第 48 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 8
2020 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200233

养护制度对超高性能混凝土抗高温爆裂性能的影响

牛旭婧[1,2]，乜　颖[3]，朋改非[2]，尚亚杰[4]，丁　宏[5]，曲维峰[5]

(1. 清华大学水沙科学与水利水电工程国家重点实验室，北京 100084；2. 北京交通大学土木建筑工程学院，北京 100044；
3. 北京住总集团有限责任公司，北京 100061；4. 北京新航城控股有限公司，北京 102602；
5. 北京建工恒均工程检测有限公司，北京 102612)

摘　要：采用 4 种不同养护制度(20 ℃水养、热水养护、干热养护和热水-干热组合养护)制备超高性能混凝土(UHPC)，测定其高温爆裂行为，并结合多种微观测试技术，对 UHPC 的微观结构进行分析。结果表明：组合养护能够明显改善 UHPC 的抗高温爆裂性能，且当先进行 90 ℃热水预养护 2 d，再进行 250 ℃干热养护 3 d 时，混凝土的高温爆裂现象完全被抑制。明显不同于通常的掺加聚丙烯纤维抑制爆裂的是，热水-干热组合养护是一种新的抑制爆裂方法。其机理是内部游离水的减量化机理，即：组合养护可使 UHPC 内部建立一种高温蒸汽环境，有效促进水泥水化、激活掺合料的火山灰活性，导致许多致密的水化产物得以生成，同时消耗大量混凝土内部游离水，使得制备出的 UHPC 在高温加热过程中所能形成的蒸汽压较低，不足以引发高温爆裂。

关键词：超高性能混凝土；组合养护；高温爆裂；微观结构；游离水
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1212–11
网络出版时间：2020–06–23



Influence of Curing Regime on Resistance of Ultra-High Performance Concrete to Explosive Spalling Under High Temperature

NIU Xujing[1,2], *NIE Ying*[3], *PENG Gaifei*[2], *SHANG Yajie*[4], *DING Hong*[5], *QU Weifeng*[5]

(1. State Key Laboratory of Hydroscience and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Faculty of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 3. Beijing Uni-Construction Group Co., Ltd., Beijing 100061, China; 4. Beijing New Aerotropolis Holdings Co., Ltd., Beijing 102602, China; 5. Beijing Construction Engineering Group (BCEG), Hengjun Engineering Detection Co., Ltd., Beijing 102612, China)

Abstract: Explosive spalling behavior and microstructure of ultra-high performance concrete (UHPC) prepared with four different curing regimes (*i.e.,* 20 ℃ water curing, hot water curing, dry air heating and hot water-dry air combined curing) were investigated. The results indicate that the combined curing is efficient to enhance resistance of UHPC to explosive spalling under high temperature. No spalling occurs on the UHPC cured by 90 ℃ hot water curing for 2 d and 250 ℃ dry air heating for 3 d. Such a combined curing is a novel approach to prevent explosive spalling of UHPC at elevated temperature, which is different from adding polypropylene fiber usually employed. It can be attributed to an internal free water minimizing mechanism. During dry air heating within the combined curing, a high-temperature steam environment can be established inside UHPC. Thus, further hydration of residual cement and pozzolanic reaction of mineral admixtures both can be activated to form massive dense hydrates. Meanwhile, most of internal free water has been consumed, so that the vapor pressure inside UHPC under high temperature is decreased, hence prohibiting the spalling occurrence efficiently.

Keywords: ultra-high performance concrete; combined curing; explosive spalling under high temperature; microstructure; free water

超高性能混凝土(UHPC)自问世以来，凭借其超高的抗压强度和极为优异的耐久性能等突出优点[1–2]，逐渐受到工程界的广泛青睐[3–4]。然而，微观结构高度致密的 UHPC，容易在高温条件下发生

收稿日期：2020–03–31。　修订日期：2020–04–18。
基金项目：国家自然科学基金(51878032，51278048)；北京市自然科学基金(8172036)。
第一作者：牛旭婧(1989—)，女，博士。
通信作者：朋改非(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–03–31.　**Revised date:** 2020–04–18.
First author: NIU Xujing (1989–), female, Ph.D.
E-mail: wonderfulnxj@tsinghua.edu.cn
Correspondent author: PENG Gaifei (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: gfpeng@bjtu.edu.cn

爆裂[5]，这将会造成保护层逐渐脱落，结构内部钢筋裸露，进而导致构件承载力严重丧失，给结构安全带来重大隐患。因此，研究 UHPC 的抗高温爆裂性能及其改善措施极为必要。

研究表明，蒸汽压机理是控制混凝土高温爆裂发生的主要机理[6]。高温火灾作用下，UHPC 高度致密的微观结构将会阻碍水蒸汽的迁移和向外释放，从而使得混凝土内部产生较高的蒸汽压力，引发高温爆裂[7]。同时，混凝土内部湿含量是影响高温爆裂性能的重要因素[8]。以 10 ℃/min 的升温速率自 20 ℃加热至 800 ℃过程中，湿含量 0%的 UHPC 未有任何爆裂现象发生，而湿含量为 25%及以上的 UHPC 均发生了高温爆裂，且湿含量越大，爆裂越严重[9]。

掺加适量熔点较低(150~175 ℃)的聚丙烯(PP)纤维，利用纤维高温熔化后形成的连通孔隙，释放混凝土内部蒸汽压，是缓解甚至抑制高温爆裂发生的主要途径[10]。Bangi 等[11]通过测定高温时混凝土内部的蒸汽压，再次证实了 PP 纤维在抑制高温爆裂方面的作用效果。Ju 等[12]对掺加不同掺量 PP 纤维的 UHPC 进行了高温爆裂试验发现，PP 纤维可以显著缓解混凝土的爆裂程度，例如：推迟爆裂发生的起始温度、缩短爆裂时间等。同时纤维掺量越高，UHPC 的抗高温爆裂效果越好，当 PP 纤维的体积掺量达到或超过 0.9%时，可以完全抑制高温爆裂的发生。基于上述 PP 纤维熔化带来的“泄压”效果，学者们开始尝试对其他低熔点的聚合物纤维展开试验研究发现，掺加聚乙烯醇纤维(熔点约 210~230 ℃)[13−14]或尼龙纤维(熔点约 225 ℃)[15]也可达到减轻甚至抑制 UHPC 高温爆裂的目的，且纤维总掺量相同时，PP 纤维与尼龙纤维混杂的作用效果较二者单掺时更佳[15]。然而，弹性模量较低的聚合物纤维在提高 UHPC 抗高温爆裂性能的同时，可能会对其力学性能产生一定的不利影响[13, 16]。

近年来，热养护制度作为改善 UHPC 微观结构和力学性能的重要手段[17−18]，受到了国内外研究的广泛关注。Helmi 等[19]研究发现，采用 240 ℃干热养护 48 h 时，UHPC 在 7 d 时的抗压强度比 20 ℃水养时提高了 44%。相比于单一热养护，组合养护改善 UHPC 力学性能的效果更优[20]。郭鹏等[21]研究指出，先进行热水预养护，再进行干热养护可以显著提高 UHPC 的抗压强度，例如：80 ℃热水养护 8 h 时 UHPC 的抗压强度仅为 175 MPa，而经历 80 ℃热水养护 8 h+200/250/300 ℃干热养护 8 h 后，混凝土的抗压强度分别提高至 198、224 和 209 MPa，这主要是与高温养护促使水泥基体中硅酸盐聚合度提高，导致水化硅酸钙晶型发生转变有关。可见，热养护后的 UHPC 具有了更高的抗压强度和更为致密的微观结构，那么它们的抗高温爆裂性能如何呢？是否会随强度和致密性的提高而逐渐下降呢？不同养护制度之间有何差异呢？关于这些问题的研究目前鲜有报道。

鉴于此，对经历 4 种不同养护制度(20 ℃水养、热水养护、干热养护和热水-干热组合养护)后 UHPC 的抗高温爆裂性能进行了研究，并以微观测试技术为辅助，探明了热水-干热组合养护的作用机理。

1　实验

1.1　原材料及配合比

胶凝材料包括：P•II 52.5 R 的硅酸盐水泥、硅灰、粉煤灰和矿粉；粗骨料为玄武岩碎石，粒径分为 5~10 mm 和 10~16 mm (质量比为 3:7)；细骨料为机制砂，细度模数 2.94，堆积密度约为 1 650 kg/m^3；外加剂是聚丙烯酸酯高效减水剂，减水率 40%。所用的纤维(物理性能指标见表 1)包括两类：一类是聚丙烯(PP)纤维；一类是环保波纹型钢纤维，由废旧轮胎中回收加工制成，并经 450 ℃高温处理，以去除表面附着的橡胶颗粒。已有研究表明[22]，环保型钢纤维可以显著减轻 UHPC 的高温爆裂，同时提高 UHPC 的断裂韧性。

采用上述原材料制备 3 种类型 UHPC(水胶比均为 0.18)。表 2 列出了 3 种 UHPC 和对应净浆试件的配合比。

表 1　纤维的物理性能

Table 1　Physical properties of fibers

Fiber type	Shape	Tensile strength/MPa	Length/mm	Diameter/mm	Density/(g·cm^{-3})
Steel fiber	Crimped	2 000	46	1.0	7.8
PP fiber	Straight	400	19	0.02	0.9

PP is polypropylene.

表 2　UHPC 和净浆的配合比

Table 2　Mix proportions of UHPC and paste　kg/m^3

Types of concrete	Cement	SF	FA	GGBS	Artificial sand	Coarse aggregate	PP fiber	Steel fiber
Plain UHPC	540	90	180	90	620	930	0	0
S-UHPC	540	90	180	90	620	930	0	39
PS-UHPC	540	90	180	90	620	930	1.35	39
Paste	540	90	180	90	0	0	0	0

GGBS is ground granulated blast furnace slag; SF is silica fume; FA is fly ash.

1.2 养护制度及 28 d 混凝土强度

试件成型后标养 24 h 拆模，随后进行不同的养护处理(20 ℃水养、热水养护、干热养护和热水-干热组合养护)。热养护完成后的试件，全部放置在温湿度恒定(20 ℃、相对湿度为 50%)的环境中直到测试。各组 UHPC 经历的养护制度及到 28 d 龄期时的抗压强度、劈裂抗拉强度如表 3 所示。其中抗压强度和劈裂抗拉强度试验用试件均为边长 100 mm 的立方体，试验方法依据 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》。

表 3 养护制度及龄期 28 d 时 UHPC 的强度

Table 3 Curing regimes and strength of UHPC at 28 d

Concrete	Identification	Curing feature		Strength/MPa	
		Stage 1	Stage 2	Compressive	Tensile splitting
Plain UHPC	NW	20 ℃ in water for 27 d		119.4	4.6
	HW2	90 ℃ in hot water for 2 d		131.6	6.8
	200DA-2d	200 ℃ in dry air for 2 d		161.6	6.2
	200CC-1d	90 ℃ in hot water for 2 d	200 ℃ in dry air for 1 d	164.1	6.4
	200CC-2d	90 ℃ in hot water for 2 d	200 ℃ in dry air for 2 d	177.6	7.3
	200CC-3d	90 ℃ in hot water for 2 d	200 ℃ in dry air for 3 d	183.3	7.5
	250CC-3d	90 ℃ in hot water for 2 d	250 ℃ in dry air for 3 d	197.1	8.0
S-UHPC	200CC-3d	90 ℃ in hot water for 2 d	200 ℃ in dry air for 3 d	190.1	12.5
	250CC-3d	90 ℃ in hot water for 2 d	250 ℃ in dry air for 3 d	209.7	19.4
PS-UHPC	200CC-3d	90 ℃ in hot water for 2 d	200 ℃ in dry air for 3 d	185.3	11.8
	250CC-3d	90 ℃ in hot water for 2 d	250 ℃ in dry air for 3 d	193.6	18.0

1.3 试验方法

(1) 高温爆裂试验：制备 2 种不同批次的混凝土分别用于探索试验和优化试验。前者选用的混凝土为经历 4 种不同养护制度(NW、HW2、200DA-2d 和 200CC-1/2/3d)的 UHPC 基体。后者为经历 2 种不同温度组合养护(干热养护分别为 200 ℃和 250 ℃)的 3 种类型 UHPC，包括：UHPC 基体，S-UHPC 和 PS-UHPC。试件为边长 100 mm 的立方体，测试龄期为 28 d。

高温爆裂试验依据文献[9, 23]中的方法进行，仪器为箱式电阻炉(带有温度控制器，可实时显示炉膛内部温度数据)，升温速率 10 ℃/min，自 20 ℃加热至目标温度 800 ℃。升温过程中，每隔 2 min 记录 1 次温度表读数(对应炉膛内距离试件上表面 40 mm 处热电偶所在的环境温度)，并根据读数绘制时间-温度曲线，记为试验实际升温曲线。由于试验条件所限，研究中炉膛实际升温曲线与国际标准(ISO-834)曲线略有差异，如图 1 所示。此外，试验过程中试验人员仔细倾听炉膛中传出的爆裂声响大小，并记录对应的时间和炉膛温度。将首次爆裂声响对应的温度记为爆裂起始温度，最后 1 次爆裂声响对应的温度记为爆裂终止温度，二者之间的差值记为爆裂起止温差。人耳听到炉膛中传出的“噼啪声”记为轻微爆裂；传出的“砰”的巨大声响记为严重爆裂。根据记录的爆裂声响大小、时间和温度数据，在实际升温曲线上绘制爆裂发生的温度范围。

当炉温升至 800 ℃时终止试验，并打开炉门自然冷却，待降至室温后将试件取出。对高温爆裂试验后的试件形态进行拍照记录。

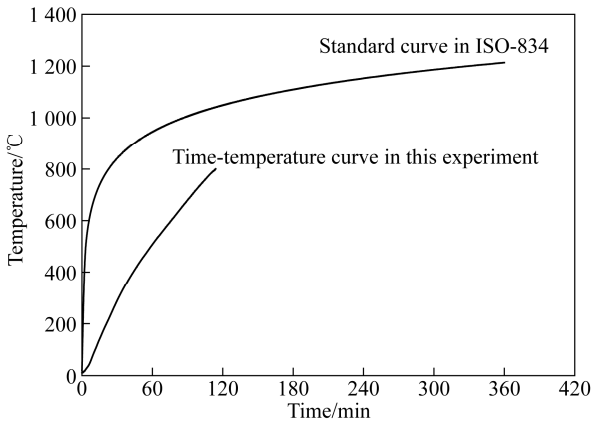


图 1 高温爆裂试验中的实际升温曲线与 ISO-834 标准升温曲线

Fig. 1 Time-temperature curve of explosive spalling test in this experiment and standard curve in ISO-834

(2) 游离水测定[24]：自混凝土立方体试件内选取 5~8 个砂浆小颗粒，总质量 2~3 g，放于丙酮中浸泡 2 d 后取出，在温度(20±2) ℃、相对湿度(50±5)%的环境中自然晾干 4 h，称其质量。根据样品前后的质量差计算砂浆内部的游离水含量。

(3) XRD 测试：根据表 2 中的配合比，制备边

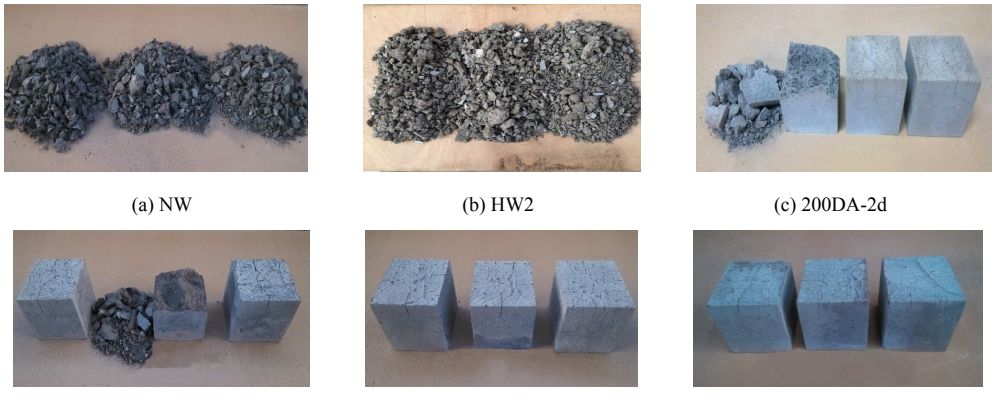
长 100 mm 的立方体净浆试件。龄期 28 d 时，自上述净浆试件内部选取薄片样品，放于异丙醇中浸泡 7 d，之后取出放入真空干燥皿中干燥至少 3 d。测试前，对样品进行破碎研磨处理，研磨过程中加入氧化锌作为内标参照物，混合研磨均匀后过 45 μm 的筛。试验仪器为日本理学 D/max-2500PC 型全自动粉末 X 射线衍射仪，工作电流 100 mA，电压 40 kV，扫描范围 2θ=5°~70°，步长为 0.02° (2θ)，扫描时间为 30 s。

(4) TGA 测试：按上述同样方法制备薄片净浆样品，经异丙醇浸泡和真空干燥后进行破碎研磨处理，并过 45 μm 的筛，样品总质量约 20~30 mg。测试的仪器为 NETZSCH STA 449F3，测试范围 50~1 000 ℃，升温速率 10 ℃/min，全程氮气保护，气流 50 mL/min。

2　结果与讨论

2.1　高温爆裂试验

2.1.1　探索试验　　经历不同养护制度后的 UHPC 基体，在高温爆裂试验后的外观形貌如图 2 所示。根据高温爆裂试验记录，绘制 UHPC 升温曲线和爆裂发生的温度范围(见图 3，此处涉及的温度均为炉膛温度)。可见，养护制度显著影响 UHPC 基体的抗高温爆裂性能。



(a) NW　(b) HW2　(c) 200DA-2d

(d) 200CC-1d　(e) 200CC-2d　(f) 200CC-3d

图 2　经历不同养护制度的 UHPC 基体在高温爆裂试验后的外观形貌

Fig. 2　Morphology of plain UHPC under various curing regimes after explosive spalling tests

经历 3 种单一养护后，UHPC 基体在高温加热过程中均发生了爆裂：经 20 ℃水养(NW，见图 2a 和图 3a)后，高温爆裂现象尤为严重，试件全部爆裂为细小的碎块，爆裂自 373.8 ℃开始，至 569.2 ℃终止，并伴随有严重爆裂出现(起止温差为 181.3 ℃)；经热水养护(HW2，见图 2b 和图 3b)后，混凝土仍发生了十分剧烈的爆裂，未有任何完整块体爆裂，爆裂的起始和终止温度分别为 410.7 ℃和 665.3 ℃，持续时间长达 46 min，并伴随有约 38 min 的严重爆裂现象出现；采用单一干热养护(200DA-2d，见图 2c 和图 3c)后，UHPC 基体的爆裂程度有所缓解，但仍有 1/3 的试件发生了爆裂，部分碎块从试件顶部剥落，爆裂自 578.6 ℃开始至 584.9 ℃终止。

值得关注的是，与单一养护制度相比，热水-干热组合养护后 UHPC 基体的抗高温爆裂性能得到显著改善，且其中干热养护持续时间越长，改善效果越好。

对于经历 200CC-1d 组合养护的 UHPC 基体而言(见图 2d 和图 3d)，仅有 1/3 的试件发生了轻微的高温爆裂，且爆裂起始温度延长至 515.1 ℃，持续时间缩短为 14 min。同时，当组合养护中干热养护的持续时间延长至 2 d 和 3 d (200CC-2d 和 200CC-3d)时，UHPC 基体的高温爆裂现象完全消失，试验过程中未听到任何爆裂声响，试验后所有试件保持良好的完整性(见图 2e 和图 2f)，仅于试件表面出现了一些肉眼可见的微裂纹，呈十字形交错分布。

综上所述，热水-干热组合养护对抑制 UHPC 基体的高温爆裂具有十分显著的作用效果，且当组合养护中干热养护的持续时间为 3 d 时效果更佳。因此，在本研究的后续优化试验中，以干热养护时长 3 d 为基准进行了研究。

2.1.2　优化试验　　为进一步分析组合养护中干热养护温度的影响，展开优化试验，保持预养护制度(90 ℃热水养护 2 d)和干热养护时长(3 d)不变，但干热养护温度分别设定为 200 ℃和 250 ℃。采用 200CC-3d 和 250CC-3d 养护的 UHPC，经高温爆裂试验后的结果如图 4 和图 5 所示。

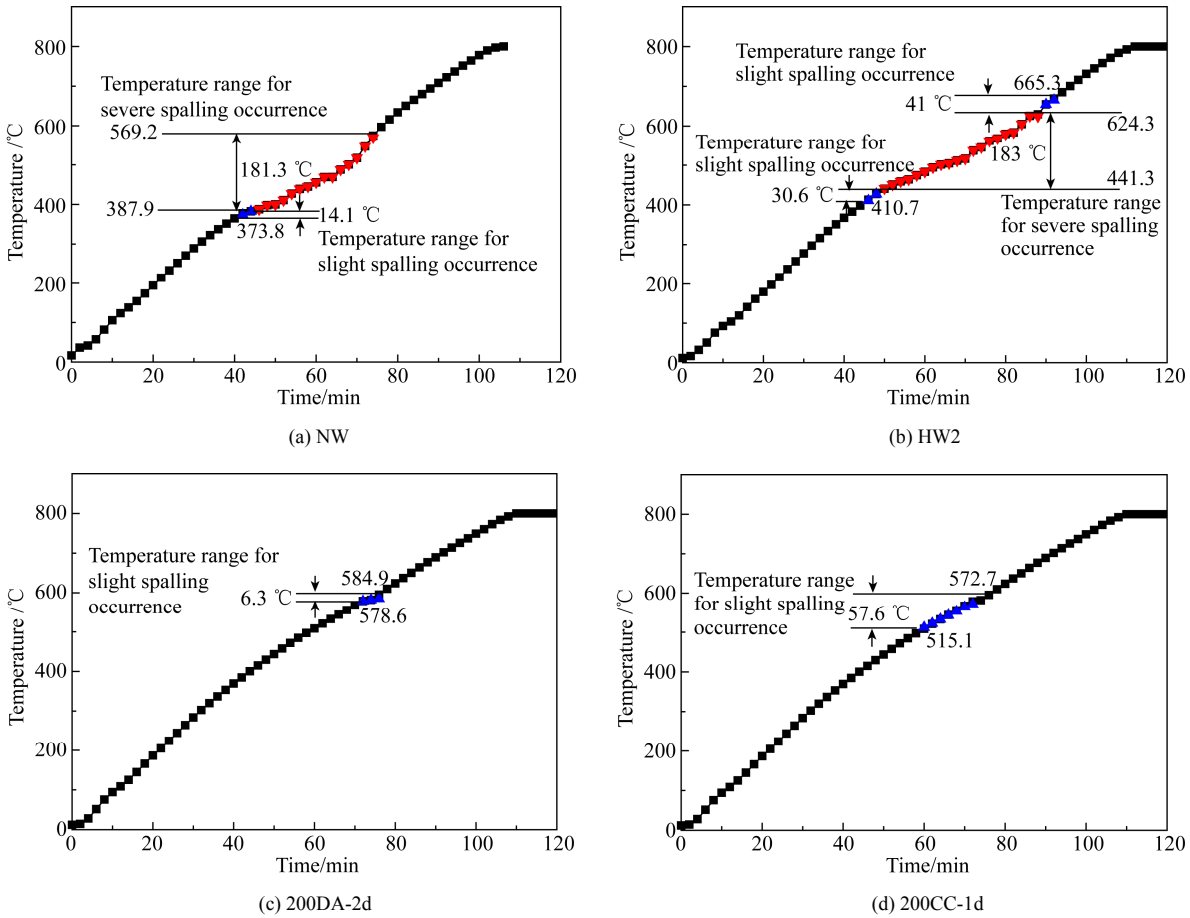
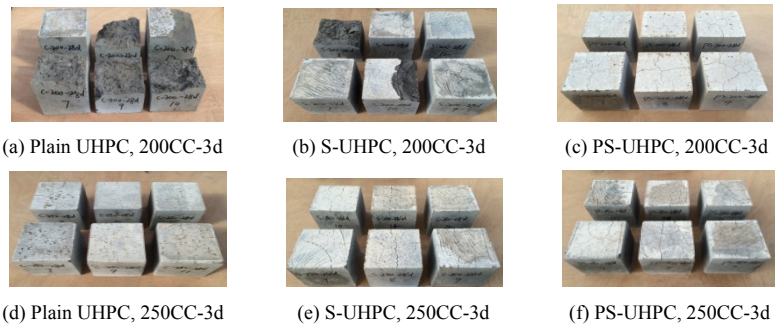


图 3 经历不同养护制度的 UHPC 基体在高温爆裂试验过程中的升温曲线及爆裂发生的温度范围

Fig. 3 Heating curves and ranges of temperature for spalling occurrence of plain UHPC cured under various curing regimes during explosive spalling tests



(a) Plain UHPC, 200CC-3d (b) S-UHPC, 200CC-3d (c) PS-UHPC, 200CC-3d

(d) Plain UHPC, 250CC-3d (e) S-UHPC, 250CC-3d (f) PS-UHPC, 250CC-3d

图 4 经 200CC-3d 和 250CC-3d 养护的 UHPC，在高温爆裂试验后的外观形貌

Fig. 4 Morphology of UHPC under combined curing regimes of 200CC-3d and 250CC-3d after explosive spalling tests

可见，经 200CC-3d 组合养护(其中干热养护温度为 200 ℃)后的 UHPC 基体，在高温加热过程中发生了一定程度的爆裂，部分碎块由试件顶部剥落；而当干热养护的温度升高至 250 ℃(对应组合养护制度为 250CC-3d)时，所有试件均未发生爆裂。这再次证实，热水-干热组合养护能够明显抑制 UHPC 的高温爆裂，且其中干热养护的温度越高，抑制高温爆裂的作用效果越显著。

此外，掺加纤维亦是缓解 UHPC 高温爆裂的有效途径，且纤维类型不同作用效果也有所差异。如图 4 和图 5 所示，当养护制度为 200CC-3d 时，在高温加热过程中，5/6 的 UHPC 基体试件发生了爆裂，自 521.4 ℃开始至 630.7 ℃停止，爆裂起止温差为 109.3 ℃，持续时间长达 20 min，并伴随有 16 min 的严重爆裂(557.2~630.7 ℃)；对于单掺钢纤维的 S-UHPC 而言，试验过程中仅有 2/6 的试件发生了爆裂，爆裂起始温度升高至 573.5 ℃，起止温差和持续时间分别为 37.7 ℃和 8 min，这主要是与钢纤

维的增强和阻裂抗拉作用有关；当混掺钢纤维和 PP 纤维时，PS-UHPC 的高温爆裂现象完全消失，仅于试件表面出现了一些宽大的宏观裂纹。可见，单掺钢纤维具有一定缓解 UHPC 高温爆裂的作用，如：提高爆裂起始温度、缩短爆裂时间等，但仍不足以抑制高温爆裂的发生；而混掺钢纤维-PP 纤维则更有助于消除 UHPC 的高温爆裂，这与以往的研究结果相一致[22, 25]。

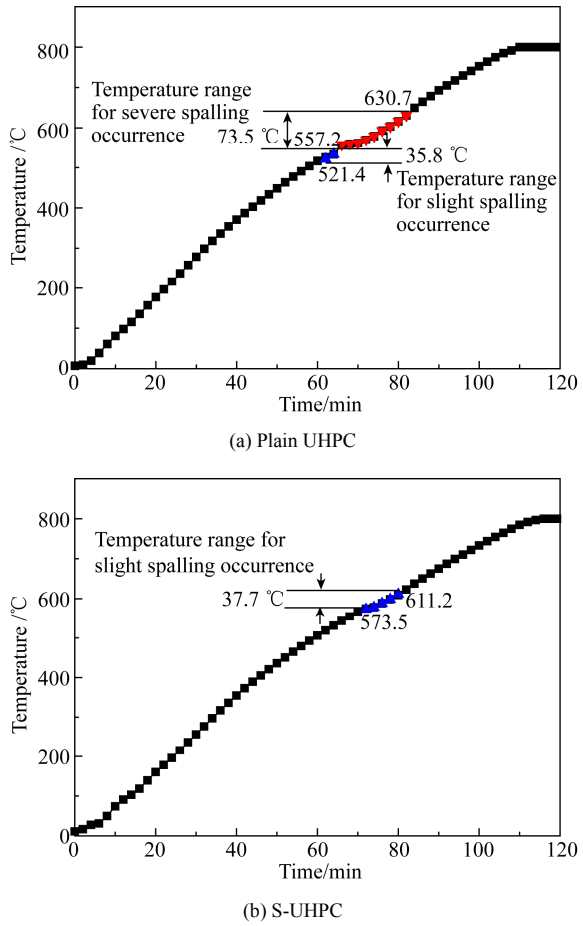


图 5　经历 200CC-3d 组合养护的 UHPC 基体和 S-UHPC，在高温爆裂试验过程中的升温曲线及爆裂发生的温度范围

Fig. 5　Heating curves and ranges of temperature for spalling occurrence of plain UHPC and S-UHPC cured under 200CC-3d during explosive spalling tests

由图 4 还可发现，当采用 250CC-3d 的组合养护时，S-UHPC 和 PS-UHPC 在高温加热过程中均未发生爆裂。需要指出的是，抑制这 2 种混凝土高温爆裂的机理既有相同之处，又有所差异。相同之处在于，两种混凝土均经过了 250CC-3d 的组合养护，其中干热养护阶段形成的高温、高湿、高压的“高温蒸汽”环境[26]，显著加速了残余水泥颗粒的进一步水化和掺合料的火山灰反应，使得大量混凝土内部游离水被消耗(见图 6)，导致 2 组 UHPC 在高温加热过程中所能形成的蒸汽压明显降低，进而有效地抑制了高温爆裂。不同之处在于，对于 PS-UHPC 而言，PP 纤维高温熔化后形成的连通通道也是释放混凝土内部分蒸汽压，抑制高温爆裂发生的辅助因素。当然，这些连通通道的存在，可能会给 UHPC 的力学性能带来不利影响，使得高温作用后混凝土的残余强度下降更多[16]。

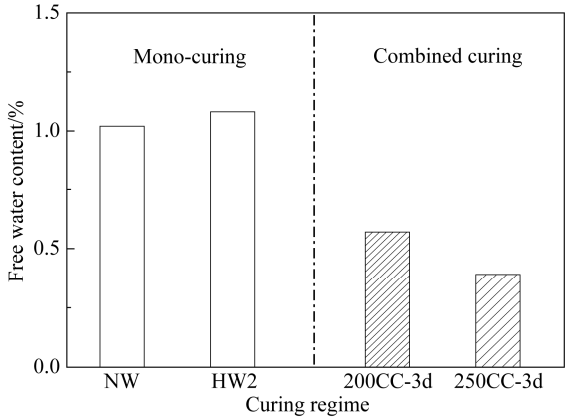


图 6　经单一水养和组合养护后砂浆内部游离水含量

Fig. 6　Free water contents in mortars subjected to only water curing or combined curing

需要说明的是，本研究中高温爆裂试验采用的试件为边长 100 mm 的立方体。若试件尺寸更大，水蒸汽向外逸出的路径更长，受到的阻碍也就更大，这将更有利于在组合养护中的干热养护阶段建立上述“高温蒸汽”环境。其结果是可以更加显著地促进水泥的进一步水化和掺合料的火山灰反应，导致 UHPC 内部残留的游离水数量更低，进而更好地抑制高温爆裂的发生。

观察 3 组经 250CC-3d 组合养护后的 UHPC，在高温爆裂试验后的外观形貌发现，其顶面(成型面)皆出现了许多较为宽大的宏观裂纹(如图 7 所示)。通过体视显微镜对最大裂纹宽度进行了测量发现，3 组 UHPC 经高温爆裂后顶面最大裂纹宽度从小到大的顺序依次为：S-UHPC、UHPC 基体和 PS-UHPC，数值分别为 658.51、680.30 μm 和 737.55 μm。这再次表明，掺加钢纤维可以有效阻止高温过程中 UHPC 表面微裂纹的扩展，具有一定的抗拉阻裂作用；而掺加 PP 纤维则会加重高温后 UHPC 表面微裂纹的形成，这可能是与纤维熔化后形成的连通通道在高温加热过程中被进一步粗化有关。

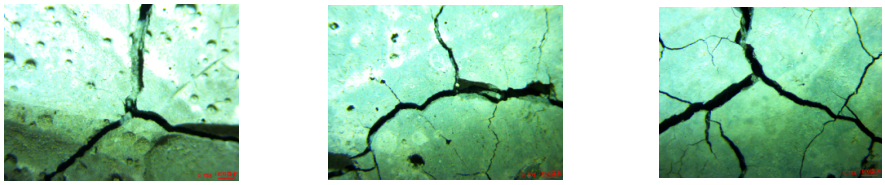
需要说明的是，爆裂试验选用的最高温度为

800 ℃。这是因为，已有研究报道表明，UHPC 发生高温爆裂的温度(炉膛温度)范围主要是在 250~770 ℃[27–29]，即在高于 800 ℃以上的温度下，UHPC 通常不会发生爆裂。

摸索试验与优化试验中所用的混凝土为不同批次，经 200CC-3d 组合养护后 UHPC 基体的两次高温爆裂试验结果大体一致，略有差异。不过，这并不影响试验的整体结论，即热水-干热组合养护可以显著提高 UHPC 的抗高温爆裂性能。

2.2 砂浆内部游离水含量

如前所述[7, 9]，蒸汽压机理是诱发 UHPC 高温爆裂的主要控制机理。高温加热过程中，UHPC 内部游离水逐渐蒸发形成水蒸汽，它们积聚在混凝土内部而无法快速释放，进而产生较高的蒸汽压力，引发爆裂。即，游离水是 UHPC 内部高温蒸汽压力形成的主要来源，换言之，游离水含量越低，高温时混凝土内部所能形成的蒸汽压也就越小，进而越不易引发爆裂，这得到了已有研究[30]的证实。该研究对不同湿含量(游离水含量的多少直接决定湿含量的大小)条件下 UHPC 基体高温时的内部蒸汽压进行了测定发现，湿含量分别为 0%、50%、75%和 100%时，距离试件(直径 100 mm，高度 210 mm)底部 2.5 cm 处的高温峰值蒸汽压分别为 0.082、1.621、2.080 MPa 和 5.204 MPa。因此，查明 UHPC 内部游离水含量，对分析其高温峰值蒸汽压力和高温爆裂性能具有重要意义。



(a) Plain UHPC (b) S-UHPC (c) PS-UHPC

图 7 经 250CC-3d 组合养护的三组 UHPC，在高温爆裂试验后的顶面裂纹情况

Fig. 7 Distribution of cracks on top surface of three types of UHPC subjected to 250CC-3d after explosive spalling tests

根据高温爆裂试验结果可知，经单一水养(NW 和 HW2)和组合养护(200CC-3d 和 250CC-3d)后的 UHPC 基体，在高温加热过程中分别呈现出 2 种典型的爆裂结果，即极为严重的爆裂和几乎不爆裂。因此，为突出组合养护对 UHPC 内部游离水的作用效果，选取上述 4 种养护制度(NW、HW2 和 200CC-3d、250CC-3d)制备的试件进行研究，结果如图 6 所示。

与单一水养时相比，组合养护后砂浆内部游离水含量显著下降，且其中干热养护的温度越高，游离水含量越低。例如：经 200CC-3d 和 250CC-3d 组合养护后，砂浆内部的游离水含量分别比 20 ℃泡水养护(NW)时下降了 44%和 62%；比热水养护(HW2)时下降了 47%和 64%。即，组合养护显著减少了高温蒸汽压的主要来源——游离水，实现了从源头上“减压”的目的，导致高温时 UHPC 内部所能形成的蒸汽压很低，进而不足以引发由蒸汽压机理所控制的高温爆裂。作者认为，这主要是与组合养护显著促进了 UHPC 内部水泥的进一步水化和掺合料的火山灰反应，导致大量游离水被消耗有关。

2.3 硬化水泥净浆的微观结构

2.3.1 XRD 经单一水养和组合养护后 UHPC 硬化水泥浆的 XRD 谱见图 8。测得的晶体相主要包括：氧化锌(内标物)、未水化的水泥熟料(C_3S、C_2S、C_3A 和 C_4AF)、石英、氢氧化钙($Ca(OH)_2$)、加藤石、托勃莫来石和钙矾石。此外，根据测试结果，采用 X’Pert Highscore Plus 分析软件进行 Rietveld 全谱拟合，最终得出 100 g 样品内部各晶体的质量分数，如表 4 所示。可见，养护制度显著影响 UHPC 硬化水泥浆体内部各晶体相含量。

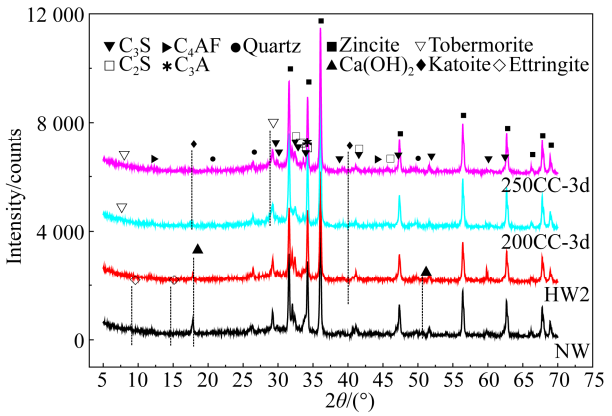


图 8 经单一水养和组合养护后 UHPC 硬化水泥浆的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of hardened cement paste of UHPC subjected to only water curing or combined curing

表 4　经单一水养和组合养护后 UHPC 硬化水泥浆内部水泥水化程度和主要晶体相的质量分数

Table 4　Degree of cement hydration and mass fraction of main crystalline phases presented in hardened cement pastes of UHPC subjected to only water curing or combined curing

Curing regime	Mass fraction of main crystalline phases/%									Degree of cement hydration/%
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$Ca(OH)_2$	Ettringite	Quartz	Katoite	Tobermorite	
NW	15.4	4.8	0.0	2.4	5.4	2.3	2.2	0.0	0.0	50.8
HW2	15.3	6.8	0.0	2.9	1.8	0.5	2.3	0.0	0.0	45.8
200CC-3d	7.8	2.6	0.2	1.7	0.1	0.0	1.8	4.1	1.9	73.4
250CC-3d	8.6	3.3	0.2	1.1	0.0	0.0	1.4	2.6	1.4	71.3

20 ℃泡水养护(NW)时，UHPC 硬化水泥浆体内部含有大量未水化的水泥熟料、水泥水化后生成的氢氧化钙和钙矾石等。而当采用热水养护(HW2)时，浆体内部的氢氧化钙含量显著降低，仅为 1.8%，即高温可以激活矿物掺合料(硅灰、粉煤灰和矿粉)的火山灰活性，使得氢氧化钙被大量消耗，这与以往的研究结论[19]相吻合；同时，钙矾石晶体也因温度超过 70 ℃分解而近乎消失。

与单一的热水养护相比，热水-干热组合养护更有利于矿物掺合料火山灰活性的激发，进而更加显著地促进了氢氧化钙的消耗，导致 UHPC 硬化水泥浆体内部的氢氧化钙晶体几乎完全消失殆尽。同时，除上述活性掺合料(硅灰、粉煤灰和矿粉)以外，组合养护甚至可以激活 UHPC 内部的非活性硅质材料—石英，与 HW2 (90 ℃热水养护 2 d)时相比，经历 200CC-3d (90 ℃热水养护 2 d+200 ℃干热养护 3 d)和 250CC-3d (90 ℃热水养护 2 d+250 ℃干热养护 3 d)组合养护后，UHPC 内部石英含量分别下降了 22%和 39%。此外，组合养护还可使 UHPC 内部生成一定数量的加藤石和托勃莫来石晶体，这分别是与粉煤灰的火山灰反应和热水预养护时形成的 C-S-H 凝胶在高温干热过程中发生的晶型转变有关。

由表 4 还可看出，硬化水泥浆体内部未水化水泥熟料的含量也会随养护制度的不同发生明显改变。根据式(1)[31]计算水泥的水化程度(η)：

$$(\eta)_t = \left(1-\frac{W_{CS}(t)+W_{CS}(t)+W_{CA}(t)+W_{CAF}(t)}{W_{CS}(t_0)+W_{CS}(t_0)+W_{CA}(t_0)+W_{CAF}(t_0)}\right)\times 100\% \quad (1)$$

其中：$w(t_0)$指的是水泥熟料的主要物相(C_3S、C_2S、C_3A 和 C_4AF)在初始未水化时的质量分数；$w(t)$指的是水泥熟料的主要物相在水化龄期 t 时刻的质量分数。

水泥水化程度计算结果列于表 4。与 HW2 时相比，经历 200CC-3d 和 250CC-3d 组合养护后，浆体内部的水泥水化程度分别提高了 60%和 56%。这表明，热水-干热组合养护可以明显提高 UHPC 的水泥水化程度，其结果必然是导致更多内部游离水被消耗，从而使得组合养护后样品内部游离水数量减少。

2.3.2　TGA 分析　　高温加热过程中，UHPC 内部会发生一系列的物理化学变化，如：C-S-H 凝胶脱水、钙矾石和 AFm 相的分解、氢氧化钙晶体的分解、碳酸钙的分解和水化硅酸钙的分解。这些变化分别对应不同的吸热峰，如图 9 所示。经历 250CC-3d 组合养护后，UHPC 净浆样品微分热重分析(DTG)曲线上的吸热峰与单一水养(NW 和 HW2)时明显不同。

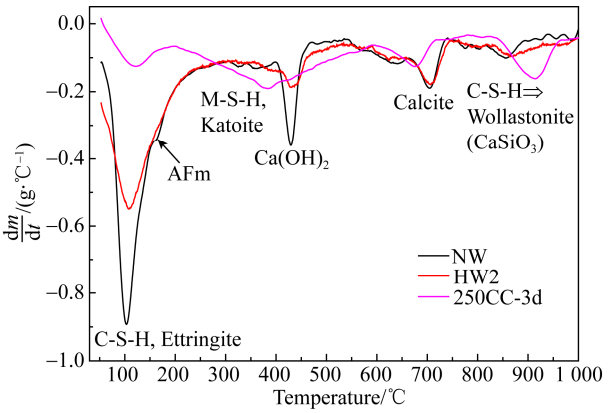


图 9　不同养护制度下净浆样品的微分热重分析曲线

Fig. 9　Differential thermal gravimetric curves of pastes under various curing regimes

相比于单一水养，组合养护后样品 DTG 曲线上 50~300 ℃之间的吸热峰明显变弱且范围缩窄，这主要是由于组合养护过程中，钙矾石和 AFm 相产物均已受热完全分解[32]；同时，部分热水预养护过程中形成的 C-S-H 凝胶发生晶型转变，形成托勃莫来石等晶体[26]。当温度超过 700 ℃时，这些晶体的结合水才会逐步脱去[31]。

此外，经历组合养护后，由 $Ca(OH)_2$ 分解所导致的吸热峰(400~500 ℃)消失不见；反而在 200~600 ℃之间出现了新的吸热峰，这可能与水化硅酸

镁(M-S-H)和加藤石的脱水[32]有关。即组合养护显著激发了 UHPC 内部矿物掺合料(硅灰、粉煤灰和矿粉)的火山灰活性，使得水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 晶体几乎消耗殆尽，并生成许多致密的水化产物，这与表 4 的 XRD 结果基本一致。

同时，与单一水养时相比，组合养护后的样品在 800~950 ℃范围内的吸热峰明显增强，表明组合养护后 UHPC 内部生成了更多的水化硅酸钙(如：C-S-H 凝胶和托钵莫来石等晶体)，它们在 800 ℃以上发生分解生成了钙硅石[33]。

上述 XRD 和 TGA 结果证实，热水-干热组合养护可以显著激发 UHPC 内部残余水泥颗粒的进一步水化和掺合料的火山灰反应，促使更多致密的水化产物得以生成，这主要是与组合养护使得 UHPC 内部建立了一种高温、高湿、高压的“高温蒸汽”环境有关[26]。同时，正是这些水化产物的形成，导致大量混凝土内部游离水被消耗(见图 6)，进而实现了从源头上减小高温蒸汽压力，消除 UHPC 高温爆裂的目的。

需要指出的是，尽管氢氧化钙和水化硅酸钙的分解也会在混凝土内部形成一定的水蒸汽，但这种分解主要发生在 400 ℃以上范围内。已有文献报道指出，氢氧化钙的分解温度范围主要是 400~550 ℃[32–34]；而水化硅酸钙则在温度达到 560 ℃[35]时才开始分解。这说明，上述两种水化产物的分解所产生的水并不会对更低温度下 UHPC 的高温爆裂产生明显影响。研究发现[7, 30]，UHPC(直径为 100 mm、高度 210 mm 的圆柱体试件)内部不同测点(距离试件底部 2.5、5.0 cm 和 10.0 cm)处发生高温爆裂的温度(峰值蒸汽压对应的温度)均不超过 400 ℃。考虑到混凝土试块加热过程中的热传导特点，混凝土内部测点温度达到 400 ℃时，炉膛温度(即高温试验用箱式电阻炉的显示温度)往往已经接近 600 ℃[9]甚至达到 800 ℃以上[8]，因此，主要发生在 250~770 ℃(炉膛温度)范围内[27–29]的高温爆裂显然不是由氢氧化钙或水化硅酸钙的分解所引起的。

2.4 机理分析

以上结果表明：采用单一水养(NW 和 HW2)的 UHPC 在高温加热过程中均发生了极其严重的爆裂，所有试件全部爆裂为细小的碎块；采用干热养护制度(200DA-2d)可以在一定程度上缓解高温爆裂的程度，例如：推迟爆裂的发生或者缩短爆裂起止温差等，但这仍不足以完全抑制高温爆裂。然而，采用 250CC-3d 的组合养护时，可以完全消除 UHPC 的高温爆裂，即热水-干热组合养护可以显著提高 UHPC 的抗高温爆裂性能。

与聚丙烯(PP)纤维高温熔化形成连通通道，进而释放水蒸汽以避免 UHPC 高温爆裂的“泄压”机理明显不同的是，热水-干热组合养护抑制 UHPC 高温爆裂的发生主要是受内部游离水减量化机理所控制，即：组合养护可以显著促进水泥的进一步水化和掺合料的火山灰反应，促使更多致密的水化产物得以生成，与此同时，消耗大量混凝土内部游离水(见图 6)，从而达到大幅度降低高温加热过程中所能形成的蒸汽压力，实现消除高温爆裂的目的。此外，组合养护中干热养护的过程还会造成混凝土表层附近少量游离水的蒸发逸出，进而为抑制 UHPC 的高温爆裂起到一定的辅助作用，关于这方面的研究尚有待进一步分析和探讨。

综上可见，热水-干热组合养护是一种行之有效的改善 UHPC 抗高温爆裂性能的新途径。它实现了从源头上“减压”的目的，使得高温加热过程中 UHPC 内部所能形成的蒸汽压力大大降低，进而不足以引发由蒸汽压机理所主导的高温爆裂。本研究以先进行 90 ℃热水预养护 2 d，再进行 250 ℃干热养护 3 d 时效果最佳，可以完全消除 3 组不同类型 UHPC 的高温爆裂。

3 结论

1) 相比于 3 种单一养护(20 ℃泡水养护、热水养护和干热养护)，热水-干热组合养护可以明显改善 UHPC 的抗高温爆裂性能，且其中干热养护时间越长或温度越高，改善效果越显著。以先进行 90 ℃热水预养护 2 d，再进行 250 ℃干热养护 3 d 时抑制 UHPC 高温爆裂的效果最佳。

2) 组合养护导致 UHPC 内部水泥水化和火山灰反应程度显著提高，未水化水泥熟料含量明显下降，钙矾石和 AFm 相产物分解，氢氧化钙晶体几乎完全消失，并生成了许多致密的 C-S-H 凝胶和晶体状水化产物。

3) 明显不同于通常的掺加聚丙烯纤维抑制爆裂的是，热水-干热组合养护是一种新的抑制爆裂方法。其机理遵循内部游离水减量化机理，即组合养

护可使 UHPC 内部建立一种高温蒸汽环境，从而有效促进水泥水化，激活矿物掺合料的火山灰活性，导致许多致密的水化产物出现，同时消耗大量混凝土内部游离水，使得制备出的 UHPC 在高温加热过程中所能形成的蒸汽压较低，不足以引发高温爆裂。

致谢：

美国纽约大学的金伟华教授与作者对本研究的组合养护进行了有益的通讯讨论，在此对金教授致谢！

参考文献:

[1] RICHARD P, CHEYREZY M. Reactive powder concretes with high ductility and 200–800 MPa compressive strength[J]. ACI Mater J, 1994, 144: 507–518.

[2] AHLBORN T M, PEUSE E J, MISSON D L, et al. Durability and strength characterization of ultra-high performance concrete under variable curing regimes[C]//Proceedings of the 2nd international symposium on ultra-high performance concrete. Kassel, Germany, 2008: 197–204.

[3] HAYAKAWA M. Recent development of high-strength concrete in Japan[C]//Proceedings of the 9th international symposium on high performance concrete-design, verification and utilization. Rotorua, Zealand, 2011: 312–318.

[4] LI Y E, GUO L, RAJLIC B, et al. Hodder avenue underpass: an innovative bridge solution with ultra-high performance fiber-reinforced concrete[C]//Proceedings of the 10th international symposium on high performance concrete - innovation and utilization. Beijing, China, 2014: 37–42.

[5] TAI Y, PAN H, KUNG Y. Mechanical properties of steel fiber reinforced reactive powder concrete following exposure to high temperature reaching 800 ℃ [J]. Nucl Eng Des, 2011, 241(7): 2416–2424.

[6] KALIFA P, MENNETEAU F D, QUENARD D. Spalling and pore pressure in HPC at high temperatures[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(12): 1915–1927.

[7] JU Y, LIU H B, TIAN K P, et al. An investigation on micro pore structures and the vapor pressure mechanism of explosive spalling of RPC exposed to high temperature[J]. Sci China Ser E: Technol Sci, 2013, 56(2): 458–470.

[8] CHAN S Y N, PENG G F, ANSON M. Fire behavior of high-performance concrete made with silica fume at various moisture contents[J]. ACI Mater J, 1999, 96(3): 405–409.

[9] 朋改非, 杨娟, 石云兴, 等. 超高性能混凝土抗高温爆裂性能试验研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(2): 231–236.
PENG G F, YANG J, SHI Y X, et al. J Build Mater (in Chinese), 2017, 20(2): 231–236.

[10] KALIFA P, CHÉNÉ G, GALLE C. High-temperature behaviour of HPC with polypropylene fibres from spalling to microstructure[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(10): 1487–1499.

[11] BANGI M R, HORIGUCHI T. Pore pressure development in hybrid fibre-reinforced high strength concrete at elevated temperatures[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(11): 1150–1156.

[12] JU Y, WANG L, LIU H B, et al. An experimental investigation of the thermal spalling of polypropylene-fibered reactive powder concrete exposed to elevated temperatures[J]. Chin Sci Bull, 2015, 60(23): 2022–2040.

[13] 赖建中, 徐升, 杨春梅, 等. 聚乙烯醇纤维对超高性能混凝土高温性能的影响[J]. 南京理工大学学报, 2013, 37(4): 633–639.
LAI J Z, XU S, YANG C M, et al. J Nanjing Univ Sci Technol (in Chinese), 2013, 37(4): 633–639.

[14] SANCHAYAN S, FOSTER S J. High temperature behaviour of hybrid steel-PVA fibre reinforced reactive powder concrete[J]. Mater Struct, 2016, 49(3): 769–782.

[15] CHOE G, KIM G, GUCUNSKI N, et al. Evaluation of the mechanical properties of 200 MPa ultra-high-strength concrete at elevated temperatures and residual strength of column[J]. Constr Build Mater, 2015, 86(7): 159–168.

[16] 杨娟, 朋改非. 纤维对超高性能混凝土残余强度及高温爆裂性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 418–427.
YANG J, PENG G F. Act Mater Compos Sin (in Chinese), 2016, 33(12): 418- 427.

[17] CHEYREZY M, MARRT V, FROUIN L. Microstructural analysis of RPC (reactive powder concrete)[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(7): 1491–1500.

[18] YAZICI H, DENIZ E, BARADAN B. The effect of autoclave pressure, temperature and duration on mechanical properties of reactive powder concrete[J]. Constr Build Mater, 2013, 42(5): 53–63.

[19] HELMI M, MATTHEW R H, LEE A S, et al. Effects of high-pressure/temperature curing on reactive powder concrete microstructure formation[J]. Constr Build Mater, 2016, 105: 554–562.

[20] HIREMATH P N, YARAGAL S C. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 154(11): 72–87.

[21] 郭鹏, 程永刚. 高温养护对活性粉末混凝土力学性能的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2014(2): 1–4.
GUO P, LIU Y G. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2014(2): 1–4.

[22] 杨娟, 朋改非. 钢纤维类型对超高性能混凝土高温爆裂性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 245–254.
YANG J, PENG G F. Act Mater Compos Sin (in Chinese), 2018, 35(6): 245–254.

[23] PENG G F, YANG W W, ZHAO J, et al. Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber-toughened high-performance concrete subjected to high temperatures[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 723–727.

[24] SOIN A V, CATALAN L J J, KINRADE S D. A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements[J]. Cem Concr Res, 2013, 48(48): 17–24.

[25] SUN B, LIN Z X. Investigation on spalling resistance of ultra-high-strength[J]. Case Stud Constr Mater, 2016, 4: 146–153.

[26] 牛旭婧, 朋改非, 尚亚杰, 等. 热水-干热组合养护对超高性能混凝土力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1141–1148.
NIU X J, PENG G F, SHANG Y J, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1141–1148.

[27] ZHENG W Z, LUO B, WANG Y. Compressive and tensile properties of reactive powder concrete with steel fibres at elevated temperatures[J]. Constr Build Mater, 2013, 41(2): 844–851.

[28] PENG G F, KANG Y R, HUANG Y Z, et al. Experimental research on fire resistance of reactive powder concrete[J]. Adv Mater Sci Eng, 2012, 2012: 1–6.

[29] YANG J, PENG G F, ZHAO J, et al. On the explosive spalling behavior of ultra-high performance concrete with and without coarse aggregate exposed to high temperature[J]. Constr Build Mater, 2019, 226(11): 932–944.

[30] 杨娟. 含粗骨料超高性能混凝土的高温力学性能、爆裂及其改善措施试验研究[D]. 北京交通大学, 2017.
YANG J. Experimental research on mechanical properties, explosive spalling behavior and its improvements of ultra-high-performance concrete with coarse aggregate exposed to high temperature (Dissertation, in Chinese). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.

[31] HUANG W, KAZEMI-KAMYAB H, SUN W, et al. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. Cem Concr Compos, 2017, 77(3): 86–101.

[32] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials[M]. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016.

[33] YANG X L, CUI C, CUI X Y, et al. High-temperature phase transition and the activity of tobermorite[J]. J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed, 2014, 29(2): 298–301.

[34] TAYLOR H F W. Cement Chemistry, second ed[M]. Thomas Telford Services Ltd., 1 Heron Quay, London, UK, 1997.

[35] PENG G F, CHAN S Y N, ANSON M. Chemical kinetics of C-S-H decomposition in hardened cement paste subjected to elevated temperatures up to 800 ℃[J]. Adv Cem Res, 2001, 13(2): 47–52.