

废旧橡胶水泥混凝土 界面与性能

FEIJIU XIANGJIAO SHUINI HUNNINGTU
JIEMIAN YU XINGNENG

张海波 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

废旧橡胶水泥混凝土 界面与性能

张海波 著



北京

冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

本书系统地介绍了新拌状态废旧橡胶混凝土工作性能变化规律及机理、废旧橡胶混凝土界面结构特点及形成机理、废旧橡胶混凝土性能变化规律及影响机制、热处理条件下废旧橡胶混凝土结构与性能的演变以及橡胶混凝土耐久性能。全书共7章,内容包括:绪论、原材料及其性能、橡胶-水泥石界面过渡区研究、表面改性对橡胶-水泥石界面及混凝土性能影响研究、低温热处理对橡胶-水泥石界面及混凝土性能的影响、橡胶砂浆的耐久性能试验、橡胶砂浆微观孔结构测试与耐久性机理分析。

本书可供材料科学与工程、土木工程专业技术人员阅读,也可供大专院校相关专业师生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

废旧橡胶水泥混凝土界面与性能/张海波著. —北京:
冶金工业出版社, 2018. 9
ISBN 978-7-5024-7887-2

I. ①废… II. ①张… III. ①粉末橡胶—复合水泥—
混凝土—界面结构—研究 ②粉末橡胶—复合水泥—
混凝土—性能—研究 IV. ①TU528. 59

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 217238 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 赵亚敏 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7887-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018年9月第1版,2018年9月第1次印刷

169mm×239mm; 10.25 印张; 199 千字; 153 页

49.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

橡胶混凝土材料在韧性、抗冲击性、耐磨性、吸声降噪、保温隔热、阻尼、耐久等方面表现出了优良性能，具有广阔的应用前景。但废旧橡胶颗粒会导致水泥混凝土强度剧烈降低，而克服这个难题的关键在于橡胶-水泥石界面改善，目前关于橡胶-水泥石界面结构及其形成机理仍缺乏研究；同时在橡胶改善水泥混凝土耐久性机理方面也缺乏深入研究。以上两点严重限制了橡胶混凝土的推广应用。

作者针对以上问题进行了多年研究，并在大量实验基础上总结形成了本书。本书采用显微硬度、扫描电子显微镜、能谱仪、X射线衍射等分析方法对橡胶-水泥石界面结构进行了大量微观观测，运用界面张力理论分析研究了其形成机理，建立了橡胶-水泥石界面过渡区物理模型，将橡胶-水泥石界面过渡区分为四个厚度区域。提出了铺展接触角的概念，通过水在橡胶颗粒表面铺展过程中的能量变化公式推导，得到了界面过渡区主要厚度计算公式，初步建立了橡胶-水泥石界面过渡区数学模型；开发了两种界面改善方法，并就其对橡胶-水泥石界面以及混凝土性能的影响进行了研究。尤其采用低温热处理的创新性方法，使橡胶-水泥石界面过渡区孔隙被橡胶颗粒分子及其热解产物充填，界面过渡区厚度减小，界面孔隙消失，界面结合改善，综合性能显著提高；通过橡胶颗粒对水泥混凝土孔吸水性影响分析，阐释了橡胶混凝土耐久性改善机理。

本书由张海波副教授撰写，管学茂教授对本书编写进行了悉心指导。丁雪晨硕士、尚海涛硕士、师广岭硕士协助作者进行了大量实验

和数据整理工作，并参与了文字和图表编辑。在此对他们的贡献表示衷心感谢。

由于作者水平有限，本书难免有不足和疏漏之处，敬请读者批评指正。

作 者
2018年7月

目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 废旧橡胶回收利用现状	1
1.3 橡胶混凝土性能研究现状	2
1.3.1 橡胶颗粒来源与成分	2
1.3.2 橡胶颗粒掺入方法、尺寸	3
1.3.3 橡胶颗粒对混凝土性能的改善作用	3
1.3.4 橡胶颗粒对混凝土强度性能的影响	6
1.4 橡胶-水泥石界面研究现状	7
1.4.1 物理清洗法表面改性	7
1.4.2 化学法表面改性	8
1.4.3 橡胶-水泥石界面研究中存在的问题	9
1.5 低温 (300℃ 以下) 下橡胶、混凝土性能变化研究现状	10
1.6 混凝土中孔结构与耐久性的关系	11
1.6.1 孔结构对混凝土耐久性的影响	11
1.6.2 影响混凝土孔结构的主要因素	11
2 原材料及其性能	13
2.1 橡胶颗粒	13
2.2 水泥	15
2.3 粗集料	15
2.4 细集料	15
2.5 橡胶颗粒表面改性剂	16
3 橡胶-水泥石界面过渡区研究	17
3.1 试验方法	17
3.1.1 显微硬度分析	17
3.1.2 SEM-EDS 分析	18

3.1.3	XRD 分析	18
3.1.4	橡胶砂浆孔结构分析	18
3.1.5	橡胶表面接触角测定	20
3.1.6	橡胶颗粒表面形貌观测	20
3.2	橡胶-水泥石界面过渡区分析	20
3.2.1	显微硬度分析结果	20
3.2.2	SEM-EDS 分析结果	21
3.2.3	XRD 分析结果	25
3.2.4	橡胶砂浆孔结构测试结果	27
3.2.5	橡胶表面接触角测试结果	30
3.2.6	橡胶颗粒表面形貌观测结果	32
3.3	橡胶-水泥石界面过渡区形成机理	34
3.3.1	液体在固体表面的铺展分析	34
3.3.2	橡胶颗粒表面形貌简化	38
3.3.3	水在橡胶表面的铺展	38
3.3.4	橡胶-水泥石界面过渡区孔隙形成机理	39
3.3.5	橡胶-水泥石界面过渡区元素分布规律形成机理	43
3.3.6	橡胶-水泥石界面过渡区模型	45
3.3.7	讨论	48
3.4	橡胶砂浆孔结构分析	49
3.5	本章小结	50
4	表面改性对橡胶-水泥石界面及混凝土性能影响研究	52
4.1	试验方法	52
4.1.1	橡胶表面接触角测定	52
4.1.2	橡胶颗粒活化指数测定	52
4.1.3	橡胶颗粒表面 XPS 分析	53
4.1.4	改性橡胶-水泥石界面显微硬度分析	53
4.1.5	改性橡胶-水泥石界面 SEM-EDS 分析	53
4.1.6	改性橡胶砂浆孔结构分析	53
4.1.7	新拌/硬化橡胶混凝土性能测试	53
4.1.8	橡胶砂浆抗渗性研究	54
4.2	橡胶颗粒表面改性	54
4.2.1	橡胶颗粒表面改性基本思路	54
4.2.2	丙烯酸偶联剂改性工艺条件优化	55

4.2.3	正交试验结果分析	56
4.2.4	改性橡胶表面接触角测试结果	60
4.2.5	改性橡胶颗粒活化指数测试结果	61
4.2.6	橡胶颗粒表面 XPS 分析结果	62
4.3	改性橡胶-水泥石界面特点	64
4.3.1	橡胶-水泥石界面显微硬度分析结果	64
4.3.2	改性橡胶-水泥石界面 SEM-EDS 分析结果	64
4.3.3	运用橡胶-水泥石界面模型讨论	66
4.3.4	橡胶砂浆孔结构分析	68
4.4	橡胶混凝土性能	69
4.4.1	橡胶混凝土试样制备	69
4.4.2	橡胶混凝土坍落度	70
4.4.3	橡胶混凝土含气量	71
4.4.4	橡胶混凝土表观密度	72
4.4.5	橡胶混凝土抗压强度	73
4.4.6	橡胶混凝土抗折强度	74
4.4.7	橡胶混凝土劈裂抗拉强度	76
4.4.8	橡胶表面改性对混凝土强度性能的影响分析	76
4.4.9	橡胶混凝土抗冲击性能	77
4.5	橡胶砂浆抗渗性能	79
4.5.1	橡胶砂浆抗渗性测试方法	79
4.5.2	橡胶砂浆渗水高度测试结果	80
4.5.3	橡胶砂浆孔结构与抗渗性的关系	81
4.6	本章小结	83
5	低温热处理对橡胶-水泥石界面及混凝土性能的影响	85
5.1	试验方法	85
5.1.1	橡胶颗粒真空分解现象观察	85
5.1.2	橡胶颗粒 TG-DSC 分析	85
5.1.3	水泥石 TG-DSC 分析	86
5.1.4	水泥石 XRD 分析	86
5.1.5	橡胶-水泥石界面显微硬度分析	86
5.1.6	橡胶-水泥石界面 SEM-EDS 分析	86
5.2	橡胶颗粒经不同温度热处理后的变化	86
5.2.1	橡胶颗粒真空热分解现象	86

5.2.2 橡胶颗粒 TG-DSC 分析结果	88
5.3 水泥石经不同温度热处理后的变化	90
5.3.1 TG-DSC 分析结果	90
5.3.2 XRD 分析结果	90
5.4 低温热处理对橡胶-水泥石界面的影响	91
5.4.1 显微硬度分析结果	91
5.4.2 橡胶-水泥石界面 SEM-EDS 分析结果	93
5.5 低温热处理对橡胶混凝土性能的影响	95
5.5.1 试验设计	95
5.5.2 热处理前后试样外观变化	96
5.5.3 热处理对橡胶混凝土抗压强度的影响	99
5.5.4 低温热处理对橡胶-水泥石界面结合的 SEM 分析	100
5.5.5 热处理对橡胶混凝土性能影响结果分析	101
5.6 热处理对橡胶水泥净浆孔结构的影响	102
5.6.1 吸水动力学法测孔结构原理	102
5.6.2 试验设计	103
5.6.3 试验结果及分析	104
5.7 低温热处理对橡胶砂浆抗硫酸盐侵蚀性的影响	107
5.7.1 试验设计	107
5.7.2 试验结果	108
5.7.3 试验结果分析	109
5.8 本章小结	110
6 橡胶砂浆的耐久性能试验	112
6.1 氯离子渗透系数测试	112
6.1.1 试验方法	112
6.1.2 试验结果及分析	113
6.2 抗冻融性能测试	117
6.2.1 试验方法	117
6.2.2 试验结果及分析	118
6.3 碳化性能测试	126
6.3.1 试验方法	126
6.3.2 试验结果及分析	126
6.4 小结	132

7 橡胶砂浆微观孔结构测试与耐久性机理分析	133
7.1 毛细吸水测试孔结构	133
7.1.1 试验方法	133
7.1.2 试验结果及分析	134
7.2 橡胶水泥砂浆渗透机理	144
7.3 小结	146
参考文献	147

1 绪 论

1.1 研究背景

据世界卫生组织统计,2010年,全世界废旧轮胎的积存量已达30亿条,并且还在以每年约10亿条的速度不断增长。中国每年产生的废旧轮胎以8%~10%的速度递增。2010年,中国废旧轮胎产生量约达2.5亿条^[1]。废旧橡胶(主要是废旧轮胎)的处理问题越来越受到社会关注,我国对废橡胶的回收利用高度重视,废橡胶的回收利用项目已列入《中国21世纪议程》方案,并被列为循环经济的重点发展领域。2010年12月我国工业和信息化部发布了《废旧轮胎综合利用指导意见》,2011年12月国家发改委在《“十二五”资源综合利用指导意见》中将废旧轮胎再次列入再生资源回收利用重点领域。

将废旧橡胶颗粒作为骨料用于水泥混凝土材料是一种资源节约、环境友好的利用途径,不但能够大量利用废旧橡胶,而且为解决混凝土固有的脆性问题提供了新的方法。国内外学者在这方面进行了大量研究,发现橡胶混凝土具有很多优点。本书中的研究来源于国家“十一五”科技支撑计划课题“高性能水泥混凝土路面及其应用关键技术的研究”,其研究内容之一是利用废旧轮胎橡胶轻集料从柔韧性、透水性、抗裂性、降噪、防滑、提高使用寿命等几个方面综合改善混凝土路面的性能。橡胶-水泥石界面结合的改善是其中一个关键技术,而橡胶-水泥石界面特点及其形成机理的研究是突破此关键技术的理论基础,目前这方面的研究还很缺乏。本书中的研究正是从橡胶-水泥石界面过渡区结构观测及其形成机理分析入手,研究了两种界面改善方法及其对橡胶混凝土性能的影响。

1.2 废旧橡胶回收利用现状

废旧轮胎包括磨损的旧轮胎和完全丧失轮胎功能的废轮胎,对于旧轮胎各国都大力提倡翻新再利用;对于完全失去轮胎功能用途的报废轮胎,目前主要处理方式有原形利用、热解、橡胶颗粒、再生胶粉、燃料回收、填埋、堆存等^[2,3]。

废旧轮胎翻新可延长轮胎的使用寿命,减少橡胶资源的消耗,避免新轮胎生产造成的环境污染。而且经翻新的轮胎价格仅为新轮胎价格的1/3左右,值得大力发展,但目前由于技术问题翻新轮胎的技术发展还很不够,而且翻新使用后的轮胎最终仍然要成为废轮胎,需要处理。废旧轮胎的原形利用主要是将废旧轮胎用于港口码头或堤坝的防护,公路两侧的防撞保护,海中的人造礁石等。可以充

分利用轮胎良好的耐腐蚀、弹性强的特点,但利用量很小。橡胶热解可以炼油和制备炭黑,这方面的研究^[3~5]还很不成熟,产品质量差,而且产生二次污染,我国目前明令禁止。但在利益驱动下目前各地土法炼油给环境造成了极大危害^[6]。再生胶粉是将橡胶颗粒去硫化后的产品,可以作为生胶重新制作橡胶制品。但再生胶的品质较低,在橡胶制品中使用量过多会影响产品性能,而且生产劳动强度大、环境污染严重。发达国家已经逐步关停了再生胶的生产厂家,目前我国再生胶粉生产仍是废轮胎回收利用的主要途径^[3]。废旧轮胎作为燃料燃烧可以产生较高的发热量,但废轮胎作为燃料处理可能产生二噁英、呋喃等持久性有机污染物以及锌、镉、镍、铅等重金属污染物,这种处理方法目前还很难广泛使用。

虽然以上各种处理方法利用、处理了部分废旧轮胎,但由于技术和成本原因,目前仍有大量废旧轮胎被堆存和填埋。废旧轮胎是有毒、有害的固体废物,具有很强的抗热性、抗降解性,埋入地下 100 年也不会降解。堆存的废旧轮胎不但占用了大量土地,而且会滋生蚊虫和鼠害^[7],造成疾病与瘟疫的传播^[8]。另外,大量堆集的轮胎很容易因雷电或纵火等偶然因素而发生火灾,释放大量有毒烟雾。

废旧轮胎破碎后的橡胶颗粒(硫化胶粉)可以用于修建跑道、学校运动场、花园小道、防静电地板砖、人造草坪、游乐场、人造草足球场、幼儿园运动场地及娱乐场网球及篮球场等。是一种既利用橡胶颗粒高弹特性而又不污染环境的有效利用途径,但使用量有限。

目前废旧轮胎的环保型回收利用现状很不乐观。我国目前有几百家轮胎翻新企业,但翻新率仅约 3%,不仅远低于世界第一轮胎翻新大国美国约 14%的翻新率,也低于世界平均 6%的翻新率^[1]。2010 年,我国再生橡胶粉产量约 270 万吨,硫化胶粉产量约 20 万吨,废旧轮胎的翻新率、回收率和利用率都处于较低水平。综上所述,我国废旧轮胎综合利用产业发展远不能适应当前严峻的资源环境形势的要求,急需为废旧轮胎的处理利用寻找新的途径。

1.3 橡胶混凝土性能研究现状

1.3.1 橡胶颗粒来源与成分

在废旧橡胶混凝土研究中,国内外学者使用的橡胶颗粒绝大多数是由废旧轮胎加工而成^[9~27],也有的由鞋底等其他废旧橡胶加工而成^[28],有许多文献^[29~43]并没有明确说明所使用橡胶颗粒由何种废旧橡胶制品加工而来,但其文章引言中分析了废旧轮胎的处理难题,可以判断其所使用的橡胶颗粒来源于废旧轮胎。

在所使用的废旧轮胎橡胶颗粒成分方面,有的研究^[11,21,24,34,35]使用的废旧轮胎橡胶颗粒中含有钢丝和帘子布层纤维,有的研究^[20,23]明确说明只用了胎面胶,

多数研究没有明确说明所使用的橡胶颗粒中是否含有钢丝或帘子布层纤维。

目前研究最多的废旧橡胶颗粒都是由废旧轮胎加工而来,而且目前橡胶颗粒加工厂家在破碎轮胎时通常会首先将钢丝或帘子布层分离去除,通常所售出的橡胶颗粒在没有特殊要求时不含钢丝和帘子布层纤维。

1.3.2 橡胶颗粒掺入方法、尺寸

研究中所使用的橡胶颗粒通常是在普通混凝土或砂浆基础配比上取代细骨料^[14,20,21,26,29,33,40,41],粗骨料^[16,28,31]或同时取代粗、细骨料^[14,23],还有一些研究^[30,43]直接将橡胶颗粒外掺入混凝土。研究中所使用的橡胶颗粒尺寸各有不同,通常在0.1~5mm之间,也有研究^[12,28]使用10mm以上的橡胶颗粒。无论何种掺入方式,橡胶颗粒掺入量通常都在骨料体积的50%以下,少数研究^[16]等体积取代粗骨料量达到100%。

由于橡胶颗粒能够强烈降低混凝土的强度,目前研究者在橡胶混凝土各种性能的研究中所使用的橡胶颗粒掺量通常较低,而且由于所使用的橡胶颗粒尺寸较小,用橡胶颗粒取代混凝土细骨料的研究更多一些。

1.3.3 橡胶颗粒对混凝土性能的改善作用

1.3.3.1 橡胶颗粒可以降低混凝土的密度

由于橡胶颗粒本身密度通常在 $1.0 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 之间,小于普通混凝土的密度,掺入橡胶颗粒的混凝土密度必然降低。史新亮^[44]研究认为橡胶混凝土表观密度随橡胶颗粒掺量增加而降低,当橡胶颗粒等体积取代混凝土中细集料砂子的量达到40%时,橡胶混凝土表观密度降低59%,而且橡胶颗粒粒径越小,橡胶混凝土的表观密度降低越多。Najim等^[45]总结发现,当橡胶颗粒等体积取代混凝土中所有集料的50%时,橡胶混凝土干密度降低到75%,而仅取代细集料时,橡胶混凝土干密度降低在10%~30%之间。文献[28]认为橡胶颗粒的粗糙表面包裹的空气进一步降低了橡胶混凝土的密度。

1.3.3.2 橡胶颗粒提高了混凝土抗收缩开裂性

Raghvan等^[16]研究认为5% (质量分数) 掺量的橡胶颗粒可以减小砂浆的塑性收缩,而且可以将开裂宽度从空白试样的0.9mm减小到0.4~0.6mm,开裂时间从空白试样的30min增加到15% (质量分数) 橡胶颗粒掺量的1h。尤伟等^[46]也发现橡胶颗粒的掺入能够有效减小试件的裂缝总长度,并且认为在一定细度及掺量范围内的橡胶颗粒对水泥基材的干缩性能是有利的。周梅^[47]研究发现橡胶颗粒会增加混凝土的收缩性能,但没有说明橡胶颗粒对混凝土开裂性能的影响。

1.3.3.3 橡胶颗粒改善了混凝土的韧性和抗冲击性

Najim 等^[45]用混凝土抗折应力-挠度曲线下面积表征自密实混凝土的韧性,研究发现橡胶颗粒等质量取代混凝土细集料 5% 时,与空白混凝土相比韧性增加 75%, 10% 时增加 102%, 15% 时增加 118%。Khaloo 等^[48]研究发现直到橡胶颗粒体积含量达到 25% 时,橡胶混凝土的韧性都在增加,掺量再高时韧性开始降低。朱涵等^[49]研究也表明掺入橡胶集料可有效地提高混凝土的韧性和变形性能。其他研究者 Taha 等^[50], Sukontasukkul 等^[51]也都得到了相似的结果。而且朱晓斌^[52]还发现橡胶混凝土韧-脆转变临界掺量约为 $60\text{kg}/\text{m}^3$, 且韧性随着掺量的增大而增大,掺量大于 $180\text{kg}/\text{m}^3$ 后韧性增加趋于平稳。

橡胶混凝土在一定掺量下韧性可以增强,则其抗冲击性能也会改善。Topcu 等^[53]研究发现掺入橡胶颗粒可以增强混凝土的抗冲击性能。Atahan 等^[54]也发现了同样的结果。

对于橡胶混凝土的抗冲击性能改善原因,通常认为橡胶颗粒的掺入使橡胶混凝土韧性得到了改善,在受到冲击荷载时,橡胶混凝土内部产生的裂纹在扩展过程中能量被橡胶颗粒吸收,阻止了裂纹的扩展。同时橡胶混凝土内各点在受冲击方向能够产生比素混凝土大的位移,并产生振荡位移回复,有利于能量的吸收和耗散。

1.3.3.4 橡胶颗粒改善了混凝土的吸声降噪以及隔热性能

橡胶材料作为一种弹性材料,声波传播速度小,能量损耗大,因而具有良好的吸声隔音效果。许多研究者^[55,56]开展了关于橡胶混凝土的吸声降噪性能研究,发现随橡胶颗粒掺量增加,混凝土的动弹模量和固有频率降低,超声波传播速度下降,表现出良好的吸声降噪性能。史巍等^[55]通过超声波检测方法对橡胶颗粒水泥砂浆隔声性能进行了研究,发现橡胶颗粒以 25% 等体积取代砂子时,水泥砂浆固有频率下降 17%,动弹模量下降 40%,同时发现氢氧化钠溶液处理橡胶颗粒对隔声性能没有改善作用。Piti 等^[56]研究表明声波频率大于 500Hz 后,橡胶混凝土的吸声系数提高,1000Hz 以上时吸声系数提高更加显著。

由于橡胶颗粒本身具有良好的隔热性能,同时在掺入混凝土后会引入较多气泡,对混凝土的隔热性能起到改善作用。Yesilata 等^[57]研究表明废旧橡胶颗粒的掺入可以将混凝土的隔热性能提高 18.52%。Piti 等^[56]用橡胶颗粒取代混凝土的细集料,发现混凝土的导热系数降低了 20%~50%。Benazzouk 等^[58]研究了橡胶水泥浆体的隔热性能,发现随橡胶颗粒掺量增加,试样导热系数减小,当橡胶体积含量为 50% 时,热导率由纯水泥浆体的 $1.16\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 降低为 $0.47\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,降低了近 60%;而且通过将橡胶水泥浆体看成由气孔、橡胶、水泥基体构成的三相匀

质体系,建立了导热模型,推导出了计算橡胶水泥浆体导热系数的公式,并进行了验证。

1.3.3.5 橡胶颗粒改善了混凝土的抗渗性

胡鹏等^[29~31]研究了掺入橡胶颗粒后混凝土渗透性能的变化,并从混凝土孔结构方面分析了原因,总结了混凝土渗透性与强度之间的关系。发现当橡胶颗粒(3~4mm)掺量为 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 时,其抗渗性能最好,低于或高于 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 时,渗水高度和渗透系数都将增大,这可能是由于橡胶颗粒的掺入改变了混凝土的微观孔结构,包括改变了混凝土的毛细孔率和毛细孔半径,并减少了毛细孔之间的相互贯通,防止了网状孔结构体系的形成。并且,橡胶微粒的存在,增大了液体渗流的阻力,降低了毛细孔的抽吸作用。陈波等^[59]等研究发现当橡胶粉(颗粒)的掺量控制在10%以下时,可以改善混凝土的抗渗性能,但当橡胶颗粒(3~4mm)掺量再增加时,抗渗性能会逐渐降低;橡胶粉与橡胶颗粒对抗渗性能的改善效果差别不大。

1.3.3.6 橡胶颗粒改善了混凝土的抗冻融性

Richardson 等^[60]研究表明混凝土中掺入0.6% (质量分数)的废旧橡胶颗粒便可以提高混凝土的抗冻融性,并且阐述了橡胶颗粒的引气作用对橡胶混凝土抗冻融性能改善机理。Siddique 等^[28]研究表明10%、15%橡胶颗粒体积掺量可以提高混凝土抗冻融性能,但20%以上的掺量反而降低了混凝土抗冻融性能。陈波等^[59]发现0.14mm橡胶颗粒对混凝土的抗冻融性改善好于引气剂,而3~4mm橡胶颗粒与引气剂效果相当。史新亮^[44]的研究结果表明橡胶颗粒等体积取代30%的砂时,橡胶混凝土达到300次冻融循环而不被破坏,质量损失率小于1.5%,相对耐久性指数大于73%。

1.3.3.7 橡胶颗粒改善了混凝土的耐高温性

Herna'ndez-Olivaresa 等^[37]将相对于混凝土总体积3%、5%、8%的橡胶颗粒分别掺入混凝土,制成 $200\text{mm}\times 300\text{mm}\times 50\text{mm}$ 试样,按EN-UNE1363-1标准进行单面受火试验,发现未掺橡胶颗粒的高强混凝土表面发生了爆裂,而掺入橡胶颗粒的高强混凝土表面只出现了小孔和裂纹,掺入橡胶颗粒的混凝土试样试验后弯曲程度没有空白试样大,而且破坏深度(温度达到 500°C 时的深度)也比空白试样小。李丽娟等^[38]将相对于胶凝材料质量1%、2%、3%、4%的橡胶颗粒掺入高强混凝土,制成 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的立方块,放入炉子按ISO834标准升温到 500°C ,保温1h,分别观察表面、测量质量损失和残余强度,发现普通高强混凝土与橡胶颗粒改性高强混凝土都有爆裂发生,随着橡胶颗粒粒径的增加,爆裂

现象加重。当外掺 40 目 ($0.2 \sim 0.4\text{mm}$) 的橡胶颗粒, 且掺量低于 16.2kg/m^3 时, 试件均保持外观完整, 质量损失不大于 5%; 表面不发生爆裂的橡胶颗粒混凝土, 强度增长 4%~15%。

1.3.4 橡胶颗粒对混凝土强度性能的影响

橡胶砂浆混凝土的机械性能是目前研究最多的问题, 主要研究了废旧轮胎橡胶颗粒掺量以及颗粒大小对砂浆或混凝土抗压、抗折、劈裂抗拉强度的影响。下面从不同方面进行详细总结。

几乎所有研究都表明橡胶颗粒的掺入会剧烈降低砂浆或混凝土的抗压抗折强度, 但相同掺量下, 抗折强度较抗压强度降低的少, Toutanji 等^[19]以小于等于 12.5mm 的橡胶颗粒全部取代混凝土中的粗骨料, 混凝土抗压强度降低 75%, 而抗折强度只降低了 35%, 刘学艳等^[20]研究发现当以橡胶颗粒等体积取代混凝土中 7% 的砂子时, 抗压强度下降了一个等级, 而抗折强度只下降 0.2%。黄少文等^[42]认为当掺量小于 10% 时, 砂浆 3 天和 7 天抗压强度几乎不受影响, 而且当橡胶颗粒掺入量小于水泥质量的 5% 时, 砂浆 3 天抗压强度还会有所升高。何政等^[61]试验结果也表明当橡胶颗粒等体积取代砂浆中砂子量为 1% 时, 砂浆早期强度有所提高。董建伟^[62]的研究结果表明掺入橡胶颗粒对混凝土的早期强度影响较小。

对于橡胶颗粒尺寸对混凝土抗压强度的影响研究有不同的结果, 文献[11, 21]认为粗橡胶颗粒对混凝土抗压强度的降低作用高于细橡胶颗粒; 文献[22, 23, 63]得出了相反的结果, 文献[25]同时认为当橡胶颗粒与水泥质量比大于 0.45 后, 粗细颗粒对混凝土抗压强度的影响差别就不明显了; 文献[38, 64]研究认为不同颗粒尺寸对混凝土影响差别不大。文献[42, 61]认为粗橡胶颗粒对水泥砂浆抗压强度的降低高于细橡胶颗粒; 文献[65]得出了相反的结果。Sukontasukkul 等^[51]分别用 6 目 ($3.0 \sim 4.0\text{mm}$)、20 目 ($0.5 \sim 1.0\text{mm}$) 以及 6 目和 20 目混合橡胶颗粒进行试验, 发现掺混合颗粒混凝土抗压强度高于单掺强度。

混凝土抗压、抗折强度随橡胶颗粒掺量的增加而降低, 但并不是线性降低。Toutanji 等^[19]研究结果表明当橡胶颗粒按 25%、50%、75%、100% 等体积取代混凝土中的粗骨料时, 混凝土抗压抗折强度都是低掺量时降低较快, 之后降低变慢。李丽娟^[35]研究得到当橡胶颗粒在混凝土中掺量达到 21.6kg/m^3 前强度降低较快, 而之后强度下降曲线变平缓。

混凝土劈裂抗拉强度随橡胶颗粒的加入而降低, 但降低幅度比抗压强度小, 但也有不同的试验结果。Albano 等^[63]用混凝土总质量 10% 的 0.59mm 橡胶颗粒等质量取代细骨料, 发现抗压强度降低了 88%, 而劈裂抗拉强度降低量小于 35%; Topcu 等^[21]以 45% 的 0~1mm 橡胶颗粒等体积取同时取代细骨料和粗骨料,

发现抗压强度降低了 37.1%，劈裂抗拉强度降低了 64.8%。

熊杰等^[64]研究了 $\phi 150\text{mm} \times 300\text{mm}$ 圆柱试样、 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 和 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 立方体试样橡胶混凝土（橡胶颗粒等体积取代粗骨料 15%、30%、45%）抗压强度之间的换算关系，发现换算系数离散性较大。

文献 [38, 66] 研究发现掺入橡胶颗粒虽然降低混凝土的抗压强度，但强度随养护龄期的发展与普通混凝土一致。

文献 [19, 62, 65, 67] 都发现当压力达到破坏压力时，橡胶混凝土试块并不像普通混凝土试块一样发生崩裂，而是保持相对完整形状，只是在表面出现纵向裂纹，破坏后仍能够承受一定的压力。

Eldin 等^[68]使用神经网络模型对橡胶混凝土抗压强度和抗拉强度进行预测，预测结果与试验结果最大相差 9.2%。刘春生^[69]、刘锋^[70]在细观层次上将橡胶集料混凝土离散成为粗集料，橡胶集料，以及水泥砂浆体所组成的三相复合材料，利用有限元方法分析材料在受到压力时的应力分布和变形情况，计算出了橡胶集料混凝土试件受压状态下各相材料的应力应变场，发现橡胶集料具有很大变形但受力却极小，说明了橡胶集料对混凝土宏观力学特性的影响。

橡胶颗粒降低混凝土强度的原因^[45]主要有两个方面，一是橡胶与混凝土基体之间巨大的弹性模量差异，二是橡胶颗粒与混凝土基体间薄弱的界面结合。橡胶颗粒与混凝土基体的弹性模量差异是本身性质决定的，是无法改变的，而且橡胶混凝土许多性能改善也正是利用了橡胶颗粒的低模量高弹性性质。为了减小橡胶颗粒对混凝土强度性能的劣化作用，只有从改善橡胶与混凝土基体的界面结合入手。

1.4 橡胶-水泥石界面研究现状

橡胶颗粒掺入混凝土可以降低混凝土的密度，适量掺入可以改善混凝土的收缩开裂性、韧性和抗冲击性能、吸声降噪和隔热性能、抗渗性和抗冻融性，对混凝土的耐火性能也有一定提高。但橡胶颗粒对混凝土的强度性能有剧烈的影响，这是橡胶颗粒真正应用于水泥混凝土需要克服的难题。为了改善橡胶颗粒与水泥基体的界面结合，研究人员开展了大量工作，主要是对橡胶颗粒进行表面改性，其方法按作用原理可分为橡胶颗粒表面物理清洗法和化学改性法两个方面。

1.4.1 物理清洗法表面改性

物理清洗法主要目的是清洗掉吸附在橡胶颗粒表面的杂质和扩散到表面的防护体系和增塑软化体系物质，如石蜡、硬脂酸、油酸、松焦油、三线油、六线油等。清洗后的橡胶颗粒表面憎水性减弱，表面活性点可以和水水泥基体较好的结合，从而改善橡胶颗粒水泥基体界面。