ICS 点击此处添加 ICS 号 CCS 点击此处添加 CCS 号



湖 北 省 地 方 标 准

DB XX/T XXXX—XXXX

公路集料表面能测试指南

Guide for testing surface energies of highway aggregates

(征求意见稿)

(本草案完成时间: 2021年05月25日)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前	言		[]
1	范围]
2	- 細結	5性引用文件	1
3		·和定义	
		术语 定义	
4		[吸附法测试集料扩散压力	
	4. 1	目的与适用范围	
	4. 2 4. 3	仪具与材料的技术要求方法与步骤	
	4. 3	カ伝与少铢	
	4. 5	订异刀伍····································	
E		- 14年	
5	多 正 5. 1	- 七细工开宏则以填料衣面能	
		完全干燥法	
6		·化学组分确定填料表面能计算方法	
O	至」 6.1	目的与适用范围	
	6. 2	日的与足用犯因	
	6. 3	方法与步骤	
7		·表观特性和化学组分确定集料表面能计算方法	
•	至 7. 1	目的与适用范围	
	7. 2	仪器与材料的技术要求	
	7. 3	方法与步骤	
8	基干	-表面纹理确定集料表面能计算方法	22
	8. 1	目的与适用范围	
	8. 2	仪器与材料技术要求	
		方法与步骤	
参	考文章	献	25
	:=1		0.0

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是依托表面能理论,在总结国内外沥青路面材料表面能方面的研究成果和应用经验的基础上 编制而成。

本文件将与《公路沥青材料表面能测试指南》配合使用。

本文件由武汉理工大学提出。

本文件由湖北省交通运输厅归口。

本文件起草单位:武汉理工大学、湖北省交通投资集团有限公司、湖北长江路桥有限公司。

本文件主要起草人:罗蓉、涂崇志、黄婷婷、张世飚、冯光乐、李磊、董华均、王丽静、张德润、 罗晶、汪翔、苗强。

公路集料表面能测试指南

1 范围

本指南适用于满足公路、道路要求的集料及填料的表面能测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件, 仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 321-2005 优先数和优先数系

GB/T 3101-1993 有关量 单位和符号的一般原则

GB/T 3102-1993 量和单位

GB/T 14559-1993 变化量的符号和单位

GB/T 15834-2011 标点符号用法

GB/T 15834-2011 出版物上数字用法

GB/T 7714-2015 信息与文献 参考文献著录规则

GB/T 1.1-2020 标准化工作准则 第一部分:标准化文件的结构和起草规则

3 术语和定义

下列术语和定义应用于本文件。

3.1 术语

3. 1. 1

表面能参数 surface energy components

组成材料表面能的分量,用于表征材料的物理-化学-热力学特性。

3. 1. 2

蒸气吸附法 vapor adsorption method

用于测试集料表面能参数的试验方法。

3. 1. 3

毛细上升法 capillary rise method

组成材料表面能的分量,用于表征材料的物理-化学-热力学特性。

3. 1. 4

测试试剂 probe liquid

用于测试各材料表面能参数选用的试剂,其表面能参数均为已知。

3. 1. 5

扩散压力 spreading pressure

高表面能集料或外掺剂吸附蒸气达到饱和状态后表面能的减少量。

3. 1. 6

吸附等温线 adsorption isotherm

在温度恒定和达到平衡的条件下,吸附质与压力的关系,并绘制的曲线。

3.2 定义

 γ_s ——集料的表面能总量;

 γ_{L} ——测试试剂的表面能总量;

n——各阶蒸汽压下的集料蒸汽吸附量;

p——蒸气压力;

 n_m , D, t——模型拟合常数;

 n_m ——集料对各试剂蒸气的单分子层饱和吸附量;

 p_0 ——饱和蒸气压力;

c, k ——模型拟合常数;

 A_{π} ——用于计算扩散压力的集料比表面积;

 N_{Δ} ——阿伏伽德罗常数;

M ——试剂的摩尔质量;

 α ——试剂蒸气在集料表面的单分子投影横截面积;

K, I——采用 M-BET 模型线性拟合的直线斜率与截距;

 $\rho_{\rm L}$ ——试剂的密度;

R ——理想大气常数;

T ——试验温度;

r——外掺剂的毛细管有效半径;

m, t——时间t 内外掺剂吸收试剂的质量m;

 η ——试剂黏度。

4 蒸气吸附法测试集料扩散压力

4.1 目的与适用范围

本方法适用于测试不含有影响磁场物质的2.36~4.75 mm粒径任意集料或者矿粉的表面能参数。

试验原理为:通过测量装有测试集料的天平小桶在不同阶蒸气压力作用下质量的变化量,采用M-BET蒸气吸附理论及DA等温吸附拟合求得计算集料表面能参数的重要参数扩散压力,最后利用杨氏方程计算集料的表面能参数。以某种集料为例,清洗100g集料并按要求养生集料至恒重。依据M-BET模型的拟合范围及试验仪器能够产生的压力范围,设定10阶蒸气压进行吸附试验。试验控制温度为20℃。操作仪器在真空条件下依次测定样品桶的质量、不同试剂在各阶蒸气压下的样品吸附质量。

操作过程如表1所示。各试验操作均有重复,因此试验操作均描述一次,便于操作时作为参考。

表 1 试验过程简述表

试验操作	试验内容				
真空称量	真空条件、试验温度下测定样品桶的质量				
预处理	真空条件、150 ℃高温下对样品进行脱气预处理				
试样称量	真空条件、试验温度下测定样品质量				
蒸气吸附	各阶蒸气压、各试验温度下测定样品蒸气吸附量				

4.2 仪具与材料的技术要求

- 4.2.1 磁悬浮重量平衡系统: 精度 0.1 mg, 测试原理如图 1 所示。
- 4.2.2 高纯氮气:反应腔体回压时使用。
- 4.2.3 蒸馏水、2-戊酮、甲苯:纯度>99.5%。
- 4.2.4 注射器: 规格为20 mL, 用于注射测试试剂。
- 4.2.5 丙酮:清洗样品篮表面杂质。
- 4.2.6 高纯液氮:冷冻试剂小瓶除杂。
- 4.2.7 防冻手套:倾倒液氮时防止被冻伤。
- 4.2.8 圆柱体保温桶: 直径 105 mm, 高 235 mm, 冷冻除杂时使用。
- 4.2.9 密封垫片:密封试剂小瓶。
- 4.2.10 大、小扳手: 取放样品篮及对试剂小瓶进行冷冻除杂时使用。
- 4.2.11 浴油介质:循环加热反应腔体。
- 4.2.12 集料筛:筛分集料样品。
- 4.2.13 铝盆: 用于清洗集料。
- 4.2.14 烘箱:干燥清洗后的集料。
- 4. 2. 15 细铁丝:调节天平平衡。
- 4.2.16 小盖板:调节天平时防止集料掉入反应腔。
- 4.2.17 乳胶手套: 试验各步均需佩戴手套进行。

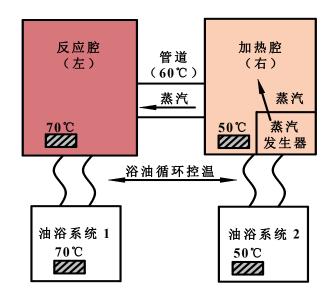


图 1 磁悬浮重量平衡系统原理图

4.3 方法与步骤

4.3.1 准备集料样品

首先,将集料过筛得到 2.36~4.75 mm 样品。其次,采用蒸馏水对集料样品进行多次清洗,直至水中再无杂质或水的颜色不再变化,从而完成集料表面的清洁。再将清洗干净的集料放入 150 ℃的烘箱加热至少 8 h 进行烘干,将烘干的样品放在密闭干燥的环境中 24 h 进行自然冷却,集料清洗完成,操作示意图如图 2 所示。



(a) 清洗集料样品



(b) 2.36~4.75 mm 粒径样品

图 2 准备集料样品

4.3.2 设计蒸气吸附试验方案

选用已知表面能参数的 3 种试剂(蒸馏水、2-戊酮、甲苯)作为测试试剂,根据式(1)求解得到对应试验温度下各蒸气的饱和蒸气压 p_0 。为通过 M-BET 模型计算得到蒸气压力比值 $p/p_0=0.4$ 内设定足够的蒸气压力阶数;同时根据设备自身可达到的特定温度下的最大蒸气压,考虑后续吸附试验吸附等

温线拟合精度和试验时间,设定10阶蒸气压进行吸附试验。试验参数见表2。

$$p_{o} = 10^{[A-B/(C+T-273.15)]} \times 10^{3}$$
 (1)

式中: $A \times B \times C$ 为已知的安托万参数常量,常用试剂的安托万常数值见附表; T 为试验温度; K 为饱和蒸气压, mbar。

蒸馏水 ($p_0=23 \text{ mbar}$)										
压力 p/mbar	0	3	5	7	8	9	12	15	18	21
p / p_0	0	0.13	0.21	0.30	0.34	0.39	0.52	0.64	0.77	0.90
持续时间/min	100	360	360	240	240	240	240	240	240	240
2-戊酮(p ₀ =32 mbar)										
压力 p/mbar	0	3	6	8	10	12	16	20	24	28
p / p ₀			0.19	0.25	0.31	0.38	0.50	0.63	0.75	0.88
持续时间/min	100	360	360	240	240	240	240	240	240	240
甲苯(p_0 =29 mbar)										
压力 p/mbar	0	3	5	7	9	11	15	20	23	26
p / p ₀		0.10	0.17	0.24	0.31	0.38	0.52	0.69	0.79	0.89
持续时间/min	100	360	360	240	240	240	240	240	240	240

表 2 3 种化学试剂的 10 阶蒸气压力值及 p/p_0 比值

4.3.3 进行试剂蒸气冷冻除杂

- a) 首先将仪器上用来对试剂小瓶进行保温的保温套筒取下;然后采用 2 个扳手顺时针取下试剂小瓶,检查银白色垫片是否继续可用;用力甩出试剂小瓶中的试剂后,采用少量新鲜试剂对小平内壁进行润湿冲洗;再采用注射器向对应试剂小瓶中注入 15 mL 左右的化学试剂,并将安装好可用垫片的试剂小瓶安装在蒸气发生器对应接口上。试验操作采用液氮冷冻试剂,并使用真空泵抽除空气。
- b) 冷冻除杂的试验操作步骤为:首先在液氮保温桶中倒入大半桶液氮,迅速将保温桶放置在对应的试剂小瓶正下方;借助升降支架顺时针旋转将保温桶升至上方支撑出现微小上跳,往回拧动一点即可,此时试剂小瓶及其上部完全浸入冷冻小瓶中进行冷冻;然后通过控制面板上"TI"观察试剂小瓶内实际温度,必须保证对应试剂小瓶内温度降至溶剂的熔点以下,对于每种化学试剂最好待其冷冻温度降
- -150 ℃以下才进行抽真空过程;在除杂过程结束后取出保温桶并将剩余液氮倒回原液氮储存罐中,同时再次检查计算机及仪器磁悬浮天平控制按钮是否处于平衡位置;并待试剂小瓶回复到常温时装好保温套。其操作示意图分别如图 3、4 所示。



图 3 注入化学试剂



图 4 试剂小瓶冷冻除气

4.3.4 称量空集料桶质量

a) 将系统配备的样品篮均采用丙酮进行清洗除杂,并将其放置在磁悬浮天平称量处,进行人工校准调平,应注意 2 个样品篮分别与对应基座之间的间隔适中,从而保证测试结果的准确性。空集料篮的称量试验简称空篮试验,试验采取循环浴油加热,设定温度为 20 ℃。其操作示意图分别如图 5、6 所示。



图 5 样品篮清洗除杂



图 6 天平校准调平

b) 样品篮由测试样品的种类不同分为如下 3 种,分别称为 1 号样品篮、2 号样品篮及 3 号样品篮。 其中: 1 号样品篮为测试天平常用样品篮, 2 号样品篮为称量 2.36~4.75 mm 粒径集料时使用的样品篮, 3 号样品篮为称量矿粉时使用的样品篮。且 3 号样品篮使用时需要对样品篮添加一个细孔纱网做的盖子, 防止矿粉在测试时从样品篮溢出, 难以清理。各样品篮示意图如图 7 所示。







(b) 2 号样品篮



(c) 3 号样品篮

图 7 样品篮示意图

- c) 人工校准调平步骤为:首先确认计算机及设备上天平处于 ZP 档,观察并确保此时挂钩未提起下方的两个样品篮;然后调节天平至 MP1 档,注意观察此时 1 处间隙为 0.5 mm 为宜,偏小时顺时针旋转调节底盘,偏大时逆时针方向调节底盘,直至间隙符合要求为止;之后调节天平至 MP2 档,注意观察此时 2 处间隙为 0.5 mm 为宜;之后再次将旋钮回调至 MP1 档,再次观察确认 1 处间隙;然后再回调至 ZP 档,目的是再次确认挂钩没有将 2 个样品篮提起来。最后再依次打到 MP1、MP2 档,注意观察每个档位处显示屏读数是否稳定,存在最后一位小数(小数点后第 5 位)轻微跳动即符合要求,将天平依次再打回至 ZP 档,此时天平调节过程结束。
- d) 天平称量运行时的过程与调节天平的过程一致,图 8 为磁悬浮天平运行时的构造示意图。读取数据结果时 MP1 代表下部样品桶内所有质量,MP2 代表上部样品桶及下部样品桶内所有质量。



图 8 磁悬浮天平运行构造示意图

4.3.5 进行样品高温预处理除杂

a) 完成样品篮称量后,即可得到样品篮质量。此时取出样品篮进行装样,并对样品进行高温预处理。试验采用的预处理温度 150 °C,结合预处理过程中集料样品质量变化初步判断预处理试验时间至少应在 9 h 以上。其具体试验操作如图 9、10 所示。





图 9 样品篮装样

图 10 放置样品

- b) 样品篮取出步骤为:首先调节试验腔温度,使样品腔温度回温到 30 ℃及以下,关闭所有阀门并保证电脑及设备上天平回到 ZP 位置,向样品腔通氮气,确保样品腔能够达到 1 个大气压;然后取下样品池上的护套,先取下小的护套,然后取下大的护套;17 mm 短柄扳手逆时针旋松并取下法兰上 6 个螺母,操作过程中注意不要触碰温度传感器及位移传感器;随后点击 Lift 中 UP 按钮,缓慢上升;同时使用小盖板遮住样品池,以免样品落入样品池中,调节至合适高度时停止上升。
 - c) 样品篮下降时步骤为:点击 Lift 中 DOWN 按钮,取出小盖板,缓慢下降样品至样品池,当法 兰接触到底面时即停止,随后进行天平校准,天平校准方法同上人工校准调平步骤;随后装上 6 个螺母,并按如图顺序依次逆时针旋紧螺母,在旋紧螺母之前在螺丝上涂抹一定量的金牛油,防止螺母高温紧固无法卸下;最后点击控制面板上 VAC,选择 Measuring Area 进行样品池抽真空,使样品腔内保持真空状态;并装上大、小护套,同时点击 Heater On,进行电加热。其中螺丝的旋动顺序如图 11 所示。

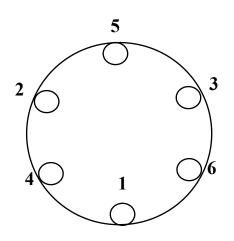


图 11 螺丝旋动顺序

4.3.6 称量样品质量

进行样品称量的目的是为得到分别存放在各样品篮中样品的质量。此时应将试验腔体温度设定为试验温度20 ℃由磁悬浮重量平衡系统完成,样品质量的称量由磁悬浮重量平衡系统完成。样品质量称量结束后进行多阶蒸气吸附试验。

4.3.7 进行多阶蒸气吸附试验

a) 依据表 2 中设计的蒸气吸附的阶数及时间对仪器进行相应设置进行试验。得到多阶蒸气吸附试验的结果。

- b) 由于蒸气吸附法试验是通过质量的变化来完成试验的,天平处于不停的称量之中,判断结果是否可采取的标准即是处于动态稳定的称量结果。处于动态稳定的称量结果的评判标准为:判断最新称量结果的 30 min 内质量变化幅度是否在 100×10^{-6} g 以内,若幅度在 100×10^{-6} g 以内,则表示数据结果稳定,可以进行下一步操作;若幅度超过 100×10^{-6} g,则表示数据结果仍不稳定,仍需要进行试验,直至幅度在 100×10^{-6} g 以内,方可进行下一步操作。同时应注意稳定时的温度 T 和压力 P 也应处于稳定状态,T 和 P 均处于一条水平直线。
- c) 为了保证试验的准确性,只要有样品腔的气体或者杂质影响称量结果的操作,均需要进行高温处理除杂的操作,待称量质量稳定后,才能进行下一步操作。因此,空篮试验、吸附试验、满篮试验前均需要进行高温除杂的操作。
 - d) 测得多阶蒸气吸附试验的结果后从文件中读取数据结果,如 4.3.8 所示。

4.3.8 从文件中读取待处理数据结果

试验处理过程可参考表3进行。

表 3 初始试验过程处理表

) DEA NATE	天平位置				
试验过程	MP1	MP2			
真空称量	m_1	m_2			
下部样品篮质量: m _l					
上部样品篮质量: m 2- m 1					
试样称量	<i>m</i> ₃	<i>m</i> 4			
下部样品质量: <i>m</i> ₃ - <i>m</i> ₁					
上部样品质量: <i>m</i> ₄ - <i>m</i> ₃ - <i>m</i> ₂ + <i>m</i> ₁					
蒸气吸附					
0 mbar	<i>m</i> ₅	m_6			
上部及下部样品的吸附量均为0					
10 mbar	<i>m</i> ₇	<i>m</i> 8			
下部样品吸附量为: <i>m</i> ₇ - <i>m</i> ₃					
上部样品吸附量为: <i>m₈-m₄-m₇+m₃</i>					
20 mbar	<i>m</i> ₉	m_{10}			
下部样品吸附量为: <i>m</i> ₉ - <i>m</i> ₃					
上部样品吸附量为: m ₁₀ -m ₄ -m ₉ +m ₃					

读取数据后,按照下述计算方法进行数据处理。

4.4 计算方法

4.4.1 利用集料表面吸附蒸气前后能量平衡建立求解表面能参数的平衡方程

气体吸附法的测试原理是:集料表面吸附试剂蒸气后表面能的减少量(即扩散压力 π_e)与液体的表面能 γ_I 之和等于集料与试剂黏附能 W_{SI} ,其表达式如式(2)所示。

$$W_{\rm SL} = \pi_e + 2\gamma_{\rm L} \tag{2}$$

4.4.2 根据多分子层吸附理论求解集料对各试剂蒸气的比表面积

线性拟合得到 k 值在全相对压力区间范围内, $\frac{p}{n(kp_0-p)}$ 与 $\frac{p}{p_0}$ 之间呈现线性关系,以线性相关系数最大为边界条件求解得到 k ,如式(3)所示。

$$\max(r) = \max(\frac{\sum_{U=1}^{V} (x_U - \overline{x})(y_U - \overline{y})}{\sqrt{\sum_{U=1}^{V} (x_U - \overline{x})^2 \sum_{U=1}^{V} (y_U - \overline{y})^2}})$$
(3)

式中: $x_u = \frac{p_u}{p_0}, y_u = \frac{p_u}{n_u(kp_0-p_u)}$,其中, p_u 为第 U(U=1,2,…)阶蒸气压; n_u 为第 U 阶蒸气压下对应的单位质量集料饱和蒸气吸附量。

a) 计算单分子层饱和蒸气吸附量 n_m 利用式 (4) 得到 k 以及直线的斜率与截距,可以进一步计算得到集料对各蒸气的单分子层饱和吸附量。

$$n_m = \frac{1}{Kk + I} \tag{4}$$

同时可以得到与吸附热相关的常数c表达式

$$c = \frac{Kk + I}{I}$$
 (5)

b) 计算集料对各蒸气的比表面积。集料对各蒸气的比表面积按下式计算:

$$A = \left(\frac{n_m N_A}{M}\right) \alpha = \frac{N_A}{M(Kk+I)} \alpha \tag{6}$$

计算用于计算扩散压力的集料比表面积 $A_{\pi e}$,对应于全相对湿度区间范围内,当 $p=p_0$ 时可得:

$$k = \frac{1}{x} \tag{7}$$

进一步可得:

$$n_m = S_0(1 + c\sum_{i=1}^{\infty} x^i) = S_0 \left[\frac{k(K+I)}{I(k-1)} \right]$$
 (8)

故吸附剂表面空白位置的面积(即对应0层蒸气分子吸附所占的面积)为

$$S_0 = \frac{I(k-1)}{k(K+I)(kK+I)}$$
 (9)

4.4.3 拟合吸附等温线求解集料的表面扩散压力

采用合适的模型进行吸附等温线拟合,并结合Gibbs方程求解集料表面的扩散压力如下:

$$\pi_e = \frac{RT}{M(SSA)} \int_{p=p_1}^{p=p_0} \frac{n}{p} dp$$
 (10)

式中: R 为理想气体常数,8.314 472 J/(mol·K); 为初始蒸气压,mbar; p_0 为饱和蒸气压,mbar。

4.5 试验误差要求

每种样品至少进行3次平行试验,测定计算所得样品扩散压力的变异系数不超过10%。

条文说明

本方法采用定制的磁悬浮重量平衡系统,可实时称量集料表面蒸气吸附逐阶饱和后的质量变化,从 而计算各阶蒸气压下的饱和蒸气吸附量,对吸附等温线在全相位压力区间内进行积分,则可计算得到集 料对各试剂蒸气的扩散压力。

传统试验方法在吸附机理和吸附模型上存在重大缺陷,一方面忽视了集料吸附试剂蒸气的微观机理,另一方面,采用的吸附模型也是基于单分子层吸附的假设,在物理意义上是不正确的。因此我们建立了各种集料对每种试剂的吸附模型,发现 DA 模型最好。改进后的试验方法能够测试 10 ℃-40 ℃环境下,粒径在 2.36mm~4.75mm 的集料表面能,相比于传统的表面能测试方法,测试精度提高了 23%,并与上位规范相适应。

5 修正毛细上升法测试填料表面能

填料表面能测试方法为修正毛细上升法。根据试验设备不同可以分为饱和溶液法和完全干燥法。2 种方法的具体操作步骤如下。

5.1 饱和溶液法

5.1.1 目的与适用范围

本方法适用于测试各类填料的表面能参数。

5.1.2 仪器与材料技术要求

- a) 全自动表面张力仪: 精度 0.1 mN。
- b) 甲苯、2-戊酮、甲酰胺、正己烷: 纯度>99.5%。
- c) 金属圆筒:装填填料样品。
- d) 丙酮:清洗金属圆筒表面杂质。
- e) 烘箱:烘干金属圆筒。
- f) 燥箱及硅胶: 养生填料。
- g) 乳胶手套。

- h) 铝盒:盛放化学试剂,尺寸为64 mm(直径)×49 mm(高)。
- i) 精密天平:精确到 0.000 1 g。

5.1.3 方法与步骤

- a) 准备测试试剂。采用事先贴好标签的铝盒分别盛四种测试试剂,其液面高度应达到铝盒的 2/3。
- b) 填料样品养生处理。对填料样品分别进行完全干燥以及基准试剂饱和养生处理。
 - 1) 完全干燥处理

将填料样品置于设定温度 150 °C的烘箱中恒温加热至少 8h,取出放凉至室温后将填料样品移至恒温为 20 °C存放有五氧化二磷(P_2O_5)的密封干燥箱中冷却干燥养生,如图 12(a)所示。

2) 基准试剂饱和养生处理

将干燥处理后的填料样品置于恒温为 20 ℃存放有基准试剂甲苯的密封干燥箱中养生(见图 12(b)),连续称取各填料样品质量随时间的变化(见图 13),当样品质量基本保持不变时认为其吸附甲苯试剂蒸气达到饱和平衡状态,填料表面已覆盖一层饱和甲苯试剂液膜。

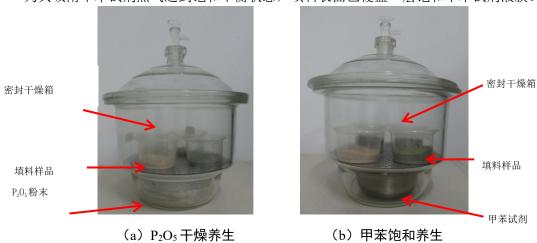


图 12 2 种不同方式养生填料样品



图 13 定期称量饱和养生填料的质量

- c) 为保证毛细上升法试验的可重复性,应保证每次装样密实程度大致相同,需采用3种方式予以保证:
 - 1) 每次试验应准备质量相同的样品,需严格控制每次称样质量为 5 g±0.001 g;
 - 2) 分两次装样,每次装样后均匀来回振捣金属圆柱筒 30 次;

3) 装样完成后,旋转全自动表面张力仪的金属圆柱简自带螺杆,直至充分密实为止。





(a) 样品装样

(b) 旋紧螺杆

图 14 填料样品装样过程

d) 进行毛细上升法试验测试

- 1) 将测试试剂置于全自动表面张力仪样品台上,开启油浴加热系统并通过温度探针控制试 验温度恒定在(20±0.5)℃范围内。
- 2) 将装有样品的金属圆柱筒固定在表面张力仪天平夹具上,缓慢上升样品台至圆柱筒底端 与测试试剂表面尽量靠近,但不能直接接触。
- 3) 在测试软件上设定试验参数并开始试验: 浸入深度 1 mm, 测试总时间 600 s。
- 4) 试验开始后,自动升降台将缓慢上升至圆柱筒底端浸入测试试剂 1 mm 处停止,此时设备 自带的微量天平将开始实时称量填料吸收测试试剂的质量。
- 5) 软件同步采集不同时间点t 所对应的测试试剂吸收量m,当 m^2 随t 变化的变化率逐渐由线性趋于平缓时,则表明测试试剂已到达金属筒中样品顶端,即完全润湿所有样品,此时可手动终止试验。

5.1.4 计算方法

a) 原始数据示例

以完全干燥的某种填料对甲苯的毛细上升法试验为例,试验测得的 $m^2 - t$ 的原始数据如图 15 所示。

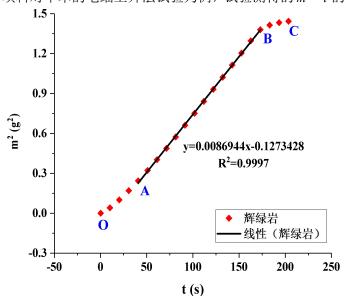


图 15 完全干燥填料对某试剂的毛细上升法试验原始数据

从图 15 中可以看出, 毛细上升法试验填料对试剂的吸收过程可以分为 3 个阶段:

- 1) OA 段:测试试剂透过滤纸进入填料样品中逐步达到稳定状态;
- 2) **AB** 段:测试试剂被填料样品均匀吸收,此时达到毛细运动稳定阶段, $m^2 t$ 呈现良好的 线性关系;
- 3) BC 段: 填料样品吸收测试试剂的速率变缓,此时试剂已达到金属圆柱筒内填料样品顶部。因此,在计算填料的表面能参数时应对 AB 段得到的原始试验数据进行线性拟合,从而得到 m^2/t 比值。
- b) 连续称取养生后填料样品的质量。通过每日使用精密天平称量经甲苯试剂蒸气养生的填料质量,判定填料是否达到平衡状态,可进行对应存在表面完全覆盖饱和液膜下的毛细上升试验,每种填料样品需重复测试三次。得到试验数据后,线性拟合填料对甲苯试剂处于毛细运动稳定阶段(即 AB 段)的 m^2-t 原始数据得到 m^2/t 比值。基于得到填料对甲苯试剂 m^2/t 的比值,采用式(11)计算得到填料的毛细管合成有效半径 R。

$$R_{\rm e} = \sqrt[5]{\frac{2\eta}{\pi^2 \rho_{\rm l}^2 \gamma_{\rm l}} \cdot \frac{m^2}{t}} \tag{11}$$

c) 将完全干燥处理后的填料采用毛细上升法分别进行在测试试剂正己烷、2-戊酮、甲酰胺下的试验,分别确定填料对正己烷、2-戊酮、甲酰胺试剂的 m^2/t 的比值。采用式(12)计算填料对各试剂的扩散压力。

$$\pi_{e(ML)} = \frac{2\eta}{\pi^2 R_e^5 \rho_L^2} \cdot \frac{m^2}{t} \dots \tag{12}$$

5.2 完全干燥法

5.2.1 目的与适用范围

本方法适用于测试各类填料的表面能参数。本方法需要全自动表面张力仪、磁悬浮天平重量平衡系统进行试验。在不具备磁悬浮天平重量平衡系统时,可采用饱和养生法进行试验。

5.2.2 仪器与材料技术要求

- a) 全自动表面张力仪: 精度 0.1 mN。
- b) 磁悬浮重量平衡系统: 天平精度 0.1 mg。
- c) 甲苯、2-戊酮、甲酰胺、正己烷: 纯度>99.5%。
- d) 金属圆筒:装填填料样品。
- e) 丙酮:清洗金属圆筒表面杂质。
- f) 烘箱:烘干金属圆筒。
- g) 干燥箱及硅胶: 养生填料。
- h) 乳胶手套。
- i) 铝盒: 盛放化学试剂(直径 64 mm×高 49 mm)。

5.2.3 方法与步骤

a) 准备测试试剂

采用事先贴好标签的铝盒分别盛4种测试试剂,其液面高度应达到铝盒的2/3。

b) 填料完全干燥处理

将填料样品置于设定温度 150 $^{\circ}$ C的烘箱中恒温加热至少 8 h,放凉至室温后将填料样品移至恒温为 20 $^{\circ}$ C存放有五氧化二磷(P_2O_5)的密封干燥箱中冷却干燥养生,如图 16 所示。



图 16 P₂O₅干燥示意图

c) 毛细上升法

该方法试验步骤参考"5.1.3 c)、d)"部分。

d) 蒸气吸附法

对填料样品进行在基准试剂甲苯下的蒸气吸附试验。试验采用磁悬浮重量平衡系统完成,试验过程参考"4"所示的蒸气吸附法试验。由于填料呈粉末状,为避免其飘散在吸附池中影响试验正常进行,将样品装入密封样品桶后,应在样品桶上方罩上一层规格为260目的铜丝网(如图17所示)。对于填料的甲苯蒸气吸附试验,其10阶蒸气吸附方案与集料的甲苯蒸气吸附试验方案相同。每种填料对甲苯重复进行3次蒸气吸附试验,取3次试验结果的平均值作为最终试验结果。



图 17 粉末状填料装样

5. 2. 4 计算方法

a) 采用 M-BET 模型进行全相对蒸气压区间内线性拟合

基于测得的填料对甲苯的吸附等温线,采用 M-BET 模型进行线性拟合 $p/[n(p_0-p)]\sim p/p_0$ 确定 k_0 值,如式(13)所示。

$$\frac{p}{n(k_0 p_0 + p)} = \frac{1}{c n_m} - \frac{(c - 1)}{k_0 c n_m} \frac{p}{p_0}$$
 (13)

分别计算3次试验所得的填料对甲苯蒸气的总比表面积与用于计算扩散压力的比表面积,计算其平均值作为最终比表面积计算结果。

b) 采用 DA 模型拟合填料对甲苯试剂蒸气的吸附等温线 基于测试得到的吸附等温线原始数据,采用 DA 模型式(14)进行吸附等温线拟合。

$$n = n_0 \exp \left\{ -B \left[\ln \left(\frac{p_0}{p_{(RH_0)}} \right) \right]^k \right\} \dots \tag{14}$$

根据得到的 DA 模型表达式,采用式 (15) 判定各填料样品在吸附甲苯试剂蒸气过程中是否存在毛细凝聚效应。

$$\frac{n_0 B k \exp\left\{-B \left[\ln\left(\frac{p_0}{p_{(RH_0)}}\right)\right]^k\right\}}{p^2} \qquad (15)$$

$$\left[B k \ln^{2k-2} \left(\frac{p_0}{p_{(RH_0)}}\right) - \ln^{k-1} \left(\frac{p_0}{p_{(RH_0)}}\right) - (k-1) \ln^{k-2} \left(\frac{p_0}{p_{(RH_0)}}\right)\right] = 0$$

将式(14)得到的 DA 模型参数代入式(15),若发现对于 4 种填料上式均无解,则说明填料在吸附甲苯蒸气过程中并未产生毛细凝聚效应,因此试验得到的吸附量即对应为填料对甲苯试剂的真实吸附量。进一步采用式(16)计算填料样品对甲苯的扩散压力。

$$\pi_{e(ML)} = \frac{RT}{MA_{\pi}} \int_{0}^{\rho_0} \frac{n(T)}{p} dp \qquad (16)$$

c) 线性拟合完全干燥填料对甲苯的毛细上升法试验数据

以基准试剂甲苯作为测试试剂,进行完全干燥条件下填料样品的毛细上升法试验,填料样品需对甲苯测试试剂重复测试三次。采用 5.2.4 (1) 中的方法拟合处于毛细运动稳定阶段(即 AB 段)的 m^2-t 原始数据得到 m^2/t 比值。基于 5.2.4 (2) 测试得到的填料样品对甲苯蒸气的扩散压力以及线性拟合毛细上升法试验数据得到的填料对甲苯的 m^2/t 比值,采用式(17)计算填料的毛细管合成有效半径 R_e 。

$$R_{\rm e} = \sqrt[5]{\frac{2\eta M A_{\pi_{\rm e}}}{\pi^2 \rho_{\rm L}^2 R T \int_0^{p_0} \frac{n(A)}{p} dp} \cdot \frac{m^2}{t}}$$
 (17)

d) 基于求解得到的毛细管合成有效半径 R_e ,进行其他 3 种测试试剂的毛细上升法试验,利用式(18)计算填料对各测试试剂的扩散压力。

$$\pi_{e(ML)} = \frac{2\eta}{\pi^2 R_{\diamond}^5 \rho_{\rm I}^2} \cdot \frac{m^2}{t} \dots \tag{18}$$

5.3 试验误差要求

每种样品至少进行3次平行试验,每次测试所得扩散压力变异系数不超过10%。

条文说明

本方法采用全自动表面张力仪,将测试试剂与填料样品根据试验规程放置于试验台上,样品从底部 达到固定浸入深度,并称量样品质量的变化量,测试其扩散压力。

传统的毛细上升法只适用于能形成稳定接触角的情况,但是通过大量填料润湿性试验,发现没有1种试剂可以与任何一种填料形成稳定的接触角,所有试剂的液滴被滴落在各种填料表面后都迅速地被完全润湿了。因此提出了测试填料表面能参数的新理论和新方法,测试结果更具有物理意义。该方法适用于测试 10°C-50°C环境下,粒径小于 0.075mm 填料,并与上位规范相适应。

6 基于化学组分确定填料表面能计算方法

6.1 目的与适用范围

本方法适用于在无法直接测量,通过测量填料化学组分确定填料表面能的方法。

- 6.2 仪器与材料技术要求
- 6.2.1 波长色散型 X 射线荧光光谱仪
- 6.3 方法与步骤

6.3.1 化学组分含量测试

采用波长色散型X射线荧光光谱仪测试其化学组分含量, 仪器如图18所示。



图 18 波长色散型 X 射线荧光光谱仪

6.3.2 化学组分含量修正

由于 CO_2 无法单独纯在集料中,而是以碳酸根的形式存在在集料中。在常见金属氧化物中,CaO极最容易与 CO_2 反应生成 $CaCO_3$ 。因此,本文将 CO_2 和CaO转化为 $CaCO_3$,来研究集料中的碳酸根对集料表面能的影响。由于不同集料中 CO_2 和CaO所占比例不同,所以根据 CO_2 与CaO反应生成 $CaCO_3$ 的相对摩尔比,将转化类型分为以下3种情形:

a) CO_2 与 CaO 刚好发生完全反应,不剩余 CO_2 和 CaO。此时可直接计算得到 $CaCO_3$ 摩尔质量分数,然后将此时 $CaCO_3$ 摩尔质量分数根据 $CaCO_3$ 的摩尔质量换算出 $CaCO_3$ 在集料中的单位质量分数(如图 19 所示),此时, CO_2 与 CaO 质量比为 1:1。

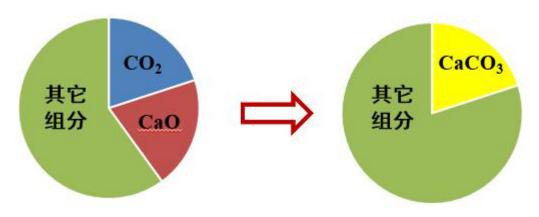


图 19 完全反应示意图

b) CO_2 与 CaO 反应后,集料中不剩余 CO_2 ,剩余部分 CaO。此时 $CaCO_3$ 的摩尔质量百分含量为 CO_2 的摩尔质量分数,同时计算出剩余的 CaO 摩尔质量分数。将二者换算回单位质量分数用于后续计算,如图 20 所示。



图 20 部分反应示意图 A

c) CO₂与 CaO 反应后,集料剩余部分 CO₂,不剩余 CaO。此时 CaCO₃的摩尔质量分数为 CaO 的摩尔质量分数,此时剩余的 CO₂因为含量较少可直接忽略不计,将 CaCO₃换算回单位质量百分含量用于后续计算,如图 21 所示。

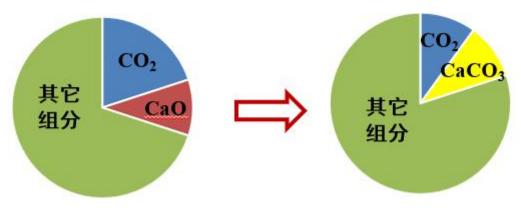


图 21 部分反应示意图 B

6.3.3 计算填料表面能

根据化学组分含量与填料表面能的关系模型,计算填料表面能,计算公式如式(19)所示。

$$Y = -182.56 + 2.53 \times 10^{-2} \times 128.28 \times x_1 + 3.01 \times 10^{-2} \times 93.12 \times x_2 + 3.99 \times 10^{-2} \times 65.11 \times x_3 + 4.01 \times 10^{-2} \times 61.31 \times x_4 + \dots$$
(19)
$$3.94 \times 10^{-2} \times 65.20 \times x_5 + 3.95 \times 10^{-2} \times 62.35 \times x_6$$

式中: Y为矿粉表面能; x_i 为化学成分的单位质量百分比, x_1 到 x_6 分别为 MgO、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、CaCO₃、CaO 在矿粉中的单位质量分数。

条文说明

本方法采用波长色散型X射线荧光光谱仪,通过X射线来激发被测样品,并会根据被测样品元素放射处二次X射线,根据二次X射线具有特定的能量特性或波长特性,分析被测样品的元素种类和含量。

由于改进毛细上升法需要对试验人员进行系统培训,影响表面能理论的广泛应用。因此在大量试验的基础上,建立了多因素分析模型,提出了基于化学组分的填料表面能的预测方法,使表面能理论的 泛应用。该方法能够测试 20°C环境下,粒径小于0.075mm的填料表面能,预测精度达到95%,并与上位规范相适应。

7 基于表观特性和化学组分确定集料表面能计算方法

7.1 目的与适用范围

本方法适用于在无法直接测量表面能,通过测量集料表观特性和化学组分确定填料表面能的方法。

7.2 仪器与材料的技术要求

- 7.2.1 集料图像测试系统(AIMS)
- 7.2.2 波长色散型 X 射线荧光光谱仪

7.3 方法与步骤

7.3.1 化学组分含量测试

采用波长色散型X射线荧光光谱仪测试其化学组分含量。

7.3.2 化学组分含量修正

具体化学组分含量修正过程详见"6.3.2 化学组分含量修正"。

7.3.3 集料表观特性测试

采用集料图像测试系统进行表观特性测试的试验原理为: 先利用灯光将集料投影到集料盘上,通过显微镜、照相机和灯光收集投影信息,再通过分析软件将集料的表观特性以图表的形式表现出来。由于在集料表面能测试时2.36~4.75 mm档的集料测试最准确,集料表观特性测试所选取的集料档位应为2.36~4.75 mm。AIMS设备的外观图如图7-1所示。具体操作步骤如下:

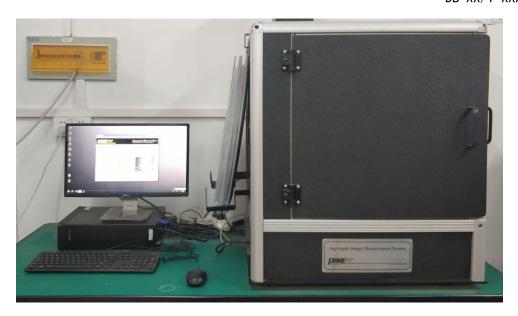


图 22 AIMS 设备全景图

- a) 在进行试验前,用蒸馏水对待测集料进行多次清洗,直至倒出的清水颜色不变,此时认为集料已完全清洗干净。而后将清洗好的集料放置于烘箱中在 150 ℃下进行烘干处理,时间约为 12 h。待集料烘干后,将集料放置于 20 ℃的密封干燥箱中进行冷却,放凉后可进行试验操作。
- b) 在进行集料表观特性测试前,需根据集料的粒径以及所需要的样本量对系统软件进行参数设置。试验过程中,当识别到在系统软件中设置的样品量时,仪器会停止运行。如果出现样本量不够的情况,测试系统会出现提示,提示需要继续添加测量样本。所以在试验开始前,操作人员需要准确的确定出集料的粒径,并在放置集料的托盘上放置不少于表(4)推荐数量的样本进行待测。

粒径/mm	最小质量/g	最小颗粒数目
0.075	200	150
0.15	200	150
0.3	200	150
0.6	200	150
1.18	200	150
2.36	200	150
4.75	2 000	50
9.5	2 000	50
12.5	2 000	50
19.0	2 000	50
25.0	5 000	50

表 4 推荐的集料样本数量

c) 试验开始前,打开计算机并对该仪器的系统软件进行参数设置,具体包括试验样品在测试结束后数据保存的位置、试验样品种类、试验样品的粒径大小、试验样品的数量、试验员名称,以及试验样品的测试类型等,系统软件具体设定如图 23 所示。

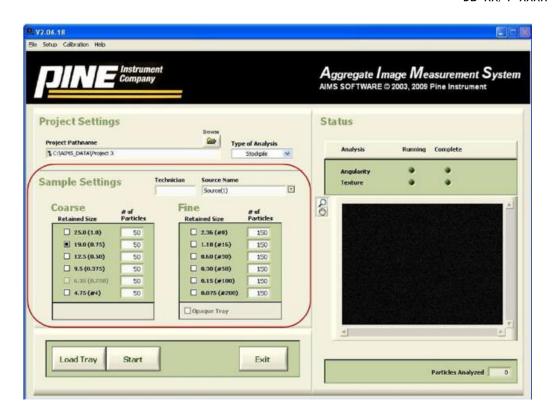


图 23 AIMS 设备系统软件参数

7.3.4 计算集料表面能

先将通过集料表观测试得到的棱角性指标和表面纹理指标带入式(20)中,得到集料表观特性得综合指标。

$$CAAT = 10 \times TX + 0.5 \times GA \tag{20}$$

式中: *CAAT*为集料表观特性的综合指标; *TX*为集料棱角性指标; *GA*为集料表面纹理指标。 之后将得到得集料表观特性综合指标和化学组分带入式(21)中,计算得到集料表面能。

$$Y' = e^{1.22 \times 10^{-4} \times CAAT} (-182.56 + 2.53 \times 10^{-2} \times 128.28 \times x_1 + 3.01 \times 10^{-2} \times 93.12 \times x_2 + 3.99 \times 10^{-2} \times 65.11 \times x_3 + ...$$

$$4.01 \times 10^{-2} \times 61.31 \times x_4 + 3.94 \times 10^{-2} \times 65.20 \times x_5 + 3.95 \times 10^{-2} \times 62.35 \times x_6)$$

$$(21)$$

式中: Y' 为集料表面能; x_i 为化学成分的单位质量分数, x_1 到 x_6 分别为 MgO、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、CaCO₃、CaO 在集料中的单位质量分数。

条文说明

本方法采用波长色散型X射线荧光光谱仪,通过X射线来激发被测样品,并会根据被测样品元素放射处二次X射线,根据二次X射线具有特定的能量特性或波长特性,分析被测样品的元素种类和含量。同时还采用集料图像测试系统(简称AIMS),先利用灯光将集料投影到集料盘上,通过显微镜、照相机和灯光收集投影信息,再通过分析软件将集料的表观特性以图表的形式表现出来。

由于蒸气吸附法所需仪器较为昂贵,还需要对试验人员进行系统培训,影响表面能理论的广泛应用。因此在大量试验的基础上,建立了多因素分析模型,提出了基于化学组分和表观特性的集料表面能的预测方法,从而降低表面能测试成本,便与表面能理论的广泛应用。该方法能够测试20℃环境下,粒径在2.36 mm~4.75 mm的集料表面能,预测精度达到87%以上,并与上位规范相适应。

8 基于表面纹理确定集料表面能计算方法

8.1 目的与适用范围

本方法适用于在无法直接测量表面能,通过测量集料表面纹理确定填料表面能的方法。

- 8.2 仪器与材料技术要求
- 8.2.1 光学接触角仪: 精度 0.1°。
- 8.2.2 切割锯。
- 8.2.3 砂轮。
- 8.2.4 砂纸。
- 8.2.5 集料图像测试系统(AIMS)。
- 8.2.6 蒸馏水、乙二醇、丙三醇、甲酰胺: 纯度>99.5%。
- 8.3 方法与步骤

8.3.1 集料试样打磨

将集料过筛得到粒径为13.2~16 mm的试样,分别采用切割锯、砂轮、砂纸对集料进行打磨处理,尽量保证每次打磨的操作手法和打磨时间相同,每种打磨方式至少处理20颗,以便进行平行试验,减小误差。将处理后的集料按照粗糙度分类,并用蒸馏水不断冲洗,直至其表面没有泥沙附着,冲洗出的水清亮无杂质即可。洗净的集料放在120 ℃烘箱中4 h,烘干水分备用。

8.3.2 集料表面纹理测试

将打磨处理的集料进行表面纹理测试,采用集料图像测试系统(AIMS)进行测试,测试原理和过程详见"7.3.3 集料表观特性测试"。需要注意的是,AIMS拍摄图像是从上往下,所以需要保证打磨的一面竖直朝上摆放在集料盘上。可以采用橡皮泥垫在集料下,固定集料的位置,如图24所示。而对于未打磨的原始集料表面纹理测试,则和"7.3.3 集料表观特性测试"一致。

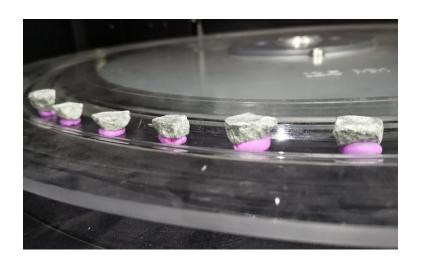


图 24 集料的固定

8.3.3 集料表面能测试

集料表面能测试采用光学接触角仪(DSA100)具体操作步骤如下:

- a) 选取至少 4 种测试试剂依次进行试验,推荐使用化学试剂为蒸馏水、乙二醇、丙三醇和甲酰胺。
- b) 将盛有测试试剂的玻璃瓶放置在光学接触角仪试剂舱中,并将滴定注射器的吸管插入到试剂瓶中。
- c) 打开恒温水浴系统、微型空气压缩机、光学接触角仪。恒温水浴系统及其联合的温度探头用以监控调节试验腔内的温度,微型空气压缩机控制试验腔内的相对湿度。
- d) 将长方形铁片两端向同一方向弯折制成支架,并将打磨集料朝上放置在支架上。将集料及支架一同放入试验腔体中,应注意使集料尽量保持水平从而保证液滴左右轮廓对称。
- e) 采用"先释放滴液,后上升平台"的方式将定量的测试试剂液滴滴落在涂膜玻片表面。操作滴定针管释放液滴,为避免液滴自由落下,推荐使用的释放速率 $v=1\,\mu L/\min$,滴液体积 $V=1\,\mu L$ 。滴出的液滴先悬空,随后上升平台"接住"液滴。在液滴与集料接触的瞬间在接触点确定一条直线为"基线"。
- f) 对于得到的液滴,通过软件自动轮廓捕捉功能,勾勒液滴外形轮廓,可采用拟合等方式测试液滴轮廓与基线交点处形成的接触角。
- g) 每种样品至少进行 3 次平行,试验每次测试所得接触角差值最大的超过 5°,变异系数不超过 10%。
 - h) 通过接触角计算表面能参数,得到表面能总量。

8.3.4 模型拟合计算表面能

上述试验可得出不同处理方式处理的不同粗糙度集料的表面纹理指数与表面能。将这些数据采用式 (22) 所示的指数函数进行拟合,算得一种集料对应的参数 4 与 K,确定指数函数形式。将测得的不进行打磨的该集料的表面纹理数据代入,可以算得集料在原始表面纹理条件下的表面能。

$$\gamma = A e^{Kx}$$
 (22)

式中: γ 为考虑了表面纹理影响之后的集料表面能; x 为集料的表面纹理指数; A 为集料表面纹理指数 x 为 0 状态下的表面能; K 为决定表面纹理对表面能影响程度的参数, A 和 K 值均受到集料类型的影响。

条文说明

本方法采用光学接触角仪,通过光学影像设备捕捉测试试剂液滴与不同打磨方式集料之间形成的液 滴图像利用软件提取轮廓进行拟合获取静态接触角。

静滴法既可以进行沥青的表面能测试,又可以进行集料的表面能测试,只需要购买光学接触角仪一台仪器达到"一台两用"的效果,大大降低试验成本,使表面能理论的广泛应用。但是静滴法只能测试经打磨后的集料表面,破坏了集料表面原有的表面纹理,因此通过不同打磨方式得到不同表面纹理的表面能,采用数据拟合获得具有完整表面纹理的集料表面能,提出基于表面纹理的集料表面能预测方法。该方法能够测试10℃-50℃环境下,粒径在2.36 mm~37.5 mm的集料表面能,预测精度达到85%以上,并与上位规范相适应。

参 考 文 献

- [1] 付俊峰,何孝万. 沥青-集料黏附性研究综述[J].中国建材科技,2016,25(3):57-59.
- [2] 罗蓉,郑松松,张德润,等.基于表面能理论的沥青与集料黏附性能评价[J].中国公路学报,2017(6).
- [3] 金露, 王丽静, 涂崇志,等. 不同温度下采用插板法测试沥青表面能的试验研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2018, .42(4): 64-67.
- [4] 郑松松. 基于表面能理论的沥青与集料匹配性评价方法研究与应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [5] 张德润. 沥青路面材料表面自由能测试的理论模型与方法研究[D]. 武汉: 武汉理工大学.
- [6] 王勇. 基于表面能理论的沥青与集料粘附性研究[D]. 长沙: 湖南大学.
- [7] 罗蓉,张世飚,冯光乐,等.基于表面自由能理论的沥青路面材料高效利用研究[R].武汉:武汉理工大学交通学院,2017.
- [8] 孙瑜, 李立寒, 孙艳娜. 沥青表面能试验方法与试验条件[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(3):489-494.
- [9] 胡芙蓉,涂崇志,李仁君,罗蓉,等.不同集料表观特性对沥青-集料黏附性能的影响[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版).(已录用)
- [10] Lytton R L , Masad E A , Zollinger C J , et al.Measurements of surface energy and its relationship
 - to moisture damage[R]. Asphalt, 2005.
- [11] Luo R , Zhang D , Zeng Z , et al. Effect of surface tension on the measurement of surface energy
 - components of asphalt binders using the Wilhelmy Plate Method[J]. Construction & Building Materials, 2015, 98(15): 900-909.
 - [12] Zhang D , Luo R . Using the Surface Free Energy (SFE) Method to investigate the effects of additives on moisture susceptibility of asphalt mixtures[J]. International Journal of Adhesion and

Adhesives, 2019: 102437.

索 引

表观特性	B7, 7. 1, 7. 3. 3, 7. 3. 4, 8. 3. 2
	M
毛细上升法	3. 1. 3, 5, 5. 1. 3, 5. 1. 4, 5. 1. 4(图15), 5. 2. 3, 5. 2. 4 Y
仪器与材料	
蒸气吸附法	3. 1. 2, 4, 4. 3. 7, 5. 2. 3