kationy metali o wartościowościach n (najczęściej są to kationy metali litowców i berylowców),

y:x – stosunek krzemu do glinu, zawiera się w przedziale od 1 do 5,

x:z – cząsteczki wody znajdujące się w wolnych przestrzeniach i kanałach śródszkieletowych.

Szkielet krystaliczny utworzony jest z tetraedrów AlO_4 i SiO_4, które mogą być zastępowane przez inne pierwiastki, które muszą być izoelektronowe z Al^{3+} i Si^{4+} o podobnych promieniach jonowych. Tak więc szkielet ma ładunek wypadkowy tym większy im więcej w nim jest tetraedrów AlO_4. Zgodnie z regułą Loevensteina nie może być ich jednak więcej niż tetraedrów SiO_4 [18, 48].

Specyficzne własności zeolitów wynikają z wyjątkowej struktury ich szkieletu. Ta struktura ma charakter hierarchiczny, w którym pierwszym stopniem są tzw. PBU (ang. primary building units) utworzone przez tetraedry AlO_4 i SiO_4, które z kolei są połączone narożami w układy pierścieniowe tzw. SBU (ang. secondary building units). Te wtórne jednostki strukturalne łącząc się wolnymi narożami tworzą bryły o różnych kryształach, bryły te zaś tworzą finalny szkielet. W szkielecie tym połączone puste wnętrza tworzą kanały. Hierarchiczną budowę szkieletu zeolitów przedstawiono na rysunku 2.8.



Rys. 2.8. Struktura wybranych zeolitów i ich system kanałów [140]

Genetycznie w grupie minerałów zeolitowych wyróżnia się zeolity naturalne i zeolity syntetyczne. **Zeolity naturalne** reprezentowane są przez ponad 100 różnego typu odmian mineralnych. Powstają w wielu środowiskach i procesach geologicznych. Jednak tylko niektóre z nich występują w formie nagromadzeń ekonomicznie opłacalnych do wydobycia i przeróbki tzw. złóż. Do najważniejszych zeolitów tworzących złoża należą klinoptilolit, filipsyt, chabazyt i mordenit.

Drugi genetyczny typ zeolitów to **zeolity syntetyczne**. Technologie ich otrzymywania intensywnie zaczęły rozwijać się z końcem ubiegłego stulecia. Umożliwiają one otrzymywanie zeolitów o ściśle określonych parametrach struktury, co kwalifikuje je do konkretnych zastosowań przemysłowych (m.in. selektywne sita molekularne). Najpowszechniej otrzymywanymi w procesach przemysłowej syntezy zeolitami są struktury typu Na-X, Na-Y, Na-A, ZSM-5. Syntetyczne zeolity otrzymywane są z odczynników chemicznych w reakcjach krzemianu sodu i glinianu sodu, surowców mineralnych (minerały ilaste, minerały z grupy krzemionki) oraz niektórych odpadów stanowiących uboczne produkty spalania węgla UPS (takich jak popioły lotne) [44]. Synteza w warunkach laboratoryjnych trwa od kilku do kilkudziesięciu godzin, natomiast w środowisku naturalnym proces tworzenia zeolitów z popiołów wulkanicznych zajmuje minimum kilka tysięcy lat.

Zeolity syntetyczne w porównaniu do zeolitów naturalnych są lepszym surowcem mineralnym w technologiach przemysłowych. Naturalne zeolity z reguły wymagają kosztownych modyfikacji struktury w celu ich aplikacji w przemy-

śle. Proces syntezy związany jest również z poniesieniem określonych kosztów, dlatego też substratem do reakcji syntezy powinien być tani materiał mineralny lub odpadowy. Wybrane właściwości naturalnych i syntetycznych zeolitów przedstawiono w tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Właściwości zeolitów naturalnych i syntetycznych [103]

Minerał	Wzór chemiczny	Porowatość [%]	Zdolność wymienna [mval/g]	Największe prześwity kanalików [nm]	Gęstość [g/cm^3]
klinoptilolit	$Na_6[(AlO_2)6(SiO_2)30]\cdot 24H_2O$	34	2,54	0,47	2,16
chabazyt	$Ca_2[(AlO_2)4(SiO_2)8]\cdot 13H_2O$	47	3,81	0,37–0,42	2,05–2,10
mordenit	$Na_8[(AlO_2)8(SiO_2)40]\cdot 24H_2O$	28	2,29	0,67–0,7	2,12–2,15
ZSM-5	$Na_n[(Al_nSi_{96-n}O_{192}]\cdot 16H_2O$	59	2,07	0,53–0,56	2,28
Na-X	$Na_{86}[(Al_{86}Si_{106}O_{348}]\cdot 264H_2O$	50	4,50	0,74	2,36
Na-A	$Na_{12}[(Al_{12}Si_{12}O_{48}]\cdot 27H_2O$	47	5,31	0,41	2,41

Dzięki swoim właściwościom zeolity znajdują zastosowanie w przemyśle produkcji materiałów budowlanych, rolnictwie, medycynie, technologii chemicznej oraz ochronie i inżynierii środowiska [11, 41, 128, 137, 138, 139].

2.5 Korzyści stosowania mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania

Stosowanie mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji przynosi wiele korzyści środowiskowych, technologicznych i ekonomicznych. Ich zakres oraz skala zależą od zastosowanej technologii WMA. Wyszczególnić można trzy sfery potencjalnych korzyści produkcji WMA:

- korzyści środowiskowe,
- korzyści ekonomiczne,
- korzyści technologiczne.

Korzyści środowiskowe

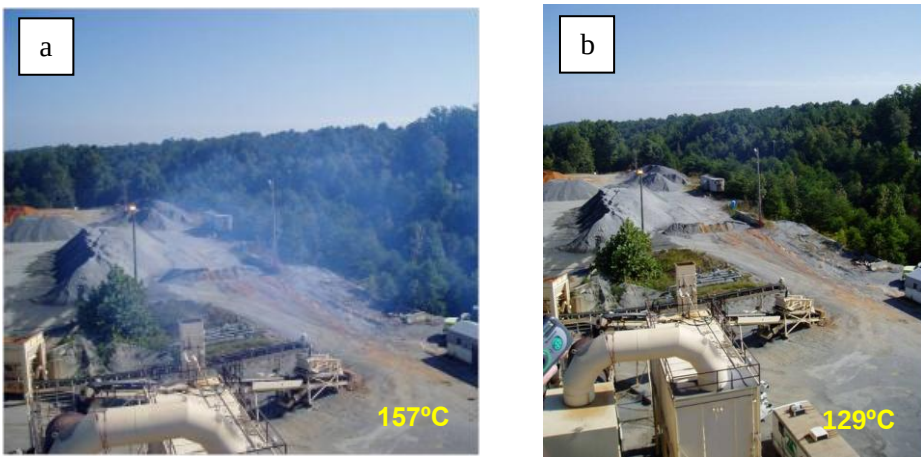
W 1996 Unia Europejska wprowadziła wymóg ograniczenia emisji wyziewów i aerozoli, powstających przy pracy z gorącym asfaltem. Badania wykazują, że emisje gazów i oparów asfaltu praktycznie nie występują przy temperaturze 80°C. Niewielkie ich stężenie występuje w temperaturze 150°C. Natomiast w 180°C emisje gazów i oparów osiągają już bardzo wysokie wartości [112]. Zmniejszenie temperatury produkcji MMA to redukcja emitowanego przez wytwórnie dwutlenku węgla o ok. 40%, a innych związków niebezpiecznych – nawet o 70% [19, 30, 85, 130]. Redukcja temperatury produkcji o 10°C to w przybliżeniu zmniejszenie o połowę emisji oparów i aerozoli [194].

Pierwsze badania WMA z zeolitem przeprowadzone w Niemczech wykazały emisję wyziewów i aerozoli na poziomie 350,7 mg/m^3 w temperaturze produkcji 168°C, oraz 90,4 mg/m^3 po zmniejszeniu temperatury do 142°C. Jest to redukcja emisji oparów o 75% przy spadku temperatury o 26°C (rys. 2.9). Podczas wbudowywania mieszanki odnotowano zmniejszenie emisji tych związków o 90% (rys. 2.10) [13]. Wyniki dotychczas prowadzonych emisji związków niebezpiecznych przy produkcji WMA z zeolitem Aspha-Min zestawiono w tabeli 2.6.

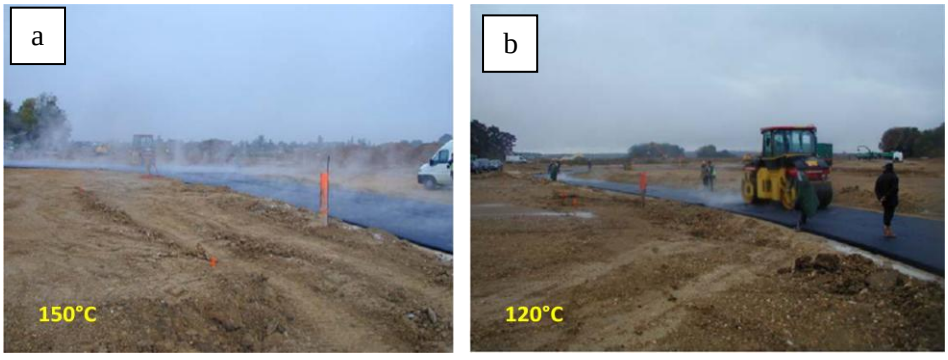
Tabela 2.6. Wpływ obniżenia temperatury produkcji WMA z dodatkiem zeolitu Aspha-Min na redukcję związków niebezpiecznych [13, 116]

Rodzaj związku	Wartość pomierzona		Redukcja [%]	Miejsce pomiaru
	HMA	WMA		
Wyziewy i aerozole	350,7 mg/m^3	90,4 mg/m^3	75	wytwórnia
Ditlenek siarki SO_2	0,109 kg/hr	0,018 kg/hr	83	wytwórnia
Tlenki azotu NO_x	2,36 kg/hr	1,63 kg/hr	31	wytwórnia
Tlenek węgla CO	28,62 kg/hr	10,89 kg/hr	62	wytwórnia
Lotne związki organiczne VOC	3,54 kg/hr	1,32 kg/hr	63	wytwórnia

Badania prowadzone w Ohio wskazują, że wśród technologii WMA (Evotherm, Aspha-Min, Sasobit) największą redukcję związków niebezpiecznych uzyskuje się przy zastosowaniu MMA z zeolitami [116]. Oprócz korzyści środowiskowych zmniejszenie emisji wyziewów i aerozoli poprawia bezpieczeństwo osób zatrudnionych przy produkcji i wbudowywaniu MMA. Lepsze warunki pracy przekładają się na wyższą wydajność i jakość.



Rys. 2.9. Proces produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej a) w technologii na gorąco b) z technologii na ciepło z dodatkiem zeolitu Aspha-Min [196]



Rys. 2.10. Wbudowywanie mieszanki mineralno-asfaltowej a) w technologii na gorąco b) z technologii na ciepło z dodatkiem zeolitu Aspha-Min [13]

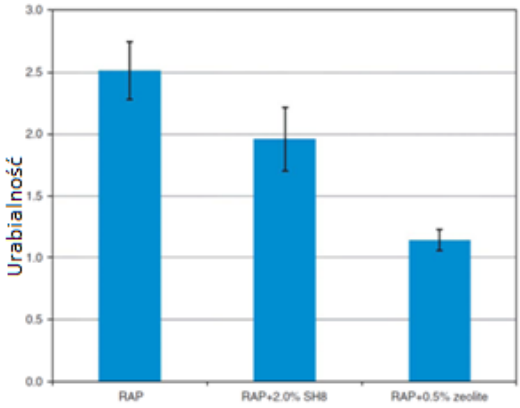
Zmniejszenie emisji związków niebezpiecznych pozwala na bliższe sąsiedztwo zakładu produkcyjnego z zabudową mieszkalną. O ile nową wytwórnię można zlokalizować z dala od skupisk ludzkich, o tyle wytwórnie już istniejące są często „pochłaniane" przez rozrastającą się zabudowę miejską. Wtedy produkcja HMA staje się uciążliwa dla okolicznych mieszkańców.

Mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło mogą być produkowane z dodatkiem miału gumowego (CRM − Crumb Rubber Modifier). Wyniki badań zagęszczalności MMA z asfaltem modyfikowanym 10% dodatkiem miału gumowego wskazują na spadek wolnych przestrzeni po zastosowaniu zeolitu [4]. Trwałość zmęczeniowa MMA z lepiszczem modyfikowanym gumą oraz z do-

datkiem zeolitu Aspha-Min jest porównywalna do trwałości konwencjonalnych MMA [145]. Dodatkowa korzyść to wykorzystanie zużytych opon samochodowych. W ostatnich latach w Europie, w tym w Polsce, powstało wiele zakładów zajmujących się przeróbką zużytych opon na pełnowartościowy materiał do różnorakiego wykorzystania.

Kolejną zaletą WMA jest potencjalnie większe wykorzystanie materiałów z recyklingu starych nawierzchni (RAP − Reclaimed Asphalt Pavement). Destrukt asfaltowy jest wykorzystywany jako pełnowartościowy materiał od ponad trzech dekad w produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco [92, 154, 155], w podbudowach z asfaltem spienionym [58, 59, 60, 61, 62], jak również w technologiach WMA.

Dzięki lepszej urabialności mieszanek na ciepło mogą one zawierać większy dodatek granulatu asfaltowego [17, 130, 131]. Mniejsze starzenie lepiszcza w technologiach WMA w pewien sposób rekompensuje wiek slepiszcza w granulacie asfaltowym, na zasadzie podobnej przy zastosowaniu bardziej miękkiego asfaltu. Prowadzono testy WMA z zeolitem przy zastosowaniu nawet 100% granulatu asfaltowego. Uzyskane wyniki (rys. 2.11), wskazują na dobrą urabialność w temperaturach tak niskich jak 110°C [124].



RAP – MMA z 100% granulatem asfaltowym
RAP+2% SH8 – MMA z 100% granulatem asfaltowym i 2% dodatkiem sasobitu
RAP+0,5% zeolite – MMA z 100% granulatem asfaltowym i 0,5% dodatkiem zeolitu Advera.
Urabialność = 1000/moment obrotowy

Rys. 2.11. Zagęszczalność mieszanek mineralno-asfaltowych w temperaturze 110ºC, po 60 minutach od momentu wykonania zarobu [124]

Niższa temperatura produkcji korzystnie wpływa na spowolnienie starzenia lepiszcza asfaltowego, co przeciwdziała sztywnieniu warstw z materiałami z recyklingu. Granulat asfaltowy jest tańszy od pozostałych materiałów kamiennych, co przynosi dodatkowe oszczędności z zastosowania technologii WMA.

Korzyści ekonomiczne

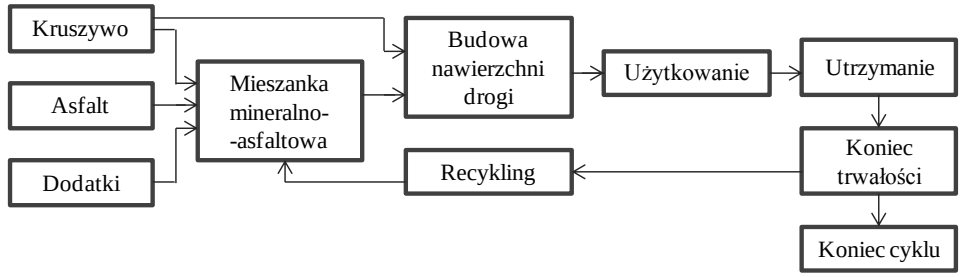
Z wytwarzaniem mieszanek mineralno asfaltowych w technologii na ciepło wiążą się wymierne korzyści ekonomiczne. Szacuje się, że obniżenie temperatury o 30°C to zmniejszenie zużycia energii o 9 kWh na 1 tonę gotowej MMA [190]. Produkcja WMA pochłania 60-80% energii potrzebnej przy produkcji HMA [30, 80].

Rzeczywista wartość osiąganych korzyści jest trudna do obliczenia, zależy od wybranej technologii oraz rodzaju paliwa używanego w procesie produkcyjnym. W początkowej fazie stosowania WMA ponoszone nakłady niejednokrotnie przewyższają oszczędności wynikające z niższego zużycia energii. Wynika to z konieczności dostosowania wytwórni do nowej technologii. Również zakup stosowanych dodatków obniżających temperaturę stanowi koszt (tabela 2.7). Jednak w perspektywie długofalowej stosowanie WMA może być również opłacalne ekonomicznie.

Tabela 2.7. Koszty zastosowania WMA w różnych technologiach [112]

Technologia WMA	WAM-Foam	**Aspha**-M**in**	Sasobit	Evotherm
Koszt modyfikacji wytwórni	120–280 tyś zł	**0-160 tyś zł**	**0-160 tyś zł**	minimalny
Licencja	60 tyś w pierwszym roku 20 tyś zł/ wywtównię/ rocznie 1,2 zł/tonę MMA	**brak**	brak	brak
Koszt materiałów	brak	**2,4 zł/lb**	3,2zł/lb	7–10% więcej niż asfalt
Zalecane dozowanie		**0,3% masy MMA**	1,5-3% masy asfaltu	Stosowane zamiast asfaltu
Przybliżony koszt na tonę gotowej MMA	1,20zł	**14,4 zł**	5,2–10,4 zł	14,0–16,0 zł

Ocena efektywności stosowania danej technologii WMA jest oparta o szacowanie kosztów w cyklu życia nawierzchni asfaltowej. Typowy cykl życia nawierzchni asfaltowej przedstawiono na rysunku 2.12.



Rys. 2.12. Cykl życia nawierzchni asfaltowej

Przeprowadzone badania wskazują na 2,58% redukcję kosztów, w całym cyklu życia, nawierzchni wykonanej w technologii WMA z zeolitem, przy 80% wzroście trwałości nawierzchni w stosunku do nawierzchni wykonywanych technologią na gorąco [33]. Łączny spadek wydobycia kruszyw, emisji gazów i zużycia energii zmniejsza się o 13–14% po dodaniu 15% granulatu asfaltowego [132].

Oner i Sengoz przeprowadzili analizę studium przypadku kosztu wykonania nawierzchni z mieszanki mineralno-asfaltowej 1 km autostrady w rożnych technologiach WMA z granulatem asfaltowym oraz bez ich użycia [97]. Wyniki zestawiono w tabeli 2.8.

Tabela 2.8. Koszt wykonania nawierzchni z mieszanki mineralno-asfaltowej na długości 1 km autostrady w Turcji w różnych technologiach [97]

Technologia		Łączny koszt wykonania nawierzchni z MMA na 1 km autostrady [zł], przy długość odcinka:		
		25 km	50 km	75 km
HMA		205 712	209 671	213 629
WMA	Sasobit	204 976	208 935	212 893
	Rediset WMX	206 297	210 256	214 214
	zeolit Advera	**203 030**	**206 989**	**210 947**
	Sasobit + 30% RAP	155 523	159 481	163 440
	Rediset WMX + 10% RAP	190 177	194 136	198 094
	zeolit Advera + 20% RAP	**171 354**	**175 254**	**179 213**

Zawartość materiału z recyklingu wg [97] była maksymalną przy której spełnione zostały tureckie wymagania odnośnie właściwości fizykomechanicznych MMA. Analiza kosztów budowy autostrady potwierdza możliwość użycia granulatu asfaltowego w technologiach WMA oraz redukcję kosztu inwestycji drogowej.

Dodatkowa zaleta wynikająca z obniżenie temperatury produkcji to mniejsze zużycie podzespołów w zakładzie produkcji MMA [22]. Również rygorystyczne normy dotyczące emisji związków niebezpiecznych i wysokie kary za przekroczenia sprawiają, że produkcja WMA staje się coraz bardziej atrakcyjną alternatywą w stosunku do mieszanek tradycyjnych.

Korzyści technologiczne

Stosowanie mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło przynosi szereg korzyści technologicznych. Lepsza urabialność mieszanki oraz niższa temperatura wbudowywania i zagęszczania WMA umożliwia wydłużenie drogi i czasu transportu gotowej mieszanki. W tym przypadku aby nie nastąpiło nadmierne ochłodzenie uniemożliwiające poprawne zagęszczania, mieszankę z dodatkiem obniżającym temperaturę należy wyprodukować w temperaturze wyższej. Niższa temperatura wbudowywania pozwala także na wydłużenie sezonu robót drogowych oraz szybsze oddanie nawierzchni do ruchu [20, 150]. Jest to szczególnie istotne przy remontach dróg o dużym natężeniu ruchu lub remontach nawierzchni lotniskowych [35]. Niższe temperatury technologiczne wpływają korzystnie także na właściwości asfaltu, który w mniejszym stopniu ulega procesowi starzenia.

Mieszanki mineralno asfaltowe na ciepło pozwalają na większe wykorzystanie granulatu asfaltowego pochodzącego z recyklingu nawierzchni oraz stosowanie miału gumowego.

Wszystkie przedstawione wyżej korzyści technologiczne przekładają się na korzyści ekonomiczne, co sprawia że WMA są bardzo atrakcyjne zarówno dla inwestora jak i wykonawcy.

2.6 Proces projektowania mieszanki mineralno asfaltowej o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania

Zarówno normy europejskie z serii PN-EN, jak i obowiązujące w Polsce dokumenty aplikacyjne (Wymagania Techniczne) odnoszą się do mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco. Na obecną chwilę nie ma obowiązujących aktów prawnych na podstawie których można w Polsce projektować i wbudowywać mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło. Na podstawie wieloletnich i różnokierunkowych badań WMA można stwierdzić, że proces projektowania recepty mieszanki WMA, mimo że zależy od technologii WMA, to przebiega w sposób podobny do projektowania recepty MMA tradycyjnej (tabela 2.9).

Tabela 2.9. Etapy projektowania składu mieszanki WMA oraz ewentualne różnice w stosunku do mieszanek HMA [73, 98, 150]

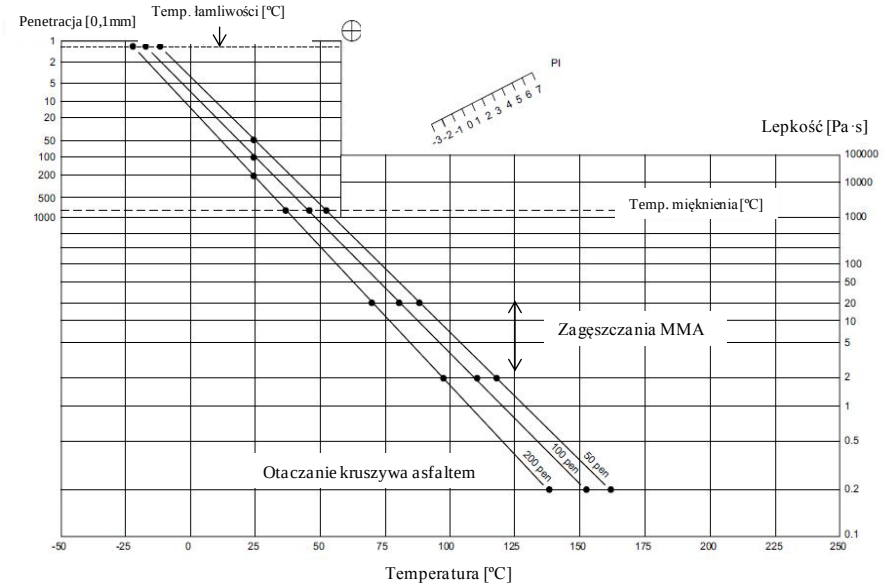
Lp.	Etap projektowania recepty	Ewentualne różnice w stosunku do projektowania składu MMA tradycyjnej
1.	Dane podstawowe	Wybór technologii WMA Określenie ilości dodatku WMA Określenie potrzeby stosowania innych dodatków
2.	Dobór rodzaju kruszyw i projektowanie mieszanki mineralnej	Bez zmian*
3.	Określenie ilości dozowanego asfaltu	Bez zmian
4.	Określenie warunków przygotowania i zagęszczania próbek	Konieczne indywidualne określenie temperatury zagęszczania próbek. Energia zagęszczania bez zmian
5.	Zakres badan laboratoryjnych	Bez zmian
6.	Kryteria oceny zaprojektowanej MMA	Bez zmian
7.	Określenie temperatur technologicznych	Ustalane indywidualnie w zależności od celu zastosowania mieszanki WMA W zależności od stosowanej technologii na podstawie badań lepkości asfaltu lub badan zagęszczalności MMA

*W technologii WMA z dodatkiem zeolitu należy ilość dozowanego wypełniacza pomniejszyć o ilość dodawanego zeolitu.

Wynikiem prowadzonych w Polsce badań MMA o obniżonej temperaturze otaczania są opublikowane wstępne zalecenia dotyczące tych mieszanek [73]. Potwierdzono, że typ uziarnienia i rodzaj lepiszcza należy przyjmować zgodnie z wymagania technicznymi obowiązującymi w odniesieniu do MMA na gorąco. Istotna różnica jest w warunkach zagęszczania laboratoryjnego oraz w określaniu temperatur technologicznych, które zależą bezpośrednio od wybranej technologii WMA. Należy przy tym pamiętać, że jedynie laboratoryjne badania właściwości MMA pozwalają sprawdzić poprawność doboru poszczególnych składników. Zgodnie z normą PN-EN 13108-20:2008 [183] dowodem, że zaprojektowana MMA pod względem składu oraz cech fizycznych i mechanicznych spełnia wszystkie wymagania krajowego dokumentu aplikacyjnego (Wymagań Technicznych) jest Badanie Typu. Badania te należy przeprowadzić przed

pierwszym wprowadzeniem mieszanki mineralno-asfaltowej na rynek oraz powtarzać w przypadku istotnej zmiany we właściwościach używanych materiałów składowych.

W procesie projektowania MMA na ciepło ważne jest prawidłowe określenie temperatur technologicznych. Jak opisano w rozdziale 2.1 niniejszej pracy, w celu zapewnienia właściwego otoczenia ziaren kruszywa lepiszczem oraz prawidłowego zagęszczania mieszanki mineralno-asfaltowej asfalt powinien mieć odpowiednią lepkość. Określanie temperatur technologicznych asfaltu oraz umownych stanów reologicznych w funkcji temperatury możliwe jest za pomocą karty jakości asfaltu (BTDC − The Bitumen Test Data Chart). Wykres przedstawia zmienność własności asfaltu wraz ze zmianami temperatury [16]. Na rysunku 2.13 przedstawiono kartę jakości asfaltu opracowaną przez Heukeloma w latach 60–tych z zaznaczonymi wartościami charakterystycznymi asfaltów o różnych penetracjach.

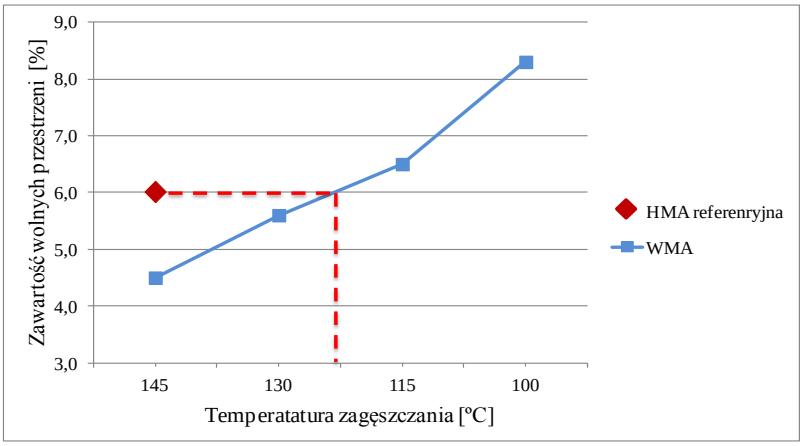


Rys. 2.13. Karta jakości asfaltu [49]

Określanie temperatur technologicznych WMA jest teoretycznie możliwe za pomocą karty jakości asfaltu. Ponieważ jednak wykres BTDC był opracowany z uwzględnieniem czystych asfaltów, w przypadku modyfikacji lepiszcza różnymi dodatkami metoda ta może okazać się bezużyteczna. Wiele technologii WMA zależy nie tylko od redukcji lepkości ale także od interakcji bitum-kruszywo. W niektórych technologiach, jak na przykład WMA z zeolitami, efekt obniżania temperatur nie jest całościowo rozpoznany.

W metodach polegających na spienianiu asfaltu wodą (water based) karta BTDB również będzie mało przydatna. Metody te zależą od zmian lepkości w krótkim czasie, a spienianie jest efektem wprowadzenia wody tuż przed zmieszaniem asfaltu z kruszywem i wymaga innego podejścia do ustalenia prawidłowych temperatur mieszania i zagęszczania MMA.

Właściwa temperatura zagęszczania może być ustalona przez porównanie gęstości objętościowej lub zawartości wolnych przestrzeni w zagęszczonych próbkach WMA i HMA referencyjnej (rys. 2.14).

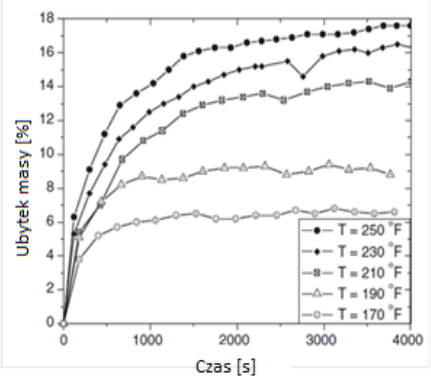


Rys. 2.14. Metoda ustalania temperatury zagęszczania próbek WMA przez porównanie zawartości wolnych przestrzeni

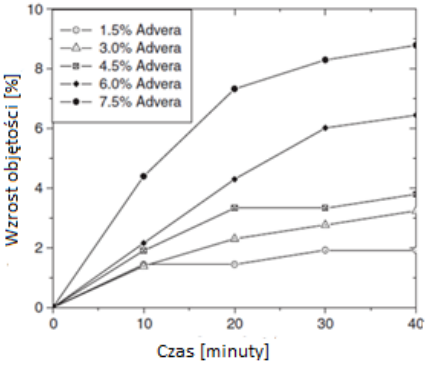
Przyjmując wartość gęstości objętościowej/ zawartości wolnych przestrzeni w próbkach HMA po zagęszczeniu jako punkt odniesienia i porównując z wynikami uzyskanymi dla próbek zagęszczonej WMA w różnych temperaturach. Temperatura, przy której porównywane wartości są takie same będzie właściwą temperaturą zagęszczania.

2.7 Wpływ dodatku zeolitów na właściwości asfaltu

Działanie dodatku w postaci zeolitu polega na stopniowym uwalnianiu wody i spienieniu asfaltu. Wyjaśnieniem istoty tego zjawiska zajmował się Lai z zespołem [83]. Materiałem użytym w badaniach był zeolit Advera. Lai analizował uwalnianie wody zeolitowej, w funkcji czasu i temperatury, na podstawie ubytku masy. Badał również wpływ ilości dozowanego zeolitu na wzrost objętości lepiszcza asfaltowego. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunkach 2.15 i 2.16.



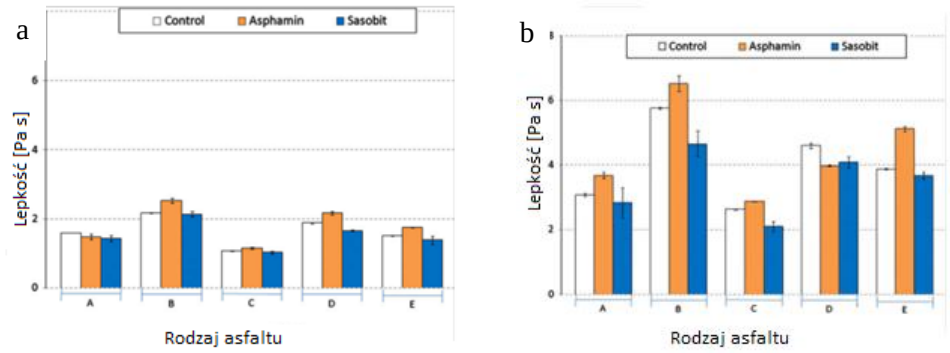
Rys. 2.15. Procentowy ubytek masy Advera przy użyciu masy wyjściowej 10,0 g, w zależności od temperatury [83]



Rys. 2.16. Wzrost objętości asfaltu z dodatkiem zeolitu Advera w temperaturze badania 121ºC (250ºF) [83]

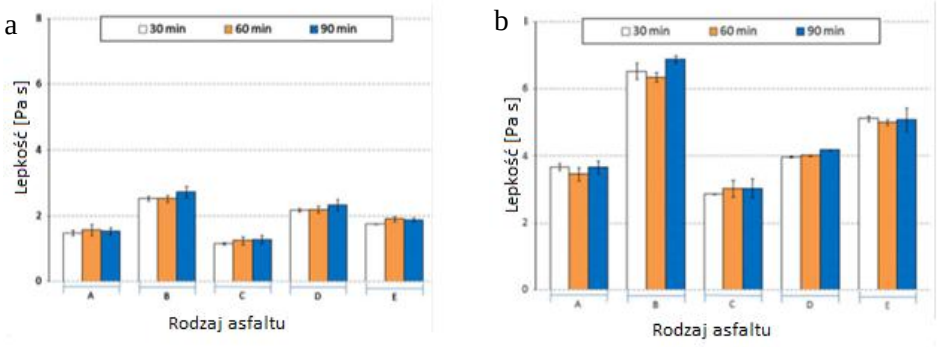
Zeolit Advera uwalnia wodę stopniowo w czasie, przy czym stabilizacja następuje po 20–40 minutach w zależności od temperatury. Im wyższa temperatura tym więcej wody ze struktury zeolitu jest uwalniane. Na tej podstawie można wnioskować, że poprawa urabialności MMA z dodatkiem zeolitu Advera będzie możliwa po minimum 20 minutach od dozowania materiału zeolitowego. W celu efektywnego spienienia asfaltu w tej technologii potrzebna jest temperatura powyżej 99°C (210°F), optymalnie 110–120°C [83].

Pierwsze badania właściwości reologicznych asfaltu z dodatkiem zeolitu prowadzone były przez Wasiuddina z zespołem. Uzyskane wyniki wskazują na spadek lepkości asfaltu z dodatkiem zeolitu, jednak nie były to zmiany znaczące [136]. Duży wkład w badania asfaltów z dodatkami WMA wnieśli Amirkhanian i Akisetty [1, 2, 5, 45, 76, 87, 146]. Ogólnie wyniki ich badań wskazują na wzrost lepkości bitumu z dodatkiem zeolitu. Wzrasta lepkość czystego lepiszcza [45], asfaltów modyfikowanych 10% miału gumowego [1, 2], jak i lepiszczy bitumicznych z 15% dodatkiem asfaltu po symulacji procesu recyklinowania nawierzchni [76, 87]. Wzrost lepkości jest większy w temperaturze badania równej 120ºC niż w 135ºC (rys. 2.17).



Rys. 2.17. Lepkość asfaltów modyfikowanych 10% dodatkiem miału gumowego z dodatkami WMA Aspha-Min i Sasobit w temperaturze badania: a) 135°C, b) 120°C [1]

Testy przeprowadzane w różnych przedziałach czasowych, liczonych od momentu wymieszania asfaltu z zeolitem (30, 60, 90 minut) również wskazują na wzrost lepkości po zastosowaniu materiału zeolitowego [1] (rys. 2.18).



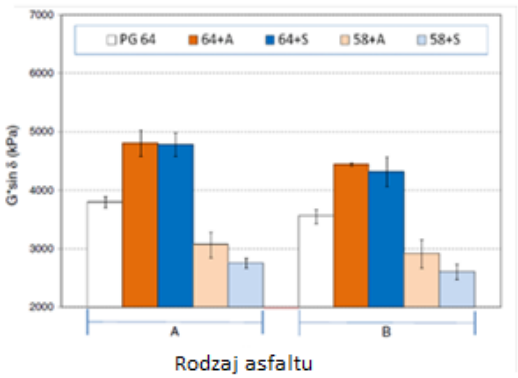
Rys. 2.18. Lepkość asfaltów modyfikowanych 10% dodatkiem miału gumowego z zeolitem Aspha-Min w funkcji czasu w temperaturze badania: a) 135°C, b) 120°C [1]

Obszerne badania asfaltów z dodatkiem zeolitów przeprowadził również Sengoz z zespołem. Jako dodatek stosował zarówno zeolit syntetyczny jak i naturalny. Lepiszcze asfaltowe było modyfikowane materiałem zeolitowym w ilości 3, 4, 5, 6, 7% w stosunku do masy bitumu. Wyniki opisanych badań przedstawiono w tabeli 2.10. Analiza wyników wskazuje na spadek lepkości asfaltu przy zastosowaniu optymalnej zawartości zeolitu wynoszącej 5%. Efektem jest potencjalna możliwość zmniejszenia temperatury produkcji i zagęszczania o 6–8ºC [117].

Tabela 2.10. Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltu z dodatkiem zeolitu oraz temperatury technologiczne WMA określone na podstawie tych badań [117]

Typ dodatku	Ilość dodatku [%]	Lepkość [mPa·s] w temp. badania:		Zalecana temperatura [ºC]	
		135ºC	160ºC	mieszania	zagęszczania
brak		412,5	137,5	156–163	143–149
zeolit naturalny	3	362,5	162,5	158–168	141–149
	4	350,0	125,5	153–160	139–142
	5	325,0	113,0	150–157	137–142
	6	400,0	187,5	165–174	145–154
	7	487,5	187,5	164–172	149–156
zeolit syntetyczny	3	350,0	138,0	155–162	139–146
	4	325,0	125,0	152–159	136–143
	5	312,5	112,5	149–152	135–142
	6	437,5	150,0	158–165	145–151
	7	512,5	175,0	163–169	149–155

Szczegółowe badanie modułu sztywności przeprowadzone w szerokim zakresie niskich i wysokich częstotliwości oraz przy różnych temperaturach nie wykazały wpływu dodatku zeolitu na badaną cechę. Moduł sztywności wzrastał wraz ze wzrostem częstotliwości i spadkiem temperatury badania [117]. Badania asfaltów z dodatkiem lepiszcza z recyklingu nawierzchni w reometrze BBR w temperaturze − 12ºC, po procesie starzenia RTFOT oraz RTFOT i PAV, również wskazują na zwiększenie sztywności lepiszcza z dodatkiem zeolitu [3, 5]. W przypadku stosowania technologii WMA z zeolitem i użyciem kruszyw RAP konieczne jest stosowanie miękkiego lepiszcza (PG-58). Modyfikacja zeolitem lepiszcza PG-64 z dodatkiem zestarzonego bitumu skutkuje dużym usztywnieniem asfaltu [87] (rys. 2.19).



Legenda:
PG-64 – asfalt referencyjny; PG 64-22 według klasyfikacji AASHTO M320 bez dodatku,
64+A – asfalt PG 64-22 z zeolitem Aspha-Min,
64+S – asfalt PG 64-22 z dodatkiem Sasobitu,
58+A – asfalt PG 58-28 z zeolitem Aspha-Min
58+S – asfalt PG 58-28 z dodatkiem Sasobitu.

Rys. 2.19. Moduł sztywności asfaltów z 15% dodatkiem lepiszcza z recyklinowanej nawierzchni oraz dodatkiem zeolitu Aspha-Min i Sasobitu [87]

Wyniki badań asfaltów z dodatkiem zeolitu prezentowane w literaturze są niejednoznaczne. Zeolit nie jest rozpuszczalny w asfalcie i nie tworzy z bitumem homogenicznej cieczy. Materiał zeolitowy częściowo zastępuje wypełniacz i wraz z lepiszczem stanowi zaczyn asfaltowy. Pozostając w postaci stałej wpływa na usztywnienie bitumu.

2.8 Właściwości mechaniczne mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania z dodatkiem materiałów zeolitowych

Badania właściwości mieszanek mineralno asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji i zagęszczania z dodatkiem zeolitów obejmują okres ostatnich dziesięciu lat. Pierwsze obszerne testy laboratoryjne w zakresie technologii WMA z wykorzystaniem tych minerałów były prowadzone w 2005 roku przez Hurleya i Prowella [54]. W celu oceny wpływu dodatku zeolitu Aspha-Min na własności MMA, do analiz wykorzystano dwa rodzaje kruszyw (granit i wapień) oraz dwa rodzaje asfaltu (PG 64-22 and PG58-28). Próbki do badań zagęszczano wibracyjnie w temperaturach: 149ºC, 129ºC, 110ºC, 88ºC. Temperatura mieszania była ok. 19ºC wyższa od temperatury zagęszczania. Zawartość wolnych przestrzeni w zagęszczonych próbkach wskazuje, że dodatek zeolitu poprawia zagęszczanie w stosunku do MMA referencyjnej, niezależnie od rodzaju asfaltu, kruszywa i temperatury zagęszczania. Ciekawe było to, że zawartość wolnych przestrzeni wzrastała przy spadku temperatury zagęszczania z 149°C do 129°C, a następnie pozostawała na podobnym poziomie, mimo niższej temperatury zagęszczania [54]. Autorzy raportu takie zjawisko tłumaczyli mniejszym starzeniem się bitumu i zastosowaniem gruboziarnistego kruszywa. Również w prób-

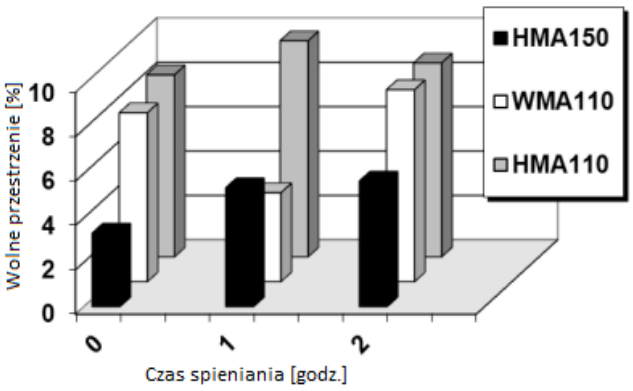
kach zagęszczanych przy użyciu prasy żyratorowej zagęszczalność mierzona zawartością wolnych przestrzeni spadła po zastosowaniu zeolitu o 0,65% w porównaniu do MMA referencyjnej. Badania prowadzone przez Sancheza-Alonso z zespołem, również wskazują na poprawę zagęszczalności po dodaniu zeolitu. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej spadła z 7,6% do 7,2% przy obniżeniu temperatury zagęszczania ze 160°C do 120°C [115].

Przeprowadzone przez Hurleya i Prowella badania laboratoryjne były punktem wyjścia do wykonania wieloczynnikowej analizy wariancji w celu oceny wpływu poszczególnych czynników (kruszywo, asfalt, temperatura zagęszczania, dodatek zeolitu) na uzyskiwane rezultaty. Na tej podstawie wykazano, że dodatek zeolitu ma znikomy wpływ na moduł sztywności oraz głębokość kolein MMA. Wynik badania modułu sztywności był związany głównie z rodzajem zastosowanego asfaltu. Odporność na deformacje trwałe była zależna od rodzaju zastosowanego kruszywa i asfaltu, w mniejszym stopniu od temperatury zagęszczania [54]. Wyniki badań koleinowania APA (Asphalt Pavement Analyzer) prowadzone w Stanach Zjednoczonych wskazują na negatywny wpływ dodatku zeolitu na okleinowanie w temperaturze produkcji wynoszącej minimum 129ºC. Dla temperatur produkcji poniżej 129ºC dodatek zeolitu poprawia odporność na deformacje trwałe w porównaniu do HMA [57]. Wyniki badań głębokości koleiny (APA) na próbkach wyciętych z nawierzchni dla WMA z zeolitem są porównywalne do wyników dla próbek referencyjnych [77]. Analizy przeprowadzone w Polsce, zgodnie z procedurą normy europejskiej [172], wskazują na pogorszenie parametrów koleinowania (WTS_{AIR}, PRD_{AIR}) dla WMA z zeolitami [71, 118]. Wpływ na wyniki badań odporności na deformacje trwałe mogą zależeć od użytej metody badawczej oraz użytych w MMA rodzaju kruszyw, asfaltu i zeolitu.

Dodatek zeolitu, przy obniżeniu temperatury zagęszczania, wpływa negatywnie na wododporność [54, 115]. Odporność na działanie wody WMA z zeolitem poprawiła się po dodaniu 1–1,5% hydratyzowanego wapna, natomiast standardowe środki adhezyjne były nieskuteczne [54]. Pozytywny wpływ dodatku wapna hydratyzowanego na wodoodporność WMA z zeolitem potwierdziły analizy opisane w [75]. Badania prowadzone przez Judyckiego i Stienssa wskazują na zwiększenie wskaźnika ITSR z 86,1% w odniesieniu do próbek HMA referencyjnych o temperaturze produkcji 160ºC, do 91,5% w przypadku próbek WMA z zeolitem o temperaturze produkcji 135°C. Po zastosowania asfaltu modyfikowanego 40/80-55 nastąpił wzrost wskaźnika ITSR z 89,9% do 95,0% [71, 118]. Wytrzymałość próbek WMA z zeolitem, wyciętych z nawierzchni po roku od jej wykonania, jest większa niż próbek HMA Takie wyniki, zdaniem autorów raportu [54] są dowodem dobrej wodoodporności nawierzchni wykonanej w tej technologii. Badania zespołu: Kim, Zhang i Ban wykazały, że wytrzymałość

próbek WMA z zeolitem wyciętych z nawierzchni jest nie mniejsza niż próbek HMA. Spadła natomiast wytrzymałość próbek WMA po nasyceniu ich wodą, co miało wpływ na zmniejszenie wskaźnika ITSR ze 100,2% (próbki HMA) do 73,9% (próbki WMA). Podobne rezultaty uzyskano na próbkach WMA wykonanych z dodatkiem środków chemicznych w postaci emulsji [77].

Vaiana z zespołem, w swoich badaniach [129] zajmował się określeniem zależności między czasem jaki upływa od wymieszania zarobu do wykonania próbek a właściwościami MMA. Wyniki tych badań wskazują, na poprawę zagęszczalności MMA z zeolitem po 1 godzinnym kondycjonowaniu zarobu w temperaturze zagęszczania w suszarce. Jest to efekt stopniowego uwalniania wody ze struktury zeolitów. Zjawisko to wydaje się zanikać po dwóch godzinach kondycjonowania MMA (rys. 2.20).



Legenda:
HMA150 – MMA referencyjna, gdzie: Tm=150ºC i Tc=130ºC
HMA110 – MMA kontrolna, gdzie: Tm=110ºC i Tc=90ºC
WMA110 – MMA z 0% dodatkiem zeolitu, gdzie: Tm=110ºC i Tc=90ºC
T m – temperatura wytwarzania MMA
Tc – temperatura zagęszczania MMA

Rys. 2.20. Zawartość wolnych przestrzeni w zależności od czasu spieniania asfaltu wodą uwalnianą ze struktury zeolitu Aspha-Min [129]

Zawartość wolnych przestrzeni w WMA z zeolitem (Tm=110ºC, Tc=90ºC) po 1 godzinnym kondycjonowaniu zarobu wynosiła 4%. Jest to wartość porównywalna do wyników uzyskiwanych na próbkach HMA (Tm=150ºC, Tc=130ºC) zagęszczanych bez kondycjonowania [109, 129].

Gandhi z zespołem [46] opisał wpływ starzenia długoterminowego na właściwości WMA z dodatkiem zeolitu oraz Sasobitu. Badane były próbki MMA z dodatkiem lepiszcza PG 64-22 pochodzącego z dwóch różnych źródeł; z użyciem dwóch rodzajów kruszyw: granitu i marmuru. Zeolit Aspha-Min dozowano w ilości 0,3% w stosunku do masy MMA. Jako środek adhezyjny użyto 1% dodatek wapna hydratyzowanego. HMA referencyjna była mieszana w temperaturze 150ºC a WMA w 120ºC. Temperatura zagęszczania była o 5ºC niższa od temperatury produkcji. Na próbkach wykonanych w prasie żyratorowej zbadano moduł sztywności w 3 temperaturach badania 5ºC, 25ºC, 40ºC, odporność

na koleinowanie metodą APA oraz wodoodporność mierzoną wskaźnikiem ITSR. Powyższy zestaw badań powtórzono na próbkach poddanych kondycjonowaniu przez 120 h w suszarce z wymuszonym obiegiem w temperaturze 85ºC. Jest to symulacja procesu starzenia zagęszczonych mieszanek w okresie 7–10 lat. Otrzymane wyniki były podstawą statystycznej oceny wpływu poszczególnych składników na właściwości MMA. Próbki WMA z dodatkiem zeolitów, w porównaniu do próbek HMA, miały znacznie niższe moduły sztywności w temperaturze badania 25ºC i 40ºC. Wskaźnik wodoodporności ITSR był wyższy dla WMA z zeolitami niezależnie od pozostałych czynników (rodzaj asfaltu, kruszywa, wiek badanych próbek). Natomiast odporność na deformacje trwałe, mierzona głębokością koleiny, dla WMA z zeolitem uległa pogorszeniu. Na podstawie tych badań można wnioskować, że dodatek zeolitu nie ma znaczącego wpływu na właściwości MMA po procesie starzenia [46].

2.9 Inne dodatki stosowane do obniżania temperatur technologicznych mieszanek mineralno-asfaltowych

Dodatki organiczne są to woski, które po wymieszaniu z lepiszczem tworzą homogeniczną mieszaninę z bazowym asfaltem i obniżają jego lepkość w stanie płynnym [30, 31]. Zmniejszenie lepkości asfaltu przez dodanie wosku nie wnika jedynie z niższej lepkości dodatku. Istotne znaczenie ma tutaj także tzw. efekt smarowania [10], porównywalny do efektów otrzymywanych przez zastosowanie dodatków chemicznych.
Obecnie istniejące organiczne dodatki, zmieniające lepkość asfaltu, można przyporządkować do trzech grup [188]:

- wosk Fischera-Tropscha (wosk F-T),
- amid kwasu tłuszczowego (wosk amidu),
- wosk Montana.

Parafiny Fischera-Tropscha (FT) to alifatyczne węglowodory o długich łańcuchach od C_{40} do $C_{115,}$ różniące się od długości łańcucha parafiny zawartej w asfalcie (C_{15}–C_{50}) [28, 122], o temperaturze topnienia powyżej 98°C [38]. Przykładem syntetycznego wosku jest produkt Sasobit będący parafiną produkowaną z gazyfikacji węgla metodą Fischera-Tropscha [29, 198]. W czystej postaci temperatura topnienia Sasobitu wynosi około 100°C. Po połączeniu z asfaltem jego temperatura topnienia zmniejsza się do ok. 80–85°C, co umożliwia zagęszczanie MMA w temperaturze niższej niż 100°C [21, 28]. Krystalizacja zaczyna się w 105°C i jest zakończona w 65°C [20]. Sasobit jest stosowany w ilości 0,8–4% w stosunku do masy bitumu [56, 64, 65]. Badania wykazują, że dodatek większy niż 4% pogarsza właściwości niskotemperaturowe asfaltu [38]. Sasobit zmniejsza lepkość asfaltu przy wyższych temperaturach zagęszczania, a zwiększa przy niskich [51, 66, 95, 136, 152]. Każde lepiszcze ma inną

temperaturę krytyczną, poniżej której po dodaniu Sasobitu lepkość będzie wzrastać [135]. Zastosowanie Sasobitu poprawia urabialność i zagęszalność, co pozwala na obniżenie temperatury produkcji o ok. 20–30°C [14, 30, 56, 105, 112, 153]. Modyfikacją dodatku Sasotit jest produkt Sasoflex, będący połączeniem środka obniżającego temperaturę (Sasobit) i elastomeru Stydien-Butadien-Styren (SBS). Jednak badania Sasobitu z dodatkiem elastomeru wskazują na znaczne zmniejszenie możliwości obniżania temperatur technologicznych przez modyfikację SBS [79].

Amidy kwasu tłuszczowego to alifatyczne węglowodory o długich łańcuchach, które produkowane są syntetycznie [30]. Amidy kwasu tłuszczowego rozpuszczają się całkowiciew asfalcie w temperaturze powyżej 140°C [190]. Podczas schładzania tworzą one kryształy, które zwiększają sztywność asfaltu i odporność MMA na deformacje trwałe [71]. Przykładem produktu należącego do omawianej grupy jest Licomont BS 100 (Licomont). Dodanie Licomontu do lepiszcza, podobnie jak innych dodatków organicznych, zmniejsza jego lepkość [30, 106]. Badania wykazały, że 4% dodatek zmniejsza temperaturę produkcji o 10-15°C [105, 106].

Wosk Montana to wosk bitumiczny otrzymywany przez ekstrakcję z benzenem niektórych gatunków węgla brunatnego (węgiel ekstrakcyjny), składający się z wysokocząsteczkowych węglowodorów o temperaturze topienia od 82 do 95°C [30]. Woski te są całkowicie rozpuszczalne w asfalcie w temperaturze powyżej ich temperatury topnienia [190]. Do grupy wosków Montana należy produkt Asphaltan-B. Podobnie jak Sasobit, jest to parafina o długich łańcuchach węglowodorowych, o temperaturze topnienia 82–105°C [23, 30, 51]. Asphaltan-B należy dodawać w ilości od 2 do 4% w stosunku do masy asfaltu, co pozwala na redukcję temperatury produkcji MMA o 15–20ºC [105, 106]. Podobnie jak dodatek wosku F-T, wosk Montana polepsza urabialność i zagęszczalność MMA oraz zwiększa odporność na okleinowanie [39]. Kolejny produkt to Asphaltan-A − wosk o temperaturze topnienia ok. 125ºC [35]. Jest stosowany w celu obniżenie temperatury produkcji asfaltu lanego. Badania wskazują, że 4% dodatek Asphaltanu-A pozwala obniżyć temperaturę produkcji MMA o ok. 20ºC [105].

Obecnie prowadzone są badania nad możliwością obniżenia temperatur technologicznych przez dodatek do lepiszczy asfaltowych tzw. „parafin nowej generacji" [81, 82].

Dodatki chemiczne występują zwykle jako środki powierzchniowo czynne. Zmniejszają siły tarcia między powierzchnią styku asfaltu i kruszywa poprawiają przyczepność asfaltu do kruszywa. Zwilżając kruszywo i zmniejszając napięcie powierzchniowe umożliwiają obniżenie temperatur produkcji i zagęszczania MMA. Dodatki te mają postać emulsji do bezpośredniego użycia lub dodawane

są do lepiszcza podczas procesu wytwarzania MMA. Badania wpływu dodatków chemicznych wykazują także na efekt obniżenia lepkości asfaltu, co dodatkowo wpływa na możliwość obniżania temperatur technologicznych [8, 130, 143, 144, 146], mimo że nie jest to idea działania tych produktów.

Przykładem dodatku chemicznego jest produkt Evotherm będący zestawem związków chemicznych obejmujących kationowe środki emulsyjne, dodatki poprawiające urabialność i zagęszczanie MMA oraz zwiększające przyczepność asfaltu do kruszywa [20]. Pakiet związków chemicznych może być różny, w zależności od kruszywa z jakim dodatek będzie wykorzystywany. Istnieją trzy technologie opracowane przez Evotherm:

- Evotherm ET (często określane jako Evotherm),
- Evotherm DAT,
- Evotherm 3G.

Evotherm ET ma postać emulsji pokrywającej gorące kruszywo. Zawartość asfaltu w emulsji wynosi 70%. W przeciwieństwie do zwykłych lepiszczy asfaltowych, Evotherm jest przechowywany w temperaturze około 80°C [57]. Połączenie z mieszanką mineralną następuje w taki sam sposób jak asfaltu przy produkcji MMA na gorąco. Podczas kontaktu z rozgrzanym kruszywem woda zawarta w emulsji jest uwalniana w postaci pary wodnej. Wytworzona w ten sposób cienka warstewka wody pomiędzy kruszywem a asfaltem poprawia urabialność nawet w temperaturach poniżej 90°C [123].

Evotherm DAT jest roztworem wodym zawierającym w swoim składzie te same związki chemiczne, które występują w produkcie Evotherm ET. Dodatek wprowadzany jest do linii z lepiszczem tuż przed komorą mieszania. Zmniejszenie lepkość asfaltu pozwala zmniejszyć temperaturę produkcji MMA o ok. 25–30ºC [17, 55, 151]. Evotherm 3G to wolna od wody forma produktu Evotherm, dozowana w taki sam sposób jak Evotherm DAT.

Kolejnym dodatkiem organicznym jest Rediset WMX (Rediset) będący połączeniem kationowych środków powierzchniowo czynnych i dodatków organicznych. Produkt zmniejsza lepkość asfaltu oraz poprawia przyczepność bitumu do kruszywa [114]. Rediset różni się od innych chemicznych dodatków (np. Evotherm i Cecabase) tym, że w swoim składzie zawiera środek adhezyjny, który może zwiększyć wodoodporność MMA. Dozowanie 1,5–2% dodatku w stosunku do masy lepiszcza pozwala na zmniejszenie temperatury produkcji MMA o 15–30ºC [23].

2.10 Podsumowanie przeglądu literatury

Poważnym problemem współczesnego świata stały się przekształcenia środowiska i jego degradacja. Do bardzo niebezpiecznych związków zanieczyszczających środowisko należą: dwutlenek węgla (CO2) - będący jedną z przyczyn efektu cieplarnianego oraz tlenek węgla (CO), dwutlenek siarki (SO2), dwutlenek azotu (NO2) - powodujące zakwaszenie środowiska. W związku z pogarszającym się stanem środowiska naturalnego coraz większe znaczenie mają zasady prawidłowej gospodarki zasobami naturalnymi oraz ochrona zdrowia ludzkiego.

Wytwarzanie MMA na gorąco wymaga podgrzania asfaltu do temperatur rzędu 140-200°C. Dopiero w takiej temperaturze asfalt uzyskuje odpowiednio niską lepkość umożliwiającą prawidłowe otoczenie nim kruszywa. Efektem wysokiej temperatury wymaganej podczas wytwarzania i wbudowywania MMA w tradycyjnej technologii (hot mix asphalt - HMA) jest duża emisja CO2, SO2 i NOx, duże zużycie energii oraz opary asfaltu będące zagrożeniem dla zdrowia pracowników. Współczesny przemysł nawierzchni asfaltowych nakierunkowany jest na technologie bardziej przyjazny środowisku. W ciągu ostatniego 20lecia opracowano kilkanaście technologii produkcji MMA na ciepło (warm mix asphalt), umożliwiających obniżenie temperatur technologicznych o ok. 20-40ºC. Budowa nawierzchni drogowych w technologii WMA przynosi wiele korzyści środowiskowych, technologicznych i ekonomicznych. Ich zakres oraz skala zależą od zastosowanej technologii WMA. Technologie te można podzielić na trzy kategorie: spienianie asfaltu, dodatki organiczne i parafinowe oraz dodatki chemiczne. W każdej z wymienionych grup jest po kilka lub kilkanaście sposobów obniżania temperatur technologicznych. Niniejsza monografia poświęcona jest technologii spieniania asfaltu przez zastosowanie minerałów z grupy zeolitów. Metoda ta ma przewagę nad innymi rodzajami spieniania asfaltu dzięki podobieństwu do tradycyjnie stosowanych sposobów produkcji MMA. Projektowanie, badania oraz wytwarzanie jest zbliżone do MMA na gorąco. Różnica polega na zastosowaniu niższych temperatur technologicznych i zachowaniu odpowiedniego czasu kondycjonowania zarobu przez zagęszczaniem w laboratorium. Zeolity mogą być stosowane do każdego rodzaju MMA, każdego rodzaju asfaltu i kruszywa, w tym do bitumu modyfikowanego gumą oraz kruszyw z recyklingu. WMA z zeolitami może być produkowane w istniejących wytwórniach mas bitumicznych bez żadnych modyfikacji, co sprawia że omawiana technologia może być stosowana bez ponoszenia dużych nakładów inwestycyjnych.

3 Tezy, cel i zakres pracy

Na potrzeby realizacji pracy sformułowano następujące tezy:

1. Możliwe jest zastosowanie naturalnych i syntetycznych zeolitów oraz ich odmian modyfikowanych wodą jako dodatków mineralnych spieniających asfalt.
2. Optymalna ilość dodawanego zeolitu do mieszanki mineralno asfaltowej może być związana z jego typem strukturalnym.
3. Obniżenie temperatury zagęszczania mieszanek mineralno asfaltowych można uzyskać poprzez dodatek minerałów z grupy zeolitów, przy zachowaniu właściwości fizykomechanicznych tych mieszanek odpowiadających tradycyjnym.

Cel pracy obejmuje ocenę wpływu typu i ilości dodatku zeolitu naturalnego (klinoptilolitu) i syntetycznego (NaP1) na efekt obniżenia temperatury procesu produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych.

Zakres wykonanych prac obejmuje:

- przegląd literatury dotyczącej istniejących obecnie technologii mieszanek mineralno-asfaltowy na ciepło, właściwości asfaltu i kruszyw wpływające na temperatury technologiczne MMA oraz charakterystykę zeolitów,
- przyjęcie planu badań właściwości projektowanych MMA z dodatkiem zeolitów, z uwzględnieniem procedur przygotowania próbek, metod ich badania oraz statystycznej oceny otrzymanych wyników,
- badanie i ocenę właściwości funkcjonalnych materiałów wykorzystanych w pracach laboratoryjnych: kruszywa, asfaltu, zeolitów,
- określenie optymalnej ilość dodatku materiału zeolitowego oraz optymalnej temperatury zagęszczania MMA,
- analizę wpływu dodatku materiału zeolitowego na właściwości asfaltu oraz mieszanek mineralno-asfaltowych,
- wykonanie odcinka doświadczalnego w celu weryfikacji zaprojektowanej mieszanki z dodatkiem materiałów zeolitowych,
- badania próbek MMA pobranych z odcinka doświadczalnego statystyczną ocenę otrzymanych wyników.

4 Materiały i metodyka badań

4.1 Asfalt

W badaniach laboratoryjnych zastosowano asfalt 35/50 produkowany przez firmę LOTOS Asfalt Sp. z o.o. Lepiszcze do badań laboratoryjnych było dostarczone w 5 kg puszkach. Wszystkie badania laboratoryjne wykonano przy wykorzystaniu materiału z jednej partii produkcyjnej, gwarantując tym samym niezmienność cech lepiszcza w całym okresie badawczym. W celu uniknięcia kilkakrotnego rozgrzewania materiału, przed przystąpieniem do badań zgodnie z procedurą normową PN-EN 12594:2009 [165] asfalt rozlano do mniejszych pojemników. Dużą 5 kg, przykrytą wieczkiem puszkę, z lepiszczem wstawiano do suszarki rozgrzanej do 140ºC. Czas wygrzewania wynosił 3 godziny. Roztopione lepiszcze mieszano przez ok. 5 minut, w taki sposób, aby do próbki nie wprowadzać pęcherzyków powietrza. Po ujednorodnieniu materiał asfaltowy przelewano do mniejszych pojemników (puszek). Lepiszcze w małych pojemnikach rozgrzewano do badań tylko raz.

4.2 Kruszywa

W projekcie mieszanki mineralno-asfaltowej oraz badaniach laboratoryjnych zastosowano następujące kruszywa:

- kruszywo wapienne o ciągłym uziarnieniu 0/4,
- kruszywo grube granodiorytowe 4/8,
- kruszywo grube dolomitowe 8/11,
- kruszywo grube granodiorytowe 11/16,
- wypełniacz wapienny.

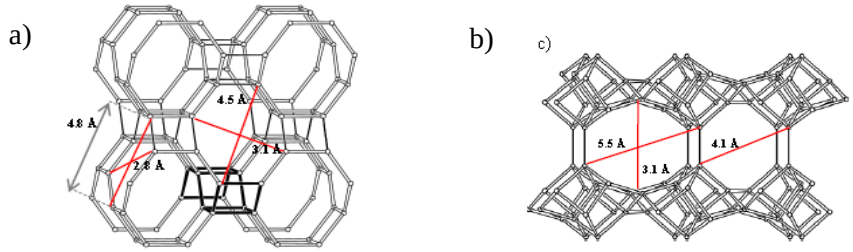
Kruszywa użyte do zaprojektowania MMA oraz w badaniach laboratoryjnych są powszechnie stosowane w budowie nawierzchni drogowych na terenie Polski Wschodniej. Materiały kamienne dostarczyło Przedsiębiorstwo Robót Drogowych Sp. z o.o. Zamość. Zastąpienie krajowych kruszyw bazaltowych z Dolnego Śląska przez granodioryt z Ukrainy wynika głównie z ich niższej ceny.

Granodioryt jest skałą magmową głębinową, kwaśną, o dużej zawartości krzemionki (SiO_2 > 70%). Kruszywa granodiorytowe posiadają dobre właściwości mechaniczne, jednak z uwagi na dużą zawartość kwarcu, w stosunku do kruszyw zasadowych (np. bazaltu, wapieni), wykazują słabsze powinowactwo chemiczne z asfaltem. W celu poprawy przyczepności asfaltu do kruszyw kwaśnych w praktyce przemysłowej stosowane są środki adhezyjne. W prowadzonych badaniach zrezygnowano z tego typu dodatków. Ich zastosowanie mogłoby mieć wpływ na wyniki końcowe badań. W efekcie trudno byłoby oddzielić wpływ

dodatku zeolitu od wpływu innych środków (w tym dodatków adhezyjnych) na otrzymane wyniki badań laboratoryjnych.

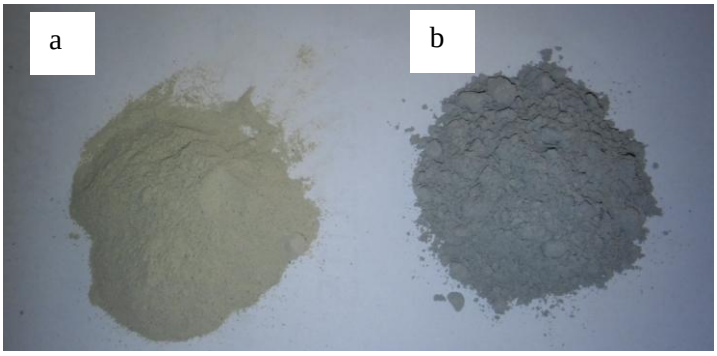
4.3 Zeolity

W badaniach zastosowano zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 oraz zeolit naturalny klinoptilolit (fot. 4.1 a,). Strukturę wybranych do badan materiałów zeolitowych przedstawia rysunek 4.1.



Rys. 4.1. Struktura badanych materiałów zeolitowych: a) NaP1, b) klinoptilolit [197]

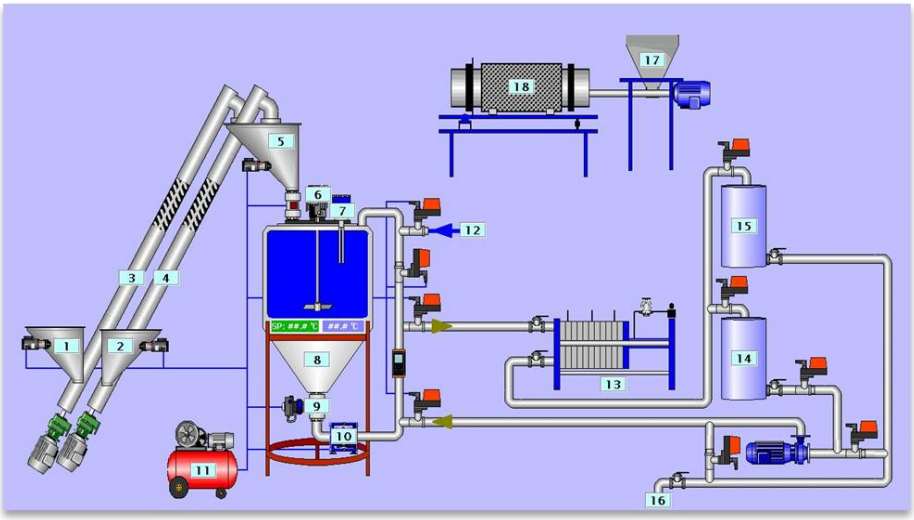
Klinoptilolit pochodził ze złoża tufów zeolitowych Sokyrnytsya – Obwód Zakarpacki. Zawartość klinoptilolitu w tufie zeolitowym wynosiła 75%. Zeolit syntetyczny NaP1 (fot. 4.1 b). otrzymano na bazie reakcji konwersji popiołu lotnego w warunkach hydrotermalnych w skali półtechnicznej. Popiół lotny użyty jako substrat do syntez pochodził z konwencjonalnego spalania węgla kamiennego w Elektrowni Kozienice.



Fot. 4.1. a) zeolit naturalny klinoptilolit b) zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1

Stanowisko badawcze do syntez zeolitu w skali półtechnicznej przedstawiono na rysunku 4.2. Rozwiązanie technologiczne składa się z czterech bloków procesowych: bloku załadunku reaktora, bloku reakcyjnego, bloku oddzielania pro-

duktów reakcji oraz bloku finalnej obróbki materiału. Cały proces jest w pełni zautomatyzowany i sterowany za pomocą komputera PC lub ekranów dotykowych znajdujących się na szafkach poszczególnych bloków technologicznych.



Rys. 4.2. Schemat linii do syntez zeolitu na skalę półtechniczną

Na rysunku 4.2 zastosowano następujące oznaczenia: 1 – zbiornik magazynowy NaOH z wibratorem, 2 – zbiornik magazynowy popiołu lotnego z wibratorem, 3 – przenośnik ślimakowy transportujący NaOH, 4 – przenośnik ślimakowy transportujący popiół lotny, 5 – zbiornik namiarowy podwieszony na trzech tensometrycznych czujnikach wagowych z wibratorem, 6 – mieszadło mechaniczne, 7 – grzałki wraz z systemem kontroli poziomu reagentów i temperatury reakcji, 8 – zbiornik reakcyjny, 9 – zawór pneumatyczny membranowy, 10 – pompa membranowa, 11 – kompresor, 12 – zasilanie wodą z kontrolą objętości za pomocą przepływomierza, 13 – prasa hydrauliczna, 14 – roztwór wodny NaOH z reakcji syntezy, 15 – roztwór wodny z przepłukiwania materiału zeolitowego w prasie, 16 – ścieki do utylizacji, 17 – podajnik do kalcynatora, 18 – kalcynator.

W celu wyprodukowania materiału zeolitowego NaP1 zastosowano następujące warunki prowadzenia procesu syntezy:

- 20 kg popiołu lotnego, 12 kg NaOH i 90 dm^3 wody,
- czas trwania reakcji – 36 h,
- temperatura 80°C.

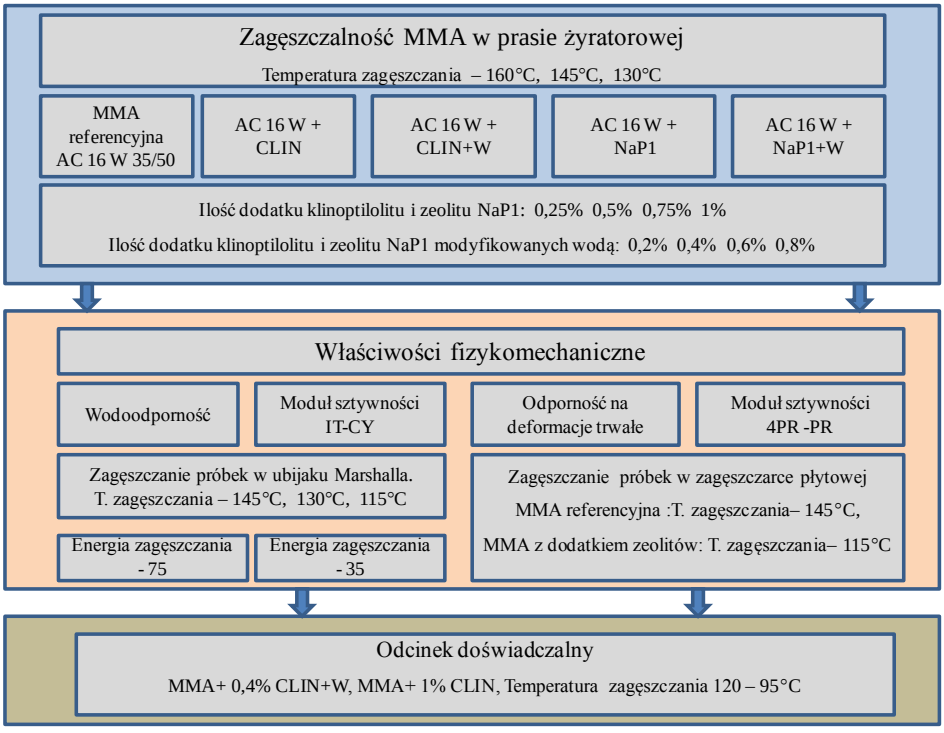
Zawartość fazy zeolitowej w wyprodukowanym materiale wynosiła 70–80%.

4.4 Plan badań

W prowadzonych badaniach laboratoryjnych wydzielić można trzy zasadnicze etapy prac:

- badania własności materiałów zeolitowych
- badania własności asfaltów z dodatkiem materiałów zeolitowych
- badania własności fizykomechanicznych MMA z dodatkiem zeolitów.

Najistotniejszą częścią badań laboratoryjnych było ustalenie ilości dozowanych zeolitów i właściwej temperatury zagęszczania próbek MMA z dodatkiem zeolitów. W tym celu przeprowadzono badania własności zeolitów oraz testy zagęszczalności w prasie żyratorowej z różnymi procentowymi dodatkami materiałów zeolitowych w różnych temperaturach zagęszczania. Badania własności fizykomechanicznych prowadzono w kilku temperaturach zagęszczania z optymalnym dodatkiem zeolitów przyjętym na podstawie wyników badań zagęszczalności w prasie żyratorowej. Plan badań własności MMA z dodatkiem zeolitów przedstawiono na rysunku 4.3.



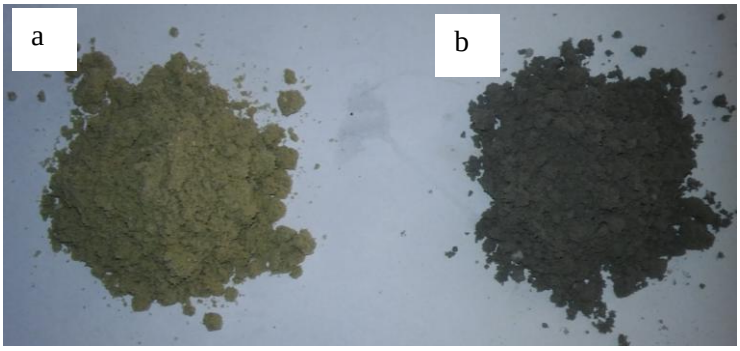
Rys. 4.3. Plan badań własności MMA z dodatkiem zeolitów

4.5 Metodyka przygotowania próbek asfaltu z dodatkiem materiałów zeolitowych

Badania właściwości asfaltu wykonywano z czterema różnymi dodatkami:

- zeolit syntetyczny typu NaP1 (NaP1),
- zeolit naturalny klinoptilolit (CLIN),
- zeolit syntetyczny typu NaP1 modyfikowany wodą (NaP1+W),
- zeolit naturalny klinoptilolit modyfikowany wodą (CLIN+W).

Nasycenie zeolitu typu NaP1 wodą wynosiło 75% w stosunku do masy suchego zeolitu, natomiast klinoptilolitu – 25% (fot. 4.2). Przy wprowadzaniu do struktury zeolitów wody w wyżej wymienionych proporcjach materiał zeolitowy pozostaje sypki, co gwarantuje równomierne rozprowadzenie w mieszance mineralnej.

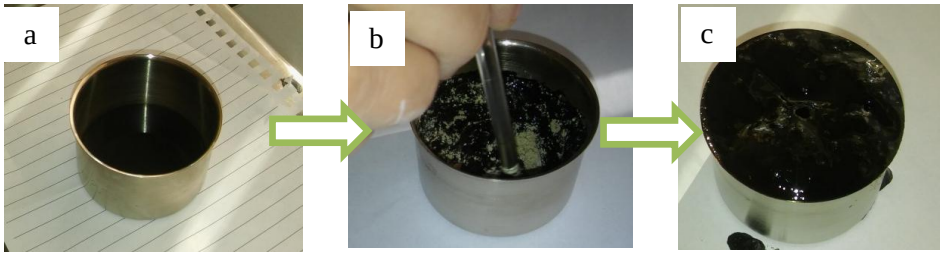


Fot. 4.2. a) zeolit naturalny klinoptilolit modyfikowany wodą b) zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 modyfikowany wodą

W celu porównania wpływu różnych typów strukturalnych zeolitów na właściwości asfaltu do badań laboratoryjnych przyjęto 5% dodatek materiału zeolitowego w stosunku do masy lepiszcza. Jest to wartość optymalna z uwagi na najmniejszą lepkość asfaltu, zarówno syntetycznego jak i naturalnego [117]. W przypadku dodatków dozowanych do asfaltu i obniżających jego lepkość modyfikator tworzy z lepiszczem homogeniczną ciecz. Zeolit ma postać ciała stałego (pyłu) i nie jest bezpośrednim modyfikatorem lepiszcza. Proces stopniowego uwalniania wody prowadzi do spienienia asfaltu, a w konsekwencji do obniżenia jego lepkości. Biorąc pod uwagę tę zależność, w badaniach laboratoryjnych własności asfaltu opracowano opisaną poniżej metodykę modyfikacji asfaltu zeolitami.

Asfalt rozgrzewano w suszarce do temperatury 145ºC. Po odważeniu właściwej ilości lepiszcza naczynie z materiałem ustawiano na płycie grzewczej o temperaturze 145ºC. Do gorącego asfaltu wprowadzano zeolit i mieszano in-

tensywnie przez 1 minutę. Wymieszana próbka była odstawiana do suszarki w której panowała temperatura 145ºC na 45 minut. Dalsze przygotowywanie próbek do badań przebiegało zgodnie ze standardami opisanymi w przedmiotowych normach. Procedurę mieszania zeolitu z asfaltem przedstawiono na fotografii 4.3.



Fot. 4.3. a) 25 g asfaltu 35/50 o temperaturze 145ºC b) mieszanie rozgrzanego asfaltu z 5% dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu modyfikowanego wodą c) efekt spienienia asfaltu wywołany wodą uwalniającą się ze struktury zeolitu

Opisaną procedurę modyfikacji asfaltu zeolitem zastosowano przy przygotowaniu próbek do badań:

- penetracji w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009 [186],
- temperatury mięknienia wg normy PN-EN 1427:2009 [187],
- temperatury łamliwości wg normy PN-EN 12593:2009 [164],
- przyrostu temperatury mięknienia zaczynu asfaltowego wg normy PN-EN 13179–1:2013 [184],
- zespolonego modułu ścinania wg normy 14770:2012 [189].

Próbki do badań lepkości wg normy ASTM D 4402 [156] po wymieszaniu asfaltu z zeolitem były odstawiane do suszarki rozgrzanej do temperatury 145ºC na 15 minut, następnie umieszczanie w urządzeniu pomiarowym.

4.6 Metodyka przygotowania próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Procedura wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych przebiegała według schematu:

- wygrzewanie kruszywa przeznaczonego do przygotowania mieszanki mineralnej w suszarce w temperaturze 160ºC przez 8 godzin,
- rozgrzanie asfaltu w suszarce w temperaturze 160ºC przez 3 godziny,
- rozgrzanie misy/bębna mieszarki do temperatury mieszania,
- napełnienie gorącej misy/bębna mieszanką mineralną o temperaturze 160ºC,

- wstępne mieszanie kruszywa, czas mieszania 30 sekund,
- dozowanie zeolitu do mieszanki mineralnej,
- mieszanie kruszywa z zeolitem, czas mieszania 10 sekund,
- dozowanie asfaltu,
- mieszanie właściwe, czas mieszania 180 sekund,
- wyładunek zarobu na tace,
- termostatowanie gotowej MMA w suszarce w temperaturze zagęszczania przez 45–60 minut.

Czas oraz temperatura wygrzewania kruszywa oraz asfaltu przyjęto na podstawie normy PN-EN 12697–35 + A1:2008 [180].
Woda ze struktury zeolitów uwalnia się stopniowo z czasie. W celu zachowania jednorodnych parametrów wykonywania próbek konieczna była kontrola czasu termostatowania zarobu. Proces ten wymuszał wykonywanie jednorazowo niedużych ilości mieszanki mineralno-asfaltowej przeznaczonej do uformowania od 1 do 3 próbek. Materiał zeolitowy do MMA dozowano tuż przed dodaniem asfaltu. Dozowanie przed lepiszczem i krótkie mieszanie z samym kruszywem pozwalało na uzyskanie MMA bardziej jednorodnej z zeolitem rozprowadzonym w całej objętości.

Podczas zagęszczania próbek w prasie żyratorowej według normy PN-EN 12697–31:2007 [178] badano zagęszczalność MMA z różnymi ilościami dodatków zeolitowych przy różnych temperaturach zagęszczania.

Próbki zagęszczane w ubijaku Marshalla według normy PN-EN 12697–30:2012 [177] przeznaczono do badań:

- zawartości wolnych przestrzeni wg normy PN-EN 12697–8:2005 [171], energia zagęszczania – 75 uderzeń na stronę,
- modułu sztywności metodą rozciągania pośredniego na próbce cylindrycznej według normy PN-EN 12697–26:2012 [176], energia zagęszczania – 75 uderzeń na stronę,
- odporności na działanie wody według normy PN-EN 12697–12:2008 [172], energia zagęszczania – 35 uderzeń na stronę.

Próbki prostopadłościenne zagęszczane przez wałowanie według normy PN-EN 12697–33 + A1:2008 [179] wykorzystano do:

- badań odporności na deformacje trwałe według normy PN-EN 12697–22 + A1:2008 [174], wymiary płyty 300x400x60,
- wycięcia belek do badań modułu sztywności metodą czteropunktowego zginana na próbce pryzmatycznej wg normy PN-EN 12697–26:2012 [176], wymiary płyty 300x400x100.

Z płyt o wymiarach 300x400x100 mm wycinano po 4 próbki w kształcie belek o wymiarach 50x63x400 mm. Wycięte beleczki przechowywano przed badaniem „do odprężenia” przez 14 dni.

Próbki formowane przez wałowanie zagęszczano do wymaganej wysokości przy wskaźniku zagęszczenia wynoszącym od 98 do 100%.

4.7 Metodyka badania własności asfaltu

Podstawowe badania asfaltu

W celu określenia wpływu dodatku zeolitu na właściwości asfaltu wykonano badania:

- penetracji w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009 [186],
- temperatury mięknienia wg normy PN-EN 1427:2009 [187],
- temperatury łamliwości wg normy PN-EN 12593:2009 [164].

Wyniki badań penetracji oraz temperatury mięknienia były podstawą do określenia indeksu penetracji (PI). Indeks ten obliczono na podstawie wzoru [163]:

$$PI = \frac{20 \times T_{PiK} + 500 \times lgP - 1952}{T_{PiK} - 50lgP + 120} \tag{4.1}$$

gdzie:
T_{PiK} – temperatura mięknienia w ºC,
P – penetracja w 25ºC, 0,1 mm.

Na podstawie wyników badań temperatury mięknienia oraz temperatury łamliwości określono temperaturowy zakres plastyczności (TZP) według wzoru:

$$TZP = T_{\text{PiK}} - T_{\text{Frass}} \tag{4.2}$$

gdzie:
T_{PiK} – temperatura mięknienia w ºC,
T_{Frass} – temperatura łamliwości w ºC.

Badania lepkości asfaltu

Badanie lepkości dynamicznej przeprowadzono w aparacie Brookfielda, zgodnie z normą ASTM D 4402 [156], w dwóch temperaturach odpowiadających temperaturom, jakim poddany jest asfalt:

- 135°C – w czasie wbudowywania,
- 160°C – w czasie produkcji.

Badanie polega na obliczeniu stosunku naprężenia ścinającego wywołanego wirującym wrzecionem zanurzonym w asfalcie do jego prędkości obrotowej. Po przygotowaniu zaczynu asfaltowego z zeolitem próbka była umieszczana na 15 minut w suszarce w temperaturze 145ºC. Badanie lepkości asfaltu z zeolitem w każdej temperaturze wykonywano na oddzielnych próbkach. Pomiary lepkości wykonywano w następujących interwałach czasowych: 15, 30, 45 i 60 minut,

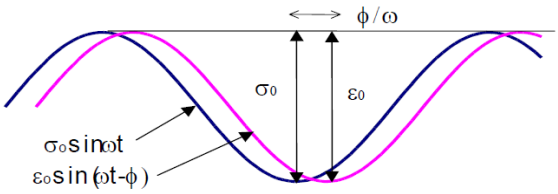
liczonych od chwili umieszczenia próbki w aparacie Brookfielda. W pomiarach lepkości użyciu użyto wrzeciona SC 4 – 27.

Badania zespolonego modułu ścinania asfaltu

Badania zespolonego modułu ścinania asfaltu wykonano w reometrze dynamicznego ścinania, zgodnie z metodyką podaną w normie PN-EN 14770:2012 [189]. Badanie polegało na wyznaczeniu momentu obrotowego w zadanej szybkości ścinania.

Wyniki oznaczano w 13 temperaturach, stosując krok co 6ºC. W temperaturze od 10ºC do 46ºC zastosowano geometrię próbki 8 mm o wysokości 2000 μm, w temperaturach od 46ºC do 82ºC zastosowano geometrię próbki 25 mm o wysokości 1000 μm. Zakres częstotliwości w każdej temperaturze badania wynosił od 0,16 Hz do 15,85 Hz, co odpowiada częstotliwości kątowej od 1 do 100 rad/s. Zastosowano 11 równych kroków doboru częstotliwości w skali logarytmicznej w każdej temperaturze badania. Wyniki badań były podawane automatycznie przez program sterujący. Otrzymane wartości to: zespolony modułu ścinania G*, część rzeczywista zespolonego modułu ścinania G', część urojona zespolonego modułu ścinania G", δ – kąt przesunięcia fazowego.

Zespolony moduł ścinania G* jest to iloraz największego naprężenia do największego odkształcenia wywołanych harmonicznie zmiennym obciążeniem sinusoidalnym (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Graficzne przedstawienie zespolonego modułu ścinania i kąta przesunięcia fazowego [141]

Rzeczywista składowa zespolonego modułu ścinania opisuje sprężyste właściwości materiału, a urojona składowa – lepkie. Tangens kąta przesunięcia fazowego jest miarą stosunku składowej lepkiej do sprężystej.

Badania zespolonego modułu ścinania, przeprowadzono dla asfaltu 35/50 oraz asfaltu modyfikowanego dodatkami zeolitowymi:

- przed starzeniem RTFOT,
- po starzeniu RTFOT,
- po starzeniu RTFOT+PAV.

Proces starzenia technologicznego w aparacie RTFOF wykonano zgodnie z normą PN-EN 12607–1:2009 [167]. Symulację starzenia eksploatacyjnego w aparacie PAV przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 14769:2012 [188].

Na podstawie zmierzonych wartości zespolonego modułu ścinania oraz kąta przesunięcia fazowego, przy prędkości ścinania 10 rad/s, określono własności asfaltu w wysokich i pośrednich temperaturach. Zgodnie z funkcjonalną klasyfikacją asfaltów według amerykańskiej metody Superpave określono temperatury w których:

- $G^*/\sin\delta$ = 1.00 kPa dla asfaltów przed starzeniem,
- $G^*/\sin\delta$ = 2.20 kPa dla asfaltu po starzeniu w aparacie RTFOT,
- $G^* \times \sin\delta$ = 6000 kPa dla asfaltu po starzeniu w aparacie RTFOT+PAV.

Wyznaczanie krzywych wiodących

Lepiszcza asfaltowe oraz mieszanki mineralno-asfaltowe to materiały, których właściwości reologiczne zależą od czasu obciążenia (badanie statyczne) lub częstotliwości obciążenia (badanie dynamiczne) oraz temperatury [74, 120]. Dla materiałów bitumicznych ma zastosowanie pojęcie równoważności czas-temperatura [101]. Oznacza to, że modułowi sprężystości w wysokiej temperaturze i krótkim czasie obciążenia odpowiada równoważny pod względem wartości moduł w niższej temperaturze i dłuższym czasie obciążenia. Moduł sprężystości (lub kąt przesunięcia fazowego) wyznaczony w określonej temperaturze i czasie obciążenia może być transponowany do innej temperatury:

$$E(T,t) = E\,(T_0,\, t/a\mathrm{T}) \tag{4.3}$$

gdzie:

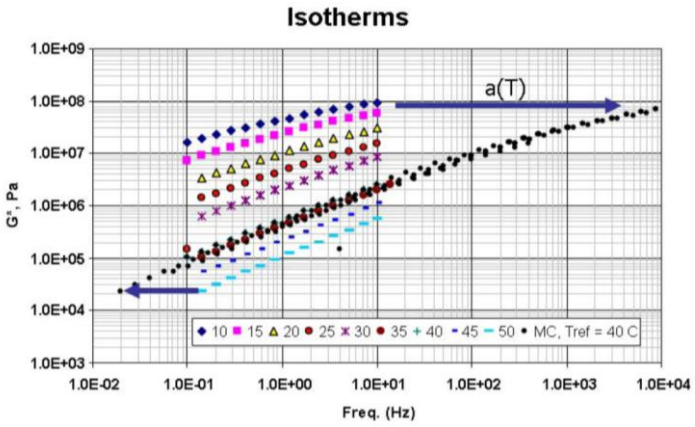
$E(T,t)$ – moduł sztywności w temperaturze T i czasie obciążenia t,

$E(T_0,t/a_T)$ – moduł sztywności w temperaturze T_0 i zredukowanym czasie obciążenia t/a_T,

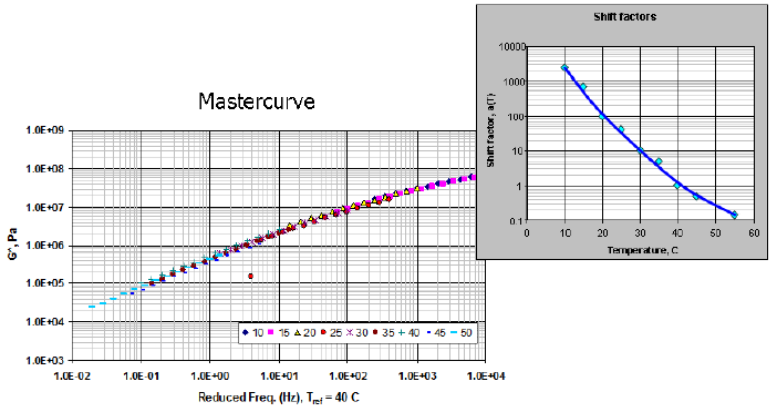
a_T – współczynnik przesunięcia temperaturowego.

Stosując zasadę superpozycji na podstawie wyników badań modułu w różnych warunkach, możliwe jest sprowadzenie wyników do jednej krzywej tzw. krzywej wiodącej (master curve). Dzięki zastosowaniu krzywej wiodącej i współczynnika przesunięcia temperaturowego można interpolować moduł ścinania w rozszerzonym zakresie częstotliwości i temperatury.

Opracowano różne metody graficzne i analityczne tworzenia krzywych wiodących [7, 12, 25, 34, 52, 141]. W zależności od zastosowanego modelu uzyskane wyniki końcowe mogą być rozbieżne [67, 88, 133, 149]. Zasadę tworzenia krzywych wiodących metodą graficzną przedstawiono na. rysunkach 4.5 i 4.6.



Rys. 4.5. Przykład tworzenia krzywej wiodącej poprzez przesunięcia izoterm zespolonego modułu ścinania o współczynnik przesunięcia temperaturowego a $_T$ [110]



Rys. 4.6. Przykład krzywej wiodącej i wykresu współczynnika przesunięcia temperaturowego [110]

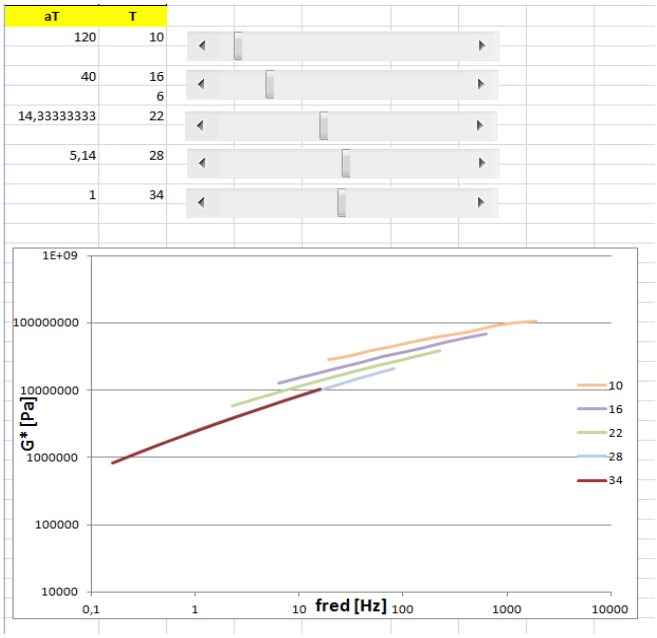
W pracy zastosowano graficzną metodę tworzenia krzywych wiodących. Metoda polegała na obliczeniu współczynników przesunięcia temperaturowego i częstotliwości zredukowanej, a następnie przesunięciu izoterm zespolonego modułu ścinania o obliczone współczynniki przesunięcia temperaturowego a_T. Powstałą krzywą współczynnika przesunięcia temperaturowego opisano stosując model obliczeniowy Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$loga_T = \frac{-C_1(T-T_{ref})}{C_2+|T-T_{ref}|} \tag{4.4}$$

gdzie:
C_1, C_2 – parametry modelu (stałe materiałowe),
T, – temperatura pomiaru,
T_{ref} – temperatura referencyjna.

Z analiz literaturowych wynika, że stałe materiałowe dla asfaltów niepoddanych starzeniu mogą wynosić odpowiednio: 19 i 92 [24, 93]. Niektórzy badacze otrzymywali inne wartości tych parametrów [89, 134].

W pracy współczynnik przesunięcia temperaturowego wyznaczono metodą graficzną z wykorzystaniem arkusza kalkulacyjnego. Analizowano wielkość przesuwu stosowanego w każdej temperaturze pomiaru zespolonego modułu ścinania (rys. 4.7). Za temperaturę referencyjną przyjęto środkową temperaturę pomiaru wynoszącą 34ºC.



Rys. 4.7. Przykład graficznej analizy wielkości przesuwu w celu określenia współczynnika przesunięcia temperaturowego a_T

Wykorzystując techniki optymalizacji opierające się na minimalizacji sumy kwadratu błędów pomiędzy wartościami danymi (a_T) a przewidywanymi ($a_{T\ pred}$) oszacowano wartości współczynników C1 i C2 modelu WFL. Obliczenia prowadzono przy wykorzystaniu funkcji Solver arkusza kalkulacyjnego.

Częstotliwość zredukowaną wyznaczono na podstawie równania:

$$\omega_{red} = \omega \text{ x } a_T \tag{4.5}$$

gdzie:

ω – częstotliwość pomierzona,

a_T – współczynnik przesunięcia temperaturowego.

Krzywą wiodącą zespolonego modułu ścinania wyznaczono przy zastosowaniu modelu analitycznego CA (Christensen Anderson) [24]:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega}\right)^{\frac{log2}{R}}\right]^{-\frac{R}{log2}} \tag{4.6}$$

gdzie:

$G^*(\omega)$ – zespolony moduł ścinania w częstotliwości ω [Pa],

G_g – moduł zeszklenia [Pa] (1 GPa),

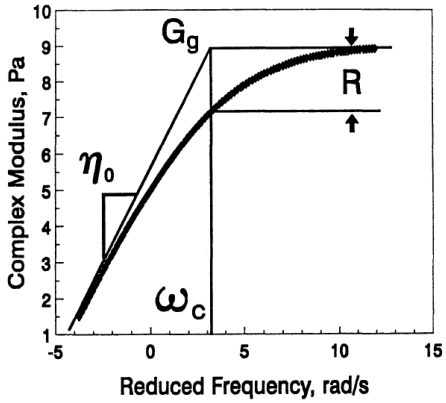
R, ω_c – parametry modelu.

Parametry R, ω_c oszacowano w arkuszu kalkulacyjnym przy wykorzystaniu funkcji Solver.

Na podstawie krzywych wiodących zespolonego modułu ścinania wyznaczono następujące parametry reologiczne [6]:

- „Crossover frequency" ω_c – częstotliwość, w danej temperaturze gdzie tangens kąta przesunięcia fazowego równy jest 1 (tan δ = 1). W tej częstotliwości składowa rzeczywista i urojona zespolonego modułu sprężystości są sobie równe (G' = G"). Na wykresie krzywej wiodącej jest to punkt w którym asymptota lepkości przecina prostą modułu zeszklenia G_g.
- Indeks reologiczny R – różnica pomiędzy modułem zeszklenia Gg, a zespolonych modułem sprężystości w częstotliwości „crossover". Indeks reologiczny jest miarą szybkości ścinania zależną od rodzaju badanego lepiszcza.
- Lepkość w stanie równowagi η_0 – w badaniu dynamicznym oznacza w przybliżeniu granicę lepkości dynamicznej, gdy kąt fazowy zbliża się 90°. Oznaczona w niskich częstotliwościach jest często określana mianem „asymptoty lepkości".

Powyżej omówione parametry przedstawiono graficznie na rysunku 4.8.



Rys. 4.8. Graficzne przedstawienie parametrów krzywej wiodącej: crossover frequency ω_c, oraz indeksu reologicznego R [24]

Częstotliwość „crossover" ω_c odczytano dla wartości kąta $\delta = 45°$ z wykresu kąta fazowego w funkcji zredukowanej częstotliwości.
Indeks reologiczny R obliczono z wzoru [111]:

$$R = \frac{(log2) \times log\,(\frac{G(\omega_C)}{G_g})}{log\,(1-\frac{\delta(\omega_C)}{90})} \tag{4.7}$$

gdzie:
G_g – moduł zeszklenia [Pa] (1 GPa),
ω_c – częstotliwość „crossover" [rad/s],
$\delta(\omega_c)$ – kąt przesunięcia fazowego w częstotliwości „crossover" [°],
$G(\omega_c)$ – zespolony moduł sprężystości w częstotliwości „crossover" [Pa].

Lepkość w stanie równowagi η_0 obliczono z wzoru [111]:

$$\eta_0 = \frac{G_g}{\omega_c} \tag{4.8}$$

gdzie:
oznaczenia jak we wzorze 4.7.

Badanie właściwości usztywniających zaczynu asfaltowego z dodatkiem zeolitu

Zgodnie z normą PN-EN 13043:2004 [181] miarą właściwości usztywniających wypełniacza jest przyrost temperatury mięknienia Δ_{PiK} zaczynu asfaltowego w stosunku do temperatury pięknienia T_{PiK} asfaltu drogowego 70/100. Badanie wykonano wg normy PN-EN 13179–1:2013 [184].

4.8 Metodyka badań własności kruszyw

Analiza podstawowych cech fizycznych kruszyw obejmowała:

- uziarnienie wg normy PN-EN 933–1:2012 [158],
- uziarnienie wypełniacza wg normy PN-EN 933–10:2009 (przesiew w strumieniu powietrza) [159],
- gęstość ziaren według normy PN-EN 1097–6:2013 [161],
- gęstość wypełniacza i zeolitów według normy PN-EN 1097–7:2008 [162],
- zawartość wody w wypełniaczu oraz zeolitach według normy PN-EN 1097–5:2008 [160].

4.9 Metodyka badań właściwości zeolitów i wypełniacza wapiennego

Uziarnienie

Pomiar uziarnienia materiału zeolitowego i wypełniacza wapiennego przeprowadzono metodą dyfrakcji laserowej na aparacie Malvern Mastersizer 3000. Pomiary wykonano w dyspersji cieczowej w wodzie destylowanej o współczynniku załamania światła 1,33. Próbki przed pomiarem dwukrotnie poddawano działaniu ultradźwięków o maksymalnej mocy 300 W (łącznie 4 minuty). Do obliczeń wielkości cząstek przyjęto teorię Mie.

Skład chemiczny

Skład chemiczny zeolitów i wypełniacza wapiennego został oznaczony metodą XRF za pomocą spektrometru Philips PW 1404. Źródło wzbudzenia stanowiła lampa rentgenowska z podwójną anodą Cr-Au o maksymalnej mocy 3kW.

Skład mineralny

Skład mineralny badanych materiałów oznaczono metodą dyfraktometrii proszkowej XRD, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski Panalytical X'pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizę wykonano w zakresie kątowym 5–65° (2θ). Do interpretacji danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania HighScore.

Morfologię i skład chemiczny w mikroobszarze ziaren głównych składników mineralnych oznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) FEI Quanta 250 FEG, wyposażonego w przystawkę EDS.

Właściwości teksturalne

Właściwości tekstualne zeolitów wyznaczono na podstawie izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze – 194,85°C, po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez 24 h)

i obniżonego ciśnienia (10–3 hPa). Powierzchnię właściwą wyliczono, wykorzystując teorię wielowarstwowej adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) przy stosunku ciśnienia równowagowego i ciśnienia pary nasyconej azotem p/p0 wynoszącym 0,06–0,3. Objętość porów Vp określono z objętości zaadsorbowanego azotu pod ciśnieniem p/p0 = 0,98.
Średnice porów obliczono według wzoru:

$$D_p = 4V_p/S_{BET} \tag{4.9}$$

gdzie:
V_p – objętość porów ,
S_{BET} – powierzchnia właściwa.
Badania tekstury przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020 firmy Micromeritics.

Analiza termiczna

Ilość i zakres temperaturowy uwalniania wody ze struktury wybranych do badań zeolitów oznaczono za pomocą analizy termicznej. Krzywe DTA/TG zarejestrowano na derywatografie STA 449 F3 Jupiter Netzsch sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 403C Aeolos w atmosferze powietrza w temperaturze 25–800°C przy podnoszeniu ogrzewania 10°C na minutę.

4.10 Metodyka badań własności fizykomechanicznych mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Zagęszczalność w prasie żyratorowej

Podstawową metodą przygotowywania w laboratorium próbek walcowych mieszanki mineralno-asfaltowej jest zagęszczanie w ubijaku Marshalla. Metoda ta nie symuluje jednak zagęszczania walcem podczas wykonywania nawierzchni. Lepszym odzwierciedleniem rzeczywistych warunków zagęszczania próbek MMA jest uzyskiwane w czasie formowania próbek w prasie żyratorowej [104].

Warunki badań zagęszczalności MMA z dodatkiem zeolitów wykonane w prasie żyratorowej ustalono na podstawie normy PN-EN 12697–31:2007 [176]. Przed rozpoczęciem badania forma o średnicy 100 mm była wygrzewana w suszarce laboratoryjnej w temperaturze zagęszczania przez 2 godziny. Gorącą mieszankę przed badaniem zagęszczalności termostatowano w formie w suszarce laboratoryjnej przez 45–60 minut. Masę naważki obliczono przy założeniu 0% wolnych przestrzeni w zagęszczonej MMA. Wykonano po 3 próbki każdego rodzaju MMA.

Kąt wychylenia przyjęto 1,250, nacisk pionowy 600 kPa, szybkość obracania osi podłużnej – 30 obrotów/minutę, liczbę obrotów – 100. Temperatura zagęsz-

czania mieszanki referencyjnej przyjęto na podstawie rodzaju stosowanego asfaltu – 160°C [178]. Próbki z różnymi dodatkami zeolitów zagęszczano odpowiednio w temperaturze 145 i 130°C.

Gęstość MMA określano automatycznie w programie sterującym na podstawie pomiaru zmniejszającej się wysokości próbki.

Na podstawie uzyskanych pomiarów gęstości w funkcji liczby cykli żyratoobrotów określono następujące parametrów:

- współczynnik zagęszczalności – K
- wskaźnik stabilności mieszanki – MSI (construction densification index – CDI)
- indeks odporności mieszanki MRI (traffic densification index – TDI)

Zgodnie z [157] w celu określenia **współczynnika zagęszczalności K** utworzono wykres w skali półlogarytmicznej zależności zawartości wolnych przestrzeni od liczby cykli. Zmiana zawartości wolnych przestrzeni w zagęszczanych w prasie żyratorowej próbkach w stosunku do energii zagęszczania obliczono na podstawie wzoru:

$$V(n) = V(1) - K \times \ln(n) \tag{4.10}$$

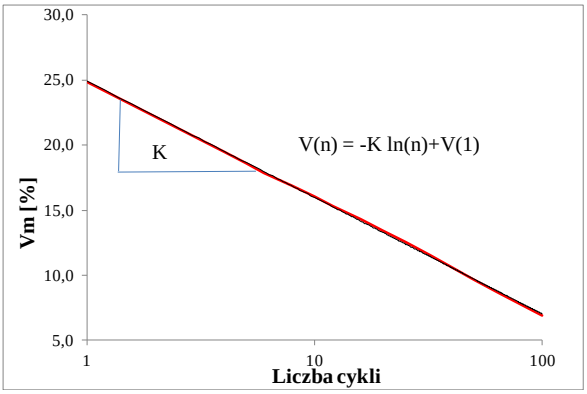
gdzie:

V(n) – zawartość wolnych przestrzeni w n-cyklu zagęszczania w prasie żyra torowej [%],

V(1) – zawartość wolnych przestrzeni w 1 cyklu zagęszczania w prasie żyra torowej, oznaczająca początkową zawartość wolnych przestrzeni w MMA przy zastosowaniu jedynie naprężenia pionowego.

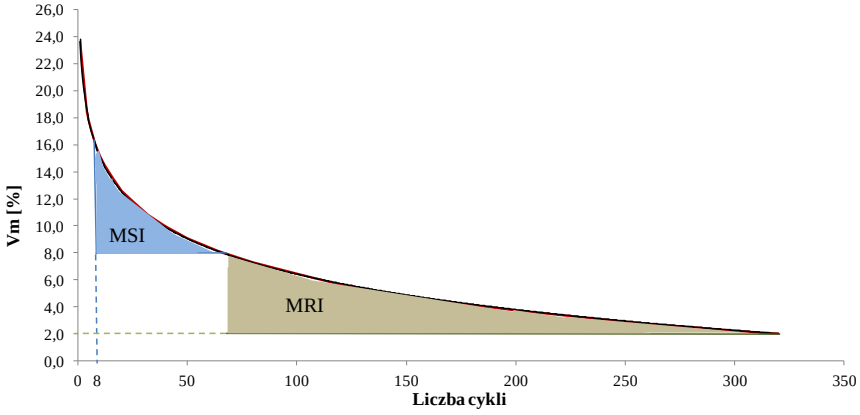
Współczynnik zagęszczalności K określa nachylenie krzywej aproksymacji do utworzonego w skali półlogarytmicznej wykresu zależności zawartości wolnych przestrzeni od liczby cykli (rys. 4.9).

Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz **indeks odporności mieszanki MRI** określone zostały na podstawie wykresu krzywej zagęszczalności MMA w prasie żyratorowej. Indeks stabilności mieszanki MSI określany jest jako powierzchnia pola pod krzywą zagęszczania od gęstości przy 8 żyratoobrotach do gęstości 92% maksymalnej teoretycznej gęstości objętościowej i stanowi pracę wykonaną w okresie budowy, potrzebną do osiągnięcia 8% zawartości wolnych przestrzeni. Wskaźnik zagęszczenia przez ruch drogowy MRI to powierzchnia pola pod krzywą zagęszczania od 92% do 98% gęstości i określa zdolność mieszanki do oporu przed dogęszczeniem pod obciążenia ruchem w czasie eksploatacji nawierzchni [90].



Rys. 4.9. Wykres zagęszczalności mieszanki mineralno-asfaltowej w prasie żyratorowej w skali półlogarytmicznej

Zawartość wolnych przestrzeni uznawana za krytyczną, względem podatności na dogęszczanie pod wpływem obciążenia ruchem samochodowym, wynosi 2%. Wskaźnik zagęszczenia wbudowanych MMA powinien stanowić 97–98% gęstości mieszanek zagęszczonych w ubijaku Marshalla [177] co odpowiada 7–8% zawartość wolnych przestrzeni [32]. Zgodnie z powyższym wskaźnik MSI określono jako powierzchnię pola pod krzywą zagęszczania od gęstości przy 8 żyratoobrotach do zawartości wolnych przestrzeni 8%. Natomiast indeks MRI określono jako powierzchnię pola pod krzywą zagęszczania od 8% do 2% zawartości wolnych przestrzeni (rys. 4.10).



Rys. 4.10. Wykres zagęszczalności mieszanki mineralno-asfaltowej w prasie żyratorowej z zaznaczonymi wskaźnikami MSI i MRI

Zawartość wolnych przestrzeni oznaczona na próbkach wykonanych w ubijaku Marshalla

Warunki przygotowania próbek w ubijaku Marshalla ustalono na podstawie normy PN-EN 12697–30:2012 [177] oraz Wymagań Technicznych [192]. Przed przygotowaniem pierwszej próbki forma ogrzewano do temperatury zagęszczania. Naważkę potrzebną do wykonania pojedynczej próbki obliczono na podstawie gęstości objętościowej i sprawdzono poprzez wykonanie próbnego zagęszczenia. Temperaturę zagęszczania mieszanki referencyjnej przyjęto na podstawie rodzaju stosowanego asfaltu – 145°C [192]. Temperaturę zagęszczania dla kolejnych serii próbek obniżano o 15°C, do temperatury 130°C oraz 115°C. Próbki wykonywano stosując po 75 uderzeń na stronę. Dodatek zeolitu do MMA przyjęto na podstawie wyników uzyskanych z badań zagęszczalności w prasie żyratorowej. Wykonano po 3 próbki każdego rodzaju MMA. Zawartość wolnych przestrzeni oznaczoną na próbkach zagęszczonych w ubijaku Marshalla obliczono z wzoru [171]:

$$V_m = \frac{\rho_m - \rho_b}{\rho_m} \times 100\% \tag{4.11}$$

gdzie:

V_m – zawartość wolnych przestrzeni w próbce mieszanki mineralno-asfaltowej [%],

ρ_m – gęstość mieszanki mineralno-asfaltowej [kg/m^3],

ρ_b – gęstość objętościowa próbki mieszanki mineralno-asfaltowej [kg/m^3].

Gęstość mieszanki mineralno-asfaltowej (ρ_m) wyznaczono w piknometrze metodą objętościową. W obliczeniach posłużono się wzorem [169]:

$$\rho_m = \frac{m_2 - m_1}{1000 \times (V_{pp} - \frac{m_3 - m_2}{\rho_w})} \tag{4.12}$$

gdzie:

ρ_m – gęstość mieszanki mineralno-asfaltowej [kg/m^3],

m_1 – masa piknometru z nasadką [g],

m_2 – masa piknometru z nasadką i badaną próbką [g],

m_3 – masa piknometru z nasadką i badaną próbką oraz wodą [g],

V_{pp} – objętość piknometru napełnionego do kreski pomiarowej [m^3],

ρ_w – gęstość wody w temperaturze badania [kg/m^3].

Gęstość objętościową oznaczono według normy PN-EN 12697–6:2012 [170], metoda B - próbki w stanie nasyconym, powierzchniowo-suchym – SSD i obliczono na podstawie wzoru:

$$\rho_{bssd} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_w \tag{4.13}$$

gdzie:

ρ_{bssg} – gęstość objętościowa (SSD) próbki mieszanki mineralno-asfaltowej [kg/m^3],

m_1 – masa suchej próbki [g],

m_2 – masa próbki w wodzie [g],

m_3 – masa próbki nasyconej, powierzchniowo osuszonej [g],

ρ_w – gęstość wody w temperaturze badania [kg/m^3].

Podczas przygotowywania próbek mieszanki mineralno-asfaltowej istotnym parametrem była temperatura zagęszczania. Kontrola temperatury zagęszczania MMA odbywała się przy użyciu pirometru, zgodnie z normą PN-EN 12697–13:2005 [173].

Badanie odporności na działanie wody

Badanie odporności MMA na działanie wody i mrozu przeprowadzono w oparciu o procedury normy europejskiej PN-EN 12697–12:2008 [172] oraz Wymagania Techniczne WT–2 2010 [192]. Miarą odporności betonu asfaltowego na działanie wody i mrozu są zmiany wytrzymałości na pośrednie rozciąganie oraz moduł sztywności sprężystej po przejściu cykli kondycjonowania w laboratorium w stosunku do wytrzymałości na pośrednie rozciąganie lub moduł sztywności wyznaczony na próbkach niekondycjonowanych.

Próbki do badań formowano w ubijaku Marshalla ilość uderzeń wynosiła 35 na stronę (D = 101,6 mm, H = 63,5 mm). Łącznie wytwarzano 8 próbek dla każdej mieszanki mineralno-asfaltowej. Temperatura zagęszczania wynosiła odpowiednio 145°C, 130°C, 115°C. Uformowane próbki podzielono na dwie grupy o zbliżonej średniej gęstości pozornej i zbliżonej zawartości wolnych przestrzeni.

Próbki serii kontrolnej, bez kondycjonowania, przechowywano w laboratorium w warunkach pokojowych, do czasu pierwszego badania modułu sztywności sprężystej i wytrzymałości na pośrednie rozciąganie. Badania te wykonywano po zakończeniu kondycjonowania wszystkich próbek z danej serii, po około 180 godzinach.

Procedura kondycjonowania próbek z cyklem zamrażania składała się z trzech etapów:

- próżniowego nasycania próbek wodą,
- poddania próbek przedłużonemu oddziaływaniu wody w podwyższonej temperaturze.
- poddania próbek 1 cyklowi zamrożenia – odmrożenia.

Procedura badawcza jest opisana w Wymaganiach Technicznych WT 2 2010 [192]. Bezpośrednio przed każdym badaniem wszystkie próbki przechowywano w kąpieli wodnej przez 2 godziny w temperaturze 25°C, będącą temperaturą

badania. Każdą próbkę zbadano wykonując nieniszczące badanie modułu sztywności metodą rozciągania pośredniego (IT-CY) (fot 4.5) oraz niszczące badanie wytrzymałości na pośrednie rozciąganie (fot 4.4).

Fot. 4.4. Próbka umieszczona w uchwycie prasy Marshalla podczas badania wytrzymałości na pośrednie rozciąganie

Fot. 4.5. Próbka umieszczona w aparacie NAT podczas badania modułu sztywności sprężystej metodą IT-CY

Odporność na działanie wody i mrozu określono na podstawie wskaźników ITSR oraz ITSM. Wskaźnik ITSR zdefiniowano jako:

$$ITSR = \frac{ITS_w}{ITS_d} \tag{4.14}$$

gdzie:
ITSR – wskaźnik wytrzymałości na rozciąganie pośrednie [%],
ITS_w – średnia wytrzymałość oznaczona dla grupy próbek mokrych [kPa],
ITS_d – średnia wytrzymałość wyznaczona dla grupy próbek suchych [kPa].
Badanie wytrzymałości na rozciąganie pośrednie wykonano w prasie Marshalla przy prędkości przesuwu tłoka 50 mm/min. Monitorowaną wartością była maksymalna siła w chwili zniszczenia próbki.
Wytrzymałość na rozciąganie pośrednie obliczono zgodnie z wzorem [175]:

$$ITS = \frac{2 \times P_d}{\Pi \times D \times H} \tag{4.15}$$

gdzie:
P – maksymalna wartość siły ściskającej [kN],
D – średnica próbki w zaokrągleniu do 0,1 mm [mm],
H – wysokość próbki w zaokrągleniu do 0,1 mm [mm].

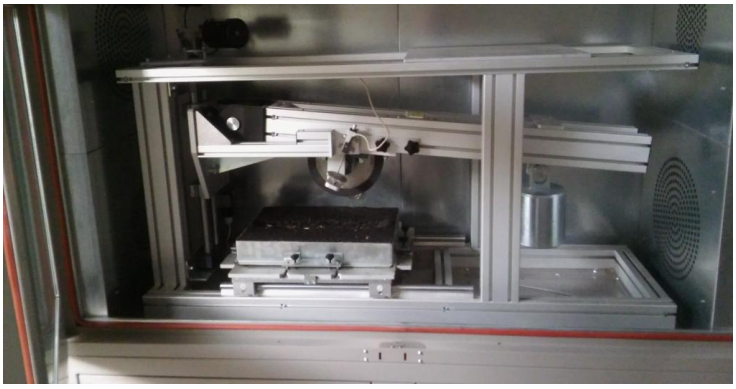
Wskaźnik ITSMR zdefiniowanego jako:

$$ITSM = \frac{ITSM_w}{ITSM_d} \tag{4.16}$$

gdzie:
$ITSM_w$ – średni moduł sztywności próbek kondycjonowanych [MPa],
$ITSM_d$ – średni moduł sztywności próbek bez kondycjonowania [MPa].

Badanie modułu sztywności sprężystej przy pośrednim rozciąganiu przeprowadzono w urządzeniu Nottingham Asphalt Tester (NAT) zgodnie instrukcją urządzenia i normą PN EN 12697–26:2012 [176]. Procedura badawcza odpowiada procedurze opisanej w p. 4.10 niniejszej pracy „Badania sztywności metodą rozciągania pośredniego na próbce cylindrycznej (IT-CY)". Badanie przeprowadzono w temperaturze 25ºC, na podstawie [193] przyjęto współczynnik Poissona równy 0,4.
Wynik końcowy stanowiła średnia z badań wykonanych na 3 próbkach.

Badanie odporności na deformacje trwałe
Odporność mieszanki mineralno-asfaltowej na deformacje trwałe oceniono zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 12697–22 + A1:2008 [174], metoda B, w powietrzu. Badanie przeprowadzono w koleinomierzu małym (fot. 4.6).



Fot. 4.6. Widok koleinomierza małego z próbką po zakończeniu badania odporności na deformacje trwałe

Próbki do badań zagęszczano w zagęszczarce płytowej w temperaturze 100–115ºC. Grubość próbek, zgodnie z WT2 2010 wynosiła 60 mm. Opis przygotowania próbek do badania koleinowania przedstawiono w punkcie 4.6. Badanie przeprowadzono w temperaturze 60°C. Próbki, przed koleinowaniem, kondycjonowano w temperaturze badania przez 4 godziny. Liczba cykli obciążenia

wynosiła 10000. Pomiar głębokości koleiny odbywał się za pomocą automatycznego urządzenia do pomiaru przemieszczeń. Wynikiem badania odporności na deformacje trwałe są:

- proporcjonalna głębokość koleiny po 10000 cyklach PRD_{AIR}, obliczona zgodnie z wzorem:

$$PRD_{AIR} = \frac{RD_{AIR}}{h_{pr}} \tag{4.17}$$

gdzie:
RD_{AIR} – głębokość koleiny po 10000 cyklach [mm],
h_{pr} – wysokość próbki [mm].

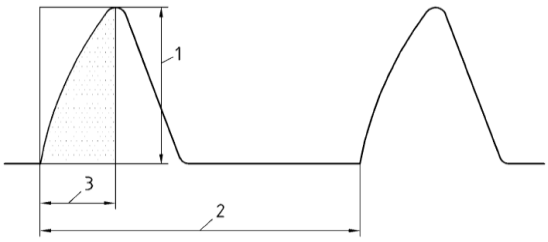
- przyrost głębokości koleiny (WTS_{AIR}) określona według wzoru:

$$WTS_{AIR} = \frac{d_{10000} - d_{5000}}{5} \tag{4.18}$$

gdzie:
d_{5000}, d_{10000} – głębokość koleiny po 5000 i 10000 cykli obciążenia [mm].
Wynik końcowy stanowiła średnia arytmetyczna z badania dwóch płyt.

Badanie sztywności metodą rozciągania pośredniego na próbce cylindrycznej (IT-CY).

Badanie modułu sztywności sprężystej przez pośrednie rozciąganie przeprowadzono w urządzeniu Nottingham Asphalt Tester (NAT) zgodnie instrukcją urządzenia i normą PN-EN 12697–26:2012 [176]. W czasie badania wykonywano test przy kontrolowanym naprężeniu. Próbkę poddawano pięciokrotnemu dynamicznemu obciążeniu przyłożonemu do próbki pionowo, wzdłuż średnicy. Czas wzrostu siły, mierzony od chwili przyłożenia siły, wzrastał od zera do wartości maksymalnej i wynosił 0,124 s. Siła maksymalna generowała przemieszczenie poziome próbki równe 5 μm. Pomiędzy kolejnymi pulsami siły występowały 3 sekundowe opóźnienia (rys. 4.11).



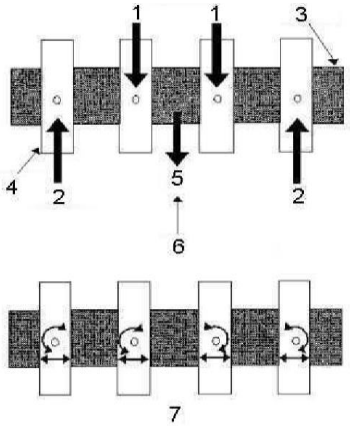
1. pik siły
2. czas powtórzenia pulsu
3. czas przyrostu siły

Rys. 4.11. Kształt pulsu siły, ukazujący czas przyrostu i pik siły [176]

Badanie przeprowadzono dla trzech temperatur: 23ºC, 10ºC, -2ºC. Są to temperatury średnie dla okresów lato, wiosna-jesień, zima w Polsce. Odpowiednio dla tych temperatur przyjęto współczynnik Poissona: 23ºC – 0,4; 10ºC – 0,3; 2ºC – 0,25 [193].
Wynik badania był obliczany automatycznie przez program sterujący, jako średnia arytmetyczna z modułów sztywności dla każdego z 5-ciu pomiarów pulsów siły. Próbka po wykonaniu badania, była obracana o 90° wokół poziomej osi i badana ponownie. Jeżeli średni wynik badań mieścił się w granicach +10% –20% w stosunku do badania modułu we wcześniejszym położeniu to moduł sztywności próbki obliczano jako średnią z dwóch pomiarów. Jeżeli wyniki pomiarów przekraczałby dopuszczalne odchyłki próbka powinna zostać odrzucona. Dwukrotne badania prowadzone na całej serii próbek mieściły się w granicach normowych odchyłek. Wynik końcowy stanowiła średnia arytmetyczna z 3 przebadanych próbek.

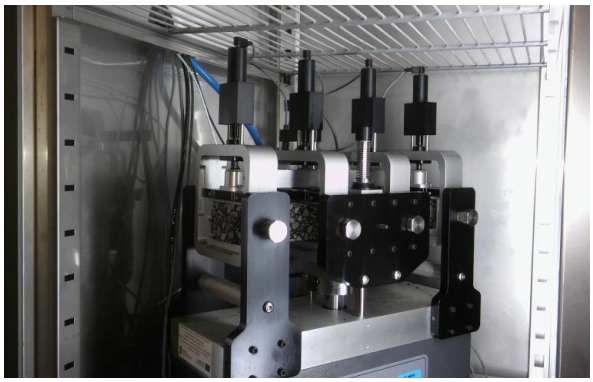
Badanie sztywności metodą czteropunktowego zginana na próbce pryzmatycznej (4PB-PR)

Procedurę przygotowywania próbek opisano w punkcie 4.6. Zbadano po 4 beleczki każdego rodzaju MMA. Przed oznaczaniem, próbki sezonowano przez 2 godziny w temperaturze badania. Badanie polegało na zginaniu próbki belkowej umieszczonej w aparacie zmęczeniowym przy stałej amplitudzie odkształcenia. Zasadę badania czteropunktowego zginania przedstawiono na rysunku 4.12 i fotografii 4.7.



1. Przyłożona siła
2. Reakcja
3. Próbka
4. Uchwyty do próbki
5. Ugięcie
6. Powrót do pozycji oryginalnej
7. Swobodne przesunięcie i obrót

Rys. 4.12. Podstawowe zasady badania w metodzie czteropunktowego zginania [176]



Fot. 4.7. Próbka umieszczona w aparacie do badania moduł sztywności sprężystej metodą czteropunktowego zginania

W celu uzyskania pełnej charakterystyki mieszanki mineralno-asfaltowej badanie wykonano w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości [101].
Przyjęto następujące warunki wykonania badania:

- temperatura: 0, +10 ºC, +20 ºC, +30 ºC;
- częstotliwość: 0,1 Hz, 0,2 Hz, 0,5 Hz, 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 25 Hz;
- odkształcenie: 50 mm/mm.

W czasie badania rejestrowano siłę, liczbę cykli, ugięcie belki, kąt przesunięcia fazowego. Program sterujący obliczał zespolony moduł sztywności oraz naprężenia i odkształcenia rozciągające.

Wyznaczanie krzywych wiodących modułów sztywności mieszanek mineralno-asfaltowych

Krzywe wiodące wyznaczono przy zastosowaniu metody graficznej opisanej w punkcie 4.7. Za temperaturę referencyjną przyjęto temperaturę pomiaru wynoszącą 20ºC.

Powstałą krzywą współczynnika przesunięcia temperaturowego opisano stosując model obliczeniowy WLF (równanie 5.4). Podczas ustalania współczynników C1 i C2 modelu WFL postępowano zgodnie z opisem w punkcie 4.7. Częstotliwość zredukowaną obliczono na podstawie równania 4.5.
Opracowano różne metody przewidywania modułu sztywności mieszanki mineralno – asfaltowej. Otrzymane wyniki różnią się w zależności od zastosowanej metody [99].

W pracy, krzywą wiodącą zespolonego modułu sztywności wyznaczono przy zastosowaniu funcji sigmoidalnej modelu analitycznego MEPDG (Mechanistic-Empirical Pavement Design Guide) [67]:

$$logE^* = \delta' + \frac{\alpha'}{1+e^{\beta'+\gamma'(log\omega_{red})}} \tag{4.19}$$

gdzie:

$E^*(\omega_{red})$ – zespolony moduł sztywności w częstotliwości w zredukowanej częstotliwości ω_r [Pa],

δ’ – parametr modelu określający minimalną wartość modułu sztywności |E*|

δ’+α’ – parametr modelu określający maksymalną wartość modułu sztywności |E*|

β’, γ’ – parametry modelu określające kształt sigmoidalnej funkcji.

Parametry δ’, α’, β’, γ’ szacowano w arkuszu kalkulacyjnym przy wykorzystaniu funkcji Solver.

4.11 Metodyka statystycznej analizy otrzymanych wyników

Szacowanie dokładności pomiarów

Na wyniki badań właściwości lepiszczy asfaltowych oraz właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych wpływa wiele czynników:

- zmienne warunki zewnętrzne podczas przygotowywania próbek,
- zmienne warunki zewnętrzne w czasie trwania badania,
- niejednorodność materiałów używanych do przygotowania próbek,
- błędy metod pomiarowych.

W celu redukcji wpływu czynników zewnętrznych dokładnie przestrzegano procedur w czasie przygotowania próbek. Szczególnie istotna była kontrola czasu i temperatury rozgrzewania asfaltu oraz kondycjonowania próbek MMA. Nie można natomiast wykluczyć zmienności warunków temperaturowych wynikających z różnicy między temperaturą wskazywaną przez układ sterujący urządzenia a temperaturą rzeczywistą. Celem ograniczenia tych niedokładności wykonywano pomiary temperatury rzeczywistej, a w razie potrzeby kalibrację układu pomiarowego.

W celu minimalizacji efektu niejednorodności materiałów, asfalty, kruszywa oraz zeolity zostały zgromadzone w ilościach wystarczających do przeprowadzenia wszystkich badań laboratoryjnych przed ich rozpoczęciem. Poszczególne rodzaje materiałów pochodziły z jednej partii produkcyjnej, co zmniejsza prawdopodobieństwo zmian jakościowych badanych materiałów.

Niejednorodność mieszanek mineralno-asfaltowych wynika z ich struktury wewnętrznej. Jest to materiał składający się z kilku rodzajów kruszyw oraz lepiszcza asfaltowego. Każdy składnik ma wpływ na ukształtowanie struktury wewnętrznej MMA. Nie jest możliwe uformowanie próbek z idealnie równomiernym rozmieszczeniem ziaren. Mimo przestrzegania procedur było to rozmieszczenie losowe, co miało wpływ na właściwości badanych mieszanek mineralno-asfaltowych.

Analiza statystyczna

Celem oceny wpływu materiałów zeolitowego na wyniki badań właściwości fizykomechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników. W celu pełnej charakterystyki danych liczbowych uzyskanych w wyniku wykonanych badań wprowadzono miary zmienności zwane też miarami rozproszenia.

Zbiór liczb wykazuje małą zmienność, jeżeli jego elementy są bliskie średniej arytmetycznej. Jedną z najczęściej stosowanych miar zmienności jest odchylenie standardowe określane wzorem:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(Xi - \overline{X} \right)^2} \tag{4.20}$$

gdzie:

$\overline{X}$ oznacza średnią arytmetyczną, a *n* zbiór liczb.

Odchylenie standardowe wyników badań własności fizykomechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych przedstawiono graficzne na wykresach prezentujących rezultaty badań w rozdziale 6.6.

Średnią arytmetyczną wyraża się wzorem:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} X_i \tag{4.21}$$

Inną charakterystyką liczbową jest współczynnik zmienności, będący wielkością niemianowaną i umożliwiający porównanie zbiorów obserwacji, które są wyrażone w różnych jednostkach skali. Współczynnik zmienności wyraża się wzorami:

$$\upsilon_x = \frac{s}{\overline{X}} \tag{4.22}$$

Kolejnym narzędziem statystycznym, wykorzystanym do statystycznej analizy wyników była jednoczynnikowa analiza wariancji (one way ANOVA). Jest to parametryczne narzędzie pozwalające porównywać więcej niż dwie badane grupy wydzielone przez kategorie jednej zmiennej. Metoda ta jest rozszerzeniem testu t-Studenta przeprowadzanego dla porównywania dwóch grup niezależnych. Idea analizy wariancji polega na porównaniu rozproszenia (wariancji) zmiennej zależnej w analizowanych grupach wydzielonych ze względu na wartości zmiennych niezależnych.

Analizę tą można stosować gdy spełnione są poniższe warunki:

- zmienna zależna, dla której wyliczane są średnie, jest cechą ilościową,
- zmienna niezależna jest cechą jakościową,
- analizowane są grupy o takiej samej lub zbliżonej liczności,
- rozkład zmiennej zależnej w porównywanych grupach jest w przybliżeniu rozkładem normalnym,
- we wszystkich porównywanych grupach występuje jednorodność wariancji pomiaru,
- pomiary w każdej grupie są statystycznie niezależne.

W jednoczynnikowej analizie wariancji, testowany jest zestaw hipotez dotyczący wariancji:

$$\begin{cases} H_o: \frac{s_A^2}{s_2^2} = 1,\ H_o: \frac{s_A^2}{s_2^2} \leq 1 \\ H_1: \frac{s_A^2}{s_2^2} > 1 \end{cases} \tag{4.23}$$

gdzie:

s_A^2 – wariancja międzygrupowa dla czynnika A,

s_A^2 – wariancja wewnątrzgrupowa (resztkowa) dla czynnika A.

Hipoteza zerowa mówi, że wariancja międzygrupowa związana z czynnikiem A jest równa wariancji resztkowej lub że jest niewiększa niż wariancja resztkowa. Oznacza to, że zmienna niezależna nie ma istotnego wpływu na zmienność obserwowanej zmiennej zależnej. Tym samym można uznać, że różnice w wariancji pomiędzy wydzielonymi ze względu na czynnik A grupami są statystycznie nieistotne. Ponieważ większa różnica w średniej wartości zmiennej pomiędzy porównywanymi grupami przekłada się na większą wariancję międzygrupową [42], można uznać, że wartości średnie w poszczególnych grupach również nie są istotnie różne.

Decyzja o odrzuceniu lub przyjęciu hipotezy zerowej podejmowana jest na podstawie wartości statystyki testowej F.

Statystyka testowa przyjmuje postać:

$$F = \frac{\left[\sum_{j=1}^{k} (\bar{x}_j - \bar{x})^2\, n_j\right]/(k-1)}{\left[\sum_{i=1}^{n_j} \sum_{j=1}^{k} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2\right]/(n-k)} \tag{4.24}$$

gdzie:

n_j – liczebność grupy j,

$\bar{x}_j$ – wartość średniej dla zmiennej zależnej w grupie j,

$\bar{x}$ – wartość średniej ogólnej.

Odrzucenie hipotezy zerowej oznacza, że wśród analizowanych grup są takie w których wartość średnia zmiennej zależnej jest istotnie różna. Na podstawie

jednoczynnikowej analizy wariancji nie można jednak stwierdzić które to grupy. W przypadku odrzucenia hipotezy zerowej należy wykonać testy porównań wielokrotnych (tzw. post hoc). Testy te sprawdzają kolejno równość wartości średnich dla każdej pary grup. Otrzymane wyniki dają odpowiedź na pytanie: które grupy charakteryzują się istotnie różnymi wartościami średniej dla zmiennej zależnej.

W pracy, testy porównań wielokrotnych wykonano z zastosowaniem metody NIR (Najmniejsza Istotna Różnica). Metoda ta polega na wykonaniu szeregu testów t - Studenta, dla każdej porównywalnej pary średnich. Wynikiem testu NIR jest macierz wartości *p*, która wskazuje na prawdopodobieństwo popełnienia błędu związanego z przyjęciem hipotezy o istnieniu różnic między parami warności średnich (tabela 4.1).

Tabela 4.1. Macierz wartości *p* testu Najmniejszej Istotnej Różnicy

Nazwa	A1	A2	A3	...	Aa
A1	—	p12	p13	...	p1a
A2	p21 = p12	—	p23	...	p2a
A3	p31 = p13	p32 = p23	—	...	p3a
...	...	...	...	...	...
Aa	pa1 = p1a	pa2 = p2a	pa3 = p3a	...	—

Jeżeli ($p < \alpha$) wartość *p* nie przekracza założonej w analizie wartości poziomu istotności $\alpha = 0{,}1$ to różnice pomiędzy parami średnich należy traktować jako statystycznie istotne. Interpretację wyników badań przeprowadzono opierając się o analizę statystyczną z wykorzystaniem dodatku Analysis ToolPak Microsoft Excel.

5 Wyniki badań laboratoryjnych materiałów

5.1 Wyniki badań własności asfaltu 35/50

Właściwości asfaltu 35/50, użytego do badań laboratoryjnych, przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Właściwości asfaltu 35/50 używanego w badaniach laboratoryjnych

Właściwość	Norma	Wynik	Wymagania
Penetracja [25ºC, 0.1 mm]	PN-EN 1426 [186]	36,50	35–50
Temperatura mięknienia [ºC]	PN-EN 1427 [187]	55,80	50–58
Temperatura łamliwości [ºC]	PN-EN 12593 [164]	-14,00	≤ -5
Lepkość [Pa s] 60ºC 90ºC 135ºC 160ºC	ASTM D 4402 [156]	 716,833 21,006 0,710 0,214	
Indeks penetracji	PN-EN 12591 [163]	-0,56	

5.2 Wyniki badań własności kruszyw

Wyniki badań uziarnienia i gęstości kruszyw stosowanych w projektowanych mieszankach MMA zestawiono w tabeli 5.2. Na podstawie otrzymanych wyników, zgodnie z normą PN-EN 13043:2004 [181], przyjęto kategorię uziarnienia kruszyw oraz kategorię zawartości pyłów. Następnie określono możliwość stosowania poszczególnych kruszyw do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, zgodnie z WT1 2010 [191].

Tabela 5.2. Podstawowe cechy fizyczne kruszyw stosowanych do zaprojektowania mieszanki mineralno-asfaltowej AC 16 W

	wapień 0/4	**granodioryt 4/8**	**dolomit 8/11**	**granodioryt 11/16**	**wypełniacz wapienny**
Wymiar oczek sita [mm]	Przechodzi przez sito [%]				
31,5					
22,4				100,0	
16,0			100,0	88,0	
11,2		100,0	87,0	12,0	
8,0		91,0	3,0	1,0	
5,6	100,0	39,0	1,0	1,0	
4,0	99,6	7,0	1,0	1,0	
2,0	79,3	1,0	1,0	1,0	
10,0	50,6	1,0	1,0	1,0	
0,5	35,2	1,0	1,0	1,0	
0,25	25,7	1,0	1,0	1,0	100,0
0,125	19,4	1,0	1,0	1,0	97,0
0,063	15,4	1,0	1,0	1,0	83,0
Kategoria uziarnienia kruszywa	G_A 90	G_c 90/10	G_c 85/15	G_c 85/15	G_F 85
Wymagania	min G_F 85	min G_c 85/25			G_F 85
Kategoria zawartości pyłów	f_{16}	f_1	f_1	f_1	-
Wymagania	max f_{16}	max f_2			-
Gęstość [kg/m^3]	2686	2717	2821	2674	2618

Kategoria uziarnienia kruszywa oraz kategoria zawartości pyłów dla wszystkich badanych kruszyw spełnia wymagania odnośnie przydatności do MMA przeznaczonych do warstwy wiążącej nawierzchni o kategorii ruchu KR 3–4 zgodnie z WT 1 2010 [191].

5.3 Wyniki badań zeolitów

Podstawowe właściwości fizyczne zeolitów użytych do badań przedstawiono w tabeli 5.3. Ze względu na zbliżony charakter uziarnienia oraz wykonane bada-

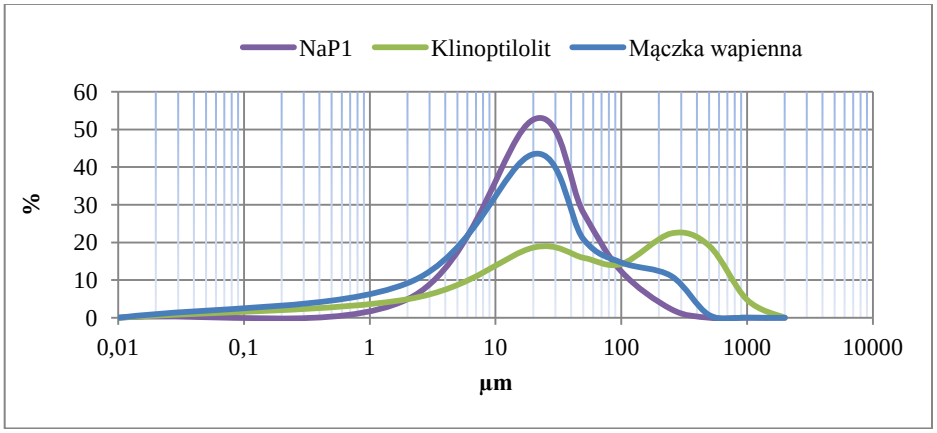
nia fazowe w rozdziale tym opisano również właściwości mączki wapiennej pełniącej rolę wypełniacza w projektowanych MMA.

Tabela 5.3. Podstawowe właściwości wypełniacza oraz materiałów zeolitowych stosowanych w badaniach

Rodzaj materiału	Gęstość [kg/m³]	Nasiąkliwość [%]	Wilgotność [%]
Klinoptilolit	2135	50	4,40
Na-P1	2319	165	7,82
Mączka wapienna	2618	22	0,36

Zarówno klinoptilolit, jak i zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 ma mniejszą gęstość od wypełniacza wapiennego. Wilgotność obu materiałów zeolitowych jest znacznie większa niż wypełniacza i przekracza wartość dopuszczalną (1%) zgodnie z WT 1 2010 [191]. Nasiąkliwość klinoptilolitu jest ponad 2-krotnie większa od mączki wapiennej a zeolitu NaP1 7,5-krotnie.

Rozkład wielkości ziaren obu materiałów zeolitowych wybranych do badań oraz wypełniacza wapiennego przedstawiono na rysunku 5.1 i w tabeli 5.4. Krzywa uziarnienia zeolitu NaP1 i mączki wapiennej reprezentuje modalny rozkład cząstek zeolitu z maksimum średnicy 25 µm. W przypadku zeolitu naturalnego występuje rozkład bimodalny, z pierwszym maksimum o średnicy 25 µm i drugim o wymiarach cząstek 300 µm.



Rys. 5.1. Wykres rozkładu wielkości ziaren materiałów zeolitowych i mączki wapiennej oznaczony metodą dyfrakcji laserowej

Tabela 5.4. Uziarnienie wypełniacza i materiałów zeolitowych stosowanych w badaniach

Rodzaj materiału	2 µm	20 µm	50 µm	100 µm	250 µm	500 µm	1000 µm
Klinoptilolit	4,92	18,62	15,92	14,25	22,38	19,11	4,78
NaP1	4,92	52,61	27,89	12,32	2,25	0,00	0,00
Mączka wapienna	9,20	43,41	20,87	14,67	11,07	0,73	0,04

Skład chemiczny

Skład chemiczny materiałów zeolitowych i mączki wapiennej przedstawiono w tabeli 5.5. Głównymi składnikami chemicznymi zeolitów jest: tlenek krzemu (SiO_2) i tlenek glinu (Al_2O_3), których zawartości ilościowe w zależności od struktury zeolitu wynoszą odpowiednio 67,421% i 9,696% w przypadku klinoptilolitu oraz 41,231% i 21,992% dla zeolitu NaP1. Pozostałe składniki chemiczne występują w znacznie mniejszych ilościach rzędu kilku procent. Głównymi kationami wymiennymi w przypadku klinoptilolitu są wapń (CaO – 3,029), potas (K_2O – 3,010) i sód (Na_2O – 2,116). Natomiast w przypadku zeolitu NaP1 to sód (Na_2O – 4,820) pochodzący głownie z NaOH będącego substratem w reakcji syntezy, a także wapń (CaO – 4,495) i żelazo (Fe_2O_3 – 4,589) których źródłem jest popiół lotny użyty do procesu konwersji.

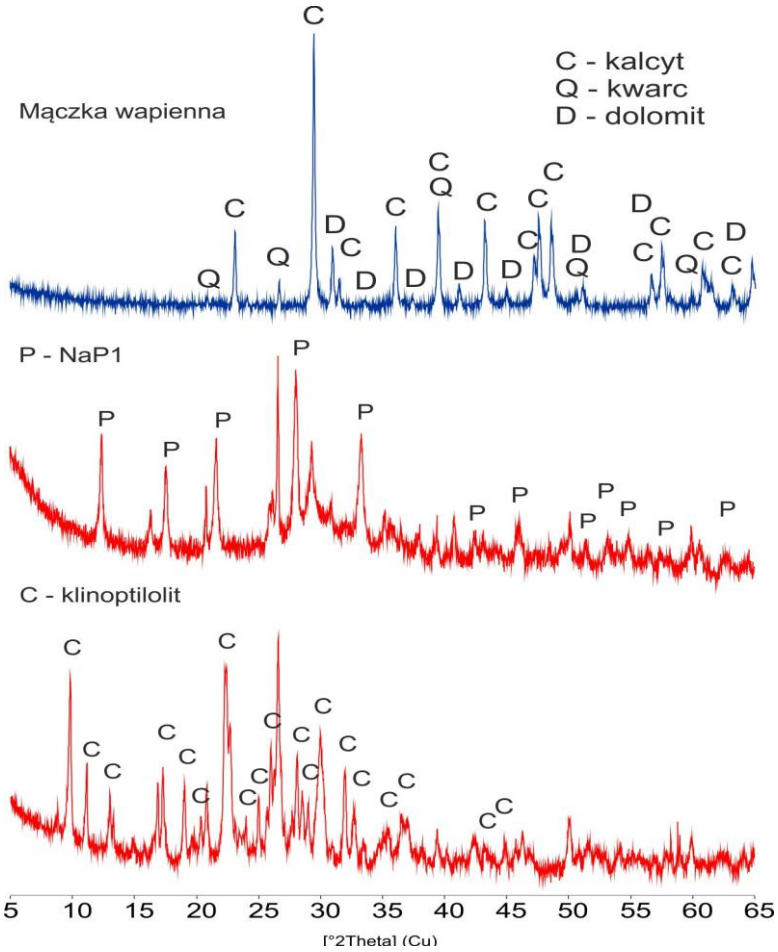
Tabela 5.5. Skład chemiczny materiałów zeolitowych i mączki wapiennej

	Klinoptilolit [% wag]	NaP1 [% wag]	Mączka wapienna [% wag]
Na_2O	2,12	4,82	3,78
MgO	0,73	1,56	1,16
Al_2O_3	9,70	21,99	0,41
SiO_2	67,42	41,23	1,56
P_2O_5	0,45	0,76	n,d
SO_3	0,05	0,13	n,d
K_2O	3,01	2,20	0,09
CaO	3,03	4,50	91,07
TiO_2	0,24	1,40	0,04
Fe_2O_3	2,03	4,59	1,11
LOI	11,22	16,83	2,36

W składzie chemicznym mączki wapiennej dominuje wapń (CaO – 91,065), którego wysoka zawartość związana jest z obecnością głównego składnika mineralnego wapieni tj. kalcytu $CaCO_3$. W podrzędnych ilościach występują sód, magnez, krzem i żelazo.

Skład mineralny

Dyfraktogramy składu mineralnego zeolitów i mączki wapiennej przedstawiono na rysunku 5.2.



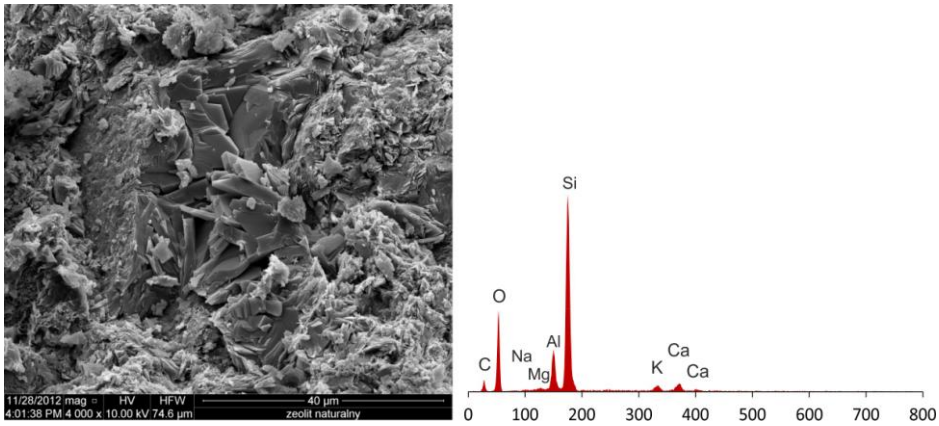
Rys. 5.2. Dyfraktogramy składu mineralnego materiałów zeolitowych i mączki wapiennej

Głównymi składnikami materiałów zeolitowych użytych do badań jest klinoptilolit i NaP1. Klinoptilolit rozpoznano po charakterystycznych odległo-

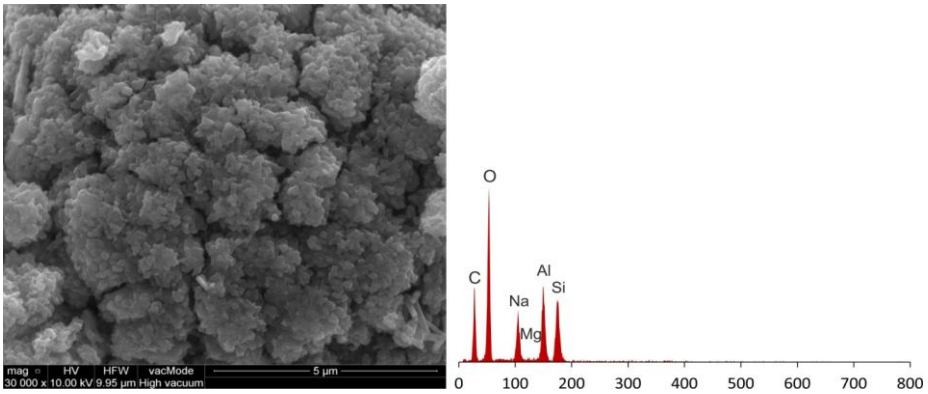
ściach międzypłaszczyznowych d_{hkl} = 8,95; 7,94; 3,96; 3,90 Å, natomiast NaP1 po d_{hkl} = 7,10; 5,01; 4,10; 3,18 Å. Skład mineralny naturalnego materiału zeolitowego uzupełniają niewielkie ilości opalu CT, kwarcu i skaleni potasowych, natomiast w przypadku materiału syntetycznego – mullit, kwarc i nieprzereagowane fragmenty szkliwa glinokrzemianowego. W obu przypadkach zawartość faz zeolitowych wynosi około 75% objętości.
Mączka wapienna użyta do badań składa się w główne mierze z kalcytu rozproszonego po d_{hkl} = 3,03, któremu towarzyszą podrzędnie występujący dolomit i kwarc.

Morfologicznie klinoptilolit występuje w postaci płytek o rozmiarach 20–30 µm, niekiedy w obrazach mikroskopu skaningowego SEM zaznacza się ich heksagonalny kształt (fot. 5.1). Natomiast zeolit typu NaP1 tworzy drobne agregaty płytkowe, których rozmiary wahają się od 2 do 3µm. (fot. 5.2). Mączka wapienna występuje w formie nieregularnych ostrokrawędzistych ziaren (fot. 5.3).

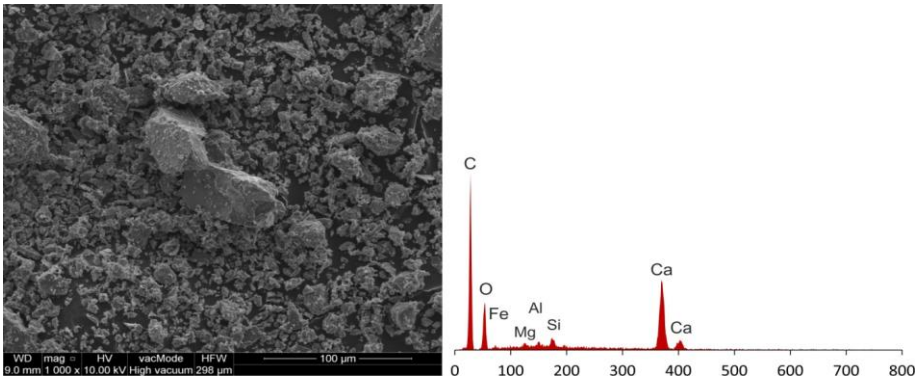
Analizy chemiczne w mikroobszarach potwierdzają przynależność klinoptilolitu do zeolitów wysokokrzemowych a zeolitu NaP1 do średniokrzemowych. W przypadku klinoptilolitu głównymi kationami jonowymiennymi są potas i wapń, zaś w zeolicie NaP1 kationem wymiennym jest sód.



Fot. 5.1. Mikrofotografia i widmo składu chemicznego klinoptilolitu



Fot. 5.2. Mikrofotografia i widmo składu chemicznego zeolitu NaP1



Fot. 5.3. Mikrofotografia i widmo składu chemicznego mączki wapiennej

Właściwości teksturalne

Wyniki badań teksturanych zeolitu naturalnego, syntetycznego i mączki wapiennej przedstawiono w tabeli 5.6. Zarówno materiały zeolitowe jak i mączka wapienna wykazują bardzo zróżnicowane właściwości teksturalne. Oba zeolity reprezentują mezoporowaty charakter materiałów. Zeolit typu NaP1 posiada prawie 4-krotnie większą powierzchnie właściwą (94,48 m^2/g) niż klinoptilolit (18,3 m^2/g). Zdecydowanie większy udział powierzchni mezoporów w całkowitej powierzchni właściwej zaznacza się dla zeolitu syntetycznego. Podobna tendencja występuje również w udziale objętościowym mezoporów w stosunku do wartości dla klinoptilolitu.

Tabela 5.6. Parametry teksturalne klinoptilolitu i zeolitu NaP1

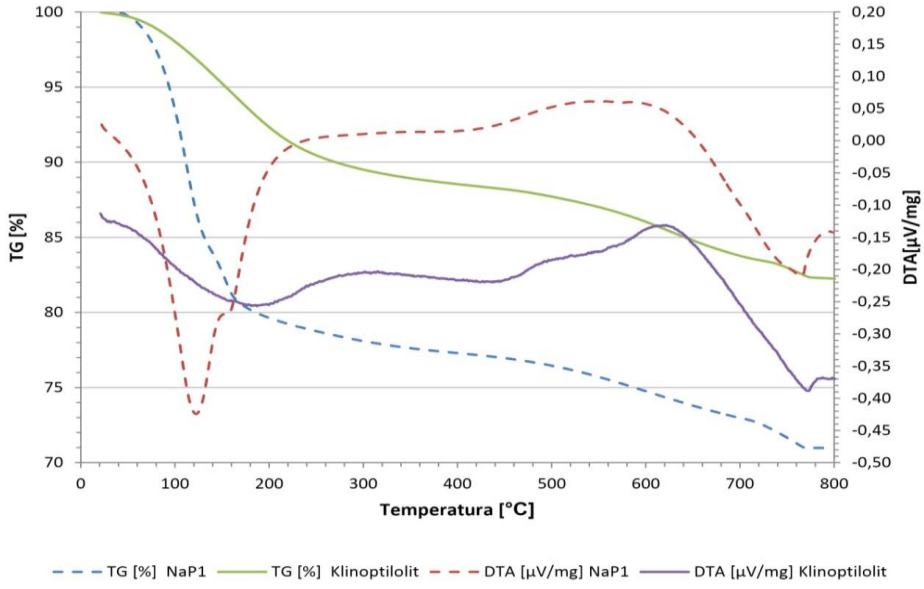
Materiał	S_{BET} m^2/g	V_{mic} cm^3/g	S_{mic} m^2/g	V_{mes} cm^3/g	S_{mes} m^2/g	D_p nm
Klinoptilolit	18,30	0,005100	10,65	0,0460	7,68	10,0
NaP1	94,48	0,004800	10,62	0,2330	85,86	8,9
Mączka wapienna	1,91	0,000019	1,95	0,0075	1,65	18,3

gdzie: S_{BET} – powierzchnia właściwa, V_{mic}/V_{mes} – objetość mikroporów/ objetość mezoporów, Smic/Smes – powierzchnia mikroporów/powierzchnia mezoporów , D_p – średni promień porów

Mączka wapienna to materiał makroporowaty za czym przemawia fakt bardzo niskiej powierzchni właściwej tego wypełniacza rzędu 2 m^2/g oraz mały udział w tej powierzchni mezoporów i mikroporów.

Analiza termiczna

Ze względu na wpływ zawartości wody obecnej w strukturze zeolitów i charakter jej wiązania na efekt spienienia asfaltu wykonano dla obu materiałów zeolitowych analizy termiczne. Krzywe termiczne przedstawiono na rysunku 5.3, a zestawienie liczbowe w tabeli 5.7.



Rys. 5.3. Derywatogramy klinoptilolitu i zeolitu typu NaP1

Tabela 5.7. Efekty termiczne zachodzące w klinoptilolicie i zeolicie NaP1

	Klinoptilolit	NaP1	Klinoptilolit	NaP1
Zakres:	TG [%]		DTA [°C]	
25–200°C	7,66	20,36	189,5	122,2; 155,2
200–450°C	4,14	2,34	424,3	----
450–650°C	3,40	2,53	**621,9 egz.**	**553,3 egz.** **586,3 egz.**
650–800°C	2,54	3,79	772,3	764,9

Analiza termiczna (TG) klinoptilolitu wykazała gwałtowny spadek masy o 11,8% podczas ogrzewania od temperatury 25°C do 450°C. Efekt ten związany jest ze stopniową utratą wody zaadsorbowanej i strukturalnej uwięzionej w kryształach zeolitu. Dalsze ogrzewanie do temperatury 800°C powoduje niewielkie zmiany w masie próbki (o 5,94%). Przy temperaturze 800°C widać również stabilizację masy próbki co może wskazywać na wysoką termostabilność materiału. Badania DTA w przedziale od 25–200°C wykazały obecność reakcji endotermicznej z maksimum w temperaturze 189,5°C. Dalsze ogrzewanie otrzymanego klinoptilolitu powoduje dehydroksylację grup OH zobrazowaną endotermicznym pikiem w temperaturze 424,3°C, co można wiązać z rozpadem wiązań hydroksylowych powstałych pomiędzy kationami wymiennymi, a spolaryzowaną cząsteczką wody. W zakresie od 450 do 630°C występuje szeroki efekt egzotermiczny z maksimum przy 621,9°C związany z rekrystalizacją materiału połączone dehydratacją i dehydroksylacją. W obszarze powyżej 700°C występują reakcje egzotermiczne odpowiedzialne za załamanie się struktury krystalicznej klinoptilolitu.

Zeolit NaP1 w analizie termograwimetrycznej charakteryzuje się sukcesywnym spadkiem masy w całym przedziale temperaturowym. Największy ubytek masy, wynoszący 20,36%, zarejestrowano w zakresie temperatur 25–200°C. Po przekroczeniu temperatury 200^{o}C do około 400^{o}C ubytek masy jest niewielki i nie przekracza 2,5%. W zakresie temperatur 400–650^{o}C ubytek masy dla próbki zeolitu NaP1 wynosi 2,53%, co można wiązać z procesami dalszej dehydratacji. Ubytki masy w zakresie temperatur 600–800°C są rzędu 3–4%. Ubytkom masy TG towarzyszy pojawianie się pików endo – i egzotermicznych na krzywych DTA. Próbkę NaP1 w zakresie temperatur 25–200^{o}C charakteryzuje endotermiczny efekt związany z wydzielaniem wilgoci lub wody hydratacyjnej-zeolitowej. W zakresie temperatur 450–650°C krzywe DTA charakteryzują się pikami egzotermicznymi co można wiązać z procesami rekrystalizacji i/lub procesem kolapsu struktury zeolitu wyjściowego w temperaturze 553,3°C, z tym, że

dla tego zeolitu obecny jest na krzywej DTA drugi pik egzotermiczny w temperaturze 586,3°C. W zakresie temperaturowym powyżej 700°C zachodzą reakcje egzotermiczne odpowiedzialne za całkowite załamanie się struktury krystalicznej zeolitu NaP1.

5.4 Projekt mieszanki mineralno-asfaltowej

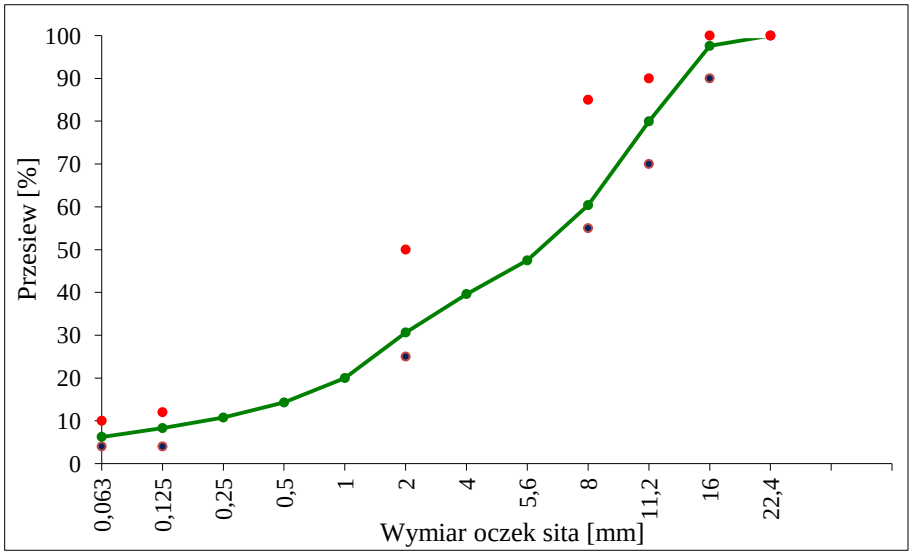
Projekt mieszanki mineralnej

Materiałem referencyjnym w badaniach laboratoryjnych jest mieszanka mineralno-asfaltowa przeznaczona na warstwę wiążącą drogi obciążonej ruchem o kategorii KR 3–4 (AC 16 W 35/50), zaprojektowana zgodnie z polskimi standardami technicznymi WT 2 2010 [192].

Pierwszy etap badań mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło polegał na opracowaniu recepty mieszanki mineralno-asfaltowej referencyjnej, bez dodatku zeolitu. Skład mieszanki mineralnej bez zeolitu ustalono metodą typowej krzywej granicznej (rys. 5.4). Uziarnienie zaprojektowanej mieszanki mineralnej przedstawiono w tabeli 5.8.

Tabela 5.8. Uziarnienie mieszanki mineralnej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010

Wymiar sita [mm]	Odsiew [%]	Skrócony Odsiew [%]	Przesiew [%]	Rzędne krzywych granicznych	
31,5	0,0	69,4	100,0	-	-
22,4	0,0		100,0	100	100
16,0	2,4		97,6	90	100
11,2	17,6		80,0	70	90
8,0	19,6		60,4	55	85
5,6	12,9		47,5	-	-
4,0	7,9		39,6	-	-
2,0	9,0		30,6	25	50
1,0	10,6	24,4	20,0	-	-
0,5	5,7		14,3	-	-
0,25	3,5		10,7	-	-
0,125	2,5		8,3	4	12
0,063	2,0		6,2	4	10
0,0	6,2	6,2			
razem	100,0	100,0			



Rys. 5.4. Wykres krzywej uziarnienia mieszanki mineralnej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010

Krzywą mieszanki mineralnej zaprojektowano blisko dolnej krzywej granicznej. Silny szkielet utworzony przez wprowadzenie dużej ilości kruszyw najgrubszych frakcji powinien przenieść ekstremalne naprężenia powstające w warstwie wiążącej. Na podstawie zaprojektowanej krzywej można wnioskować, że uzyskana mieszanki mineralno-asfaltowa będzie mieć dużą odporność na deformacje trwałe przy zmniejszonej odporności na zmęczenie.

Projekt mieszanki mineralno-asfaltowej

Zawartość asfaltu przyjęto na poziomie minimalnym, zgodnie z Wytycznymi Technicznymi WT 2 [192], uwzględniając gęstość mieszanki mineralnej. Postępowanie takie miało na celu odzwierciedlenie rzeczywiście stosowanych w praktyce procedur projektowych. Przyjęty skład mieszanki mineralnej oraz skład mieszanki mineralno-asfaltowej przedstawiono w tabeli 5.9

Tabela 5.9. Projektowany skład mieszanki mineralnej i mieszanki mineralno-asfaltowej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010

Nazwa składnika mieszanki	Udział w mieszance [%]	
	MM	MMA
Wypełniacz wapienny	4,0	3,8
Wapień 0/4	34,0	32,4
Granodioryt 4/8	24,0	22,9
Granodioryt 11/16	20,0	19,1
Dolomit 8/12	18,0	17,2
Asfalt 35/50	4,6	4,6

W recepcie MMA z dodatkiem zeolitu zmniejszono dodatek wypełniacza o procentową zawartość dozowanego materiału zeolitowego.

5.5 Wyniki badań i analiza właściwości asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbek asfaltu i zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi
Rodzaj badanego materiału oznaczono poniższymi symbolami:

35/50 – asfalt referencyjny 35/50
CLIN – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu
CLIN +W – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu nasączonego wodą
NaP1 – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu syntetycznego Na-P1
NaP1+W – asfalt 35/50 z 5% dodatkiem zeolitu syntetycznego Na-P1 nasączonego wodą
WW – asfalt 70/100 z dodatkiem wypełniacza wapiennego

Własności asfaltu 35/50 z dodatkiem materiału zeolitowego

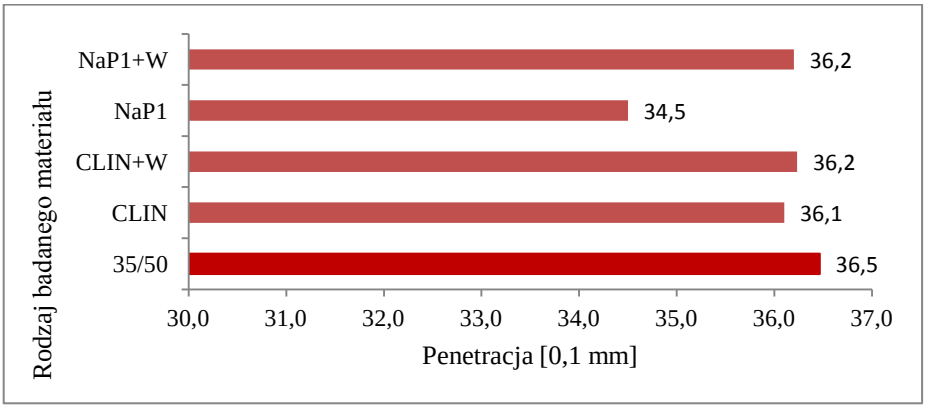
Wyniki badań własności asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiału zeolitowego przedstawiono w tabeli 5.10.

Tabela 5.10. Wyniki badań własności asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbki	Penetracja [0,1 mm]	Temperatura mięknienia	Temperatura łamliwości	Indeks penetracji	TZP [ºC]
35/50	36,5	55,7	-14,0	-0,58	69,7
CLIN	36,1	56,5	-11,5	-0,44	68,0
CLIN+W	36,2	55,1	-10,5	-0,73	65,6
NaP1	34,5	57,2	-11,5	-0,40	68,7
NaP1+W	36,2	55,1	-12,5	-0,73	67,6

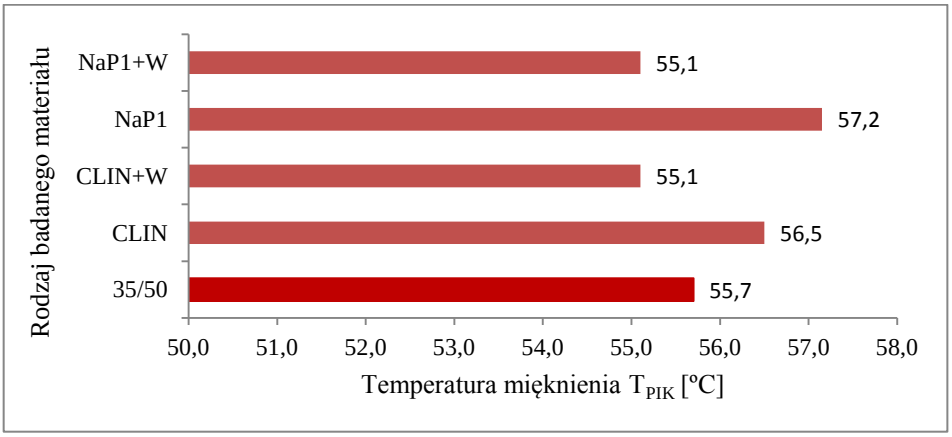
TZP –temperaturowy zakres plastyczności

Wyniki badań penetracji przedstawione na rysunku 5.5 wskazują, że dodatek 5% materiału zeolitowego nie ma wpływu na konsystencję asfaltu 35/50. Jedynie dodatek zeolitu syntetycznego NaP1 spowodował niewielkie utwardzenie asfaltu. W tym przypadku penetracja spadła z 36,5 do 34,5.

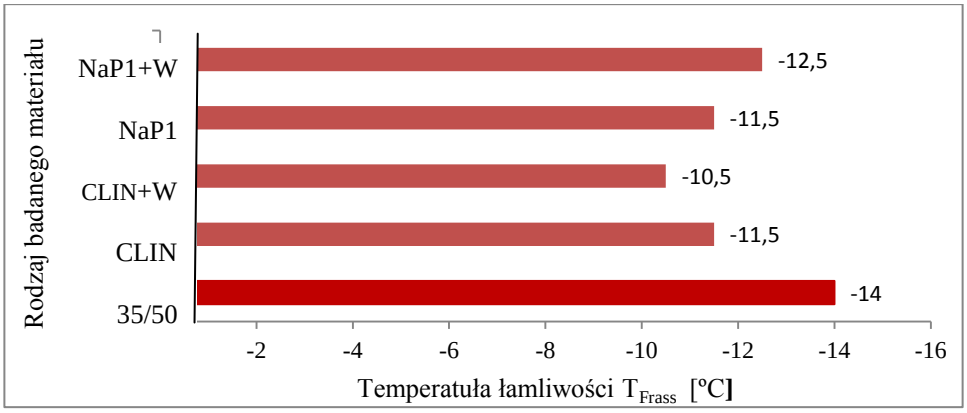


Rys. 5.5. Wyniki badań penetracji asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych

Dodatek zeolitu nie ma większego wpływu na temperaturę mięknienia i łamliwości asfaltu (rys. 5.6, rys 5.7). Zastosowanie zeolitu spowodowało nieznaczny spadek temperatury łamliwości asfaltu 35/50. Największy spadek o 3,5ºC odnotowano przy zastosowaniu 5% dodatku zeolitu naturalnego klinoptilolitu nasączonego dodatkowo wodą. W pozostałych przypadkach różnica jest poniżej 3ºC, co stanowi dopuszczalną normową różnicę między dwoma badaniami. Największy przyrost temperatury mięknienia, wynoszący zaledwie 1,5ºC zaobserwowano dla dodatku zeolitu syntetycznego. W pozostałych przypadkach różnica pomiaru w stosunku do materiału referencyjnego wynosiła poniżej 1ºC.



Rys. 5.6. Wyniki badań temperatury mięknienia asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych



Rys. 5.7. Wyniki badań temperatury łamliwości asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych

Na podstawie wyników badań penetracji i temperatury mięknienia obliczono indeks penetracji. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że asfalt 35/50 z dodatkiem materiału zeolitowego nasączonego wodą ma większą wrażliwość termiczną w stosunku do lepiszcza referencyjnego. Natomiast dodatek klinoptilolitu oraz zeolitu syntetycznego NaP1, bez wprowadzania w ich strukturę dodatkowej ilości wody, skutkuje niewielkim spadkiem wrażliwości termicznej lepiszcza. Temperaturowy zakres plastyczności asfaltu 35/50 z dodatkiem zeolitów nieznacznie się zmniejszył. Przy czym podobnie, jak w wyżej analizowanych badaniach, nie były to zmiany znaczące.

Reasumując, dodatek materiału zeolitowego do asfaltu 35/50 nie ma znaczącego wpływu na zmianę właściwości badanego lepiszcza takich jak: konsystencja, temperatura mięknienia i łamliwości, wrażliwość termiczna oraz temperaturowy zakres plastyczności.

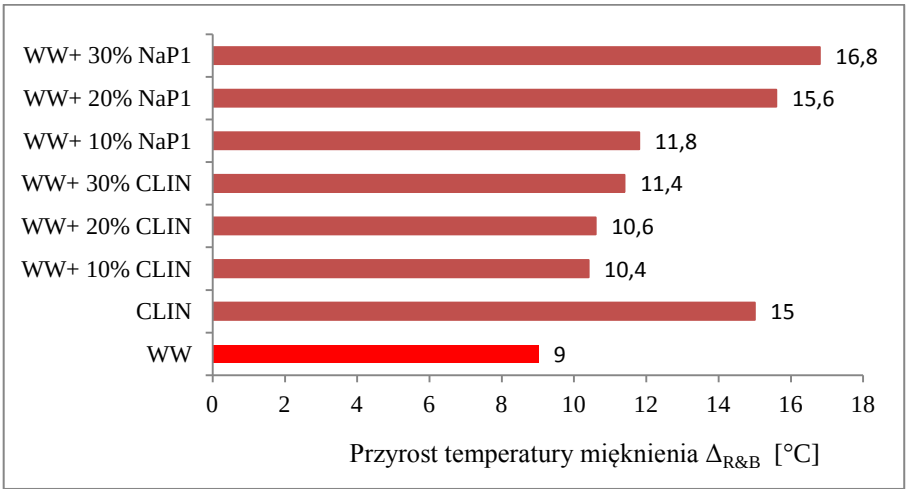
Badanie właściwości usztywniających zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych

Zeolit w recepcie MMA zastępuje wypełniacz. Nie jest to jednak stosunek 1:1 a tylko częściowa „zamiana" wynikająca z konieczności dodania odpowiedniej ilości zeolitu w celu osiągnięcia efektu spienienia asfaltu. Wyniki badań przedstawionych w punkcie 6.6 wskazują, że optymalna zawartość zeolitu kształtuje się w granicach od 0,4 do 1% w stosunku do masy MMA. W danych literaturowych niejednokrotnie przyjmowaną wartością jest 0,25%. Przyjmując, zgodnie z receptą 3,8% (p. 6.4 niniejszej pracy) dodatek wypełniacza wapiennego w stosunku do masy MMA, zeolit stanowić będzie od 10 do 26% zawartości wypełniacza. W związku z powyższym wykonano dodatkowo badania właściwości usztywniających zaczynów asfaltowych z dodatkiem:

- wypełniacza i klinoptilolitu w stosunku 9:1; 8:2 oraz 7:3,
- wypełniacza i zeolitu syntetycznego typu NaP1 w stosunku 9:1; 8:2 oraz 7:3.

Z uwagi na procedurę przygotowania próbki (wysuszenie „wypełniacza" do stałej masy) oraz charakter badanej cechy nie wykonywano tego oznaczenia dla zaczynów asfaltowych z zeolitami nasączonymi wodą.
Wyniki badań właściwości usztywniających materiałów zeolitowych przedstawiono na rysunku 5.8.

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że klinoptilolit ma większe oddziaływanie usztywniające (15°C) niż wypełniacz wapienny (9°C). Badanie zaczynu asfaltowego z zeolitem syntetycznym NaP1 nie zostało przeprowadzone, ponieważ materiał zeolitowy „wchłonął" asfalt (fot. 5.4), co jest efektem bardzo dużej porowatości materiału zeolitowego NaP1. Zastąpienie części wypełniacza mineralnego klinoptilolitem spowodowało usztywnienie zaczynu asfaltowego od 10,4°C do11,4°C, natomiast zeolitem NaP1 o 11,8–16,8°C.



Rys. 5.8. Wyniki badań właściwości usztywniających materiałów zeolitowych mierzone przyrostem temperatury mięknienia $\Delta_{R\&B}$ zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi

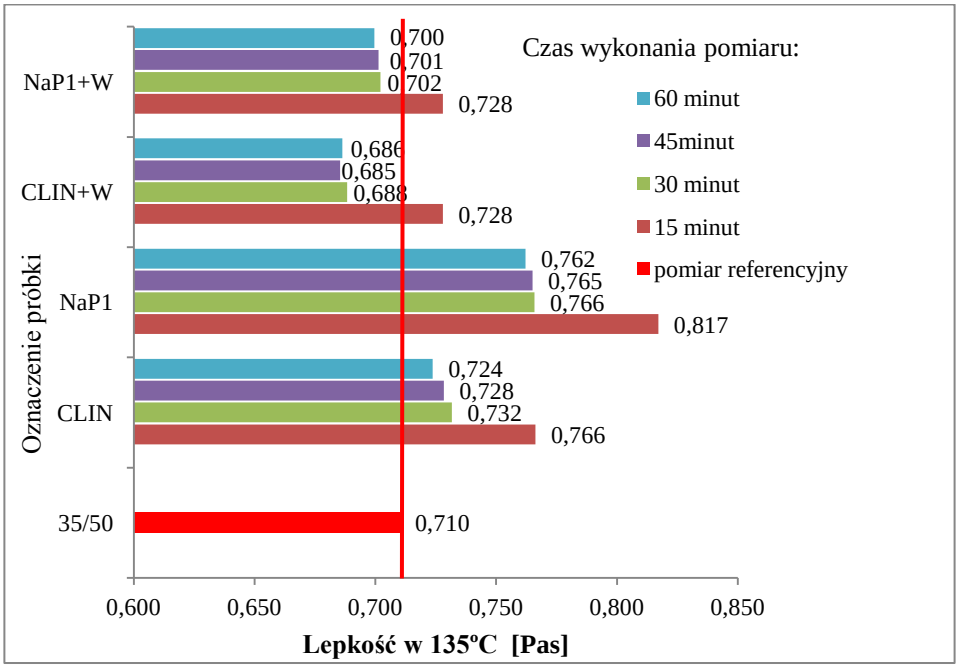
Fot. 5.4. Próba przygotowania próbki wg normy PN-EN 13179–1:2013 [184] do badania właściwości usztywniających zeolitu syntetycznego typu NaP1

Reasumując można stwierdzić, że zastąpienie wypełniacza wapiennego materiałem zeolitowym w stosunku 1:1 nie jest możliwie z uwagi na dużą porowatość zeolitów oraz duże usztywnienie zaczynu asfaltowego, mierzonego przyrostem temperatury mięknienia. Dodatek materiału zeolitowego w ilości optymalnej (p. niniejszej pracy) w stosunku do masy MMA dla AC 16 W (p. niniejszej pracy) stanowi nie więcej niż 30% dozowanego wypełniacza wapiennego. Zaczyn asfaltowy z wypełniaczem wapiennym i zeolitami w proporcji 9:1, 8:2, 7:3 charakteryzuje się niedużym przyrostem temperatury mięknienia o kategorii $\Delta_{R\&B}8/16$ lub $\Delta_{R\&B}17/25$. Zgodnie z WT 1 2010 [191] wypełniacz tej kategorii może być stosowany w mieszankach mineralno-asfaltowych każdego typu.

Lepkość dynamiczna asfaltu 35/50 z dodatkiem materiału zeolitowego

Biorąc pod uwagę charakterystykę procesu spieniania, w badaniach nad możliwościami zastosowania zeolitów do obniżania temperatur technologicznych MMA, istotne było określenie wpływu dodatku zeolitu na lepkość asfaltu. Wykonanie oznaczeń lepkości w 4 interwałach czasowych w temperaturze 135ºC i 160ºC, wynika z przebiegu procesu uwalniania wody zeolitowej. Proces ten jest zależny od czasu i temperatury.
Wyniki z przeprowadzonych badań lepkości zestawiono na rysunku 5.9 i 5.10.

Otrzymane wyniki badań lepkości wykazały wpływ charakteru krystalochemicznego zeolitów na spienienie asfaltu spowodowane stopniowym uwalnianiem wody ze struktury tych minerałów. Niezależnie od rodzaju dodatku zeolitowego **spadek lepkości następował** w 30 minucie badania, czyli **po 45 minutach od wprowadzenia zeolitu do lepiszcza asfaltowego**. Na podstawie oznaczeń lepkości wykonanych w 45 i 60 minucie badania można wnioskować o stabilizacji procesu spieniania asfaltu przez wodę zeolitową.

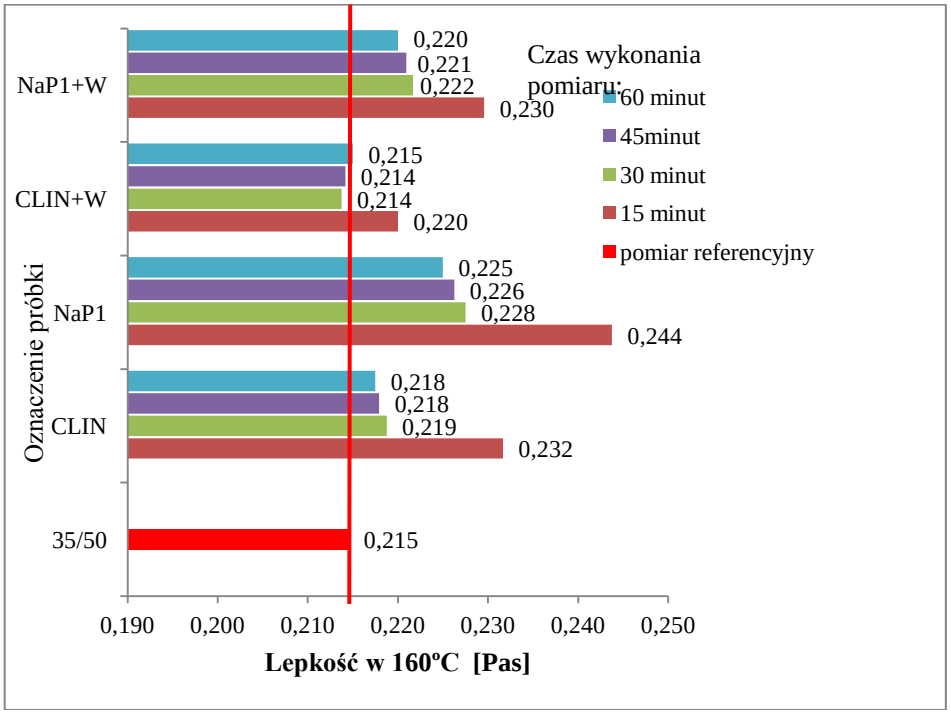


Rys. 5.9. Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych oznaczona w temperaturze 135°C

Lepkość asfaltu z dodatkiem zeolitu NaP1i klinoptilolitu w stanie powietrzno suchym była wyższa od lepkości próbki referencyjnej, zarówno w temperaturze

badania 135ºC jak i w 160ºC. Jest to efekt wprowadzenia do lepiszcza ciała stałego nierozpuszczalnego. Zastosowanie zeolitu nasączonego wodą wpłynęło pozytywnie na lepkość asfaltu powodując jej spadek w stosunku do materiałów zeolitowych nienasączanych wodą. Dla tych próbek w temperaturze badania 135ºC uzyskano lepkość niższą niż dla asfaltu referencyjnego, natomiast w 160ºC zbliżoną.

Próbki z dodatkiem zeolitu NaP1 charakteryzowały się najwyższą lepkością spośród badanych materiałów. Należy przypuszczać, że jest to efekt 6-krotnie większej objętości mezoporów tego materiału w stosunku do objętości mezoporów w klinoptilolicie. Jednocześnie dla zaczynu asfaltowego z zeolitem NaP1 odnotowano najwyższy spadek lepkości w czasie, odpowiednio: 6,3% w 135ºC oraz 6,7% w 160ºC. Spadek ten był spowodowany spienianiem asfaltu przez uwalniającą się ze struktury zeolitu wodę. Analiza termiczna (p. 5.3) wykazała, że woda zeolitowa jest uwalniania w większej ilości w zeolicie NaP1 i w niższych temperaturach niż w klinoptilolicie.



Rys. 5.10. Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych oznaczona w temperaturze 160°C

Ilość i zakres temperaturowy uwalniania wody zeolitowej należy wiązać z charakterem krystalochemicznym badanych zeolitów. Klinoptilolit zaliczony jest do zeolitów wysokokrzemowych co wpływa bezpośrednio na przebieg procesu dehydratacji. Tego typu zeolity wykazują szeroki efekt endotermiczny w zakresie 140–220°C i poziom uwalniania wody ze struktury w tym zakresie temperaturowym rzędu 10–15%. Podobna zależność występuje dla zeolitów w których dominują w przestrzeni jonowymiennej kationy dwuwartościowe (Ca^{2+} i Mg^{2+}) jak ma to miejsce w przypadku klinoptilolitu wykorzystanego w przeprowadzonych badaniach.

Zeolit typu NaP1 zaliczany jest do średniokrzemowych. Jego głównym kationem jonowymiennym jest sód w efekcie czego maksymalny proces uwalniania wody występuje już w temperaturze 120°C i charakteryzuje go wąski pik endotermiczny. Ilość uwalnianej wody w zakresie temperaturowym 25–220°C przekracza 20%.

Zespolony moduł ścinania asfaltu 35/50 z dodatkiem materiału zeolitowego

Temperatury krytyczne według funkcjonalnej klasyfikacji asfaltów określone były na podstawie wyników badań asfaltu z dodatkiem materiałów zeolitowych w reometrze dynamicznego ścinania DSR. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 5.11.

Górna temperatura krytyczna (kolumna 2 i 3 tabeli 5.11) określa maksymalną 7-dniową temperaturę nawierzchni. Im wyższa jej wartość tym większa odporność asfaltu na deformacje lepko-plastyczne. Uzyskane wyniki wskazują, że asfalt modyfikowany materiałem zeolitowym jest co najmniej tak odporny na deformacje trwałe jak asfalt referencyjny 35/50.

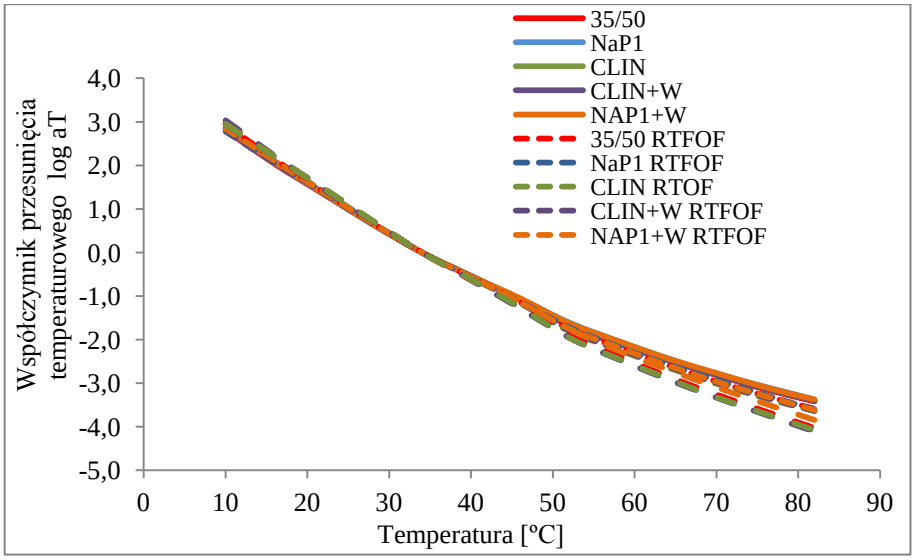
Tabela 5.11. Temperatury krytyczne według funkcjonalnej klasyfikacji asfaltów określone na podstawie wyników badań zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych w reometrze dynamicznego ścinania DSR.

Oznaczenie próbki	Temperatura krytyczna przy G*/sinδ =1 kPa asfalt przed starzeniem	Temperatura krytyczna przy G*/sinδ =2,2 kPa asfalt po starzeniu RTFOT	Temperatura krytyczna przy G* x sinδ =6000 kPa asfalt po starzeniu RTFOT+PAV
35/50	72,6	70,7	26,9
CLIN	73,4	70,7	26,7
CLIN+W	73,8	71,8	29,3
NaP1	73,6	72,8	27,7
NaP1+W	73,1	71,4	25,1

Badanie przeprowadzone w DSR w pośredniej temperaturze sprawdza odporność lepiszcza na powstawanie spękań zmęczeniowych. Na podstawie otrzymanych dolnych temperatur krytycznych (4 kolumna tabeli 5.11) można wnioskować że dodatek zeolitu NaP1 oraz klinoptilolitu nasączonego wodą usztywnia asfalt zwiększając prawdopodobieństwo powstania spękań zmęczeniowych. Na podstawie różnic w temperaturach krytycznych wynoszących odpowiednio 0,8ºC oraz 2,4ºC można uznać, że wpływ materiału zeolitowego, na omawiane powyżej właściwości, nie jest znaczący.

Krzywe wiodące

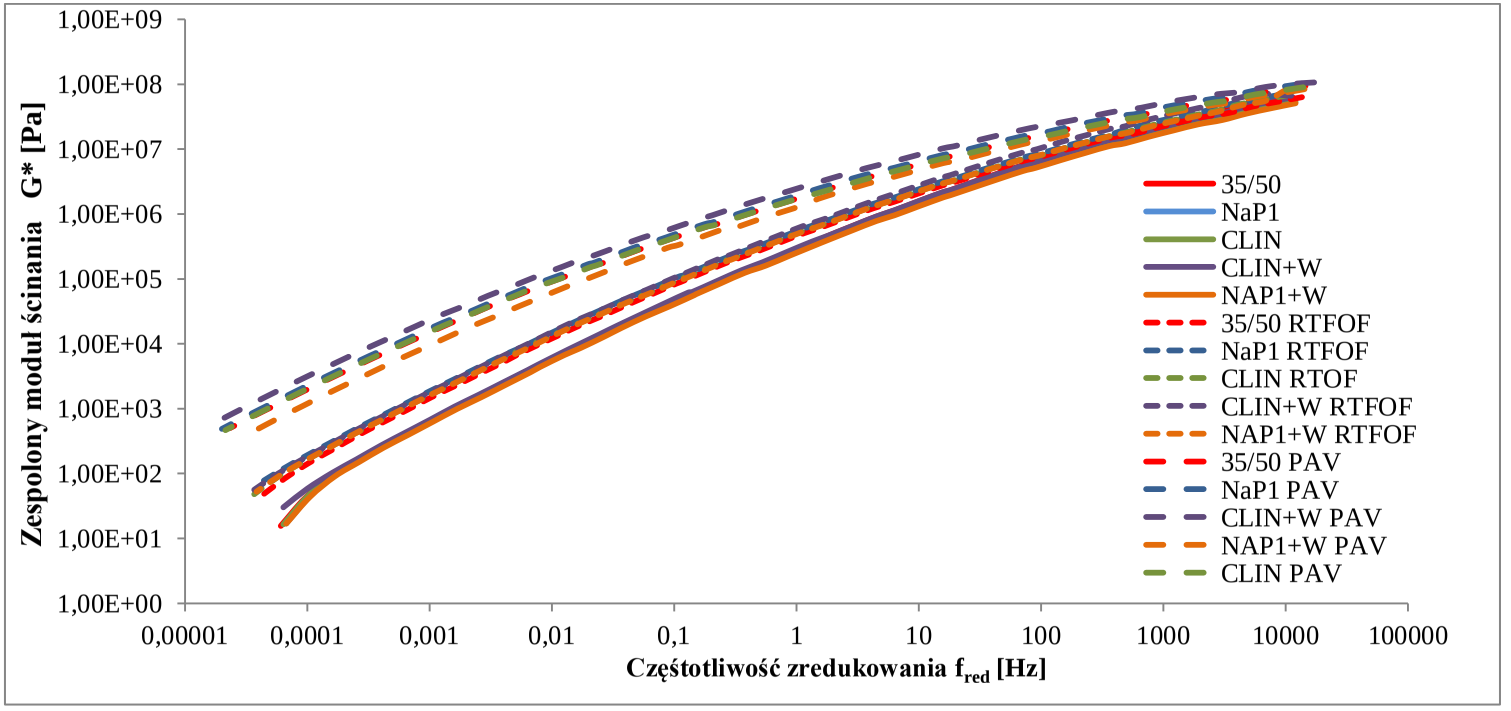
Wykresy współczynników przesunięcia temperaturowego przedstawiono na rysunku 5.11. Na ich podstawie tworzone były krzywe wiodące lepiszcza oraz zaczynów asfaltowych z zeolitami. W temperaturach do 28ºC współczynniki a_T były zbliżone dla każdego rodzaju materiału oraz niezależne od procesu starzenia. W temperaturach powyżej 28ºC na wartość współczynnika a_T wpływ miał proces starzenia lepiszcza asfaltowego.



Rys. 5.11. Wykresy współczynników przesunięcia temperaturowego dla asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych

Rysunek 5.12 przedstawia opracowane krzywe wiodące asfaltu 35/50 oraz zaczynów asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych. Krzywe wiodące wszystkich badanych materiałów zbliżają się do siebie w wyższych częstotliwościach. Na podstawie położenia krzywych wiodących można wnioskować, że

wzrost sztywności badanych materiałów nie był zależny od rodzaju stosowanego materiału zeolitowego. Na sztywność wpływała częstotliwość pomiaru oraz stan postarzenia lepiszcza. W czasie trwania procesu technologicznego oraz po wbudowaniu mieszanki w nawierzchnię asfalt ulega procesowi utleniania i zwiększa swoją sztywność. W przypadku zastosowania dodatku zeolitowego zwiększyła się sztywność asfaltu z klinoptilolitem nasączonym wodą w stosunku do sztywności asfaltu 35/50, co jest widoczne zwłaszcza dla próbek po starzeniu RTFOT +PAV. Pozostałe rodzaje materiałów zeolitowych nie wpłynęły negatywnie na sztywność badanego lepiszcza.



Rys. 5.12. Krzywe wiodące asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych, wyznaczone przy temperatury referencyjnej 34ºC

Obliczone parametry reologiczne modelu CA asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych przedstawiono w tabeli 5.12. Zespolony moduł ścinania wyznaczony w częstotliwości "crossover" zestawiono na rysunku 5.13.

Tabela 5.12. Parametry reologiczne modelu CA dla asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych oraz modelu WLF współczynnika przesunięcia temperaturowego

Oznaczenie próbki	Rodzaj badanego materiału	Parametry modelu CA				Parametry modelu WLF	
		G (Pa)	ω_c [Hz]	R	ηss[Pa·s]	C1	C2
	przed RTFOT						
A	35/50	2,01E+07	596,83	1,70	2,67E+05	13,55	137,79
B	CLIN	1,52E+07	510,89	1,82	3,12E+05	12,66	127,76
C	CLIN+W	1,81E+07	560,23	1,74	2,84E+05	12,91	130,24
D	NaP1	1,49E+07	469,51	1,83	3,39E+05	12,69	129,28
E	NaP1+W	1,45E+07	525,21	1,84	3,03E+05	12,46	126,17
	po RTFOT						
A	35/50	1,23E+07	230,77	1,91	6,90E+05	14,27	138,67
B	CLIN	1,37E+07	233,96	1,86	6,80E+05	15,76	153,59
C	CLIN+W	1,68E+07	222,82	1,78	7,14E+05	15,89	156,13
D	NaP1	1,38E+07	208,49	1,86	7,63E+05	15,40	153,32
E	NaP1+W	1,27E+07	210,08	1,90	7,58E+05	15,16	149,11
	po RTFOT+PAV						
A	35/50	7,27E+06	15,12	2,14	1,05E+07	19,06	174,86
B	CLIN	5,56E+06	9,55	2,25	1,67E+07	19,95	181,60
C	CLIN+W	7,22E+06	7,96	2,14	2,00E+07	19,59	176,03
D	NaP1	6,95E+06	11,14	2,16	1,43E+07	20,52	186,66
E	NaP1+W	6,11E+06	16,71	2,21	9,52E+06	16,15	152,06

Częstotliwość „crossover" (ω_c) jest określana miarą twardości asfaltu i wskazuje ogólnie na konsystencję lepiszcza w danej temperaturze i częstotliwości pomiaru [186]. Otrzymane wartości parametru ω_c obrazują proces utwardzania się asfaltu referencyjnego oraz zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi w wyniku starzenia technologicznego i eksploatacyjnego.

Na podstawie wyników badań nie można jednoznacznie określić wpływu dodatku materiału zeolitowego na utwardzenie asfaltu 35/50. W próbkach nie-

starzonych dodatek każdego rodzaju zeolitu spowodował teoretycznie wzrost twardości w stosunku do asfaltu 35/50, o czym świadczy niższa częstotliwość „crossover". Przy czym wpływ zeolitów nasączonych wodą był mniejszy niż zeolitów niemodyfikowanych. Po starzeniu metodą RTFOF asfalt z dodatkiem klinoptilolitu i jego odmiany modyfikowanej wodą charakteryzuje się wartością parametru ω_c zbliżoną do wartości dla asfaltu 35/50. Natomiast częstotliwość „crossover" próbek z dodatkiem obu typów zeolitu syntetycznego NaP1 okazała się niższa. Wyniki uzyskane dla próbek do starzeniu RTFOT + PAV wskazują na utwardzenie asfaltu po dodaniu zeolitu. Wyjątek stanowi dodatek zeolitu syntetycznego NaP1 nasączonego wodą, gdzie wartość parametru ω_c jest porównywa do wartości dla asfaltu 35/50.

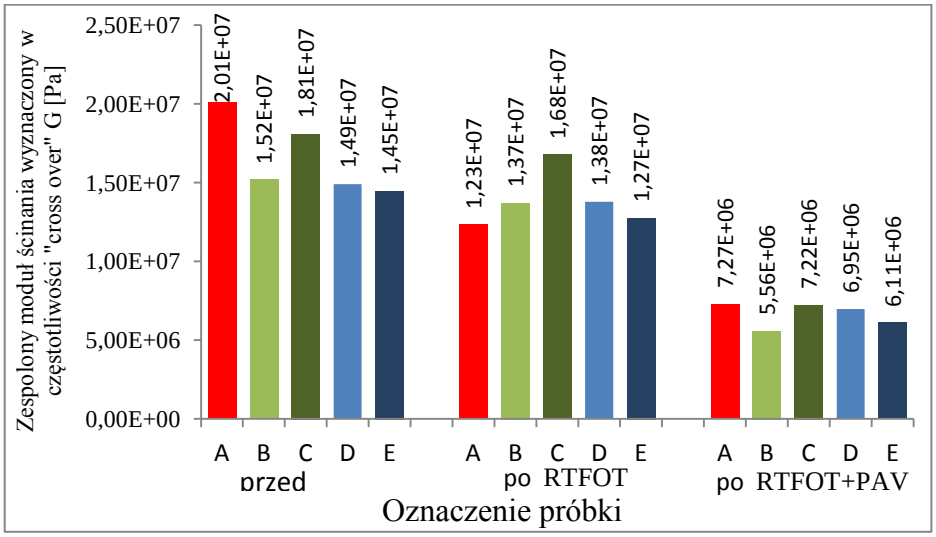
Reasumując można stwierdzić, że teoretycznie materiały zeolitowe spowodowały utwardzenie asfaltu. Jest to efekt wprowadzenia do bitumu ciała stałego nierozpuszczonego.

Kolejnym parametrem modelu CA jest indeks reologiczny R. Wyższa wartość wskaźnika reologicznego przyczynia się do bardziej płaskiej krzywej wiodącej i w rezultacie bardziej kruchego bitumu. Analizowane materiały charakteryzują się indeksem R w zakresie od 1,17 do 2,25. Próbki z dodatkiem materiałów zeolitowych w stosunku do lepiszcza przed starzeniem wykazują wyższą wartość indeksu R niż asfalt 35/50. Natomiast po procesie starzenia, zarówno RTFOT jak i RTFOT+PAV, omawiany wskaźnik pozostał na podobnym poziomie dla każdego rodzaju badanego materiału.

Wpływ dodatku zeolitu do asfaltu na parametr lepkości w stanie równowagi (η_{ss}) uwidocznił się głównie po symulacji starzenia eksploatacyjnego. W przypadku zastosowania klinoptilolitu nasączonego wodą parametr η_{ss} okazał się prawie 2-krotnie wyższy niż dla czystego asfaltu. Dodatek klinoptilolitu oraz zeolitu NaP1 spowodował wzrost parametru η_{ss} odpowiednio o 58% i 36%. W pozostałych przypadkach (starzenia technologiczne oraz brak starzenia) zmiana wartości parametru η_{ss} wynosi od 1 do 27%. Podobnie, jak w przypadku częstotliwości „crossover" zmiana parametrów R oraz lepkości w stanie równowagi η_{ss} była powiązana z procesem starzenia badanych próbek asfaltu i zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi.

Zespolony moduł ścinania w częstotliwości „crossover" maleje wraz ze starzeniem badanego asfaltu oraz zaczynu asfaltowego, mimo że wartości modułu G* w poszczególnych częstotliwościach wraz z „wiekiem" asfaltu wzrastała. Uzyskane wyniki są związane ze zmniejszającymi się wartościami częstotliwości „crossover". Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że na wartość modułu G* większy wpływ ma częstotliwość badania niż proces starzenia bitumu. Asfalt niestarzony z dodatkiem zeolitu charakteryzuje się niższymi wartościami G*, po RTFOT – wyższymi, natomiast po RTFOT+PAV jest zależy od rodzaju materiału zeolitowego. Wartości modułu G* asfaltu 35/50 po symu-

lacji starzenia technologicznego zmniejszyła się o 38% natomiast zaczynów z dodatkiem zeolitów o 7–12%. Starzenie eksploatacyjne zmniejszyło pierwotną wartość modułu G* od 54 do 62%.



Rys. 5.13. Zespolony moduł ścinania wyznaczony w częstotliwości "crossover" dla asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi

Reasumując można stwierdzić, że na próbkach zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi uzyskano niższy moduł początkowy G* w częstotliwości „crossover". Dodatek zeolitów wpłynął na wolniejszy spadek omawianego parametru w wyniku starzenia w stosunku do czystego asfaltu.

5.6 Wyniki badań i analiza własności fizykomechanicznych mieszanki mineralno-asfaltowej AC 16 W z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbek

Do oznaczania rodzaju badanej mieszanki mineralno asfaltowej posłużono się następującym schematem:

LITERA LICZBA_UŁAMEK

gdzie:

LITERA – oznaczenie rodzaju MMA
LICZBA – temperatura zagęszczania próbek
UŁAMEK – procentowa zawartość dodatku zeolitowego w stosunku do masy MMA

Zestawienie stosowanych oznaczeń próbek MMA zestawiono w tabeli 5.13.

Tabela 5.13. Symbole zastosowane do oznaczania próbek mieszanek mineralno-asfaltowych

Symbol	
R	MMA referencyjna (bez dodatku zeolitu)
A	MMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu
B	MMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu nasączonego
C	MMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1
D	MMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1 nasączonego wodą
60	Temperatura zagęszczania 160ºC
45	Temperatura zagęszczania 145ºC
30	Temperatura zagęszczania 130ºC
15	Temperatura zagęszczania 115ºC
0,20	Dodatek 0,20% zeolitu w stosunku do masy MMA
0,40	Dodatek 0,40% zeolitu w stosunku do masy MMA
0,80	Dodatek 0,80% zeolitu w stosunku do masy MMA
0,25	Dodatek 0,25% zeolitu w stosunku do masy MMA
0,50	Dodatek 0,50% zeolitu w stosunku do masy MMA
0,75	Dodatek 0,75% zeolitu w stosunku do masy MMA
1,00	Dodatek 1,00% zeolitu w stosunku do masy MMA

Przykłady możliwych kombinacji oznaczeń zestawiono w tabeli 5.14.

Tabela 5.14. Przykładowe schematy zastosowane do oznaczania próbek mieszanek mineralno-asfaltowych

Oznaczenie	
R 60	MMA referencyjna zagęszczana w temperaturze 160ºC
A 45_0,25	MMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu w ilości 0,25% w stosunku do masy MMA, temperatura zagęszczania 145ºC
B 0,50	MMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu nasączonego wodą w ilości 0,50% w stosunku do masy MMA

Wyniki badań zageszczalności w prasie żyratorowej

Badania zagęszczalności mieszanek mineralno-asfaltowych przeprowadzone w prasie żyratorowej, zgodnie z metodą opisaną w punkcie 4.10. Otrzymane wyniki były podstawą do obliczenia współczynnika zagęszczalności K. W tabeli 5.15 zestawiono rezultaty przeprowadzonych obliczeń.

Tabela 5.15. Współczynnik zagęszczalności WMA z dodatkiem materiałów zeolitowych

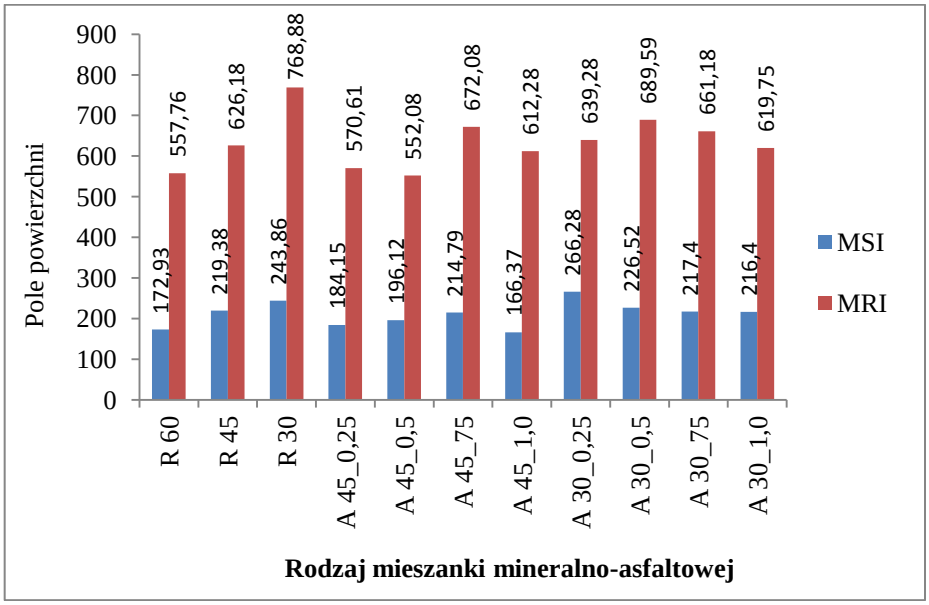
Oznaczenie	Vm w 1 cyklu [%]	Vm w 100 cyklu [%]	Wsp. zagęsz-czalności K	Równanie regresji	R^2
R 60	24,2	6,5	3,865	-3,865ln(x)+24,366	0,9994
R 45	25,1	7,1	3,917	-3,917ln(x)+25,359	0,9991
R 30	25,3	7,7	3,849	-3,849ln(x)+25,471	0,9997
A 45_0,25	24,6	6,6	3,912	-3,912ln(x)+24,746	0,9995
A 45_0,5	24,6	6,6	3,940	-3,940ln(x)+24,847	0,9993
A 45_75	25,0	7,3	3,877	-3,877ln(x)+25,182	0,9997
A 45_1,0	**24,5**	**6,3**	**3,977**	**-3,977ln(x)+24,702**	**0,9994**
A 30_0,25	25,5	8,0	3,915	-3,915ln(x)+25,901	0,9998
A 30_0,5	25,3	7,4	3,911	-3,911ln(x)+25,474	0,9996
A 30_75	25,3	7,2	3,937	-3,937ln(x)+25,439	0,9995
A 30_1,0	**25,2**	**7,1**	**3,971**	**-3,971ln(x)+25,444**	**0,9995**
B 45_0,2	24,6	8,1	3,574	-3,574ln(x)+24,717	0,9992
B 45_0,4	**24,1**	**7,1**	**3,694**	**-3,694ln(x)+24,258**	**0,9993**
B 45_0,6	24,9	7,9	3,699	-3,699ln(x)+25,071	0,9992
B 45_0,8	24,2	7,8	3,566	-3,566ln(x)+24,389	0,999
B 30_0,2	24,3	8,2	3,511	-3,511ln(x)+24,458	0,9994
B 30_0,4	**24,7**	**7,3**	**3,795**	**-3,795ln(x)+24,83**	**0,9997**
B 30_0,6	24,5	7,4	3,728	-3,728ln(x)+24,693	0,9993
B 30_0,8	24,8	7,6	3,749	-3,749ln(x)+24,986	0,9995
C 45_0,25	24,9	6,9	3,925	-3,925ln(x)+25,054	0,9996
C 45_0,5	**24,2**	**6,2**	**3,914**	**-3,914ln(x)+24,283**	**0,9997**
C 45_75	24,9	7,6	3,769	-3,769ln(x)+25,045	0,9994
C 45_1,0	24,5	6,7	3,872	-3,872ln(x)+24,722	0,9991
C 30_0,25	25,5	7,7	3,879	-3,879ln(x)+25,660	0,9997
C 30_0,5	**24,8**	**6,9**	**3,896**	**-3,896ln(x)+24,947**	**0,9989**
C 30_75	25,3	7,4	3,904	-3,904ln(x)+25,477	0,9994
C 30_1,0	25,0	7,3	3,873	-3,873ln(x)+25,140	0,9997
D 45_0,2	24,3	7,1	3,762	-3,762ln(x)+24,484	0,9996
D 45_0,4	**24,3**	**6,5**	**3,877**	**-3,877ln(x)+24,408**	**0,9998**
D 45_0,6	24,2	7,3	3,684	-3,684ln(x)+24,308	0,9999
D 45_0,8	24,8	7,7	3,728	-3,728n(x)+24,969	0,9991
D 30_0,2	24,4	7,1	3,756	-3,756ln(x)+24,546	0,9995
D 30_0,4	**24,3**	**6,9**	**3,801**	**-3,801ln(x)+24,510**	**0,9993**
D 30_0,6	24,8	7,6	3,733	-3,733ln(x)+25,101	0,9993
D 30_0,8	25,7	7,8	3,899	-3,899ln(x)+25,896	0,9994

Wartość współczynnika zagęszczalności K można stosować do przewidywania łatwości zagęszczania MMA. Im wyższa wartość omawianego współczynnika tym zawartość wolnych przestrzeni zmniejsza się szybciej, czyli takie mieszanki są łatwiej zagęszczalne. Do osiągnięcia określonej zawartości wolnych przestrzeni potrzeba mniej energii. Należy jednak pamiętać, że MMA zagęszczane zbyt szybko mogą wykazywać skłonność do przemieszczania się podczas zagęszczania, a w konsekwencji do utraty stabilności podczas eksploatacji nawierzchni.

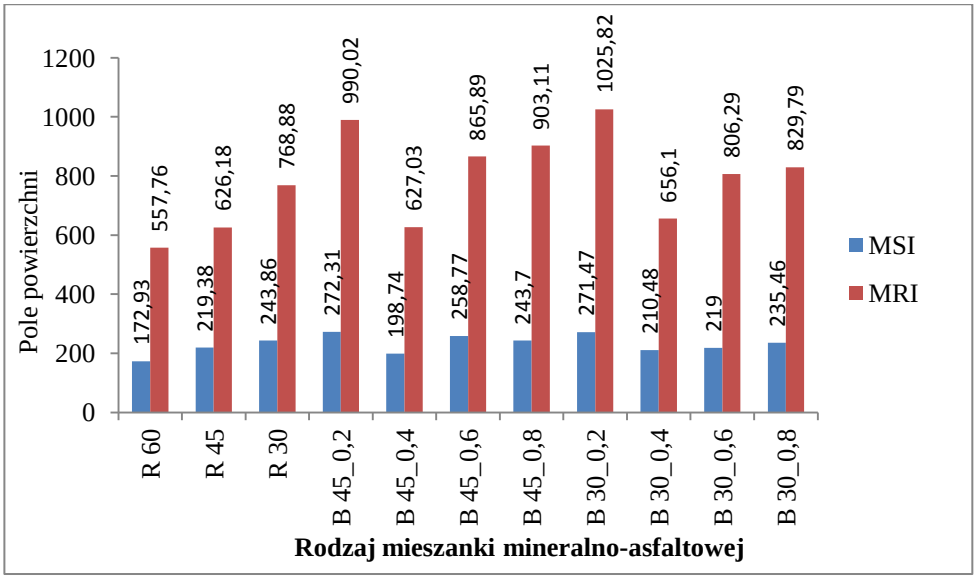
Obliczone wartości współczynników K poszczególnych mieszanek kształtowały się w granicach 3,511–3,977. WMA z dodatkiem zeolitów nasączonych wodą charakteryzują się nieznacznie niższymi wartości parametru K od WMA z zeolitami bez modyfikacji wodą, co wskazuje na gorszą zagęszczalność. Jest to jednak efekt niższej początkowej zawartości wolnych przestrzeni w próbkach WMA z materiałami zeolitowymi modyfikowanymi wodą. Parametr K może być stosowany jako kryterium zagęszczalności jedynie wtedy gdy porównywane są MMA o podobnej początkowej zawartości wolnych przestrzeni. W zbadanych mieszankach zawartość wolnych przestrzeni po pierwszym żyratoobrocie (V_1) wynosiła od 24,1 do 25,7%. W związku z powyższym parametr K nie może służyć jako wyznacznik zagęszczalności.

Istotnymi parametrami służącymi do oceny zagęszczalności MMA są MSI oraz MRI. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI przedstawia pracę typowej rozkładarki w czasie wbudowywania mieszanki w nawierzchnię, przed właściwym zagęszczaniem walcami. Indeks oporności mieszanki MRI dostarcza informacji o odporności MMA na dogęszczanie przez ruch samochodowy. Jest to parametr zależny nie tylko od rodzaju MMA ale także od natężenia ruchu drogowego [195]. MMA o niskim MSI i wysokim MRI są łatwiej zagęszczane oraz odporne na dogęszczanie podczas eksploatacji nawierzchni. W tabeli 6.16 zestawiono wyniki obliczeń wskaźnika stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI.

Na rysunkach 5.14−5.17 graficznie przedstawiono wartości wyżej omówionych wskaźników.



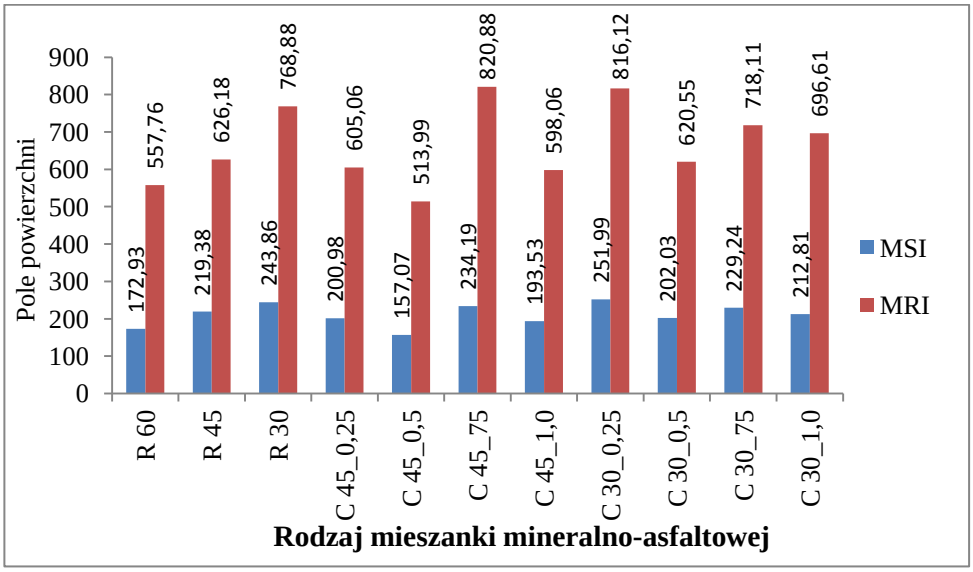
Rys. 5.14. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu



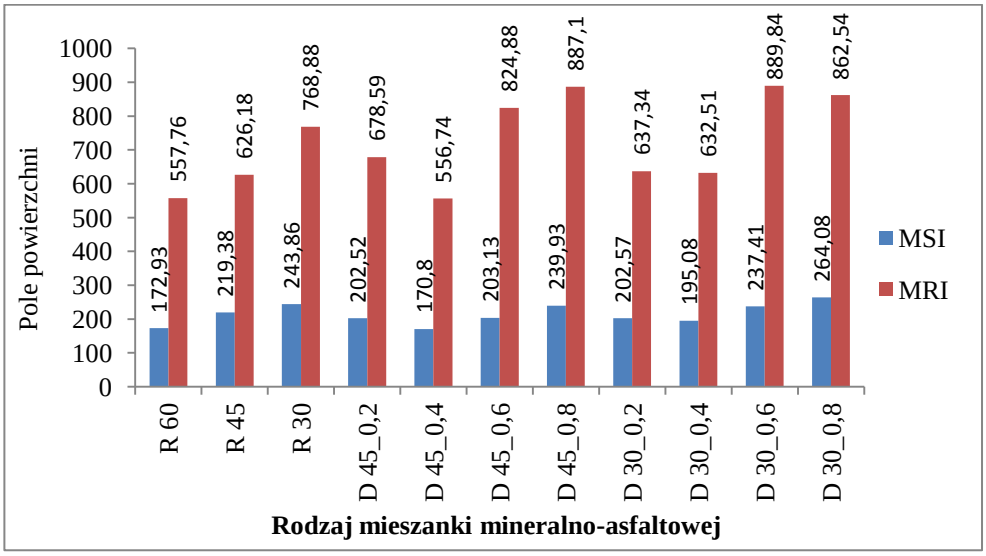
Rys. 5.15. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu modyfikowanego wodą

Tabela 5.16. Zestawienie wskaźnika stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitów

Oznaczenie	Wskaźnik stabilności mieszanki		Indeks odporności mieszanki	
	Nr cyklu	Pole	Nr cyklu	Pole
R 60	67	172,93	312	557,76
R 45	84	219,38	370	626,18
R 30	90	243,86	432	768,88
A 45_0,25	69	184,15	320	570,61
A 45_0,5	68	196,12	310	552,08
A 45_75	81	214,79	380	672,08
A 45_1,0	**63**	**166,37**	**288**	**612,28**
A 30_0,25	100	266,28	400	639,28
A 30_0,5	83	226,52	387	689,59
A 30_75	81	217,40	368	661,18
A 30_1,0	**77**	**216,40**	**347**	**619,75**
B 45_0,2	102	272,31	558	990,02
B 45_0,4	**80**	**198,74**	**394**	**627,03**
B 45_0,6	95	258,77	480	865,89
B 45_0,8	93	243,70	500	903,11
B 30_0,2	104	271,47	568	1025,82
B 30_0,4	**80**	**210,48**	**394**	**656,10**
B 30_0,6	83	219,00	419	806,29
B 30_0,8	89	235,46	432	829,79
C 45_0,25	74	200,98	340	605,06
C 45_0,5	**62**	**157,07**	**290**	**513,99**
C 45_75	88	234,19	426	820,88
C 45_1,0	72	193,53	340	598,06
C 30_0,25	93	251,99	426	816,12
C 30_0,5	**76**	**202,03**	**355**	**620,55**
C 30_75	83	229,24	384	718,11
C 30_1,0	81	212,81	384	696,61
D 45_0,2	76	202,52	375	678,59
D 45_0,4	**67**	**170,80**	**309**	**556,74**
D 45_0,6	82	203,13	420	824,88
D 45_0,8	90	239,93	449	887,10
D 30_0,2	80	202,57	384	637,34
D 30_0,4	**73**	**195,08**	**355**	**632,51**
D 30_0,6	90	237,41	449	889,84
D 30_0,8	92	264,08	437	862,54



Rys. 5.16. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1



Rys. 5.17. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1 modyfikowanego wodą

W celu wyboru optymalnej temperatury zagęszczania i dodatku zeolitu wskaźniki MSI i MRI były analizowane razem i optymalizowane. W pierwszym etapie oceniany był wskaźnik MSI. Za optymalną przyjęto wartość najniższą, po to aby zapewnić najlepszą zagęszczalność MMA. Jeśli wartości MSI byłyby równe, wybór zależałby od wartości MRI. Im wyższy parametr MRI, tym większa odporność mieszanki na obciążenie ruchem drogowym.

W MMA referencyjnych zarówno MSI jak i MRI wzrastały wraz ze spadkiem temperatury. W WMA z dodatkiem zeolitów nie zaobserwowano tej zależności. W poszczególnych grupach mieszanek, z uwagi na rodzaj dodatku zeolitowego najniższe wartości MSI, niezależnie od temperatury zagęszczania wykazują mieszanki z dodatkiem:

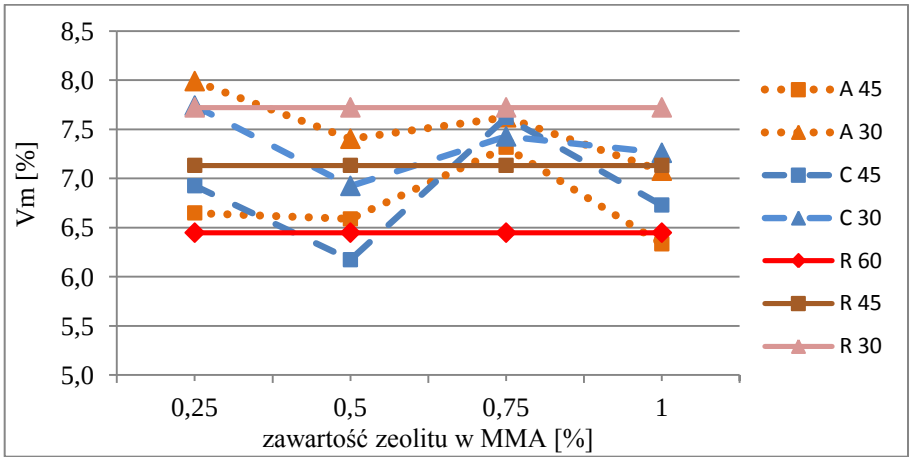
- 1% zeolitu naturalnego klinoptilolitu,
- 0,5% zeolitu syntetycznego NaP1,
- 0,4% zeolitu naturalnego klinoptilolitu modyfikowanego wodą,
- 0,4% zeolitu syntetycznego NaP1 modyfikowanego wodą

Przy powyższych dodatkach zeolitów wartość MSI zwiększała się wraz ze spadkiem temperatury zagęszczania. Przy czym parametr MSI dla WMA, z wymienionymi powyżej ilościami zeolitu, wykazuje wartości niższe niż dla MMA referencyjnej o temperaturze zagęszczania wyższej o 15ºC. Wyjątek stanowi WMA z 0,4 dodatkiem klinoptilolitu modyfikowanego wodą o temperaturze zagęszczania 145ºC.

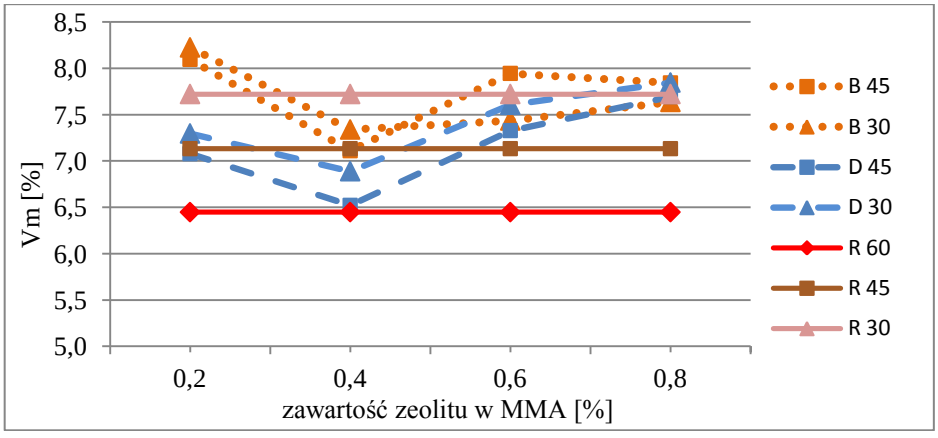
Jednocześnie badane mieszanki wykazują dość niski indeks MRI. Jest to spowodowane najmniejszą końcową zawartością wolnych przestrzeni po 100 żyratoobrotach. W efekcie trzeba zużyć mniej energii aby taką mieszankę wbudowaną w nawierzchnię dogęścić pod obciążeniem ruchem samochodowym, do krytycznej wartości wolnych przestrzeni (2%).
Wyżej wymienione ilości zeolitu okazały się optymalne z uwagi na zagęszczalnosć WMA.

Określenie optymalnej ilości dozowanego zeolitu do mieszanki mineralno-asfaltowej na podstawie zawartości wolnych przestrzeni w zagęszczonych próbkach MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych

Optymalny dodatek materiału zeolitowego ostatecznie określono na podstawie porównania zawartości wolnych przestrzeni w próbkach z dodatkiem materiałów zeolitowych do zawartości wolnych przestrzeni w próbkach referencyjnych. Analiza uzyskanych wyników badań zagęszczalności w prasie żyratorowej, przedstawionych na rysunkach 5.18 i 5.19 wskazuje, że optymalna zawartość zeolitu syntetycznego NaP1: wynosi 0,5% w/m oraz 0,4% w przypadku modyfikacji zeolitu wodą. Przy zastosowaniu zeolitu naturalnego klinoptilolitu optymalna ilość to 1,0% w/m oraz 0,4% dla minerału nasączanego wodą. Takie same wartości uzyskano w analizie zagęszczalności na metodą wskaźnika MSI.



Rys. 5.18. Zależność zawartości wolnych przestrzeni od procentowej ilości dozowanego materiału zeolitowego, w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej



Rys. 5.19. Zależność zawartości wolnych przestrzeni od procentowej ilości dozowanego materiału zeolitowego modyfikowanych wodą, w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej

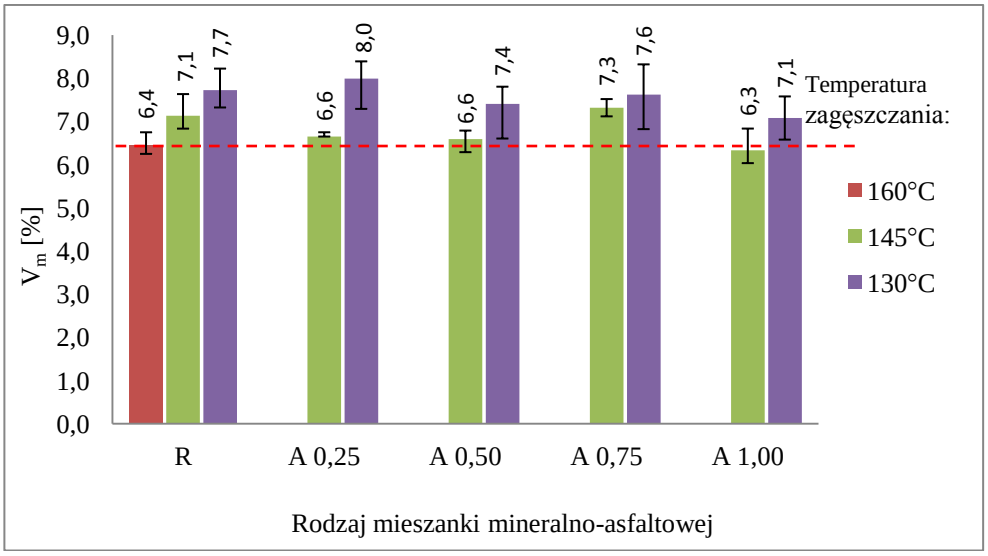
Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach MMA z zeolitami niemodyfikowanymi jest niższa przy zastosowaniu 0,5% dodatku niż przy 0,25%. Zwiększenie dodatku materiału zeolitowego do 0,75% powoduje wzrost zawartości wolnych przestrzeni w badanych próbkach. Przy dodatku 1% uzyskano spadek zawartości wolnych przestrzeni w stosunki do próbek z 0,75% zawartością zeolitów. Dozowanie materiału zeolitowego w ilości większej niż 0,4% nie poprawia

zagęszczalności MMA mierzonej zawartością wolnych przestrzeni, niezależnie od rodzaju zeolitu.

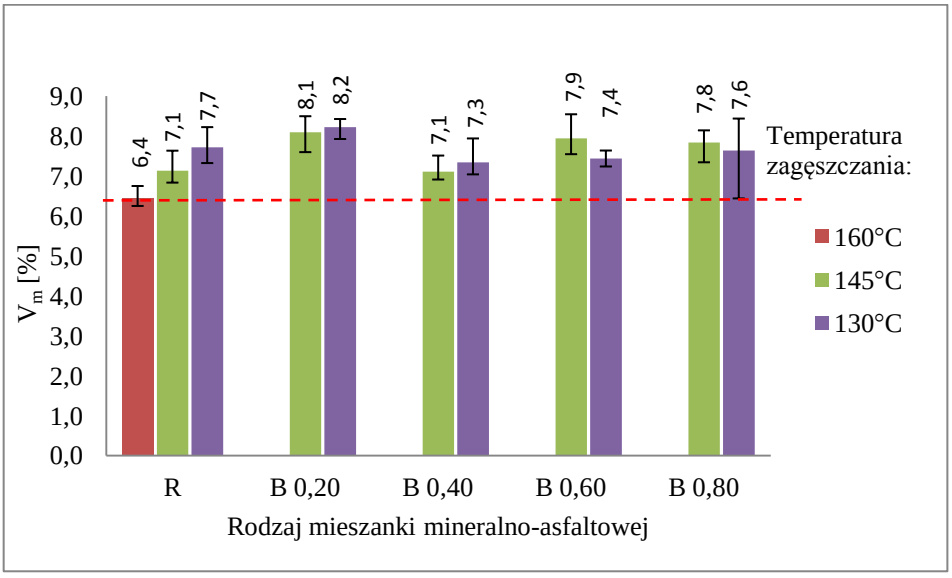
Ponieważ zeolit w MMA zastępuje wypełniacz (wchodzi w skład zaczynu asfaltowego) nie badano możliwości dozowania zeolitu w większej ilości niż 1%. Materiały zeolitowe są dużo bardziej porowate niż mączka wapienna, co wpływa na ich bitumochłonność. Zbyt duży dodatek zeolitu wpływa także negatywnie na usztywnienie zaczynu asfaltowego.

Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych zagęszczanych w prasie żyratorowej

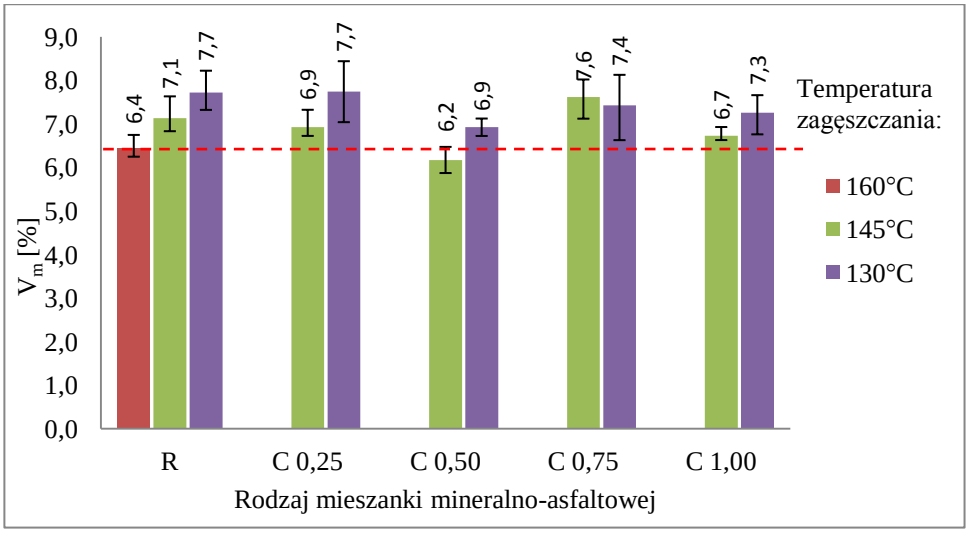
Rysunki 5.20–5.23 przedstawiają wyniki zagęszczalności próbek MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych wykonanych w prasie żyratorowej, mierzonej zawartością wolnych przestrzeni.



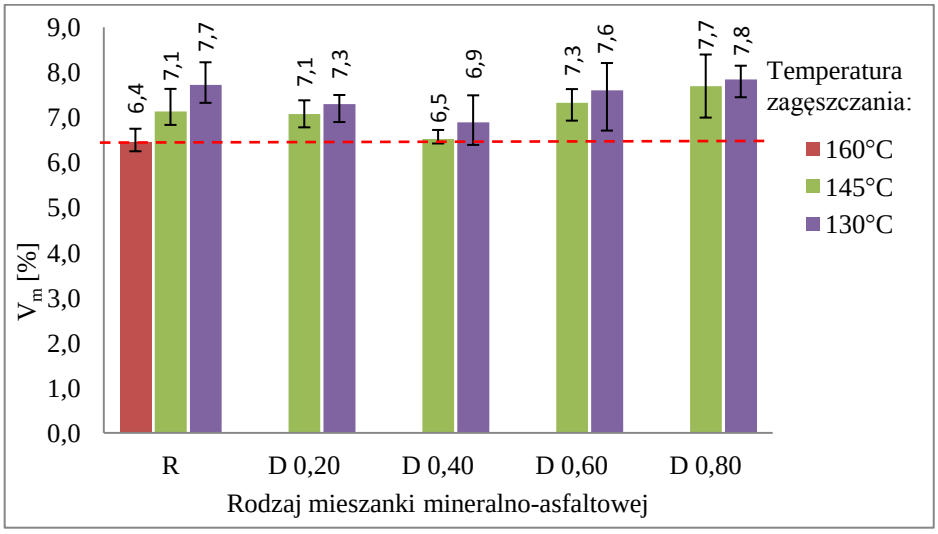
Rys. 5.20. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem klinoptilolitu



Rys. 5.21. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem klinoptilolitu modyfikowanego wodą



Rys. 5.22. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem zeolitu NaP1



Rys. 5.23. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem zeolitu NaP1 modyfikowanego wodą

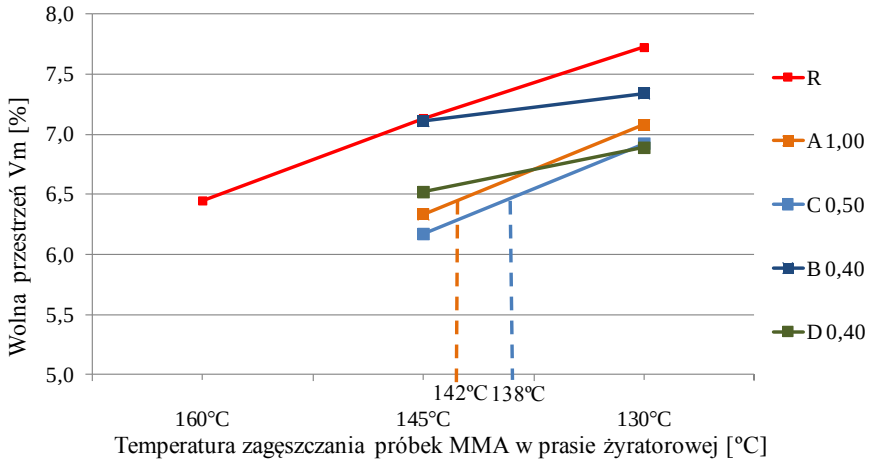
Efektywność wpływu dodatku materiału zeolitowego na zagęszczalność była zróżnicowana, zależna od rodzaju zeolitu oraz ilości zastosowanego dodatku. Zawartość wolnych przestrzeni próbek MMA z zeolitem syntetycznym NaP1 zmniejszyła się o 5−8% w stosunku do wartości dla MMA referencyjnej o tej samej temperaturze zagęszczania. Próbki MMA z optymalnym dodatkiem zeolitu NaP1 wykazują zawartość wolnych przestrzeni na poziome porównywalnym bądź niższym niż próbki MMA referencyjnej o temperaturze zagęszczania wyższej o 15ºC. Taką samą zależność uzyskano na próbkach MMA z 1% dodatkiem klinoptilolitu. W przypadku zastosowania 0,4% klinoptilolitu modyfikowanego wodą widoczna była poprawa zagęszczalności w temperaturze zagęszczania 130ºC. Zawartość wolnych przestrzeni na poziomie 6,2%, niższą niż w MMA referencyjnej w temperaturze zagęszczania 160ºC (6,4%) osiągnięto przy zastosowaniu 0,5% dodatku zeolitu NaP1 w próbach zagęszczanych w temperaturze 145ºC.

Powyższe wnioski potwierdzają wcześniejszą analizę wykonaną na podstawie parametru MSI.

Lepsza zageszczalność próbek MMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1 niż klinoptilolitu wynika z właściwości tekstualnych tych minerałów. Materiał zeolitowy typu NaP1 posiada 5-krotnie wyższą powierzchnie właściwą 94.48 m^2/g niż klinoptilolit 18.3 m^2/g i jest materiałem bardziej porowatym. Dzięki wyższym parametrom tekstualnym zeolit NaP1 adsorbuje więcej wody i więcej wody oddaje w tym samym czasie, co poprawia efekt spieniania asfaltu.

Określenie możliwości obniżenia temperatury zagęszczania mieszanki mineralno-asfaltowej poprzez dodatek materiałów zeolitowych

Możliwość obniżenia temperatury zagęszczania próbek WMA z dodatkiem zeolitów, w prasie żyratorowej, wyznaczono na podstawie porównania zawartości wolnych przestrzeni w zagęszczonych próbkach WMA i HMA referencyjnej (rys. 5.24).



Rys. 5.24. Graficzny sposób określenia temperatury zagęszczania WMA z dodatkiem zeolitów na podstawie badań zagęszczalności w prasie żyratorowej

Na podstawie badań zagęszczalności próbek MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych określono, że poprzez zastosowanie materiałów zeolitowych można obniżyć temperaturę zagęszczania w prasie żyratorowej o:

- 18ºC przy zastosowaniu 1% dodatku zeolitu naturalnego klinoptilolitu,
- 22ºC przy zastosowaniu 0,5% dodatku zeolitu syntetycznego NaP1,
- 15ºC przy zastosowaniu 0,4% dodatku zeolitu syntetycznego NaP1 modyfikowanego wodą.

W próbkach WMA z 0,4% dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1 zawartość wolnych przestrzeni jest wyższa o 0,1% niż w próbkach HMA referencyjnych (6,4%). Zastosowanie zeolitu naturalnego klinoptilolitu modyfikowanego wodą nie pozwoliło osiągnąć zawartości wolnych przestrzeni porównywanej do wyników HMA referencyjnej.

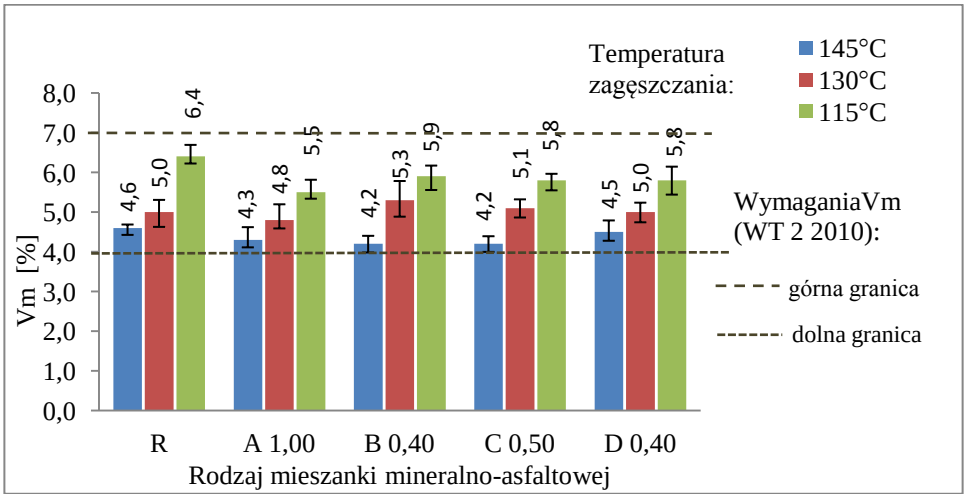
Z przeprowadzonych badaniach zagęszczalności w prasie żyratorowej wynika, że optymalna ilość dodatku zeolitowego wynosi: 1% klinoptilolitu, 0,5% zeolitu syntetycznego NaP1 oraz 0,4% zeolitów nasączonych wodą w/m. Na mieszankach mineralno-asfaltowych z optymalnym dodatkiem zeolitu przeprowadzono badania właściwości fizykomechanicznych.

Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla

Wyniki badań zawartości wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla przedstawiono w tabeli 5.17 oraz na rysunku 5.25.

Tabela 5.17. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem zeolitów

Oznaczenie próbki	Zawartość wolnych przestrzeni w temperaturze zagęszczania:		
	145°C	130°C	115°C
R	4,6	5,1	6,4
A 1,00	4,3	4,9	5,5
B 0,40	4,2	5,3	5,9
C 0,50	4,2	5,1	5,8
D 0,40	4,5	5,0	5,8



Rys. 5.25 Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem zeolitów

Wyniki badań zawartości wolnych przestrzeni na próbkach wykonanych w ubijaku Marshalla wskazują na minimalną poprawę zagęszczalności w stosunku do MMA referencyjnej po zastosowaniu dodatku zeolitowego. Przy najniższej temperaturze zagęszczania (115ºC) poprawa zagęszczalności była naj-

większa: spadek wolnych przestrzeni wynosił od 9% (dodatek zeolitu NaP1, NaP1+woda) do 14% (dodatek klinoptilolitu). Najlepszą poprawę zagęszczalności, niezależnie od temperatury zagęszczania uzyskano przy 1% dodatku zeolitu naturalnego klinoptilolitu. Wraz ze spadkiem temperatury zagęszczania, wzrastała zawartość wolnych przestrzeni, niezależnie od rodzaju materiału zeolitowego. Zawartość wolnych przestrzeni w każdej MMA mieściła się w wymaganych granicach, dla AC 16 W wg polskich Wymagań Technicznych [192].

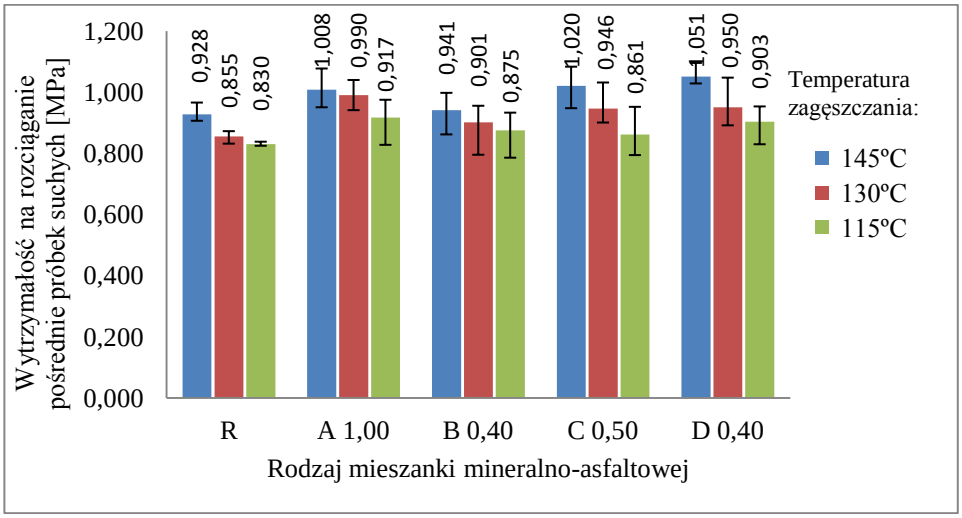
Odporność na działanie wody

Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie pośrednie próbek suchych (niekondycjonowanych) oraz próbek nasączonych wodą poddanych cyklowi zamrażania-odmrażania, wartość wskaźnika wodoodporności ITSR dla każdej kombinacji temperatury i dodatku zeolitowego zestawiono w tabeli 5.18 oraz na rysunkach 5.26–5.28.

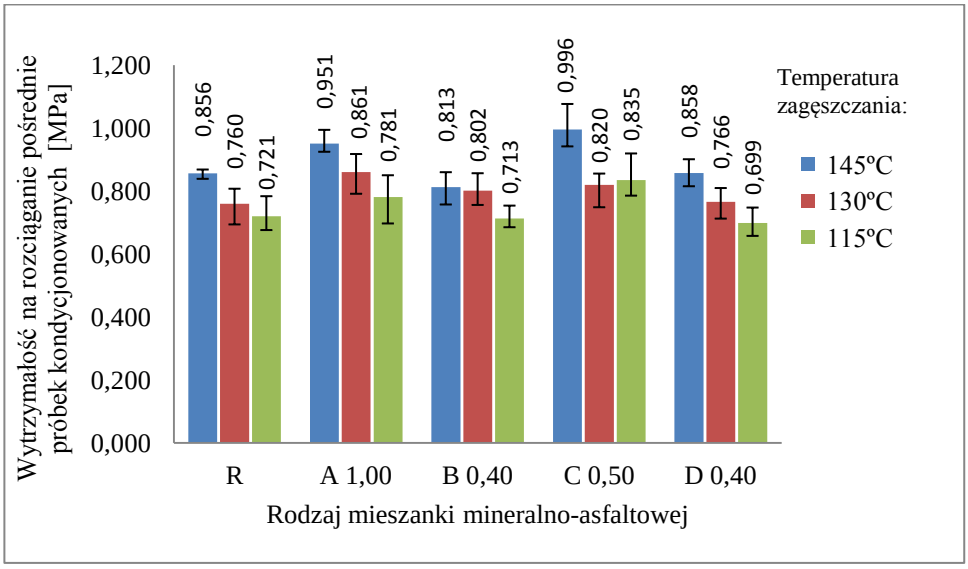
Tabela 5.18. Wytrzymałość na rozciąganie pośrednie oraz wskaźnika wodoodporności ITSR mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów

Oznaczenie próbki	Temperatura zagęszczania:								
	145ºC			130ºC			115ºC		
	ITS_W [MPa]	ITS_D [MPa]	ITSR [%]	ITS_W [MPa]	ITS_D [MPa]	ITSR [%]	ITS_W [MPa]	ITS_D [MPa]	ITSR [%]
R	0,856	0,928	92	0,760	0,855	89	0,721	0,830	87
A 1,00	0,951	1,008	94	0,861	0,990	87	0,781	0,917	85
B 0,40	0,813	0,941	86	0,802	0,901	89	0,713	0,875	81
C 0,50	0,996	1,020	98	0,820	0,946	87	0,835	0,861	97
D 0,40	0,858	1,051	82	0,766	0,950	81	0,699	0,903	77

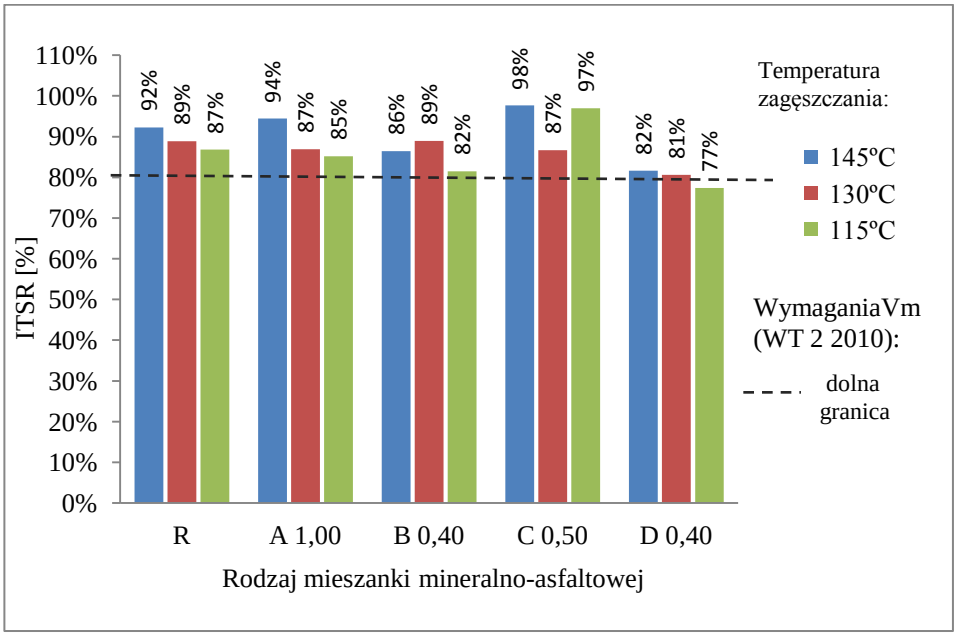
Analiza uzyskanych wyników badań wskazuje, że wytrzymałość na rozciąganie (ITS_D) próbek niekondycjonowanych z dodatkiem zeolitu jest zawsze większa od próbek MMA referencyjnej o tej samej temperaturze zagęszczania, niezależnie od rodzaju zastosowanego materiału zeolitowego. Wzrost ITS_D kształtował się w graniach od 3,7 do 13%. Próbki z dodatkiem klinoptilolitu, zeolitu NaP1 oraz zeolitu NaP1 modyfikowanego wodą posiadają większą wytrzymałość na rozciąganie (ITS_D) od próbek MMA referencyjnej o wyższej o 15ºC temperaturze zagęszczania. W przypadku wytrzymałość na rozciąganie próbek kondycjonowanych (ITS_W) zależność ta została zachowana jedynie dla MMA z dodatkiem zeolitów niemodyfikowanych.



Rys. 5.26. Wytrzymałość na pośrednie rozciąganie próbek suchych mieszanki mineralno--asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych



Rys. 5.27. Wytrzymałość na pośrednie rozciąganie kondycjonowanych próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych



Rys. 5.28. Wskaźnik wodoodporności ITSR mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

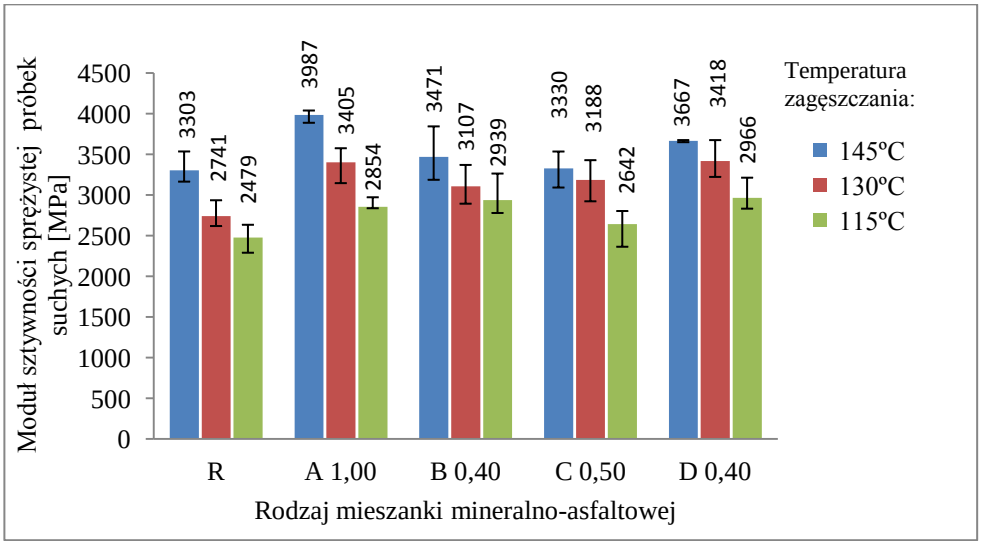
Odporność na działanie wody i mrozu, według Wymagań Technicznych [192], została zachowana dla wszystkich rodzajów MMA, w każdej temperaturze zagęszczania z wyjątkiem WMA z dodatkiem zeolitu NaP1 zagęszczanych w temperaturze 115ºC (ITSR = 77%). Próbki MMA z dodatkiem zeolitów modyfikowanych wodą posiadają mniejszą wodoodporność niż MMA z zeolitami niemodyfikowanymi. Przyczyną może być częściowe zatrzymanie wody w strukturze zeolitowej podczas procesu produkcji MMA.

Wyniki badań termicznych minerałów z grupy zeolitów wskazują jednoznacznie iż proces uwalniania wody zeolitowej przebiega w interwale temperaturowym od 100ºC do 400ºC. Zatrzymana w porach zeolitów woda miała wpływ na duży spadek wytrzymałości po cyklu zamrażania – odmrażania (tab. 5.18). Należy mieć na uwadze, że w prowadzonych badaniach nie używano żadnych środków adhezyjnych. Podczas stosowania kruszyw kwaśnych środki adhezyjne są zalecane i mogą mieć pozytywny wpływ na wodoodporność. Na podstawie analizy literatury można wnioskować, że na wzrost odporności na działanie wody i mrozu, w przypadku WMA z zeolitami wpływ ma dodatek wapna hydratyzowanego [75] oraz zastosowanie asfaltu modyfikowanego [71, 119].

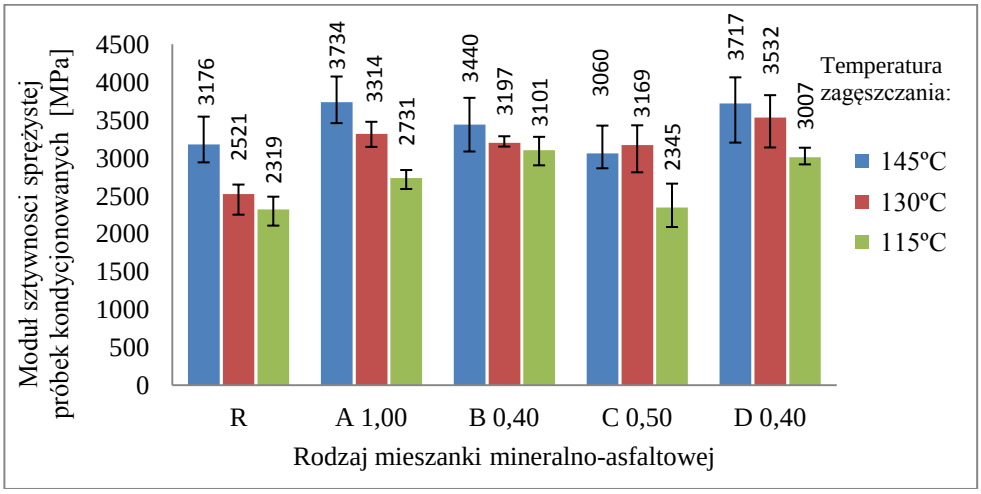
Wyniki badań modułów sztywności w aparacie NAT metodą IT-CY oraz uzyskane wskaźniki mrozoodporności ITSM zestawiono w tabeli 5.19 oraz na rysunkach 5.29–5.31.

Tabela 5.19. Moduły sztywności zmierzone metodą IT-CY oraz wskaźnik wodoodporności ITSM mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

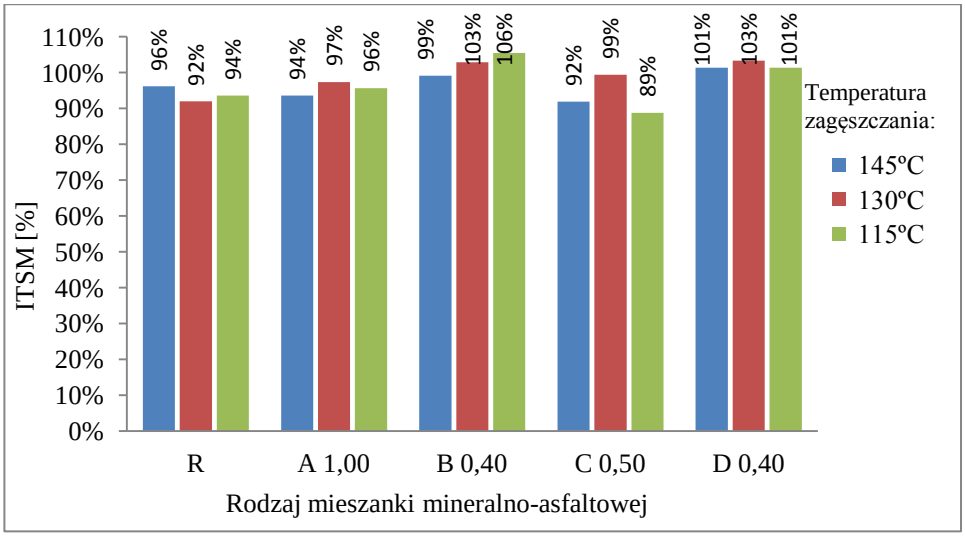
Oznaczenie próbki	Temperatura zagęszczania:								
	145ºC			130ºC			115ºC		
	$ITSM_W$ [MPa]	$ITSM_D$ [MPa]	ITSM [%]	$ITSM_W$ [MPa]	$ITSM_D$ [MPa]	ITSM [%]	$ITSM_W$ [MPa]	$ITSM_D$ [MPa]	ITSM [%]
R	3176	3303	96%	2521	2741	92%	2319	2479	94%
A 1,00	3734	3987	94%	3314	3405	97%	2731	2854	96%
B 0,40	3440	3471	99%	3197	3107	103%	3101	2939	106%
C 0,50	3060	3330	92%	3169	3188	99%	2345	2642	89%
D 0,40	3717	3667	101%	3532	3418	103%	3007	2966	101%



Rys. 5.29. Moduł sztywności sprężystej próbek suchych mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych



Rys. 5.30. Moduł sztywności sprężystej kondycjonowanych próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych



Rys. 5.31. Wskaźnik wodoodporności ITSM mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań można zauważyć, że moduły sztywności zmniejszały się wraz ze spadkiem temperatury zagęszczania niezależnie od rodzaju zastosowanego materiału zeolitowego. Jest to

efekt wzrostu zawartości wolnych przestrzeni wraz ze spadkiem temperatury zagęszczania (tabela 5.20). Zależność tą zaobserwowano zarówno w przypadku próbek suchych jak i kondycjonowanych. Jedynie dla WMA z 0,5% dodatkiem zeolitu NaP1, moduł sztywności dla próbek kondycjonowanych i zagęszczanych w temperaturze 130ºC jest nieznacznie wyższy od wyników uzyskanych dla próbek zagęszczanych w temperaturze 145ºC. Wzrost ten wynosi 3,5%, co należy tłumaczyć niejednorodnością materiału MMA nie zaś własnościami zastosowanego materiału zeolitowego.

Tabela 5.20. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem materiałów zeolitowych, przeznaczonych do badania odporności na działanie wody i mrozu

Oznaczenie próbki	Zawartość wolnych przestrzeni w temperaturze zagęszczania: [%]		
	145ºC	130ºC	115ºC
R	5,1	6,0	7,4
A 1,00	4,8	5,8	6,3
B 0,40	5,3	6,1	7,1
C 0,50	5,4	6,1	7,0
D 0,40	4,8	5,9	6,8

Pomierzone moduły sztywności MMA z dodatkiem zeolitów są wyższe od wartości uzyskanych dla próbek MMA referencyjnej o tej samej temperaturze zagęszczania, niezależnie od rodzaju zastosowanego dodatku zeolitowego i temperatury zagęszczania. W próbkach zagęszczanych w temperaturze 130ºC wzrost badanej cechy wynosił od 13 do 40%. Natomiast najmniejszy przyrost odnotowano w próbkach zagęszczanych w 145ºC (1–21%), w przypadku 0,5% dodatku zeolitu NaP1 nastąpiło nawet zmniejszenie o 4%.

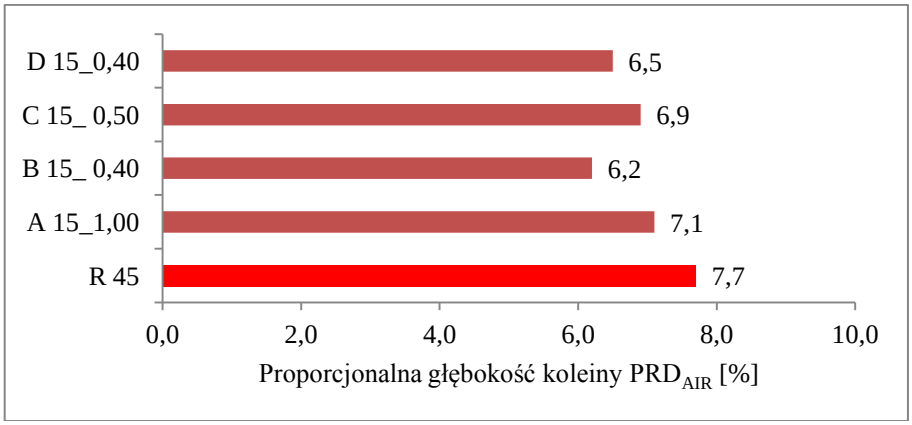
Najwyższe wartości modułu sztywności uzyskały MMA z 1% dodatkiem klinoptilolitu i 0,4% zeolitu syntetycznego modyfikowanego wodą. Można również zauważyć, że dla MMA z dodatkiem zeolitów modyfikowanych wodą wzrasta moduł sztywności po kondycjonowaniu próbek, co przekłada się na wartość wskaźnika wodoodporności ITSM powyżej 100%. MMA z wspomnianymi dodatkami charakteryzują się wskaźnikami ITSM wyższymi niż pozostałe rodzaje badanych MMA.

Otrzymane wyniki odporności na działanie wody i mrozu mierzone wskaźnikiem ITSM nie są w korelacji z uzyskanymi wskaźnikami ITSR. W przypadku badań MMA z zeolitami za parametr odporności na działanie wody i mrozu należy uznać wskaźnik ITSR. Procedura ta jest także w pełni zgodna z europej-

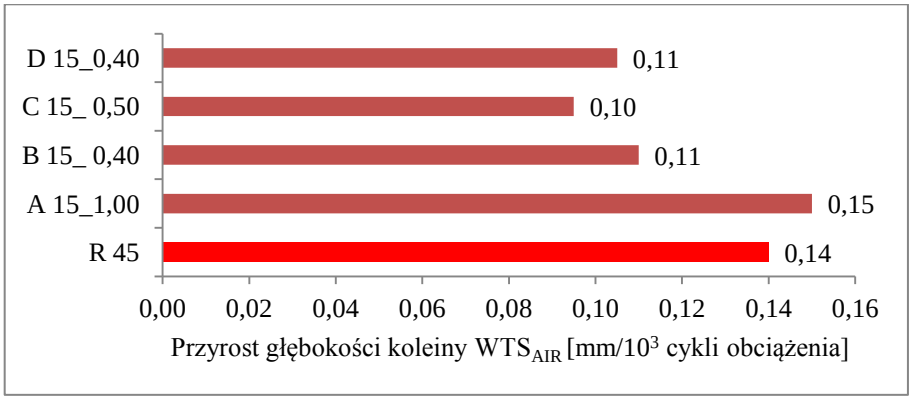
skimi obowiązującymi wymaganiami odnośnie odporności MMA na działanie wody i mrozu [172].

Odporność na deformacje trwałe

Otrzymane wyniki badania odporności na deformacje trwałe przedstawiono na rysunkach 5.32 i 5.33.



Rys. 5.32. Proporcjonalna głębokość koleiny dla próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

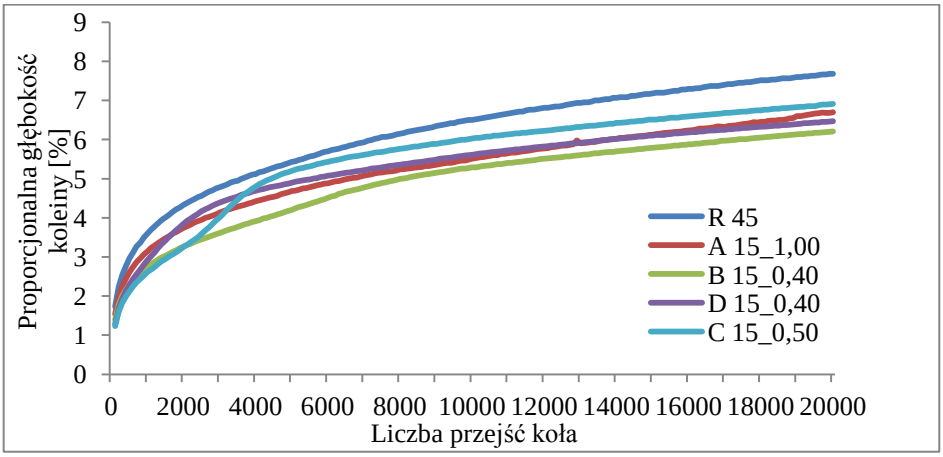


Rys. 5.33. Przyrost głębokości koleiny próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Dodatek zeolitu do MMA poprawił odporność na deformacje trwałe w stosunku do MMA referencyjnej, mimo obniżenia temperatury zagęszczania o 30ºC. Na próbkach WMA z zeolitem NaP1 modyfikowanym wodą uzyskano

spadek WTS_{AIR} o 28%, a PRD_{AIR} o 15%. W przypadku zastosowania klinoptilolitu modyfikowanego wodą parametr WTS_{AIR} zmniejszył się 28%, natomiast PRD_{AIR} o 19% w stosunku do wyników uzyskiwanych dla MMA referencyjnej. Wszystkie rodzaje zbadanych MMA, według polskich wymagań technicznych ($WTS_{AIR\ MAX}$ = 0,3) okazały się odporne na deformacje trwałe.

Na rysunku 5.34 przedstawiono wzrost proporcjonalnej głębokości koleiny w zależności od liczby cykli badania.



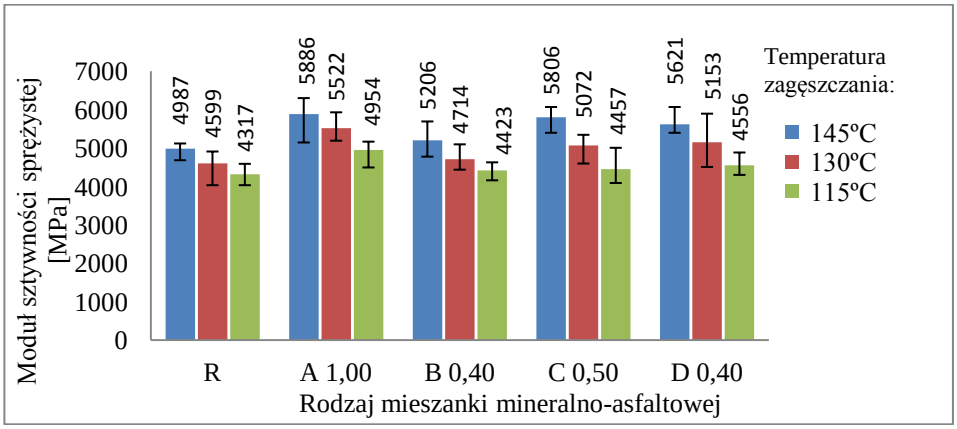
Rys. 5.34. Wykres przebiegu proporcjonalnej głębokości koleiny w zależności od liczby cykli badania odporności na deformacje trwałe próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów

We wszystkich badanych mieszankach przebieg tworzenia się koleiny jest podobny. Jedynie w WMA z dodatkiem 0,5% zeolitu syntetycznego NaP1 od 1100 do 2100 cyklu (od 2200 do 4200 przejść koła) nastąpił gwałtowny wzrost głębokości koleiny.

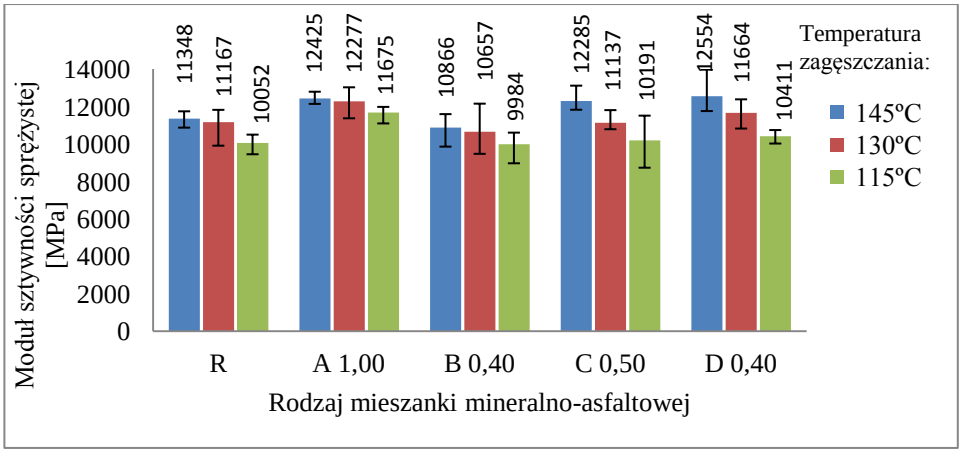
Wyniki badań odporności na deformacje trwałe opisane w literaturze, wskazują na jej pogorszenie dla WMA z zeolitami [57, 71, 119]. Przyczyną, nie jest różnica we właściwościach stosowanych zeolitów, a raczej stosowanie niewłaściwej procedury przygotowania próbek – zbyt krótki czas kondycjonowania zaboru przed przystąpieniem do zagęszczania lub niewłaściwa ilość dozowanego materiału. Zbyt mała ilość dodatku zeolitowego, skutkuje niedostateczną ilością wody uwalnianej ze struktury zeolitów i brakiem właściwego spienienia asfaltu. Podobnie, w przypadku za krótkiego czasu kondycjonowania zarobu, woda ze struktury zeolitu nie została uwolniona w takiej ilości aby zainicjowany proces spieniania asfaltu przebiegał prawidłowo.

Moduł sztywności w aparacie NAT

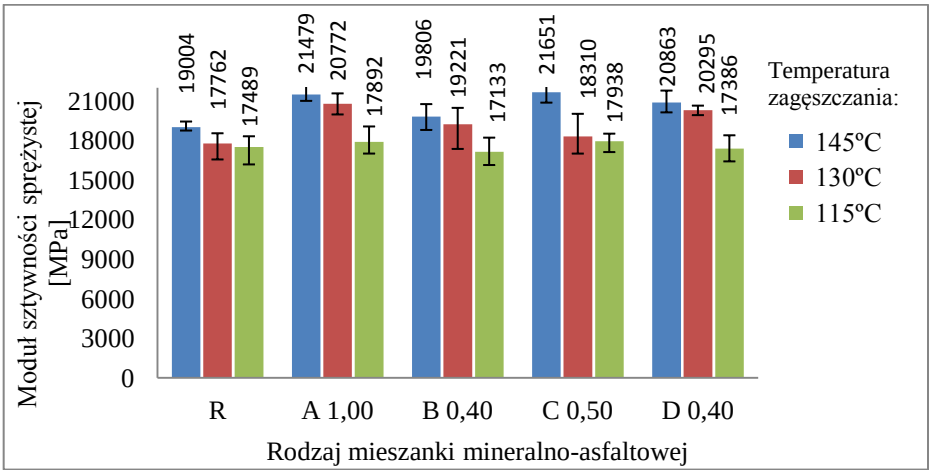
Średnie wartości modułów sztywności zbadane metodą IT-CY zestawiono na rysunkach 5.35–5.37.



Rys. 5.35. Moduł sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 23ºC



Rys. 5.36. Moduł sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 10ºC



Rys. 5.37. Moduł sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania -2ºC

Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że sztywność spadała wraz ze spadkiem temperatury zagęszczania niezależnie od rodzaju MMA. Taka samą zależność zaobserwowano w badaniach modułu sztywności do określenia wskaźnika ITSM. Jest to spowodowane wzrostem zawartości wolnych przestrzeni w próbkach (tab. 5.20).

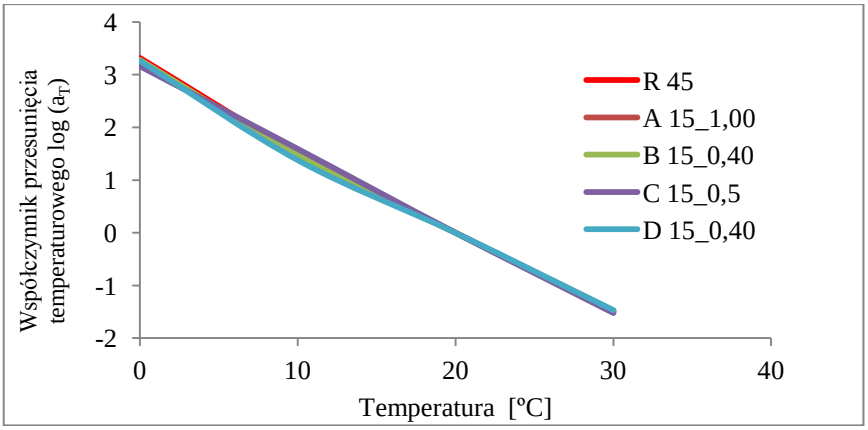
Na rysunku 5.35 można zaobserwować, że uzyskana wartość modułu sztywności MMA z zeolitami w temperaturze badania 23ºC była większa w stosunku do MMA referencyjnej niezależnie od typu zeolitu oraz temperatury zagęszczania. Taką samą korelację uzyskano w badaniach prowadzonych w Turcji [65]. W niższych temperaturach badania dodatek zeolitów powodował wzrost modułu sztywności próbek zagęszczanych w temperaturze 145ºC. Pomierzony moduł sztywności próbek WMA z dodatkiem zeolitów, zagęszczanych w temperaturze 115ºC, pozostał na poziome porównywalnym do wartości uzyskanych dla MMA referencyjnej (rys.5.36 i 5.37).

Najwyższe wartości badanej cechy uzyskano po zastosowaniu dodatku 1% klinoptilolitu oraz 0,4% zeolitu NaP1 modyfikowanego wodą. Przy tych dodatkach wyznaczone wartości modułu sztywności próbek zagęszczanych w 130ºC były wyższe od wyników dla próbek referencyjnych zagęszczanych w temperaturze 145ºC, niezależnie od temperatury badania.

Reasumując, można stwierdzić, że wartość modułu sztywności zależy od temperatury zagęszczania MMA oraz temperatury wykonywania badania. Natomiast na wzrost wartość modułu sztywności WMA z zeolitami w stosunku do MMA referencyjnej największy wpływ miał rodzaj użytego materiału zeolitowego.

Moduł sztywności metodą belki czteropunktowo zginanej

Na rysunku 5.38 przedstawiono wykresy współczynników przesunięcia temperaturowego wykorzystane do tworzenia krzywych wiodących MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych (rys. 6.39). Parametry reologiczne funkcji sigmoidalnej zestawiono w tabeli 6.21.



Rys. 5.38. Wykres współczynników przesunięcia temperaturowego na podstawie których wyznaczono krzywe wiodące mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych

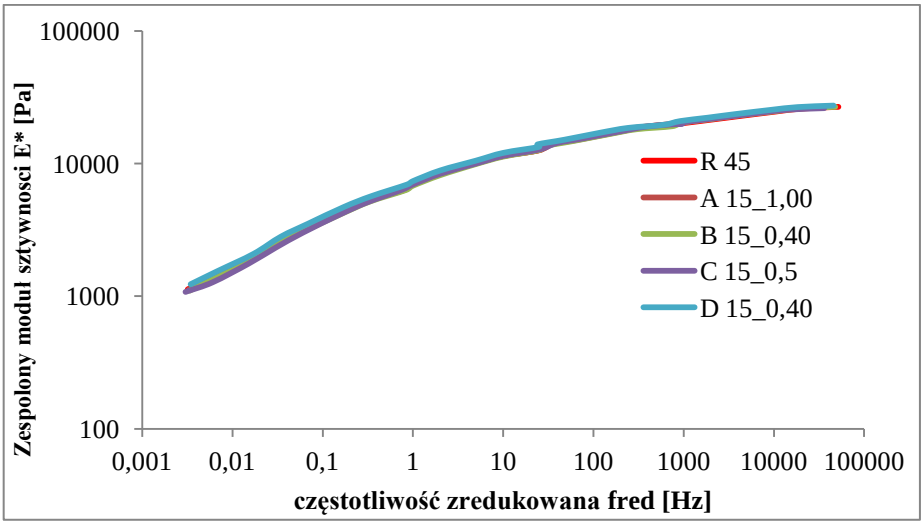
Tabela 5.21. Parametry modelu sigmoidalnego mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych oraz modelu WLF współczynnika przesunięcia temperaturowego

Rodzaj badanego materiału	Parametry modelu CA				Parametry modelu WLF	
	α	δ	β	γ	C1	C2
R 45	3,942	0,592	-1,553	-0,184	41,14	269,55
A 15_1,00	4,316	0,240	-1,619	-0,176	60,46	398,22
B 15_0,40	3,981	0,563	-1,521	-0,182	37,51	250,29
C 15_0,50	3,153	1,351	-1,312	-0,208	139,25	899,30
D 15_0,40	4,024	0,522	-1,594	-0,183	33,14	225,95

Wartość współczynników WLF możne być zależna od fizyko-chemicznego stanu lepiszczy bitumicznych. Parametr C2 jest związany z zależnością termiczną materiałów, a wartość parametru C2 wzrasta wraz ze wzrostem wieku lepiszcza. Próbki do badań były przygotowywane w tym samym czasie i badane po przygotowaniu całej partii próbek. Dodatkowo czas termostatowania zarobu przed wykonaniem próbek wahał się w granicach 45-60 minut. Wobec powyż-

szego czas od przygotowania próbki do przeprowadzenia badania był zmienny, co wpłynęło na wyższe wartości parametrów C1 i C2 dla mieszanki z dodatkiem 0,5% zeolitu NaP1 (C15_0,50).

Na podstawie wyznaczonych krzywych wiodących (rys. 5.39) można wnioskować, że dodatek materiału zeolitowego nie miał wpływu na wartość zespolonego modułu sztywności MMA.



Rys. 5.39. Krzywe wiodące mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych, wyznaczone przy temperatury referencyjnej 20ºC

Otrzymane wyniki modułu sztywności są porównywane do wyników MMA referencyjnej niezależnie od temperatury i częstotliwości oznaczenia. Również obniżenie temperatury zagęszczania o 30ºC mieszanek z dodatkiem zeolitów nie miało wpływu na wartość modułu sztywności wyznaczonego metodą belki 4 − punktowo zginanej.

5.7 Statystyczna analiza wyników badań własności fizykomechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych

Analizy rozrzutu wyników i współczynnika zmienności

Ważnym elementem oceny właściwości fizykomechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem zeolitów było określenie jednorodność uzyskanych wyników badań. Jednorodność tą określono na podstawie analizy rozrzutu wyników i współczynnika zmienności, będącego klasyczną względną miarą zróżnicowania cechy, zależną od wartości średniej arytmetycznej.

Wyniki analizy statystycznej współczynnika zmienności zestawiono w tabelach 5.22–5.28.

Tabela 5.22. Określenie jednorodności badania zagęszczalności w prasie żyratorowej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbki	$\overline{X}$ [%]	s [%]	v_x [%]		Oznaczenie próbki	$\overline{X}$ [%]	s [%]	v_x [%]
R 60	6,4	0,2	4,0		C 45_0,25	6,9	0,4	5,1
R 45	7,1	0,4	5,5		C 45_0,5	6,2	0,3	5,0
R 30	7,7	0,5	6,0		C 45_75	7,6	0,4	5,9
A 45_0,25	6,6	0,1	1,3		C 45_1,0	6,7	0,2	2,6
A 45_0,5	6,6	0,3	4,2		C 30_0,25	7,7	0,7	9,2
A 45_75	7,3	0,2	2,7		C 30_0,5	6,9	0,2	2,9
A 45_1,0	6,3	0,4	6,4		C 30_75	7,4	1,1	14,2
A 30_0,25	8	0,6	7,5		C 30_1,0	7,3	0,4	5,9
A 30_0,5	7,4	0,7	9,5		D 45_0,2	7,1	0,3	4,1
A 30_75	7,6	0,7	9,7		D 45_0,4	6,5	0,1	2,0
A 30_1,0	7,1	0,5	6,7		D 45_0,6	7,3	0,4	4,9
B 45_0,2	8,1	0,4	5,4		D 45_0,8	7,7	0,7	8,7
B 45_0,4	7,1	0,3	4,3		D 30_0,2	7,3	0,3	4,7
B 45_0,6	7,9	0,5	6,0		D 30_0,4	6,9	0,6	8,2
B 45_0,8	7,8	0,5	6,0		D 30_0,6	7,6	0,8	10,8
B 30_0,2	8,2	0,3	3,8		D 30_0,8	7,8	0,4	4,7
B 30_0,4	7,3	0,5	7,1					
B 30_0,6	7,4	0,2	2,5					
B 30_0,8	7,6	1,1	13,9					

Norma PN-EN 12697–31:2007 [178] podaje wartość wariancji zawartości wolnych przestrzeni po 60 żyratoobrotach, równą 0,244. Maksymalna wariancja uzyskanych wyników badań po 100 żyratoobrotach wynosi 0,142. Przyjęto zatem, że badanie zostało wykonane prawidłowo a otrzymane wyniki mogły być podstawą przeprowadzonych analiz.

Tabela 5.23. Określenie jednorodności badania zawartości wolnych przestrzeni w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbki	$\overline{X}$ [%]	s [%]	v_x [%]		Oznaczenie próbki	$\overline{X}$ [%]	s [%]	v_x [%]
R 45	4,6	0,2	3,3		C 45_0,5	4,2	0,2	4,7
R 30	5,0	0,3	6,8		C 30_0,5	5,1	0,2	4,4
R 15	6,4	0,3	4,0		C 15_0,5	5,8	0,2	3,8
A 45_1,0	4,3	0,3	6,5		D 45_0,4	4,5	0,3	5,8
A 30_1,0	4,8	0,3	7,1		D 30_0,4	5,0	0,2	5,0
A 15_1,0	5,5	0,3	4,9		D 15_0,4	5,8	0,4	6,1
B 45_0,4	4,2	0,2	4,9					
B 30_0,4	5,3	0,5	8,6					
B 15_0,5	5,9	0,3	5,3					

Tabela 5.24. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbki	Wytrzymałość ITS					
	próbek suchych			Próbek mokrych		
	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R 45	0,928	0,033	3,5	0,856	0,015	1,8
R 30	0,855	0,021	2,5	0,76	0,059	7,7
R 15	0,830	0,086	10,4	0,721	0,056	7,8
A 45_1,0	1,008	0,064	6,4	0,951	0,038	4,0
A 30_1,0	0,990	0,049	5,0	0,861	0,064	7,4
A 15_1,0	0,917	0,007	0,7	0,781	0,077	9,9
B 45_0,4	0,941	0,071	7,5	0,813	0,052	6,4
B 30_0,4	0,901	0,092	10,2	0,802	0,051	6,4
B 15_0,5	0,875	0,079	9,0	0,713	0,036	5,1
C 45_0,5	1,020	0,069	6,7	0,996	0,071	7,2
C 30_0,5	0,946	0,073	7,8	0,82	0,061	7,4
C 15_0,5	0,861	0,081	9,5	0,835	0,074	8,9
D 45_0,4	1,051	0,038	3,6	0,858	0,043	5,0
D 30_0,4	0,950	0,085	8,9	0,766	0,049	6,4
D 15_0,4	0,903	0,065	7,2	0,699	0,046	6,5

Zgodnie z normą PN-EN 12697–8:2005 [171] odchylenie standardowe zawartości wolnych przestrzeni może wynosić 0,8%. Rozrzut uzyskanych wyników wahał się w granicach 0,2 do 0,5%. Wobec powyższego uznano, że badanie przebiegało prawidłowo i dokonano analizy otrzymanych wyników.

Norma PN-EN 12697–12:2008 [172] informuje, o braku danych dotyczących precyzji badania. Jednocześnie norma podaje wyniki badań porównawczych przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych Ameryki. Badania te przeprowadzono przy użyciu podobnej aparatury i w tej samej temperaturze badawczej. Odchylenie standardowe wskaźnika wytrzymałości na rozciągnie pośrednie uzyskane ze wszystkich laboratoriów biorących udział w porównaniu wyniosło 8%. Maksymalna dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami z dwóch laboratoriów wynosiła 23%. Na podstawie tych danych oszacowano, że powtarzalność wynosi ok. 15%, a odtwarzalność ok. 23%. Współczynnik zmienności badań wytrzymałości próbek MMA prowadzonych w czasie realizacji pracy wynosił od 1,8 do 10,4% i mieścił się w granicach normowych.

Tabela 5.25. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSMR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbki	Moduł sztywności IT-CY próbek suchych			Moduł sztywności IT-CY próbek mokrych		
	$\overline{X}$ [MPa]	s[MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R 45	3303	204	6,2	3176	321	10,1
R 30	2741	178	6,5	2521	192	7,6
R 15	2479	203	8,2	2319	145	6,2
A 45_1,0	3987	83	2,1	3734	312	8,4
A 30_1,0	3405	261	6,5	3314	214	6,5
A 15_1,0	2854	111	3,9	2731	93	3,4
B 45_0,4	3471	338	9,7	3440	354	10,3
B 30_0,4	3107	265	8,5	3197	75	2,3
B 15_0,5	2939	285	9,7	3101	189	6,1
C 45_0,5	3330	223	6,7	3060	315	10,3
C 30_0,5	3188	253	7,9	3169	323	10,2
C 15_0,5	2669	263	9,8	2345	290	12,4
D 45_0,4	3667	13	0,4	3717	456	12,3
D 30_0,4	3418	234	6,8	3532	356	10,1
D 15_0,4	2966	217	7,3	3007	113	3,8

Norma PN-EN 12697–26:2008 [176] nie informuje o precyzji badania modułu sztywności metodą IT-CY oraz metodą 4PB-PR. W pracy [118] wyniki badań modułu sztywności metodą IT-CY charakteryzowały się współczynnikiem zmienności do 30%. W prowadzonych badaniach wariancja uzyskanych wyników mieściła się w granicach 0,4–12,4% w metodzie IT-CY (tab. 6,25, 6.26) oraz od 0,8% do 13,8% dla metody 4PB-PR (tab. 5.27 5.28). Wobec powyższego uznano, że przebieg badań był prawidłowy a otrzymane wyniki były podstawą do analiz.

Tabela 5.26. Określenie jednorodności badania modułu sztywności metodą IT-CY w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Oznaczenie próbki	Moduł sztywności IT CY w temperaturze badania [ºC]								
	23			10			-2		
	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R 45	4986,5	202,9	4,1	11347,8	420,0	3,7	19004,0	295,1	1,6
R 30	4599,3	416,0	9,0	11166,6	854,4	7,7	17761,5	862,9	4,9
R 15	4317,3	234,9	5,4	10051,5	492,1	4,9	17488,5	959,1	5,5
A 45_1,0	5885,8	508,1	8,6	12424,6	299,7	2,4	21478,8	632,7	2,9
A 30_1,0	5521,8	347,2	6,3	12277,1	711,9	5,8	20771,6	725,1	3,5
A 15_1,0	4954,0	308,5	6,2	11675,1	400,7	3,4	17891,6	889,3	5,0
B 45_0,4	5206,4	467,1	9,0	10866,4	728,6	6,7	19805,6	1074,2	5,4
B 30_0,4	4714,3	278,5	5,9	10656,6	1219,8	11,4	19221,2	1652,7	8,6
B 15_0,5	4423,1	193,6	4,4	9984,3	707,4	7,1	17133,3	883,1	5,2
C 45_0,5	5806,0	306,1	5,3	12284,5	585,5	4,8	21651,3	818,8	3,8
C 30_0,5	5072,3	331,7	6,5	11137,0	458,7	4,1	18310,1	1376,2	7,5
C 15_0,5	4456,6	391,2	8,8	10190,9	1138,0	11,2	17938,1	672,7	3,8
D 45_0,4	5620,5	310,0	5,5	12554,0	994,7	7,9	20862,9	720,9	3,5
D 30_0,4	5153,4	629,6	12,2	11664,3	646,6	5,5	20294,5	343,8	1,7
D 15_0,4	4555,5	273,5	6,0	10411,0	382,6	3,7	17385,5	818,0	4,7

Tabela 5.27. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów.

Oznaczenie próbki	Częstotliwość [Hz]											
	0,1			0,2			0,5			1		
Temperatura badania 0ºC												
	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R_45	19127	850	4,4	20535	1016	4,9	22281	1221	5,5	23423	1247	5,3
A_15_1,0	17060	1001	5,9	18469	1067	5,8	20249	1444	7,1	21471	1409	6,6
B_15_0,4	17078	1246	7,3	18493	1332	7,2	20306	1444	7,1	21530	1455	6,8
C_15_0,5	16675	342	2,1	18034	300	1,7	19875	581	2,9	21104	634	3,0
D_15_0,4	17711	479	2,7	18995	513	2,7	20885	513	2,5	22142	503	2,3
Temperatura badania 10ºC												
R_45	10612	329	3,1	11940	472	4,0	13835	537	3,9	15414	618	4,0
A_15_1,0	9490	541	5,7	10641	574	5,4	12528	624	5,0	14050	786	5,6
B_15_0,4	8993	418	4,6	10179	472	4,6	11926	562	4,7	13555	685	5,1
C_15_0,5	9450	314	3,3	10850	309	2,8	12540	639	5,1	14242	667	4,7
D_15_0,4	9320	162	1,7	10555	225	2,1	12341	394	3,2	13925	490	3,5

Cd. Tabeli 5.27

Oznaczenie próbki	Częstotliwość [Hz]											
	0,1			0,2			0,5			1		
Temperatura badania 20ºC												
	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R_45	4440	149	3,3	5450	162	3,0	6902	229	3,3	8271	284	3,4
A_15_1,0	3791	243	6,4	4572	240	5,2	5902	119	2,0	7194	231	3,2
B_15_0,4	3541	218	6,2	4374	263	6,0	5615	302	5,4	6788	438	6,5
C_15_0,5	3663	356	9,7	4375	403	9,2	5759	423	7,3	6964	446	6,4
D_15_0,4	3860	130	3,4	4799	47	1,0	6166	119	1,9	7368	332	4,5
Temperatura badania 30ºC												
R_45	1432	97	6,8	1676	82	4,9	2470	121	4,9	3106	143	4,6
A_15_1,0	1128	83	7,3	1409	136	9,7	1944	232	12,0	2552	293	11,5
B_15_0,4	1099	89	8,1	1382	34	2,5	1869	83	4,4	2540	187	7,4
C_15_0,5	1079	136	12,6	1275	176	13,8	1762	260	14,7	2326	248	10,6
D_15_0,4	1230	63	5,1	1548	97	6,3	2086	67	3,2	2807	180	6,4

Tabela 5.28. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów.

Oznaczenie próbki	Częstotliwość [Hz]											
	2			5			10			25		
Temperatura badania 0ºC												
	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R_45	24720	1443	5,8	26668	1553	5,8	27941	1745	6,2	28733	1999	7,0
A_15_1,0	22801	1524	6,7	24643	1729	7,0	25998	1802	6,9	26744	1897	7,1
B_15_0,4	22928	1480	6,5	24640	1500	6,1	25961	1674	6,4	26685	1831	6,9
C_15_0,5	22390	800	3,6	24182	992	4,1	25452	1111	4,4	26109	1147	4,4
D_15_0,4	23535	610	2,6	25339	685	2,7	26613	743	2,8	27318	839	3,1
Temperatura badania 10ºC												
R_45	16651	618	3,7	18716	780	4,2	20279	972	4,8	21396	1190	5,6
A_15_1,0	15226	895	5,9	17192	1159	6,7	18801	1354	7,2	19948	1383	6,9
B_15_0,4	14755	796	5,4	16635	988	5,9	18095	1158	6,4	19074	1429	7,5
C_15_0,5	15490	873	5,6	17432	1125	6,5	18971	1303	6,9	19998	1631	8,2
D_15_0,4	15120	637	4,2	17080	878	5,1	18529	1047	5,7	19592	1260	6,4

Cd. Tabeli 5.28

Oznaczenie próbki	Częstotliwość [Hz]											
	2			5			10			25		
Temperatura badania 20ºC												
	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]	$\overline{X}$ [MPa]	s [MPa]	v_x [%]
R_45	9576	267	2,8	11298	253	2,2	12835	268	2,1	13982	115	0,8
A_15_1,0	8441	190	2,3	10060	344	3,4	11395	405	3,6	12614	717	5,7
B_15_0,4	8149	480	5,9	9887	545	5,5	11246	634	5,6	12584	698	5,5
C_15_0,5	8371	571	6,8	10006	568	5,7	11412	692	6,1	12752	668	5,2
D_15_0,4	8859	226	2,6	10516	344	3,3	12023	361	3,0	13346	345	2,6
Temperatura badania 30ºC												
R_45	3999	76	1,9	5222	140	2,7	6302	193	3,1	7516	78	1,0
A_15_1,0	3283	354	10,8	4308	440	10,2	5304	500	9,4	6358	542	8,5
B_15_0,4	3165	92	2,9	4219	81	1,9	5169	97	1,9	6307	170	2,7
C_15_0,5	3015	380	12,6	4097	471	11,5	5058	525	10,4	6343	686	10,8
D_15_0,4	3513	169	4,8	4701	112	2,4	5660	189	3,3	6933	324	4,7

Jednoczynnikowa analiza wariancji

Pierwszy etap jednoczynnikowej analizy wariancji wyników badań własności fizykomechanicznych mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych polegał na określeniu wartości statystyki testowej F, będącej podstawą do przyjęcia lub odrzucenia hipotezy o istnieniu istotnych różnić w wartościach średnich w analizowanej grupie. Wartości statystyki testowej F poszczególnych własności MMA zestawiono w tabeli 5.29.

Na podstawie oceny jednoczynnikowej analizy wariancji cech fizykomechanicznych MMA z dodatkiem zeolitów można stwierdzić, że uzyskana w testach wartość p jest zdecydowanie niższa od przyjętego poziomu istotności (α=0,1). Uzyskane wartości p-value pozwoliły na odrzucenie hipotezy zerowej, co oznacza, że wśród analizowanych grup są takie w których wartość średnie badanej cechy są istotnie różne.

W drugim etapie statystycznej oceny wyników badań wykonano testy porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic. Porównywano właściwości MMA referencyjnej z właściwościami MMA z dodatkiem zeolitów. Wyniki przeprowadzonych analiz zestawiono w tabelach 5.30–5.35.

Tabela 5.29. Wyniki jednoczynnikowej analizy wariancji

Cecha fizykomechaniczna		*Źródło wariancji*	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*Wartość-p*	*Test F*
Zawartość wolnych przestrzeni		Pomiędzy grupami	19,39724	14	1,385517	17,03275	**1,48E-10**	2,03742
		W obrębie grup	2,440328	30	0,081344			
Wytrzymałość ITS próbek:	suchych	Pomiędzy grupami	0,175199	14	0,012514	2,760163	**0,009598**	2,03742
		W obrębie grup	0,136016	30	0,004534			
	mokrych	Pomiędzy grupami	0,290944	14	0,020782	6,822692	**5,65E-06**	2,03742
		W obrębie grup	0,091379	30	0,003046			
Moduł sztywności IT CY temp. badania:	23ºC	Pomiędzy grupami	14776550	14	1055468	7,913498	**4,47E-08**	1,918249
		W obrębie grup	6001904	45	133375,6			
	10ºC	Pomiędzy grupami	43800690	14	3128621	5,995665	**1,92E-06**	1,918249
		W obrębie grup	23481623	45	521813,8			
	2ºC	Pomiędzy grupami	1,39E+08	14	9894747	12,8531	**2,23E-11**	1,918249
		W obrębie grup	34642498	45	769833,3			

Tabela 5.30. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnić zawartości wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem materiałów zeolitowych

	R 30	R 15	A 45_1,0	A 30_1,0	A 15_1,0	B 45_0,4
R 45	0,136905	**0,001746**	0,18137	0,360948	**0,013929**	**0,065336**
R 30	x	**0,004886**	**0,041967**	0,507405	0,122045	**0,039662**
R 15		x	**0,000602**	**0,00296**	**0,014215**	**0,00032**
			B 30_0,4	B 15_0,4	C 45_0,50	C 30_0,50
R 45			0,136589	**0,007634**	**0,049204**	**0,043448**
R 30			0,522869	**0,033835**	**0,035348**	0,718755
R 15			**0,030406**	**0,080865**	**0,000279**	**0,002784**
			C 15_0,50	D 45_0,4	D 30_0,4	D 15_0,4
R 45			**0,001589**	0,571369	0,128618	**0,013638**
R 30			**0,052127**	**0,093439**	0,735246	**0,065071**
R 15			**0,028298**	**0,000785**	**0,00196**	**0,054479**

Tabela 5.31. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic wytrzymałości na rozciąganie pośrednie próbek suchych z dodatkiem materiałów zeolitowych

	R 30	R 15	A 45_1,0	A 30_1,0	A 15_1,0	B 45_0,4
R 45	**0,049198**	0,165626	0,148501	0,16481	0,63616	0,784234
R 30	x	0,677137	**0,059354**	**0,022443**	**0,041146**	0,182462
R 15		x	**0,045789**	**0,068698**	0,225402	0,16123
			B 30_0,4	B 15_0,4	C 45_0,50	C 30_0,50
R 45			0,688015	0,362703	0,713848	0,27979
R 30			0,487509	0,716858	0,174886	0,916952
R 15			0,385928	0,546058	0,150969	0,679342
			C 15_0,50	D 45_0,4	D 30_0,4	D 15_0,4
R 45			**0,012962**	0,697582	0,598793	0,713848
R 30			**0,004387**	0,200202	0,352006	0,174886
R 15			**0,026944**	0,161428	0,310457	0,150969

Tabela 5.32. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic wytrzymałości na rozciąganie pośrednie próbek mokrych z dodatkiem materiałów zeolitowych

	R 30	R 15	A 45_1,0	A 30_1,0	A 15_1,0	B 45_0,4
R 45	0,110648	**0,056688**	**0,027706**	0,918284	0,241643	0,301779
R 30	x	0,448507	**0,017825**	0,114816	0,724376	0,303901
R 15		x	**0,004209**	**0,04658**	0,334508	0,104182
			B 30_0,4	B 15_0,4	C 45_0,50	C 30_0,50
R 45			0,218006	**0,008133**	0,080166	0,218006
R 30			0,407815	0,323268	**0,011482**	0,288921
R 15			0,139528	0,857915	0,006338	0,107796
			C 15_0,50	D 45_0,4	D 30_0,4	D 15_0,4
R 45			**0,008133**	0,961616	**0,092542**	**0,029756**
R 30			0,242806	**0,080505**	0,904008	0,227808
R 15			0,101066	**0,028615**	0,35503	0,633566

Wyniki zawartości wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych temperaturze 115ºC są statystycznie istotne niezależnie od rodzaju zastosowanego materiału zeolitowego. W tej temperaturze nastąpiła największa poprawa zagęszczalności. Zastosowanie klinoptilolitu modyfikowanego wodą oraz zeolitu NaP1 jest statystycznie istotne przy przygotowaniu próbek w temperaturze 145 lub 115ºC. Przy zastosowaniu zeolitu NaP1 modyfikowanego wodą zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w temperaturze 115 ºC także jest istotnie różna od wartości uzyskiwanych dla próbek referencyjnych. W MMA o zbliżonych wartościach zmierzonej cechy nie wykazano statystycznie istotnych różnic.

Wynik badania wytrzymałości na rozciąganie pośrednie próbek MMA suchych z dodatkiem zeolitu NaP1 o temperaturze zagęszczania 115ºC różni się w sposób statystycznie znaczący od wyników uzyskiwanych na próbkach referencyjnych. W przypadku badania na próbach kondycjonowanych istotne różnice w otrzymanych wynikach uzyskano na próbach MMA zagęszczanych w 145ºC z dodatkiem klinoptilolitu.

Tabela 5.33. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic modułu sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 23ºC

	R 30	R 15	A 45_1,0	A 30_1,0	A 15_1,0	B 45_0,4
R 45	0,169598	**0,005023**	**0,030299**	**0,044767**	0,867189	0,436604
R 30	x	0,29088	**0,00782**	**0,014408**	0,219802	0,10029
R 15		x	**0,004979**	**0,002236**	**0,016733**	**0,027252**
			B 30_0,4	B 15_0,4	C 45_0,50	C 30_0,50
R 45			0,174901	**0,006977**	**0,006625**	0,677612
R 30			0,665227	0,485508	**0,003423**	0,125749
R 15			**0,072113**	0,512638	**0,000248**	**0,013782**
			C 15_0,50	D 45_0,4	D 30_0,4	D 15_0,4
R 45			**0,061264**	**0,018788**	0,640384	**0,044592**
R 30			0,635216	**0,007653**	0,201864	0,867385
R 15			0,567965	**0,000536**	**0,067578**	0,234362

Tabela 5.34. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic modułu sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 10ºC

	R 30	R 15	A 45_1,0	A 30_1,0	A 15_1,0	B 45_0,4
R 45	0,722929	**0,007061**	**0,008704**	**0,074388**	0,302408	0,304145
R 30	x	**0,073176**	**0,049886**	**0,092801**	0,341837	0,612041
R 15		x	**0,00043**	**0,003635**	**0,002184**	0,122983
			B 30_0,4	B 15_0,4	C 45_0,50	C 30_0,50
R 45			0,344317	**0,021131**	**0,048254**	0,523233
R 30			0,523865	**0,077015**	**0,083349**	0,95365
R 15			0,409582	0,882075	**0,001112**	0,017977
			C 15_0,50	D 45_0,4	D 30_0,4	D 15_0,4
R 45			0,129126	**0,089176**	0,449028	**0,016458**
R 30			0,219337	**0,078708**	0,388822	0,181767
R 15			0,833129	**0,01074**	**0,007371**	0,292581

Tabela 5.35. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic modułu sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania -2ºC

	R 30	R 15	A 45_1,0	A 30_1,0	A 15_1,0	B 45_0,4
R 45	**0,05272**	**0,039146**	**0,00209**	**0,01069**	**0,076462**	0,245702
R 30	x	0,686895	**0,000441**	**0,001759**	0,8406	**0,025051**
R 15		x	**0,00095**	**0,001571**	0,56027	**0,018182**
			B 30_0,4	B 15_0,4	C 45_0,50	C 30_0,50
R 45			0,773792	**0,015885**	**0,003691**	0,396852
R 30			0,12798	0,348096	**0,000611**	0,529339
R 15			**0,090538**	0,605422	**0,000581**	0,372275
			C 15_0,50	D 45_0,4	D 30_0,4	D 15_0,4
R 45			**0,044038**	**0,008824**	**0,001264**	**0,020435**
R 30			0,757762	**0,001492**	**0,005492**	0,550419
R 15			0,477399	**0,00135**	**0,0053**	0,875558

Analiza Najmniejszych Istotnych Różnic wykazała, że wyniki badań modułu sztywności metodą IT-CY, niezależnie od temperatury badania, są statystycznie różne od wyników uzyskanych na próbkach referencyjnych w przypadku:

- MMA z dodatkiem klinoptilolitu o temperaturze zagęszczania 145ºC,
- MMA z dodatkiem klinoptilolitu o temperaturze zagęszczania 130ºC,
- MMA z dodatkiem zeolitu NaP1 o temperaturze zagęszczania 145ºC,
- MMA z dodatkiem modyfikowanego wodą zeolitu NaP1 o temperaturze zagęszczania 145ºC.

Dodatek zeolitu modyfikowanego wodą do MMA zagęszczanych w temperaturze 130ºC był statystycznie istotny w przypadku wyników badań modułu sztywności zmierzonych w temperaturze -2ºC.

6 Odcinek doświadczalny

W celu zweryfikowania możliwości zastosowania mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze zagęszczania z dodatkiem zeolitów wykonano odcinek doświadczalny. Na podstawie otrzymanych wyników badań pozyskano informacje na temat wytwarzania i wbudowywania WMA w warunkach rzeczywistych.

Odcinek doświadczalny wykonano w Zamościu, województwo lubelskie, na drodze gminnej Nr 110538 L, nr ewidencyjny działki 258/2, stanowiącej łącznik między ulicą Hrubieszowską, a ciepłownią. Długość odcinka wynosiła 100 mb, szerokość – 5,5 m. Aby móc porównać wyniki badań laboratoryjnych z wynikami badań odwiertów wykonano nawierzchnię warstwy wiążącej AC 16 W 35/50 zaprojektowaną dla kategorii ruchu KR 3–4 wg. WT 2 2010 [192]. Grubość warstwy po zagęszczeniu, zgodnie z projektem wynosiła 40 mm. W celu umożliwienia pobrania próbek do badania odporności na deformacje trwałe, podczas wbudowywania mieszanki miejscowo zwiększono grubość wbudowywanej warstwy do 65mm. Wykonawcą odcinka doświadczalnego było Przedsiębiorstwo Robót Drogowych Spółka z o.o. w Zamościu.

6.1 Recepta mieszanki mineralno-asfaltowej

W projekcie mieszanki mineralnej oraz mieszanki mineralno-asfaltowej zastosowano takie same materiały jak w fazie badań laboratoryjnych. Charakterystyka kruszyw, zeolitu oraz asfaltu jest zgodna z charakterystyką materiałów opisanych w punktach 4.1, 4.2, 4.3.
W produkcji, tak jak podczas badań laboratoryjnych, nie używano środków adhezyjnych poprawiających przyczepności kruszyw kwaśnych do asfaltu.

Ilość asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej określono na podstawie Wymagań Technicznych WT 2 2010 [192], przy zastosowaniu współczynnika korekcyjnego zależnego od gęstości mieszanki mineralnej (tabela 6.1).

Z uwagi na źródło finansowania odcinka doświadczalnego możliwe były wykonanie jedynie warstwy mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu. Wytypowany odcinek drogi podzielono na dwie części: prawą i lewą i oznaczono odpowiednio literami L i P. Prawa strona odcinka doświadczalnego została wykonana z mieszanki AC 16 W 35/50 z 1% dodatkiem klinoptilolitu w stosunku do masy MMA. Lewa część odcinka doświadczalnego została wykonana z mieszanki AC 16 W 35/50 z 0,4% dodatkiem klinoptilolitu modyfikowanego wodą. Nasączanie zeolitu wodą odbywało się zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.3 i przedstawiono na fotografii 6.1.

Tabela 6.1 Określenie minimalnej zawartości asfaltu w mieszance mineralno asfaltowej przeznaczonej do wykonania warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W

Wyszczególnienie	Wartość
Gęstość mieszanki mineralnej, ρ_a	2712 kg/m^3
Minimalna zawartość asfaltu, B_{min}	4,4%
Współczynnik korekcyjny $\rho_\alpha = 2{,}650/ \rho a$	0,977
Minimalna zawartość asfaltu, B_{min}, po korekcie	4,3%
Minimalna zawartość asfaltu, B_{min}, po korekcie zwiększona o 0,3% zgodnie z w WT 2 2010	4,6%

Skład mieszanki mineralnej oraz mieszanki mineralno-asfaltowej, przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Projektowany skład mieszanki mineralnej i mieszanki mineralno-asfaltowej 0/16 przeznaczonej do wykonania odcinka doświadczalnego warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010

Materiał	Skład [%]		
	MM	MMA	MMA
Kruszywo grube 11/16 granodioryt	20,0	19,1	19,1
Kruszywo grube 8/11 dolomit	18,0	17,2	17,2
Kruszywo grube 4/8 granodioryt	24,0	22,9	22,9
Kruszywo o c.u. 0/4 wapień	34,0	32,5	32,5
Wypełniacz dodany (mączka wapienna)	4,0	2,8 *	3,4 *
Asfalt drogowy 35/50		4,6	4,6
Zeolit naturalny klinoptilolit		1,0	0,4**

* ilość wypełniacza dodanego została pomniejszona o ilość zadozowanego tufu zeolitowego
** zeolit nasączony wodą zgodnie z procedurą opisaną w p. niniejszej pracy

Fot. 6.1. Nasączanie zeolitu naturalnego klinoptilolitu wodą

Dla zaprojektowanej mieszanki AC 16 W z dodatkiem zeolitów nie wykonywano badania typu. Materiały jak i recepta MMA przeznaczonej do wykonania odcinka doświadczalnego były takie same jak na etapie badań laboratoryjnych. Wyniki wymaganych w Badaniu Typu własności fizykomechanicznych MMA przyjęto zgodnie z wynikami badań omówionymi w punkcie 5.6.

Na podstawie uzyskanych wyników badań laboratoryjnych za optymalną temperaturę zagęszczania próbek WMA przyjęto 115ºC. Wykonawca odcinka doświadczalnego w ramach zakładowej kontroli produkcji wykonał badania gęstości, gęstości objętościowej oraz zawartości wolnych przestrzeni. Wymienione parametry przyjęto na podstawie badań kontrolnych Wykonawcy.

W tabeli 6.3 zestawiono własności fizykomechaniczne WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu AC 16 W przeznaczonej na wykonanie odcinka doświadczalnego.

Tabela 6.3. Własności fizykomechaniczne WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu AC 16 W przeznaczonej na wykonanie odcinka doświadczalnego

Właściwości	Wyniki badań mieszanki AC 16 W z dodatkiem zeolitu		Wymagania wg WT 2 2010
	1% CLIN	0,4% CLIN+W	
Gęstość MMA [kg/m^3] wg [169]	2507	2517	
Gęstość objętościowa MMA [kg/m^3] wg [170]	2357	2364	
Zawartość wolnych przestrzeni [%] wg [171]	6,0	6,1	$V_{min\ 4,0}$ $V_{max\ 7,0}$
Odporność na deformacje trwałe wg PN-EN 12697-22 [174], metoda B w powietrzu, +60°C, 10 000 cykli WTS: PRD:	 0,15 7,1	 0,11 6,2	 $WTS_{AIR\ 0,30}$ PRD_{AIR}
Odporność na działanie wody i mrozu wg PN-EN 12697-12 [172], przechowywanie w 40°C z jednym cyklem zamrażania, badanie w temp. +25°C	85	82	$ITSR_{80}$

6.2 Produkcja i wbudowywanie mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych

Mieszankę mineralno-asfaltową wytworzono w otaczarce stacjonarnej w Wytwórni Mas Bitumicznych Przedsiębiorstwa Robót Drogowych Spółka z o.o. w Zamościu. Jest to wytwórnia o konstrukcji wieżowej o wydajności 120 t/h. Wielkość jednokrotnego zarobu wynosiła 1400 kg. Łącznie wytworzono 2,75 tony MMA na każdą ze stron odcinka doświadczalnego.
Temperatury wytwarzania MMA wynosiły odpowiednio:

- temperatura asfaltu – 140 °C ±3,
- temperatura kruszywa – 180 °C±5,
- temperatura mieszanki – 160 °C±5.

Zgodnie z WT 2 2010 maksymalna temperatura MMA z asfaltem 35/50 po wytworzeniu na wytwórni może wynosić 195°C. Graniczna górna temperatura asfaltu 35/50 w zbiorniku wynosi 190°C. Biorąc pod uwagę powyższe temperatura WMA z zeolitem po wytworzeniu była niższa o 35°C od dopuszczalnej temperatury maksymalnej.

Dozowanie zeolitu odbywało się ręcznie, po wcześniejszym przygotowaniu worków z zeolitem (fot. 6.2) o masie 14 kg w przypadku klinoptilolitu oraz o masie 5,6 kg z klinoptilolitem modyfikowanym wodą. Łącznie zużyto 275 kg klinoptilolitu oraz 110 kg klinoptilolitu modyfikowanego wodą.

Fot. 6.2. Ręczne dozowanie zeolitu

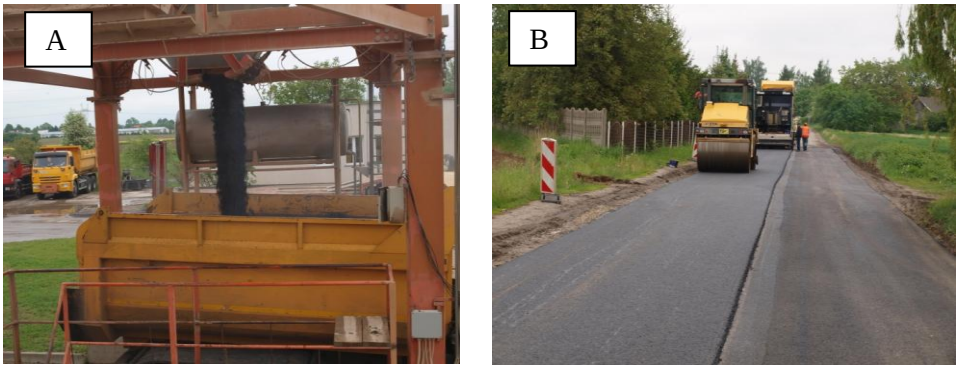
Odcinek doświadczalny wykonano 17 sierpnia 2015 roku. W czasie wbudowywania WMA z dodatkiem zeolitów panowały następujące, warunki atmosferyczne:

- temperatura otoczenia + 16°C,
- pochmurno z przejaśnieniami,
- brak opadów atmosferycznych.

Podłoże pod warstwę wiążącą zostało wyrównane mieszanką mineralno-asfaltową, czyste, bez pozostałości luźnego kruszywa, wyprofilowane, równe i bez kolein. Transport mieszanki z wytwórni na miejsce wbudowania odbywał się za pomocą ciągnika siodłowego z naczepą samowyładowczą. Z uwagi na bliskie sąsiedztwo WMB i miejsca wbudowywania mieszanki zrezygnowano z przekrycia skrzyń ładunkowych.

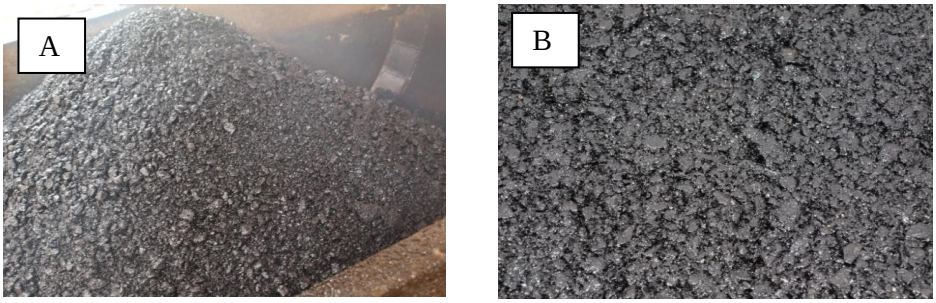
Do rozkładania mieszanki użyto rozkładarki gąsienicowej. Zagęszczanie odbywało się przy użyciu walca stalowego gładkiego bez wibracji o masie 11,6 t. (fot. 6.3). Minimalna temperatura HMA z dodatkiem asfaltu 35/50 wyładowanej do rozścielacza wynosi 155°C, a minimalna końcowa temperatura zagęszczania to 115°C [192].

Zagęszczanie rozłożonej warstwy rozpoczęto przy 120°C, zakończono w 95−105°C. Uzyskano obniżenie temperatury wbudowywania o 20−35°C w stosunku do minimalnych zalecanych temperatur dla mieszanek na gorąco.



Fot. 6.3. Mieszanka mineralno-asfaltowa 0/16 z dodatkiem zeolitu, przeznaczona do wykonania odcinka doświadczalnego warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W a) załadunek b) zagęszczanie

Otrzymana mieszanka AC 16 W z dodatkiem zeolitu makroskopowo nie różni od tradycyjnych mieszanek na gorąco (fot. 6.4). Wszystkie ziarna kruszywa zostały całkowicie otoczone asfaltem. Mieszanka jest czarna i lekko połyskująca, nie wykazuje cech rozsegregowania.



Fot. 6.4. Wyprodukowana mieszanka mineralno asfaltowa AC 16 W z dodatkiem zeolitu a) na wytwórni mas bitumicznych w stanie luźnym b) w zagęszczonej warstwie

Produkcja, wbudowywanie i zagęszczanie przebiegało bez utrudnień. Przy niewielkiej ilości produkowanej masy dozowanie zeolitu odbywało się ręczne. Przy produkcji na dużą skalę należałoby ten proces zautomatyzować. Niedogodnością było jedynie nasączanie zeolitu wodą i rozważanie odpowiednich porcji do worków. Z uwagi na szybki spadek temperatury rozłożonej mieszanki lepsze byłoby jednoczesne użycie przynajmniej dwóch walców, co przyśpieszy proces zagęszczania.

6.3 Metodyka badania składu WMA oraz badania próbek pobranych z odcinka doświadczalnego

W ramach kontroli produkcji podczas załadunku gotowej masy na samochód pobrano trzykrotnie próbki luźnej MMA. Wykonano ekstrakcję według PN-EN 12697–1:2012 [168] oznaczenie składu ziarnowego mieszanki mineralnej oraz zawartości asfaltu nierozpuszczonego.
Teoretyczną zawartość asfaltu rozpuszczonego określono na podstawie wzoru:

$$Bn = 0{,}14 \text{ x } F + 0{,}1 \ [\%] \tag{6.1}$$

gdzie:
F – zawartość w MM ziaren mniejszych od 0,063 mm, [%] (m/m).

Z odcinka doświadczalnego pobrano próbki do badań laboratoryjnych. W wyznaczonych przekrojach wycięto następuje próbki:

- Ø 100 mm przeznaczone do badania gęstości MMA oraz wskaźnika zagęszczenia,
- Ø 100 mm przeznaczonych przeznaczone do badania modułu sztywności metodą IT-CY,
- Ø 200 mm przeznaczone do badania odporności na deformacje trwałe,
- prostokątne przeznaczone do badania modułu sztywności metodą 4PB–PR.

Próbki walcowe były pobierane poprzez wykonanie odwiertu wiertłem rdzeniowym. Próbki prostokątne były wycinane z nawierzchni przy użyciu piły. Na próbkach Ø 200 mm zaznaczono kierunek zagęszczania, po to aby ruch koła w czasie badania odporności na deformacje trwałe był zgodny z kierunkiem zagęszczania.

Plan badań odcinka doświadczalnego obejmował badania właściwości WMA na próbkach wyciętych z nawierzchni, co przedstawiono tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Zestawienie badań właściwości WMA na próbkach wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego

Wyszczególnienie		Norma
Zagęszczenie warstwy	Zawartość wolnych przestrzeni Wskaźnik zagęszczenia	PN-EN 12697–8 [171]
Odporność na deformacje trwałe	Procentowa głębokość koleiny Prędkość przyrostu koleiny	PN-EN 12697–22 [174]
Wytrzymałość na pośrednie rozciąganie		PN-EN 12697–23 [175]
Moduł sztywności	metodą IT-CY metodą 4PB-PR	PN-EN 12697–26 [176]

Wskaźnik zagęszczenia, określany jako „procent gęstości referencyjnej" został obliczony na podstawie wzoru:

$$P = \frac{B_{specimen}}{B_{reference}} x100 \tag{6.2}$$

gdzie:

P – wskaźnik zagęszczenia [%],

$B_{specimen}$ – średnia gęstość objętościowa próbek wyciętych z nawierzchni, określona zgodnie z PN-EN 12697–6:2012 [kg/m^3] [170],

$B_{reference}$ – średnia gęstość objętościowa próbek wykonanych z zarobu w laboratorium w ubijaku Marszalla, określona zgodnie z PN-EN 12697–6:2012 [kg/m^3] [170].

Procedury badawcze zawartości wolnych przestrzeni, odporności na deformacje trwałe, wytrzymałości na rozciąganie pośrednie, modułu sztywności metodą IT-CY oraz modułu sztywności metodą 4PB-PR były zgodne z procedurami opisanymi w punkcie 4,10.

Próbki walcowe o średnicy Ø 100 wykorzystano do badania gęstości MMA, określenia wskaźnika zagęszczenia, badania modułu sztywności w aparacie NAT metodą IT-CY.

Próbki walcowe o średnicy Ø 200 przeznaczono do badania odporności na deformacje trwałe. Z płyt wycięto po 4 beleczki o wymiarach 50x63x400, na których wykonano badania modułu sztywności metodą czteropunktowego zginania.

6.4 Wyniki badań próbek pobranych z odcinka doświadczalnego

Uziarnienie zaprojektowanej mieszanki mineralnej z dodatkiem materiałów zeolitowych oraz uziarnienia MM po ekstrakcji przedstawiono tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Uziarnienie mieszanki mineralnej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 z dodatkiem materiałów zeolitowych po ekstrakcji, wg WT 2 2010

Wymiar sita [mm]	Przesiew po ekstrakcji [%]		Przesiew wg Recepty [%]	Rzędne krzywych granicznych	
	MM + 1% CLIN	MM + 0,4% CLIN+W		[%]	[%]
22,4	100,0	100,0	100,0	100	100
16,0	98,4	96,4	97,6	90	100
11,2	81,2	76,7	80,0	70	90
8,0	62,8	55,6	60,4	55	85
5,6	51,1	44,3	47,5		
4,0	43,7	37,9	39,6		
2,0	31,8	28,2	30,6	25	50
1,0	20,7	19,0	20,0		
0,50	14,7	14,1	14,3		
0,25	10,9	10,6	10,7		
0,125	8,4	8,5	8,3	4	12
0,063	7,4	7,4	6,2	4	10
< 0,063					

Dopuszczalne odchyłki dla pojedynczego wyniku badań składu ziarnowego MMA zestawiono w tabeli 6.6.

Tabela 6.6. Wyniki badań uziarnienia mieszanki mineralnej oraz dopuszczalne odchyłki wg WT 2 2010

Mieszanka gruboziarnista Wymiar ziaren [mm]	Wg recepty [%]	MM + 1% CLIN [%]		MM + 0,4% CLIN+W [%]		Odchyłka wg WT 2 2010 [%]
		Wynik badania	Odchyłka od recepty	Wynik badania	Odchyłka od recepty	
< 0.063	6,2	7,4	1,2	7,4	1,2	± 4
< 0.125	8,2	8,4	0,2	8,4	0,2	± 5
0,063 - 2,0	24,4	24,4	0,0	20,8	-3,6	± 8
> 2,0	69,4	68,2	-1,2	71,8	2,4	± 8
Ziarna grube D	2,4	1,6	-0,8	3,6	1,2	− 9 +5

W tabeli 6.7 przedstawiono zawartość lepiszcza rozpuszczonego określonego w ekstrakcji MMA podczas walidacji produkcji.

Tabela 6.7. Zawartość lepiszcza rozpuszczonego i nierozpuszczonego w mieszance mineralno-asfaltowej AC 16 W 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych wg PN-EN 12697–1:2012 [168]

Zawartość lepiszcza rozpuszczalnego w mieszance gruboziarnistej	Wg recepty	Wynik badania	Odchyłka od recepty	Dopuszczalna odchyłka pojedynczego wyniku badania wg WT 2 2010
MMA + 1% CLIN	4,6%	4,5%	-0,1%	± 0,6%
MMA + 0,4% CLIN+W		4,4%	-0,2%	

Sprawdzenie składu MM oraz zawartości lepiszcza jest konieczne w celu kontroli jakości produkowanej mieszanki. Badania potwierdziły zgodność co do składu ilościowego użytych materiałów wykonanej na wytwórni mieszanki z zaprojektowaną receptą. Ilość rozpuszczonego lepiszcza jest mniejsza jedynie o 0,1–0,2% w stosunku do wartości zaprojektowanej i dodanej. Odchyłka ta jest zgodna z teoretyczną ilością lepiszcza nierozpuszczonego, która wynosi 0,2%. Uzyskane wyniki wskazują, że duża porowatość i chłonność zeolitów, w przypadku ich niewielkiego dodatku (w ilości 0,4–1,0% w stosunku do masy MMA) nie powoduje konieczności zwiększania ilości dozowanego lepiszcza.

Zagęszczenie mieszanki mineralno-asfaltowej AC 16 W z dodatkiem klinoptilolitu

Wskaźnik zagęszczenia warstwy wskazuje na bardzo dobrą zagęszczalność WMA z dodatkiem materiałów zeolitowych (tabela 6.8). W stosunku do badań laboratoryjnych zwiększyła się zawartość wolnych przestrzeni o 1–2%.

Tabela 6.8. Wyniki badań zagęszczania warstwy nawierzchni na odcinku doświadczalnym

Właściwości	Wynik badania km 0+030		Wynik badania km 0+060		Wymagania
	P	L	P	L	
Gęstość objętościowa MMA [kg/m^3]	2300	2338	2301	2315	
Zawartość wolnych przestrzeni [%]	8,2	7,1	8,2	8,0	$V_{min\ 4,}\ V_{max\ 7}$
Wskaźnik zagęszczenia warstwy [%]	98	99	98	98	98

P – strona prawa odcinka doświadczalnego wykonanego z WMA z dodatkiem1% klinoptilolitu
L – strona lewa odcinka doświadczalnego wykonanego z WMA z dodatkiem 0,4% klinoptilolitu nasączonego wodą

Wartości pomierzone na próbkach wyciętych z nawierzchni przekraczają maksymalną dopuszczalną granicę zawartości wolnych przestrzeni, na co wpłynęła głównie temperatura zagęszczania. Pierwotnie zakładano zagęszczanie w temperaturze 120−100ºC. Jednak rozpoczęcie zagęszczania w tak niskiej temperaturze powodowało bardzo szybki spadek temperatury mieszanki podczas wykonywania odcinka doświadczalnego i rzeczywista temperatura zagęszczania miejscowo wynosiła 95ºC. Mimo krótkiego odcinka (100 mb) w celu uniknięcia spadku temperatury zagęszczania mieszanki w konieczne byłoby użycie dwóch walców.

Odporność na deformacje trwałe

Wyniki badań odporności na deformacje trwałe próbek wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego zestawiono w tabeli 6.9.

Tabela 6.9 Wyniki badań odporności na deformacje trwałe próbek wyciętych z warstwy nawierzchni na odcinku doświadczalnym

Wyszczególnienie	Wynik badania	
	PRD_{AIR}	WTS_{AIR}
Wymagania według WT 2 2010	$PRD_{AIR\ Deklarowane}$	$WTS_{AIR\ 0,30}$
Wymagania według WT 2 2014	$PRD_{AIR\ 7,0}$	$WTS_{AIR\ 0,15}$
AC 16 W+ 1% CLIN	4,4	0,09
AC 16 W+0,4% CLIN+W	5,1	0,1

Na podstawie otrzymanych wartości PRD_{AIR} i WTS_{AIR} można stwierdzić, że nawierzchnia wykonana z AC 16W w technologii WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu jest odporna na deformacje trwałe i spełnia wymagania według WT2 2010. Zarówno przyrost głębokości koleiny ($WTS_{AIR)}$ jak i proporcjonalna głębokość koleiny (PRD_{AIR}) w próbkach wyciętych z nawierzchni były niższe niż w próbkach referencyjnych i w próbkach z dodatkiem klinoptilolitu wykonanych w laboratorium. Przy zastosowaniu 1% klinoptilolitu nastąpił spadek PRD_{AIR} o 38% a WTS_{AIR} o 40% w stosunku do wyników badań na płytach wykonanych w zagęszczarce płytowej. Przy dodatku 0,4% klinoptilolitu nasączonego wodą PRD_{AIR} zmniejszyła się o 25% a WTS_{AIR} o 7%.

Moduł sztywności określony metodą rozciągania pośredniego na próbce cylindrycznej (IT-CY)

Wyniki badań modułu sztywności (metoda IT-CY) próbek wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego zestawiono w tabeli 6.10.

Tabela 6.10. Wyniki badań modułu sztywności (metoda IT-CY) wyciętych z warstwy nawierzchni na odcinku doświadczalnym

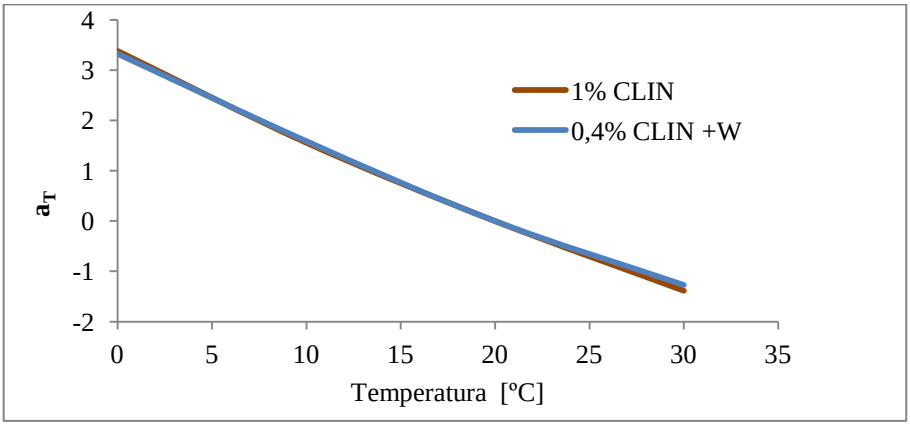
Wyszczególnienie	Moduł sztywności [MPa] w temperaturze badania:		
	23ºC	10ºC	-2ºC
AC 16 W+ 1% CLIN	4327	9408	16206
AC 16 W+0,4% CLIN+W	3598	8504	13801

Moduły sztywności próbek wyciętych z nawierzchni z dodatkiem 1% klinoptilolitu osiągną wartość porównywalną do wyników badań próbek referencyjnych wykonanych w laboratorium. Wartości te są niższe o 10–20% od modułów

sztywności uzyskanych na próbkach wykonanych w ubijaki Marshalla, z takim samym dodatkiem zeolitu, zależnie od temperatury badania. W przypadku zastosowania zeolitu modyfikowanego wodą spadek modułu sztywności wynosi od 15 do 20%.Wpływ na spadek modułu sztywności ma większa zawartość wolnych przestrzeni niż w próbkach wykonanych w laboratorium. Zarówno w badaniach laboratoryjnych jak i na próbkach wyciętych z nawierzchni moduły sztywności WMA z 0,4% klinoptilolitem modyfikowanym wodą okazały się niższe od wartości uzyskiwanych na próbkach WMA z 1% kliliptilolitu niemodyfikowanego.

Moduł sztywności metodą belki 4 punktowo zginanej

Wykresy współczynników przesunięcia temperaturowego na podstawie których utworzono krzywe wiodące dla próbek MMA z dodatkiem klinoptilolitu wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego przedstawiono na rysunku 6.1. Parametry reologiczne funkcji sigmoidalnej zestawiono w tabeli 6.11.

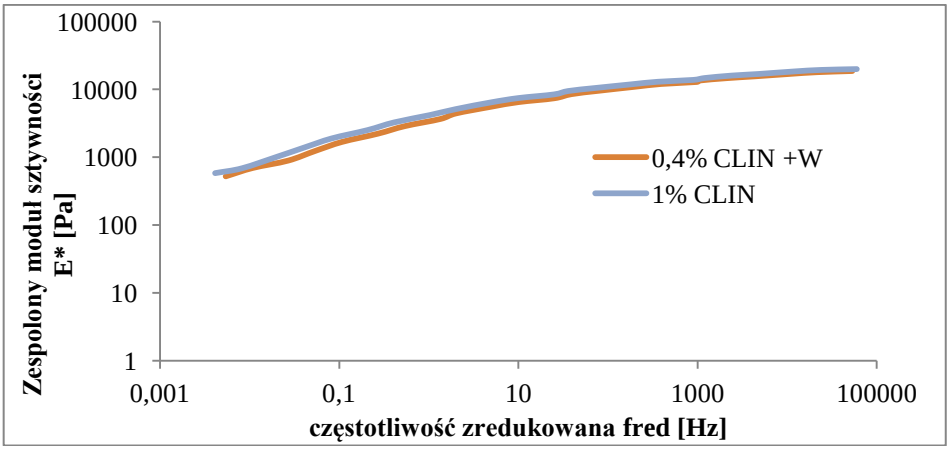


Rys. 6.1. Wykres współczynników przesunięcia temperaturowego na podstawie których wyznaczono krzywe wiodące mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych

Tabela 6.11. Parametry modelu sigmoidalnego mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem klinoptilolitu oraz modelu WLF współczynnika przesunięcia temperaturowego

Rodzaj badanego materiału	Parametry modelu CA				Parametry modelu WLF	
	α	δ	β	γ	C1	C2
CLIN	3,990	0,418	-1,397	-0,195	22,58	153,77
CLIN+W	3,275	1,103	-1,065	-0,211	17,43	124,19

Rysunek 6.2 przedstawia wyznaczone krzywe wiodące WMA z dodatkiem klinoptilolitu.Krzywa wiodąca wyznaczona dla WMA z dodatkiem klinoptilolitu modyfikowanego wodą wskazuje na niższe wartości pomierzonego modułu sztywności niezależnie od temperatury i częstotliwości oznaczenia w stosunki do wyników uzyskanych na próbkach WMA z dodatkiem 1% klinoptilolitu. Różnice te wahały się w granicach od 6 do 16%.



Rys. 6.2. Krzywe wiodące zespolonego modułu sztywności mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem klinoptilolitu wyznaczone przy temperatury referencyjnej 20ºC, wykonane na podstawie wyników badań próbek wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego

Moduły sztywności oznaczone na próbkach wyciętych z nawierzchni są niższe od wartości uzyskanych na próbkach zagęszczanych zagęszczarką płytową w laboratorium o 25–60%. Różnica otrzymanych wyników wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i częstotliwości badania.

Reasumując, na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych oraz badań próbek wyciętych z odcinka doświadczalnego można stwierdzić, że dodatek zeolitu naturalnego klinoptilolitu pozwala obniżyć temperaturę zagęszczania WMA o 25–30ºC. Przy zastosowaniu optymalnej ilości dozowanego materiału zeolitowego zaprojektowana WMA spełnia wymagania dla MMA na gorąco według polskich Wymagań Technicznych.

7 Wnioski końcowe

Na podstawie uzyskanych wyników badań laboratoryjnych i terenowych mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych oraz opierając się o analizę literatury krajowej i zagranicznej sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Dodatek zeolitu do mieszanki mineralno-asfaltowej pozwala na obniżenie temperatury zagęszczania o 30ºC, przy zastosowaniu optymalnej ilości materiału zeolitowego. Obniżenie temperatury zagęszczania MMA możliwe jest zarówno przy zastosowaniu zeolitu naturalnego klinoptilolitu, zeolitu syntetycznego NaP1 jak i ich odmian modyfikowanych dodatkiem wody.
2. Optymalna zawartość zeolitu dodawanego do mieszanki mineralno-asfaltowej jest ściśle związana z jego porowatością, zawartością wody zeolitowej oraz charakterem krystalochemicznym. Dodatek zeolitu można obniżyć poprzez modyfikację (nasączenie wodą). Ilość wody którą można wprowadzić do materiału zeolitowego zależy od jego typu strukturalnego.
3. W celu ustalenia optymalnego dodatku materiału zeolitowego do mieszanki mineralno-asfaltowej należy wykonać badania zagęszczalności w prasie żyratorowej. W badaniu tym można także wstępnie oszacować możliwość obniżenia temperatury zagęszczania próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów. Ostateczne przyjęcie temperatury zagęszczania powinno być dokonane na podstawie badań właściwości fizykomechanicznych MMA na próbkach wykonanych w obniżonej temperaturze zagęszczania.
4. W badaniu zagęszczalności w prasie żyratorowej oraz na podstawie zawartości wolnych przestrzeni w zagęszczonych próbkach MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych ustalono optymalny dodatek materiałów zeolitowych na poziomie:
   - 1% zeolitu naturalnego klinoptilolitu,
   - 0,5% zeolitu syntetycznego NaP1,
   - 0,4% zeolitu naturalnego klinoptilolitu nasączonego wodą,
   - 0,4% zeolitu syntetycznego NaP1 nasączonego wodą

   w stosunku do masy mieszanki mineralno-asfaltowej.
5. Z uwagi na charakter krystalochemiczny istotne jest przestrzeganie czasu kondycjonowania zarobu w temperaturze zagęszczania. Kondycjonowanie powinno wynosić minimum 45 minut. Potwierdzeniem przyjętego czasu kondycjonowania próbek są wyniki badań lepkości dynamicznej zaczynu z dodatkiem materiałów zeolitowych.

6. Dodatek materiału zeolitowego do asfaltu nie ma wpływu na zmianę właściwości badanego lepiszcza: konsystencje, temperaturę mięknienia i łamliwości, wrażliwość termiczną oraz wartość zespolonego modułu ścinania. Optymalna zawartość zeolitu nie powoduje także nadmiernego usztywnienia zaczynu asfaltowego mierzonego przyrostem temperatury mięknienia.
7. Odporność na działanie wody i mrozu mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu i zeolitu syntetycznego NaP1, mierzona wskaźnikiem ITSR, jest na poziomie porównywalnym do MMA referencyjnych. Dodatek zeolitów nasączonych wodą powoduje spadek tej odporności. Przyczyną, jest częściowe zatrzymanie wody w strukturze zeolitowej w czasie procesu produkcji MMA. Do tych mieszanek, na podstawie analizy literatury, zalecane jest zastosowanie dodatku wapna hydratyzowanego lub asfaltu modyfikowanego.
8. Odporność na deformacje trwałe MMA z dodatkiem materiałów zeolitowych jest nie mniejsza od MMA referencyjnych, mimo obniżenia temperatury zagęszczania o 30ºC.
9. Analiza wyników badań laboratoryjnych przeprowadzonych na próbkach mieszanki mineralno-asfaltowej dla AC 16 W z dodatkiem materiałów zeolitowych o obniżonej o 30ºC temperaturze zagęszczania wykazała, że mieszanki te spełniają wymagania według Wymagań Technicznych WT 2 2010. Wobec powyższego mogą być stosowane do wykonywania nawierzchni dróg w Polsce.
10. Proces projektowania, wytwarzania i wbudowywania mieszanek mineralno asfaltowych o obniżonej temperaturze zagęszczania z dodatkiem materiałów zeolitowych przebiega w sposób podobny do tradycyjne produkowanych MMA. Jedyna różnica polega na przyjęciu innej temperatury zagęszczania oraz przestrzeganiu czasu kondycjonowania zarobu. Zarówno w badaniach laboratoryjnych jak i w produkcji wykorzystywany jest ten sam zespół urządzeń i maszyn. W związku z powyższym produkcja WMA z dodatkiem materiałów zeolitowych może odbywać się w istniejących wytwórniach mieszanek bitumicznych.

Literatura

[1] Akisetty C., Amirkhanian S., Lee S.J., *High temperature properties of rubberized binders containing warm asphalt additives*,"Construction and Building Materials", vol. 23 (1), s. 565–573, 2009

[2] Akisetty C., *Evaluation of warm asphalt additives on performance properties of CRM binders and mixtures*, "Clemson: Ph.D. Dissertatio", Clemson University, 2008

[3] Akisetty C., Xiao F., Gandhi T., Amirkhanian S., *Estimating correlations between rheological and engineering properties of rubberized asphalt concrete mixtures containing warm mix asphalt additive*, "Construction and Building Materials", vol. 25 (2), s. 950–956, 2011

[4] Akisetty C., Lee S.J., Amirkhanian S., *Effects of compaction temperature on volumetric properties of rubberized ,mixes containing Warm-Mix additives*, "Journal of Materials in Civil Engineering", vol. 21 (8), s. 409–415, 2009

[5] Amirkhanian S., Biro S., Gandhi T., *Determination of zero shear viscosity of warm asphalt binders*, "Construction and Building Materials", vol. 23 (5), s. 2080–2086, 2009

[6] Anderson D.W., Christensen D.W., Bahia H. U., Dongre R., Sharma M.G., Antle Ch. E., Button J., *Binder Characterization and evaluation*. Vol. 3: Physical characterization. SHRP – A – 369, Washington: Strategic Highway Research Program, 1994

[7] Andrei D., Witczak M.W., Mirza M.W., *Development of revised predictive model for the dynamic (complex) modulus of asphalt mixtures*., University of Maryland, 1999

[8] Arega Z., Bhasin A., Motamed A., Turner F., *Influence of warm-mix additives and reduced aging on the rheology of asphalt binders with different natural wax contents*, "Journal of Materials in Civil Engineering", vol. 23, s. 1453–1459, 2011

[9] Aschenbrener T., Schiebel B., West R., *Three-year evaluation of the Colorado Department of Transportation's warm mix asphalt experimental feature on I-70 at Silverthorne*, Colorado Department of Transportation, 2011

[10] Bahia H., *Effect of warm mix asphalt additives on biners workability and performance properties*, Proceedings of 2nd International WMA Conference, Missouri, St. Louis USA, 2011

[11] Bandura L., Franus M., Józefaciuk G., Franus W., *Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup*, "Fuel", vol. 147, s. 100–107, 2015

[12] Bari J., Witczak M.W., *Development of a new revised version of the Witczak E* predictive model for hot mix asphalt mixtures*, "Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists", vol. 75, s. 381–423, 2006

[13] Barthel W., Marchand J., Von Devivere M., *Warm mix asphalt by adding a synthetic zeolite*, Proceedings of the Third Eurasphalt and Eurobitume Conference, Book 1, Breukelen, The Netherlands, 2004

[14] Bernier A., Zofka A., Josen R., Mahoney J., *Warm-mix asphalt pilot project in Connecticut*, "Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board", vol. 2294 , s. 106–116, 2012

[15] Błażejowski K., Olszacki J., Pieciakowski H., *Poradnik asfaltowy 2011*, Płock: Orlen Asfalt, 2011

[16] Błażejowski K., Styk S., *Technologia warstw asfaltowych*, Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2004

[17] Bonaquist R., *Mix design practices for warm mix asphalt*, Transportation Research Board, Washington (DC), 2011

[18] Breck D., *Zeolite molecular sieves, structure, chemistry, and use*, New York-London-Sydney-Toronto: John Wiley & Sons, 1974

[19] Bueche N., *Warm asphalt bituminous mixtures with regards to energy*, Emissions and Performance Young Researchers Seminar (YRS), Torino, Italy, 2009

[20] Button J.W., Estakhri C., Wismatt A., *A synthesis of warm-mix asphalt*,Texas Transportation Institute, The Texas A&M University System, 2007

[21] Butz T., Rahimian I., Hildebrand G., *Modifications of road bitumens with the fischer-tropsch paraffin Sasobit®*, In Journal of Applied Asphalt Binder Technology, p. 70–86, 2001

[22] Cervarich M. B., *Cooled and ready to serve?*, "Roads and Bridges", vol. 41(9), s. 38-49, 2003

[23] Chowdhury A., Button J., *A review of warm mix asphalt*,Texas Transportation Institute, Springfield, Virginia, 2008

[24] Christensen D.W., Anderson D.A., *Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt*, "Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists", vol. 61, s. 67–116, 1992

[25] Christensen D.W., PellinenT., Bonaquist R. F., *Hirsch model for estimating the modulus of asphalt concrete*, "Journal of Association of Asphalt Paving Technologist", vol. 72, s. 97–121, 2003

[26] Csanyi LH., *Foamed asphalt in bituminous paving mixes*, "Highway Res Board Bull", vol.10(160), s. 108–122, 1957

[27] Cui S., Blackman B., Kinloch A., Taylor A., *Durability of asphalt mixtures :Effect of aggregate type*, "International Journal of Adhesion and Adhesives", vol. 54, s. 100–111, 2014

[28] Damm K.W., Abraham T, Butz G., *Asphalt for hot asphalts – a new chapter in asphalt technology*, In Journal of Applied Asphalt Binder Technology, p. 36-69, 2002

[29] Damm K.W., *Asphalt flow improvers-a new technology for reducing mixing temperature of asphalt concrete mixes with high resistance against permanent deformation*, Zurich, Switzerland, 2003

[30] D'Angelo J., Bartoszek J., Corrigan M., Jones W., Newcomb D., Prowell B., *Warm-Mix Asphalt: European Practice*, 2008

[31] Das P.K., Birgisson B., Tasdemir Y., *Low temperature cracking performance of WMA with the use of the Superpave indirect tensile test*, "Construction and Building Materials", vol. 30, s. 643–649, 2012

[32] DelRio-Prat M., Vega-Zamanillo A., Castro-Fresno D., Calzada-Perez M.A., *Energy consumption during compaction with a gyratory intensive compactor tester estimation models*, "Construct Build Materials", vol. 25(2), s. 979–86, 2010

[33] Dene C.D., Goh S.W., Hasan M.R., You Z., *Laboratory performance based cost assessment of Warm-Mix Asphalt concrete technologies*, "International Journal of Pavement Research and Technology", vol. 8 (1), s. 38-46, 2015

[34] Di Benedetto H., Olard F., Sauzeat C., Delaporte B., *Linear viscoelastic behavior of bituminous materials: from binders to mixes*, "Road Materials and Pavement Design", vol. 5, p. 163–202, 2004

[35] Drüschner L., *Experience with Warm Mix Asphalt in Germany*, NVF-rapporter. Guest Report in Conference, Sønderborg, 2009

[36] Dubravský M., Mandula J., *Modified asphalt binder with natural zeolite for Warm Mix Asphalt*, "Journal of Civil Engineering", vol.5 (10), s. 61–68, 2015

[37] Edwards Y., *Swedish experience of modified binders and asphalt mixtures*, Proceedings of 5th International Transport Conference, 2008

[38] Edwards Y., Isacsson U., *Wax in bitumen-state of the art: part 2 – characterization and effects*, "Road Mater Pavement" , vol. 6(4), s. 1–30, 2005

[39] Edwards Y., Tasdemir Y., Isacsson U., *Influence of commercial waxes and polyphosphoric acid on bitumen and asphalt concrete performance at low and medium*., "Journal of Materials and Structures", vol. 39, s. 723–735, 2006

[40] Emery J., Seddik H., *Moisture damage of asphalt pavements and antistripping additives: causes, identification, testing, and mitigation*, Ottawa, Canada: Transportation Association of Canada, 1997

[41] Feng N., Peng G., *Applications of natural zeolite to construction and building materials in China*, "Construction and Building Materials", vol. 19, s. 579–584, 2005

[42] Francus P., Mackiewicz R., *Liczby nie wiedzą skąd pochodzą*, Lublin, Wydawnictwo KUL, 2005

[43] Franus W., Wdowin M., W*ykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę półtechniczną*, "Polityka Energetyczna", vol. 11(2), s. 79–91, 2011

[44] Gallelli V., Iuele T., Vaiana R. *Warm Mix Asphalt with synthetic zeolite: a laboratory study on mixes workability*, "Internation Journal of Pavement Research and Technology", Chinese Society of Paving Engineering, vol. 6 (5), s. 562–569, 2013

[45] Gandhi T., Akisetty C., Amirkhanian S., *Laboratory evaluation of warm asphalt binder aging characteristics*, "International Journal of Pavement Engineering", vol. 10 (5), s. 353–359, 2009

[46] Gandhi T., Rogers W., Amirkhanian S., *Laboratory evaluation of warm mix asphalt ageing characteristics.*, "International Journal of Pavement Engineering", vol. 11(2), s. 133–142, 2010

[47] Gaweł I., Kalabińska M., Piłat J., *Asfalty drogowe*, Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2014

[48] Handke M., *Krystalochemia krzemianów*, Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, 2008

[49] Heuklom W., *A bitumen test data chart for showing the effect of temperature on the mechanical behaviour of asphaltic*, "Journal of the Institute of Petroleum Technologists", p. 404-417, 1969

[50] Hicks R. G., *Moisture damage in asphalt concrete: synthesis of highway practice*, Washington, D.C, 1991

[51] Hirsch V., *Warm Mix Asphalt Technologies.* Presentation to WM A Scan Team, Germany, 2007

[52] Hirsh T. J., T*he effect of elastic modulus on the cement paste matrix and aggregate on modulus of elasticity of concrete*. Ph. D. Thesis., Agricultural and Mechanical College of Texas: College Station Texas, 1961

[53] Hossain Z., Zaman M., O'Rear E.A., Chen D. H., *Effectiveness of water-bearing and anti-stripping additives in warm mix asphalt technology*, "International Journal of Pavement Engineering", vol. 13(5), s. 424–432, 2012

[54] Hurley G., Prowel B., *Evaluation of Aspha-Min zeolite for use in warm mix asphalt*, National Center for Asphalt Technology, Auburn ,AL, 2005

[55] Hurley G., Prowell B., *Evaluation of Evotherm® for use in Warm Asphalt Mixes*, Auburn, AL, 2006

[56] Hurley G., Prowell B., *Evaluation of Sasobit® for use in Warm Asphalt Mixes*, Auburn, AL, 2005

[57] Hurley G., Prowell B., *Evaluation of potential processes for use in warm asphalt mixes*, "Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists", vol. 75, s. 41–85, 2006

[58] Iwański M., *Podbudowa z asfaltem spienionym*, "Drogownictwo", nr. 3/2006, s. 97–106, 2006

[59] Iwański M., *Recykling na zimno asfaltem spienionym różnego typu materiałów konstrukcyjnych z zakresu recyklowanych podbudowów*, "Nawierzchnie asfaltowe", nr. 4, p. 7–11, 2008

[60] Iwański M., Chomicz A., *Przydatność do spienienia asfaltów drogowych stosowanych w Polsce*, "Drogownictwo", nr. 8/2006, s. 267–272, 2006

[61] Iwański M., Chomicz-Kowalska A., *Water and frost resistance of the recycled base rehabiliteated with foamed bitumen*, The 10th International Conference: Modern Building Materials, Structures and techniques, Vilnius, Lithuania, 2010

[62] Iwański M., Chomicz-Kowalska A., *Właściwosci recyklowanej podbudowy z asfaltem spienionym*, "Drogownictwo", nr. 9, s. 271–277, 2011

[63] Iwański M., Chomicz-Kowalska A., Maciejewski K., *Application of synthetic wax for improvement of foamed bitumen*, "Construction and Building Materials", vol.83, s. 62–69, 2015

[64] Iwański M., Mazurek G., *Optimization of the synthetic wax content on example of bitumen 35/50*, 11th International Conference on Modern Building Materials, Structure and Techniques, MBMST 2013, ELSEVIER, Procedia Engineering 57, 2013

[65] Iwański M., Mazurek G., *Synthetic wax effect on the resilient stiffness modulus of asphalt concrete*, "Road and Bridges", vol. 3 (11), s.233–248, 2012

[66] Iwański M., Mazurek G., *The influence of the low-viscosity modifier on viscoelasticity behavior of the bitumen at high operational temperature*, 8th International Conference. Environmental Engineering., Vilnius, Lithuania, 19–20, 2011

[67] Jackson E., Li J., Zofka A., Yut I., Mahoney J., *Establishing default dynamic modulus values for New England*, The New England Transportation Consortium, 2011

[68] Jenkins K. J., *Mix design consideration for cold and half-warm bituminous mixes with emphasis on foamed bitumen*, PhD Dissertation, University of Stellenbosch, South Africa, 2000

[69] Jitsangiam P., Huan Y., Komsun S., Colin L., Hamid N., *Effect of binder content and active filler selection on foamed bitumen mixtures: Western Australian Experience*, "International Journal of Pavement Research & Technology", vol. 5 (6), s. 411–418, 2012

[70] Jones D., Wu R., Tsai B-W., Lu Q., Harvey J.T., *Warm-Mix Asphalt study: test track construction and first-level analysis of phase 1HVS and laboratory testing*, California, 2008

[71] Judycki J., *Badania mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze otaczania*; projekt badawczy dla GDDKiA, 2011

[72] Judycki J., *Niewłaściwe proporcje wypełniacz – asfalt w betonie asfaltowym możliwą przyczyną uszkodzeń nawierzchni*, "Drogownictwo", nr. 10, s. 311–313, 2007

[73] Judycki J., Stienss M., *Wstępne zalecenia dotyczące projektowania, produkcji i wbudowywania mieszanek mineralno-asfaltowych wałowanych o obniżonej temperaturze otaczania i wbudowania (WMA) z dodatkami obniżającymi temperaturę produkcji.*, 2012

[74] Kalabińska M., Piłat J., *Reologia asfaltów i mas mineralno-asfaltowych*, Warszawa, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, 1982

[75] Khodaii A., Haghshenas H.F., Kazemi Tehrani H., *Hydrated lime effect on moisture susceptibility of warm mix asphalt*, "Construction and Building Materials", vol. 36, s. 165–170, 2012

[76] Kim H., Lee S.J., Amirkhanian S.N., *Rheology of warm mix asphalt binders with aged binders.*, "Construction and Building Materials", vol. 25 (1), s. 183–189, 2011

[77] Kim Y.R., Zhang J., Ban H., *Moisture damage characterization of warm-mix asphalt mixtures based on laboratory – field evaluation*, "Construction and Building Materials", vol. 31, s. 204–211, 2012

[78] Koenders B.G, Stoker D.A., Bowen C., Groot P., Larsen O., Hardy D., Wilms K. P., *Innovative process in asphalt production and application to obtain lower operating temperatures*, 2nd Eurasphalt & Eurobitume congress, Book 2, session 3, Barcelona, 2000

[79] Kök B.V., Yilmaz M., Akpolat M., *Evaluation of the conventional and rheological properties of SBS + Sasobit modified binder*, "Construction and Building Materials", vol. 63, s.174–179, 2014
[80] Kristjansdottir O., *Warm Mix Asphalt for cold weather paving*, Seattle, USA, 2006
[81] Król J., Kowalski K., Radziszewski P., Sarnowski M., *Rheological behaviour of n-alkane modified bitumen in aspect of Warm Mix Asphalt technology*, "Construction and Building Materials", vol. 93, s. 703–710, 2015
[82] Król J., Radziszewski P., Kowalski K., Świeżewski P., *Właściwości niskotemperaturowe lepiszczy asfaltowych z dodatkiem parafin nowej generacji*, "Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska", vol. 59 (3), s. 265–272, 2012
[83] Lai B., Barros C., Yin H., *Investigation of rheological behaviour of asphalt binder modified by the Advera additive*, Poro-Mechanics IV: Fourth Biot Conference on Poromechanics, 2009
[84] Larsen O.R., Moen O., Robertus C., Koenders B.G., *Asphalt production at lower operating temperatures as an environmental friendly alternative to HMA*, Proceedings, 3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress, Vienna, Austria, 2004
[85] Larsen O.R., *Warm Asphalt Mix with foam a WAM-Foam*, Partie B: Thèmes Techniques, S.00469, Kolo Veidekke, Norway, 2001
[86] Lee D.Y., *Treating marginal aggregates and soils with foamed asphalt*, "Proceedings, association of asphalt paving technologists", vol. 50, s. 211–250, 1981
[87] Lee S.J., Amirkhanian S.N., Park N.W., Kim K.W., *Characterization of warm mix asphalt binders containing artificially long-term aged binders*, "Construction and Building Materials", vol. 23 (6), s. 2371–2379, 2009
[88] Li J., Zofka A., Yut I., *Evaluation of dynamic modulus of typical asphalt mixtures in Northeast US Region*, "Road Materials and Pavement Design", vol. 13 (2), s. 249–265, 2012
[89] Lytton R., Uzan J., Fernando E.G., Roque R., Hiltmen D., Stoffels S., *Development and validation of performance prediction models and specifications for asphalt binders and paving mixtures*, Washington, DC, 1993
[90] Mahmoud A.F., Bahia H., *Using the gyratory compactor to measure themechanical stability of asphalt mixtures*, Wisconsin Highway Research Program, 2004
[91] McGennis R.B., Kennedy T.W., Machmehl R.B., *Stripping and moisture damage in asphalt mixtures*, Center for Transportation Research, Austin, Texas, 1984

[92] McGraw J., Zofka A., Krivit D., Schroer J., Olson R., Marastean M., *Recycled asphalt shingles in hot mix asphalt*, "Asphalt Paving Technology – Proceedings", vol. 76, s. 235–274, 2007

[93] Medani T.O., Huurman M., *Constructing the stiffness master curves for asphaltic mixes*, Delft University and Technology, Netherland, 2003

[94] Mohammad L.N., Abu-Farsakh M.Y., Wu Z., Abadie C., *Louisiana experience with foamed recycled asphalt pavement base materials*, Transportation Research Board 82nd Annual Meeting, Washington, DC, 2003

[95] Nölting M., *10 years of Sasobit technology experiences, applications and outlook*, Presentation to WMA Scan Team, Germany, 2007

[96] Olard F., Noan C., *Low energy asphalts. Routes roads 336/337*, PIARC (World Road Association), 2008

[97] Oner J., Sengoz B., *Utilization of recycled asphalt concrete with Warm Mix Asphalt and cost-benefit analysis*, "Public Library of Science", vol. 10 (1), 2015

[98] Pedersen N.J., Rosenbloom S., Skinner R. E., *Special mixture design considerations and methods for Warm-Mix Asphalt: a supplement to NCHRP report 673: A manual for design of Hot-Mix Asphalt with commentary*, Transportation Research Board, Washington D.C., 2012

[99] Pellinen T., Zofka A., Marasteanu M., Funk N., *Asphalt mixture stiffness predictive models (With Discussion)*, "Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists", vol. 76, s. 575–625, 2007

[100] Perkins S., *Synthesis of warm mix asphalt paving strategies for use in Montana highway construction*, Montana: the state of Montana, department of transportation, November 2009

[101] Piłat J., Radziszewski P., *Nawierzchnie asfaltowe*, Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2004

[102] Prowel B., Warm mix asphalt – *The international technology scanning program – Summary report*, NCHRP, 2007

[103] Querol X., Moreno N., Umana J. C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., *Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview*, "Internat. J. Coal Geol", vol. 50, p. 413–423, 2002

[104] Read J., Whiteoak D., *The Shell Bitumen Handbook*, 2003

[105] Rodríguez-Alloza A.M., Gallego J., Pérez I., Bonati A., Giuliani F., *High and low temperature properties of crumb rubber modified binders containing warm mix asphalt additives*, "Construction and Building Materials", p. 460–466, 2014

[106] Rodríguez-Alloza A.M., Gallego J., Pérez I., *Study of the effect of four warm mix asphalt additives on bitumen modified with 15% crumb rubber*, "Construction and Building Materials", vol. 43, s. 300–308, 2013

[107] Romier A., Audeon M., Jac D., Martineau Y., *Low–Energy Asphalt (LEA) with the performance of hot mix asphalt*, European Roads Review, s. 20–29, 2004

[108] Romier A., Audeon M., Jac D., Martineau Y., Olard F., Low-Energy *Asphalt with performance of hot-mix asphalt*, "Journal of the Transportation Research Board, National Academy of Sciences", 2006

[109] Rosolino V., Teresa I., Vincenzo G., Tighe S.L., *Warm mix asphalt by water-containing methodology laboratory study on workability properties versus micro-foaming time*, "Canadian Journal of Civil Engineering", vol. 41 (3), s. 183–190, 2014

[110] Rowe G., Sharrock M., *Alternate shift factor relationship for describing the temperature dependency of the visco-elastic behavior of asphalt materials*, "Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board", vol. 2207, s. 125–135, 2011

[111] Rowe G.M., I*nterrelationships in rheology for asphalt binder specifications*, Canadian Technical Asphalt Assoction, Winnipeg, Manitoba, 2014

[112] Rubio M.C., Martínez G., Baena L., Moreno F., *Warm mix asphalt: an overview*, "Journal of Cleaner Production", vol. 24, s. 76–84, 2012

[113] Ruckel P.J., Ascott S.M., Bowering R.H., *Foamed-asphalt paving mixtures: preparation of design mixes and treatment of test specimens*, "Transportation Research Board", s. 88–95, 1982

[114] Saboori A., Abdelrahman M., Ragab M., *Warm Mix Asphalt processes applicable to North Dakota*, 2012

[115] Sanchez-Alonso E., Vega-Zamanillo A., Castro-Fresno D., Delrio-Prat M., *Evaluation of compactability and mechanical properties of bituminous mixes with warm additives*, "Construction and Building Materials", vol. 25(5), s. 2304–2311, 2011

[116] Sargand S., Figueroa J.L., Edwards W., Al-Rawashdeh S., *Performance Assessment of Warm Mix Asphalt (WMA) Pavements*, Ohio Research Institute for Transportation and the Environment, Ohio, 2009

[117] Sengoz B., Topal A., Gorkem C., *Evaluation of natural zeolite as warm mix asphalt additive and its comparison with other warm mix additives*, "Construction and Building Materials", vol. 43, s. 242–252, 2013

[118] Stienss M., *Badanie i analiza właściwości fizykomechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji*, Praca doktorska, Gdańsk: Politechnika Gdańska, 2014

[119] Stienss. M., Judycki. J., *Badania laboratoryjne i terenowe mieszanek mineralno-asfaltowych o obniżonej temperaturze produkcji*, "Drogownictwo", vol. 11, s. 372–379, 2015

[120] Sybilski D., *Wyznaczanie krzywej wiodącej mieszanki mineralno-asfaltowej*, IV Międzynarodowa Konferencja: Trwałe i bezpieczne nawierzchnie drogowe, Kielce, 1998

[121] Sybilski D., Horodecka R., Bańkowski W., Wróbel A., Mirski K., *Zastosowanie asfaltu spienionego w technologii recyklingu nawierzchni na zimno*, Projekt na zlecenie GDDKiA, 2004

[122] Syroezhko A., Baranov M., Ivanov S., Maidanova N., *Influence of natural additives and those synthesized by the Fischer-Tropsch method on the properties of petroleum bitumen and quality of floated asphalt*, "Coke Chem", vol. 54(1), s. 26–31, 2011

[123] Takamura K., *Binder characterization for latex polymer-modified Evotherm® Warm Mix*, Charlotte, North Carolina, 2005

[124] Tao M., Mallick R.B., *Effects of warm-mix asphalt additives on workability and mechanical properties of reclaimed asphalt pavement material*, "Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board", vol. 2126, s. 151–160, 2009

[125] Topal A., Dokandari P.A., *Laboratory comparison of aging characteristics of warm mix asphalts involving natural and synthetic water containing additives*, "Materials Research", vol. 17(5), s. 1129–1136, 2014

[126] Topal A., Sengoz B., Kok B.V., Yilmaz M., Dokandari P.A., Oner J., Kaya D., *Evaluation of mixture characteristics of warm mix asphalt involving natural and synthetic zeolite additives*, "Construction and Building Materials", vol. 57, s. 38–44, 2014

[127] Topal A., Sengoz B., Kok B.V., Yilmaz M., Dokandari P.A., Oner J., Kaya D., *Evaluation of moisture characteristics of warm mix asphalt involving natural zeolite*, "Road materials and pavement design", vol. 14 (4), s. 933–945, 2013

[128] Uzal B., Turanli L., *Blended cements containing high volume of natural zeolites: properties, hydration and paste microstructure*, "Cement and Concrete Composites", vol. 34, s. 101–109, 2012

[129] Vaiana R., Iuele T., Gallelli V., *Warm mix asphalt with synthetic zeolite: a laboratory study on mixes workability*, "International Journal of Pavement Research & Technology", vol.6(5), s. 562–569, 2013

[130] Vaitkus A., Cygas A., Laurinavicius A., Perveneckas Z., *Analysis and evaluation of possibilities for the use of warm mix asphalt in Lithuania*, "The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering", vol. 4 (2), s. 80–86, 2009

[131] Vaitkus A., Vorobjovas V., Ziliut L., *The research on the use of warm mix asphalt for asphalt pavement structures*, Road Department Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania, 2009

[132] Vidala R., Molinera E., Martínezb G., Rubiob C., *Life cycle assessment of hot mix asphalt and zeolite-based warm mix asphalt with reclaimed asphalt pavement*, "Resources, Conservation and Recycling", vol. 74, s. 101–114, 2013

[133] Walubita L.F.; Alvarez A.E.; Simate G.S., *Evaluating and comparing different methods and models for generating relaxation modulus master-curves for asphalt mixes*, "Construction and Building Materials", vol. 25 (5), s. 2619–2626, 2011

[134] Walubita LF., Martin A., Jung H.S, Glover CJ., Park ES., *Application of calibrated mechanistic fatigue analysis with aging effects*, 2006

[135] Wasiuddin N.M., Saha R., King W.Jr., Mohammad L., *Effects of temperature and shear rate on viscosity of Sasobit® – modified asphalt binders*, "International Journal of Pavement Research and Technology", vol. 5(6), s. 369–378, 2012

[136] Wasiuddin N.M., Selvamohan S., Zaman M.M., Guegan M.L., *A comparative laboratory study of Sasobit® and Aspha-Min® in Warm Mix Asphalt*, "Transportation Research Record", vol. 82-88, 1998

[137] Wdowin M., Macherzyński M., Panek R., Górecki J., Franus W., *Investigation of the vapour sorption of mercury from exhaust gas by an Ag-X zeolite*, "Clay Minerals", vol. 50, s. 31–40, 2015

[138] Wdowin M., Wiatros-Motyka M., Panek R., Stevens Lee A., Franus W., Snape C.E., *Experimental study of mercury removal from exhaust gases*, "Fuel", vol. 128, s. 451–457, 2014

[139] Wdowin M., Wiatros-Motyka M., Panek R., Stevens Lee A., Franus W., Snape C.E., *Application of zeolites for radium removal from mine water*, "Environmental Science and Pollution", vol. 20, s. 7900–7906, 2013

[140] Weitkamp J., *Zeolites and catalysis.*, "Solid State Ionics", vol. 131, s. 175–188, 2000

[141] Witczak M.W., Bari J., *Development of master curves (E*) data base for lime modified asphaltic mixtures*, Arizona State University Research Project, 2004

[142] Woszuk A., *Projektowanie mieszanki mineralno-asfaltowej na ciepło z dodatkiem zeolitu*, "Budownictwo i Architektura", nr 12 (4), s. 41–49, 2013

[143] Xiao F., Amirkhanian S.N., Zhang R., *Influence of short-term aging on rheological characteristics of nonfoaming WMA binders*, "Journal of Performance of Constructed Facilities", vol. 26, s. 145–152, 2011

[144] Xiao F., Punith V.S., Amirkhanian S.N., *Effects of non-foaming WMA additives on asphalt binders at high performance temperatures*, "Fuel", s. 144–155, 2012

[145] Xiao F., Zhao P.E.W., Amirkhanian S.N., *Fatigue behavior of rubberized asphalt concrete mixtures containing warm asphalt mixtures*, "Construction and Building Materials", vol. 23 (10), s. 3144–3151, 2009

[146] Xiao FP., Amirkhanian S.N., Zhang R.G., *Influence of short-term aging on rheological characteristics of non-foaming WMA binders*,"Journal of performance of constructed facilities", vol. 26, s.145–152, 2012

[147] You Z., Goh S.W. *Laboratory evaluation of warm mix asphalt: a preliminary study*, "International Journal of Pavement Research and Technology", s. 34–40, 2008

[148] Yusoff N.I., Chailleux E., Airey G.D., *A comparative study of the influence of shift factor equations on master curve construction.*, "International Journal of Pavement Research and Technology", vol. 4 (6), s. 324–336, 2011

[149] Yusoff N.I., Chailleux E., Airey G.D., *A comparative study of the influence of shift factor equations on master curve construction*, "International Journal of Pavement Research and Technology", vol. 4 (6), s. 324–336, 2011

[150] Zaumanis M., *Warm mix asphalt Investigation*, PhD Thesis, Denmark: Riga Technical University, Kgs. Lyngby, 2010

[151] Zeng M., Wu C., Zhang J., *Determining mixing and compaction temperatures of Evotherm Warm Mix Asphalt using 100% reclaimed asphalt pavement*, "International Journal of Pavement Research & Technology", vol. 7 (6), s. 389–396, 2014

[152] Zhang J., Yang F., Pei J., Xu S., An F., *Viscosity – temperature characteristics of warm mix asphalt binder with Sasobit*, "Construction and Building Materials", vol. 78, s. 34–39, 2015.

[153] Zhao G.J., Guo P., *Workability of Sasobit warm mixture asphalt*., "Energy Proc 2012", vol. 16, s. 1230–1236, 2012

[154] Zofka A., Bernier A., Mahoney J., Zinke S., *Laboratory evaluation of HMA containing RAP and PMB., Green Streets and Highways 2010*: An Interactive Conference on the state of the art and how to achieve sustainable outcomes, p. 378–389, 2010

[155] Zofka A., Marasteanu M., Clyne T., Li X., Hoffmann O., *Development of simple asphalt test for determination of rap blending charts*, Report No MN/RC – 2004–44, 2004

Normy i wytyczne

[156] ASTM D4402 *Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer*.

[157] AASHTO PP41–00 *Standard practice for designing stone mastix asphalt.*

[158] PN-EN 933–1:2012 *Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 1: Oznaczanie składu ziarnowego – Metoda przesiewania.*

[159] PN-EN 933–10:2009 *Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 10: Ocena zawartości drobnych cząstek - Uziarnienie wypełniaczy (przesiewanie w strumieniu powietrza).*

[160] PN-EN 1097–5:2008 *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Część 5: Oznaczanie zawartości wody przez suszenie w suszarce z wentylacją.*

[161] PN-EN 1097–6:2013 *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości.*

[162] PN-EN 1097–7:2008 *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw - Część 7: Oznaczanie gęstości wypełniacza – Metoda piknometryczna.*

[163] PN-EN 12591:2010 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Wymagania dla asfaltów drogowych.*

[164] PN-EN 12593:2009 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Oznaczanie temperatury łamliwości metodą Fraassa.*

[165] PN-EN 12594:2009 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Przygotowanie próbek do badań.*

[166] PN-EN 12595:2009, *Asfalty i lepiszcza asfaltowe. Oznaczanie lepkości kinematycznej.*

[167] PN-EN 12607–1:2009 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Oznaczanie odporności na starzenie pod wpływem ciepła i powietrza – Część 1: Metoda RTFOT.*

[168] PN-EN 12697–1:2012 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 1: Zawartość lepiszcza rozpuszczalnego.*

[169] PN-EN 12697–5:2010 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 5: Oznaczanie gęstości.*

[170] PN-EN 12697–6:2012 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 6: Oznaczanie gęstości objętościowej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej*.

[171] PN-EN 12697-8:2005 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 8: Oznaczanie zawartości wolnej przestrzeni.*

[172] PN-EN 12697–12:2008 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badania mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 12: Określanie wrażliwości próbek asfaltowych na wodę*.

[173] PN-EN 12697–13:2005 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 13: Pomiar temperatury*.

[174] PN-EN 12697–22+A1:2008 *Mieszanki mineralno-asfaltowe -Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 22: Koleinowanie.*

[175] PN-EN 12697–23:2009 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 23: Oznaczanie wytrzymałości mieszanki mineralno-asfaltowej na rozciąganie pośrednie*.

[176] PN-EN 12697–26:2012 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 26: Sztywność.*

[177] PN-EN 12697–30:2012 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 30: Przygotowanie próbek zagęszczonych przez ubijanie.*

[178] PN-EN 12697–31:2007 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 31: Próbki przygotowane w prasie żyratorowej.*

[179] PN-EN 12697–33+A1:2008 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 33: Przygotowanie próbek zagęszczanych urządzeniem wałującym.*

[180] PN-EN 12697–35+A1:2008 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 35: Mieszanie laboratoryjne.*

[181] PN-EN 13043:2004, *Kruszywa do mieszanek bitumicznych i powierzchniowych utrwaleń stosowanych na drogach, lotniskach i innych powierzchniach przeznaczonych do ruchu.*

[182] PN-EN 13108–1:2008 *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Wymagania – Część 1; Beton asfaltowy.*

[183] PN-EN 13108–20:2008, *Mieszanki mineralno-asfaltowe – Wymagania – część 20: Badanie Typu.*

[184] PN-EN 13179–1:2013, *Badania kruszyw wypełniających stosowanych do mieszanek bitumicznych – Część 1: Badanie metodą pierścienia delta i kuli.*
[185] PN-EN 13302:2011, *Asfalty i lepiszcza asfaltowe. Oznaczanie lepkości asfaltów lepkościomierzem obrotowym.*
[186] PN-EN 1426:2009 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Oznaczanie penetracji igłą*
[187] PN-EN 1427 :2009 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Oznaczanie temperatury mięknienia – Metoda Pierścień i Kula.*
[188] PN-EN 14769:2012 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Przyśpieszone starzenie długoterminowe/kondycjonowanie w komorze starzenia ciśnieniowego (PAV).*
[189] PN-EN 14770:2012 *Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Oznaczanie zespolonego modułu ścinania i kąta przesunięcia fazowego – Reometr dynamicznego ścinania (DSR).*
[190] Deutscher Asphaltverband e.V., *Mieszanki mineralno asfaltowe o obniżonej temperaturze. Porady z praktyki do praktyki*, 2009
[191] *Kruszywa do mieszanek mineralno-asfaltowych i powierzchniowych utrwaleń na drogach krajowych. Wymagania Techniczne* WT1 2010
[192] *Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych, Wymagania Techniczne* WT2 2010
[193] Rozporządzenie Ministra Transportu i Gospodarki Morskiej z dnia 2 marca 1999 r.w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać drogi publiczne i ich usytuowanie, (Dz. U.1999 Nr 43 poz. 430).

strony internetowe

[194] http://www.aspha-min.com/98.html
[195] http://www.astecinc.com/
[196] http://www.eurovia.biz/
[197] http://www.iza-structure.org/databases/
[198] http://www.sasolwax.com/

Spis tabel

Tabela 2.1. Optymalne wartości lepkości do wyznaczania temperatur technologicznych [104] 16
Tabela 2.2. Temperatury technologiczne asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych w zależności od rodzaju asfaltu [15] 17
Tabela 2.3. Czynniki mające wpływ na przyczepność asfaltu do kruszywa i trwałość nawierzchni [104] [16] 18
Tabela 2.4. Produkty obniżające temperatury technologiczne mieszanek mineralno-asfaltowych [112, 150] 21
Tabela 2.5. Właściwości zeolitów naturalnych i syntetycznych [103] 33
Tabela 2.6. Wpływ obniżenia temperatury produkcji WMA z dodatkiem zeolitu Aspha-Min na redukcję związków niebezpiecznych [13, 116] 34
Tabela 2.7. Koszty zastosowania WMA w różnych technologiach [112] 37
Tabela 2.8. Koszt wykonania nawierzchni z mieszanki mineralno-asfaltowej na długości 1 km autostrady w Turcji w różnych technologiach [97] 38
Tabela 2.9. Etapy projektowania składu mieszanki WMA oraz ewentualne różnice w stosunku do mieszanek HMA [73, 98, 150] 40
Tabela 2.10. Wyniki badań lepkości asfaltu z zastosowaniem dodatku zeolitowego oraz temperatury technologiczne WMA określone na podstawie tych badań [117] 45
Tabela 4.1. Macierz wartości *p* testu Najmniejszej Istotnej Różnicy 82
Tabela 5.1. Właściwości asfaltu 35/50 używanego w badaniach laboratoryjnych 83
Tabela 5.2. Podstawowe cechy fizyczne kruszyw stosowanych do zaprojektowania mieszanki mineralno-asfaltowej AC 16 W 84
Tabela 5.3. Podstawowe właściwości wypełniacza oraz materiałów zeolitowych stosowanych w badaniach 85
Tabela 5.4. Uziarnienie wypełniacza i materiałów zeolitowych stosowanych w badaniach 86
Tabela 5.5. Skład chemiczny materiałów zeolitowych i mączki wapiennej 86
Tabela 5.6. Parametry teksturalne klinoptilolitu i zeolitu NaP1 90
Tabela 5.7. Efekty termiczne zachodzące w klinoptilolicie i zeolicie NaP1 91
Tabela 5.8. Uziarnienie mieszanki mineralnej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010 92
Tabela 5.9. Projektowany skład mieszanki mineralnej i mieszanki mineralno-asfaltowej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010 94

Tabela 5.10. Wyniki badań własności asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych 95
Tabela 5.11. Temperatury krytyczne według funkcjonalnej klasyfikacji asfaltów określone na podstawie wyników badań zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych w reometrze dynamicznego ścinania DSR. 101
Tabela 5.12. Parametry reologiczne modelu CA dla asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych oraz modelu WLF współczynnika przesunięcia temperaturowego 105
Tabela 5.13. Symbole zastosowane do oznaczania próbek mieszanek mineralno-asfaltowych 108
Tabela 5.14. Przykładowe schematy zastosowane do oznaczania próbek mieszanek mineralno asfaltowych 108
Tabela 5.15. Współczynnik zagęszczalności WMA z dodatkiem materiałów zeolitowych 109
Tabela 5.16. Zestawienie wskaźnika stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitów 112
Tabela 5.17. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem zeolitów 120
Tabela 5.18. Wytrzymałość na rozciąganie pośrednie oraz wskaźnika wodoodporności ITSR mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów 121
Tabela 5.19. Moduły sztywności zmierzone metodą IT-CY oraz wskaźnik wodoodporności ITSM mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 124
Tabela 5.20. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem materiałów zeolitowych, przeznaczonych do badania odporności na działanie wody i mrozu 126
Tabela 5.21. Parametry modelu sigmoidalnego mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych oraz modelu WLF współczynnika przesunięcia temperaturowego 131
Tabela 5.22. Określenie jednorodności badania zagęszczalności w prasie żyratorowej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 133
Tabela 5.23. Określenie jednorodności badania zawartości wolnych przestrzeni w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 134

Tabela 5.24. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 134
Tabela 5.25. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSMR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 135
Tabela 5.26. Określenie jednorodności badania modułu sztywności metodą IT-CY w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 137
Tabela 5.27. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów 138
Tabela 5.28. Określenie jednorodności badania wodoodporności ITSR w próbach mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów 140
Tabela 5.29. Wyniki jednoczynnikowej analizy wariancji 143
Tabela 5.30. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnić zawartości wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem materiałów zeolitowych 144
Tabela 5.31. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic wytrzymałości na rozciąganie pośrednie próbek suchych z dodatkiem materiałów zeolitowych 144
Tabela 5.32. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic wytrzymałości na rozciąganie pośrednie próbek mokrych z dodatkiem materiałów zeolitowych 145
Tabela 5.33. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic modułu sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 23ºC 146
Tabela 5.34. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic modułu sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 10ºC 146
Tabela 5.35. Wynik testu porównań wielokrotnych metodą Najmniejszych Istotnych Różnic modułu sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania -2ºC 147
Tabela 6.1 Określenie minimalnej zawartości asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej przeznaczonej do wykonania warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W 149

Tabela 6.2. Projektowany skład mieszanki mineralnej i mieszanki mineralno-asfaltowej 0/16 przeznaczonej do wykonania odcinka doświadczalnego warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010 149
Tabela 6.3. Własności fizykomechaniczne WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu AC 16 W przeznaczonej na wykonanie odcinka doświadczalnego 150
Tabela 6.4. Zestawienie badań właściwości WMA na próbkach wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego 154
Tabela 6.5. Uziarnienie mieszanki mineralnej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 z dodatkiem materiałów zeolitowych po ekstrakcji, wg WT 2 2010 155
Tabela 6.6. Wyniki badań uziarnienia mieszanki mineralnej oraz dopuszczalne odchyłki wg WT 2 2010 156
Tabela 6.7. Zawartość lepiszcza rozpuszczonego i nierozpuszczonego w mieszance mineralno-asfaltowej AC 16 W 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych wg PN-EN 12697–1:2012 [168] 156
Tabela 6.8. Wyniki badań zagęszczania warstwy nawierzchni na odcinku doświadczalnym 157
Tabela 6.9 Wyniki badań odporności na deformacje trwałe próbek wyciętych z warstwy nawierzchni na odcinku doświadczalnym 158
Tabela 6.10. Wyniki badań modułu sztywności (metoda IT-CY) wyciętych z warstwy nawierzchni na odcinku doświadczalnym 158
Tabela 6.11. Parametry modelu sigmoidalnego mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem klinoptilolitu oraz modelu WLF współczynnika przesunięcia temperaturowego 159

Spis rysunków

Rys. 2.1. Powierzchnia ciała stałego [47]: a) zwilżana, b) nie zwilżana przez krople asfaltu, 1 – napięcie powierzchniowe ciało stałe-gaz; 2 – napięcie powierzchniowe ciało stałe-ciecz; 3 – napięcie powierzchniowe ciało ciecz-gaz 18
Rys. 2.2. Klasyfikacja mieszanek mineralno-asfaltowych według temperatur i przybliżone 20
Rys. 2.3. Schemat wytwarzania asfaltu spienionego [121] 24
Rys. 2.4. Stacjonarny zestaw do spieniania asfaltu w technologii Double Barrel Green [195] 26
Rys. 2.5. Dwupłaszczyznowy bęben suszarki Double Barrel Green [195] 27
Rys. 2.6. Poszczególne fazy produkcji mieszanki typu LEA [71] 28
Rys. 2.7. Ruchomy zasobnik dozowania zeolitu [194] 30
Rys. 2.8. Struktura wybranych zeolitów i ich system kanałów [140] 32
Rys. 2.9. Proces produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej a) w technologii na gorąco b) z technologii na ciepło z dodatkiem zeolitu Aspha-Min [196] 35
Rys. 2.10. Wbudowywanie mieszanki mineralno-asfaltowej a) w technologii na gorąco b) z technologii na ciepło z dodatkiem zeolitu Aspha-Min [13] 35
Rys. 2.11. Zagęszczalność mieszanek mineralno-asfaltowych w temperaturze 110ºC, po 60 minutach od momentu wykonania zarobu [124] 36
Rys. 2.12. Cykl życia nawierzchni asfaltowej 38
Rys. 2.13. Karta jakości asfaltu [49] 41
Rys. 2.14. Metoda ustalania temperatury zagęszczania próbek WMA przez porównanie zawartości wolnych przestrzeni 42
Rys. 2.15. Procentowy ubytek masy Advera przy użyciu masy wyjściowej 10,0 g, w zależności od temperatury [83] 43
Rys. 2.16. Wzrost objętości asfaltu z dodatkiem zeolitu Advera w temperaturze badania 121ºC (250ºF) [83] 43
Rys. 2.17. Lepkość asfaltów modyfikowanych 10% dodatkiem miału gumowego z dodatkami WMA Aspha-Min i Sasobit w temperaturze badania:a) 135°C, b) 120°C [1] 44
Rys. 2.18. Lepkość asfaltów modyfikowanych 10% dodatkiem miału gumowego z zeolitem Aspha-Min w funkcji czasu w temperaturze badania: a) 135°C, b) 120°C [1] 44
Rys. 2.19. Moduł sztywności asfaltów z 15% dodatkiem lepiszcza z recyklinowanej nawierzchni oraz dodatkiem zeolitu Aspha-Min i Sasobitu [87] 46

Rys. 2.20. Zawartość wolnych przestrzeni w zależności od czasu spieniania asfaltu wodą uwalnianą ze struktury zeolitu Aspha-Min [129]..... 48
Rys. 4.1. Struktura badanych materiałów zeolitowych: a) NaP1, b) klinoptilolit [197]..... 55
Rys. 4.2. Schemat linii do syntez zeolitu na skalę półtechniczną..... 56
Rys. 4.3. Plan badań własności MMA z dodatkiem zeolitów 57
Rys. 4.4. Graficzne przedstawienie zespolonego modułu ścinania i kąta przesunięcia fazowego [141]..... 62
Rys. 4.5. Przykład tworzenia krzywej wiodącej poprzez przesunięcia izoterm zespolonego modułu ścinania o współczynnik przesunięcia temperaturowego a_T [110]..... 64
Rys. 4.6. Przykład krzywej wiodącej i wykresu współczynnika przesunięcia temperaturowego [110] 64
Rys. 4.7. Przykład graficznej analizy wielkości przesuwu w celu określenia współczynnika przesunięcia temperaturowego a_T..... 65
Rys. 4.8. Graficzne przedstawienie parametrów krzywej wiodącej: crossover frequency ω_c, oraz indeksu reologicznego R [24]..... 67
Rys. 4.9. Wykres zagęszczalności mieszanki mineralno-asfaltowej w prasie żyratorowej w skali półlogarytmicznej 71
Rys. 4.10. Wykres zagęszczalności mieszanki mineralno-asfaltowej w prasie żyratorowej z zaznaczonymi wskaźnikami MSI i MRI..... 71
Rys. 4.11. Kształt pulsu siły, ukazujący czas przyrostu i pik siły [176]..... 76
Rys. 4.12. Podstawowe zasady badania w metodzie czteropunktowego zginania [176]..... 77
Rys. 5.1. Wykres rozkładu wielkości ziaren materiałów zeolitowych i mączki wapiennej oznaczony metodą dyfrakcji laserowej 85
Rys. 5.2. Dyfraktogramy składu mineralnego materiałów zeolitowych i mączki wapiennej..... 87
Rys. 5.3. Derywatogramy klinoptilolitu i zeolitu typu NaP1 91
Rys. 5.4. Wykres krzywej uziarnienia mieszanki mineralnej 0/16 przeznaczonej do warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W, dla kategorii ruchu KR 3–4 wg WT 2 2010..... 93
Rys. 5.5. Wyniki badań penetracji asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych 95
Rys. 5.6. Wyniki badań temperatury mięknienia asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych..... 96
Rys. 5.7. Wyniki badań temperatury łamliwości asfaltu 35/50 z 5% dodatkiem materiałów zeolitowych..... 96
Rys. 5.8. Wyniki badań właściwości usztywniających materiałów zeolitowych mierzone przyrostem temperatury mięknienia $\Delta_{R\&B}$ zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi..... 98

Rys. 5.9. Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych oznaczona w temperaturze 135°C 100
Rys. 5.10. Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltu 35/50 z dodatkiem materiałów zeolitowych oznaczona w temperaturze 160°C 100
Rys. 5.11. Wykresy współczynników przesunięcia temperaturowego dla asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych 102
Rys. 5.12. Krzywe wiodące asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z dodatkiem materiałów zeolitowych, wyznaczone przy temperatury referencyjnej 34ºC 104
Rys. 5.13. Zespolony moduł ścinania wyznaczony w częstotliwości "crossover" dla asfaltu 35/50 oraz zaczynu asfaltowego z materiałami zeolitowymi 107
Rys. 5.14. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu 111
Rys. 5.15. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu naturalnego klinoptilolitu modyfikowanego wodą 111
Rys. 5.16. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1 113
Rys. 5.17. Wskaźnik stabilności mieszanki MSI oraz indeks odporności mieszanki MRI dla WMA z dodatkiem zeolitu syntetycznego NaP1 modyfikowanego wodą 113
Rys. 5.18. Zależność zawartości wolnych przestrzeni od procentowej ilości dozowanego materiału zeolitowego, w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej 115
Rys. 5.19. Zależność zawartości wolnych przestrzeni od procentowej ilości dozowanego materiału zeolitowego modyfikowanych wodą, w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej 115
Rys. 5.20. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem klinoptilolitu 116
Rys. 5.21. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem klinoptilolitu modyfikowanego wodą 117
Rys. 5.22. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem zeolitu NaP1 117
Rys. 5.23. Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w prasie żyratorowej z dodatkiem zeolitu NaP1 modyfikowanego wodą 118

Rys. 5.24. Graficzny sposób określenia temperatury zagęszczania WMA z dodatkiem zeolitów na podstawie badań zagęszczalności w prasie żyratorowej 119
Rys. 5.25 Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach zagęszczanych w ubijaku Marshalla z dodatkiem zeolitów 120
Rys. 5.26. Wytrzymałość na pośrednie rozciąganie próbek suchych mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 122
Rys. 5.27. Wytrzymałość na pośrednie rozciąganie kondycjonowanych próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 122
Rys. 5.28. Wskaźnik wodoodporności ITSR mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 123
Rys. 5.29. Moduł sztywności sprężystej próbek suchych mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 124
Rys. 5.30. Moduł sztywności sprężystej kondycjonowanych próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 125
Rys. 5.31. Wskaźnik wodoodporności ITSM mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 125
Rys. 5.32. Proporcjonalna głębokość koleiny dla próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 127
Rys. 5.33. Przyrost głębokości koleiny próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych 127
Rys. 5.34. Wykres przebiegu proporcjonalnej głębokości koleiny w zależności od liczby cykli badania odporności na deformacje trwałe próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem zeolitów 128
Rys. 5.35. Moduł sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 23ºC 129
Rys. 5.36. Moduł sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania 10ºC 129
Rys. 5.37. Moduł sztywności sprężystej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej z dodatkiem materiałów zeolitowych w temperaturze badania -2ºC 130

Rys. 5.38. Wykres współczynników przesunięcia temperaturowego na podstawie których wyznaczono krzywe wiodące mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych 131
Rys. 6.39. Krzywe wiodące mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych, wyznaczone przy temperatury referencyjnej 20ºC 132
Rys. 6.1. Wykres współczynników przesunięcia temperaturowego na podstawie których wyznaczono krzywe wiodące mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem materiałów zeolitowych 159
Rys. 6.2. Krzywe wiodące zespolonego modułu sztywności mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem klinoptilolitu wyznaczone przy temperatury referencyjnej 20ºC, wykonane na podstawie wyników badań próbek wyciętych z nawierzchni odcinka doświadczalnego 160

Spis fotografii

Fot. 2.1. Zeolit Aspha-Min i Advera 29
Fot. 2.2. Ręczne dozowanie zeolitu 30
Fot. 4.1. a) zeolit naturalny klinoptilolit b) zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 55
Fot. 4.2. a) zeolit naturalny klinoptilolit modyfikowany wodą b) zeolit syntetyczny o typie struktury NaP1 modyfikowany wodą 58
Fot. 4.3. a) 25 g asfaltu 35/50 o temperaturze 145ºC b) mieszanie rozgrzanego asfaltu z 5% dodatkiem zeolitu naturalnego ..... klinoptilolitu modyfikowanego wodą c) efekt spienienia asfaltu ..... wywołany wodą uwalniającą się ze struktury zeolitu 59
Fot. 4.4. Próbka umieszczona w uchwycie prasy Marshalla podczas badania wytrzymałości na pośrednie rozciąganie 74
Fot. 4.5. Próbka umieszczona w aparacie NAT podczas badania modułu sztywności sprężystej metodą IT-CY 74
Fot. 4.6. Widok koleinomierza małego z próbką po zakończeniu badania odporności na deformacje trwałe 75
Fot. 4.7. Próbka umieszczona w aparacie do badania moduł sztywności sprężystej metodą czteropunktowego zginania 78
Fot. 5.1. Mikrofotografia i widmo składu chemicznego klinoptilolitu 88
Fot. 5.2. Mikrofotografia i widmo składu chemicznego zeolitu NaP1 89
Fot. 5.3. Mikrofotografia i widmo składu chemicznego mączki wapiennej ... 90
Fot. 5.4. Próba przygotowania próbki wg normy PN-EN 13179–1:2013 [184] do badania właściwości usztywniających zeolitu syntetycznego typu NaP1 98
Fot. 6.1. Nasączanie zeolitu naturalnego klinoptilolitu wodą 149
Fot. 6.2. Ręczne dozowanie zeolitu 151
Fot. 6.3. Mieszanka mineralno-asfaltowa 0/16 z dodatkiem zeolitu, przeznaczona do wykonania odcinka doświadczalnego warstwy wiążącej z betonu asfaltowego AC 16 W a) załadunek b) zagęszczanie 152
Fot. 6.4. Wyprodukowana mieszanka mineralno asfaltowa AC 16 W z dodatkiem zeolitu a) na wytwórni mas bitumicznych w stanie luźnym b) w zagęszczonej warstwie 153