

共聚甲醛纤维超高性能混凝土高温后残余力学性能

何越骁¹, 黄维蓉¹, 郭江川¹, 陈 行², 晏茂豪², 王 娇²

(1. 重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学土木工程学院, 重庆 400074)

摘 要: 研究了掺入 6、8、12 mm 共聚甲醛纤维及钢纤维的超高性能混凝土(UHPC)高温后残余力学性能及微观结构。结果表明: 400 °C 时, 仅素混凝土发生爆裂; 500 °C 时单掺钢纤维 UHPC 试件发生爆裂, 单掺共聚甲醛纤维及混掺 2 种纤维的 UHPC 试件仍能保持相对完整, 后者高温残余强度较高。UHPC 中共聚甲醛纤维在高温蒸汽养护后, 能与基体紧密黏接, 165 °C 后纤维熔化形成的孔洞能有效缓解并释放蒸汽压, 保持混凝土基体完整, 防止其在 500 °C 发生高温爆裂。本工作揭示了共聚甲醛纤维在混凝土高温性能方面的作用机理, 对其在 UHPC 中应用有参考价值。

关键词: 共聚甲醛纤维; 超高性能混凝土; 残余力学性能; 高温性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0839-10

网络出版时间: 2022-01-24



Residual Mechanical Properties of Ultra-High Performance Concrete Doped with Copolymer Formaldehyde Fiber Exposed to High Temperature

HE Yuexiao¹, HUANG Weirong¹, GUO Jiangchuan¹, CHEN Hang², YAN Maohao², WANG Jiao²

(1. School of Material Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The residual mechanical properties and microstructure of UHPC mixed with 6, 8, 12 mm copolymer formaldehyde fiber and steel fiber after high temperature were studied. The test results show that at 400 °C, only plain concrete bursts. At 500 °C, the steel fiber UHPC specimen burst, while the UHPC specimen with single copolymer formaldehyde fiber and mixed with two kinds of fiber can still maintain relatively integrity, and the latter has higher residual strength at high temperature. SEM and pore structure show that the copolymer formaldehyde fiber in UHPC can be closely bonded to the matrix after steam curing at high temperature. The pore formed by fiber melting at 165 °C can effectively relieve and release steam pressure, keep the concrete matrix intact and prevent it from cracking at 500 °C. The research results reveal the mechanism of the copolymer formaldehyde fiber on the high temperature performance of concrete, which has great reference value for its application in UHPC.

Keywords: copolymer formaldehyde fiber; ultra-high performance concrete; residual mechanical properties; high temperature performance

UHPC 相比普通混凝土(NSC)或高性能混凝土(HPC), 水泥用量大, 水胶比低, 一般仅使用细骨料, 因此具有超高强度、优异的耐久性能和较好的韧性。NSC 的耐火灾高温性能较好, HPC 较差^[1-2]。朋改非等^[2]指出: NSC 及 HPC 高温后残余抗压强度一般与温度成反比, 或在某个温度范围内维持稳定,

UHPC 强度则随温度升高先增再降。且高温时 NSC 和 HPC 微观行为相似, UHPC 则有所差异, 但前两者高温下质量损失规律仍能给予 UHPC 高温性能研究一定帮助。UHPC 微观结构致密, 抗压强度高于前两者, 研究其高温性能意义深远^[3]。

Klingsch^[4]对抗压强度为 90 MPa 的 HPC 和

收稿日期: 2021-09-07。 修订日期: 2021-10-28。

基金项目: 广东省交通运输厅科技项目(科技-2017-02-012); 材料与化工重庆市研究生联合培养基地基金(JDLHPYJD2019002)。

第一作者: 何越骁(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 黄维蓉(1970—), 女, 硕士, 教授。

Received date: 2021-09-07. Revised date: 2021-10-28.

First author: HE Yuexiao (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1269716582@qq.com

Correspondent author: HUANG Weirong (1970—), female, Master, Professor.

130 MPa 的 UHPC 进行高温试验,发现升温速率不同,二者发生爆裂的情况也有差异。Hertz^[5]发现:普通 UHPC 或单掺钢纤维 UHPC 在高温作用时均会发生爆裂,尺寸形状和升温速率等因素导致 UHPC 发生爆裂的温度范围有所不同,大部分位于 300~400 °C。

改善混凝土高温性能常通过优选原材料、表面涂覆隔热材料或掺入纤维等^[6]。牛旭婧等^[7]提出一种新型热水-干热组合养护方式,能降低混凝土高温时内部蒸气压以免爆裂。目前掺入混凝土的常见纤维有钢纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维等。杨娟等^[8]研究发现:单掺钢纤维能够改善 UHPC 高温爆裂性能,但并不能阻止爆裂的发生。Han 等^[9]通过混凝土高温残余强度和抗爆裂试验证明在 HPC 中掺入聚丙烯纤维和聚乙烯纤维能够防止高温爆裂。牛旭婧等^[10]研究表明:粗、细聚丙烯纤维协同作用于高强混凝土时能构成贯通体系,减轻高温损伤。雪凯旺等^[6]将纤维分为低弹性模量及高弹性模量纤维,前者如聚丙烯纤维,后者如钢纤维、碳纤维,两者混掺入混凝土时高温性能能得到较大改善。

但也有学者得出相反的结论。Liang 等^[11]研究表明:聚丙烯纤维会使 UHPC 在 320~380 °C 之间高温作用时发生爆炸性剥落。邓国旗^[12]则发现:钢纤维与混凝土基体界面会随着温度的升高而开裂,有机纤维熔化后形成的贯穿孔道则会导致基体内部空隙增多,裂纹蔓延,损失抗压强度。

钢纤维无法阻止混凝土发生高温爆裂,而聚甲醛纤维耐久无锈蚀,熔化后能使混凝土基体内蒸汽压顺利排出,避免高温爆裂。相比其余常见有机纤维,聚甲醛纤维强度高,水分散性好,引气性更低,不易发

生团聚或缠结而导致成型过程中出现孔隙。聚甲醛由于聚合手段的差异可分为 2 类——均聚甲醛与共聚甲醛,后者比前者具有更稳定的热性能与可加工性。安宇坤等^[13]通过收缩和抗渗试验研究发现:聚甲醛纤维可显著提高混凝土抗收缩性能和抗渗性能,纤维掺量低于 0.25%、长度 15 mm 时效果最佳。吕锦飞^[14]研究表明:聚甲醛纤维能提高混凝土高温后残余抗压强度,但对劈裂抗拉强度的提升并不显著。

本工作所用共聚甲醛纤维长径比分别为 30、40、60。通过改变纤维种类、掺量及长径比,对不同组 UHPC 进行高温循环试验后观察外观形貌,测试试件强度以研究混凝土高温后残余力学性能,并研究微观结构,观察共聚甲醛纤维高温前后形貌变化,分析其作用机理,试验结果对共聚甲醛纤维在 UHPC 高温性能方面的工程应用有较大参考价值。

1 实验

1.1 原材料

选用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,物理性能见表 1。细集料为 0~1.18 mm 的辉绿岩机制砂,石粉含量约为 3.5%。粉煤灰为 I 级,活性指数 97%,SO₃ 含量为 1.7%。硅灰为 SF95 级,活性指数为 136%,比表面积为 25.1 m²/g,需水量比为 114%。矿渣粉为 S95 级,活性指数为 97%,比表面积为 430 m²/kg,SO₃ 含量 0.5%。钢纤维为直径 0.2 mm、长 12 mm 的圆直型钢纤维,抗拉强度大于 2 000 MPa。共聚甲醛纤维密度为 1.41 g/cm³,直径为 0.2 mm,长度分别为 6、8、12 mm,熔点 165 °C,抗拉强度≥1 250 MPa,断裂强度≥960 MPa,常温下断裂伸长率 13.5%左右。减水剂采用减水率 43% 的粉状聚羧酸高性能减水剂。

表 1 水泥物理性能

Table 1 Cement physical properties

Density ρ /(g·cm ⁻³)	Standard consistency water consumption/%	Setting time/min		Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa	
		Initial set	Final set	3 d	28 d	3 d	28 d
3.12	27.1	176	272	27.7	49.1	5.5	7.7

1.2 配合比设计

结合国内外 UHPC 相关文献^[8-14]、实际工程经验及传统混凝土配合比设计思路,参考 GB/T 31387

—2015《活性粉末混凝土》^[15],采用半定量计算法进行 UHPC 配合比设计。UHPC 配合比见表 2,不同纤维掺入情况及混凝土 28d 力学性能见表 3。

表 2 UHPC 配合比

Table 2 Mixture proportion of UHPC

Cement	Sand	SF	FA	BFS	W	Superplasticizer
880	1155	132	44	44	198	13.2

Remarks: 1. Fiber content is shown in Table 3. SF—Silicon fume; FA—Fly ash; BFS—Blast furnace slag; W—Water.

表 3 不同组 UHPC 掺入纤维情况及 28d 力学性能

Table 3 Situation of different groups of UHPC mixed with fiber and its mechanical properties for 28d

Groups	Volume fraction of fiber/%	28 d compressive strength/MPa	28 d flexural strength/MPa	28 d splitting strength/MPa
Non-fiber		119.9	14.87	11.31
GJ-6	2.75	145.7	16.45	14.21
GJ-8	2.5	146.8	16.54	14.91
GJ-12	2.0	140.3	14.02	11.45
G	2.0	149.7	20.13	15.32
GJ-6+G	1.0 each	133.3	18.11	13.89
GJ-8+G	1.0 each	139.9	16.35	12.35
GJ-12+G	1.0 each	145.1	15.75	11.75

1. Fiber was added on the basis of Table 1. Properly adjust the amount of superplasticizer to make the slump flow of different groups of mixtures at 700–730 mm;

2. “GJ-X” means UHPC doped with X mm co-formaldehyde fiber singly; “GJ-X+G”, that is, the UHPC mixed with X mm co-formaldehyde fiber and steel fiber;

“1.0 each” indicates that the proportion of the two kinds of fibers is 1% respectively.

1.3 试验方法

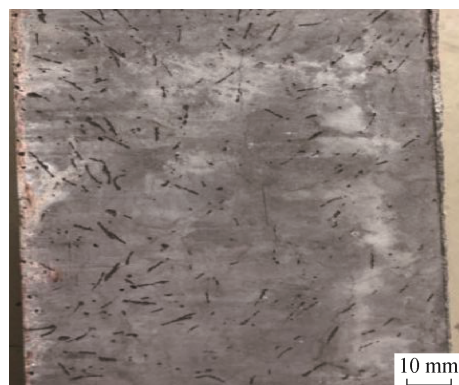
首先将胶凝材料、机制砂、减水剂加入振动搅拌机中搅拌 2 min; 为避免纤维结团, 将其通过自制筛网均匀筛至搅拌机中继续搅拌约 2 min; 最后加入称好的水并搅拌 2 min。搅拌结束后打开放料口, 接料进行工作性测试或装入试模。将新拌混凝土装入试模后立即抹平, 因减水剂具有缓凝效果, 待试件表面初凝后, 放置于 (20 ± 5) °C、相对湿度 $>50\%$ 的室内覆盖保湿膜洒水养护 48 h 脱模。采用 YAW-2000 型中路昌电液伺服压力试验机及 YAW-300 型电液式抗折抗压试验机进行混凝土力学性能实验。抗压和劈裂强度试件采用边长 100 mm 立方体试件, 抗折强度采用 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 400 mm 试件, 每组平行实验 9 个试件取平均值。选用高温蒸汽养护制度将试件养护至试验龄期。将养护至试验龄期的 UHPC 试件表面擦干并称量质量, 随后放入 YJD-3-12 型英检达智能马弗炉中, 以 15 °C/min 的速率分别升至 100、165、200、300、400、500 °C, 恒温 3 h 后自然冷却至室温, 热循环重复 5 次。样品在每次冷却后都需称重并观察表面完整性, 随后进行下一次热循环, 5 次循环完毕后检测试样强度。通过蔡司公司 SIGMA 300 场发射扫描电镜、纽迈科技 MicroMR-020-25V-I 核磁共振分析仪研究不同温度下循环前后 UHPC 基体的微观形貌及孔隙结构变化, 观察纤维与基体黏结界面, 对比钢纤维和共聚甲醛纤维 UHPC 的孔径分布, 分析纤维对 UHPC 的增强机理和高温作用对 UHPC 的微观结构影响, 并与其宏观性能相结合。

2 结果与讨论

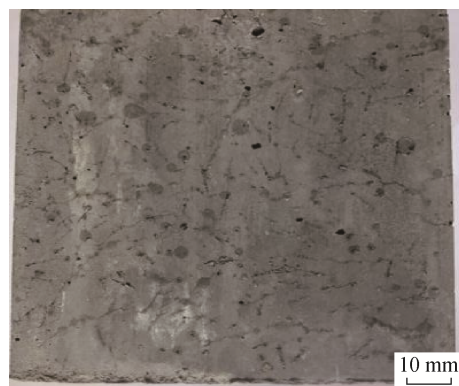
2.1 裂缝现象

热循环温度为 100 °C 时, 单掺 2 种纤维的试件

在热循环后外观无明显变化; 165 °C 时, 共聚甲醛纤维开始熔化形成孔洞, 试件冷却至室温后, 纤维重新固化形成热塑性树脂吸附在试件表面, 因此第 1 次热循环后, 试件表面就出现了连通内部的孔洞并泛出油渍; 200 °C 情况类似; 300 °C 时, 未掺纤维 UHPC 开始出现大量裂纹并有部分脱落, 共聚甲醛纤维及钢纤维 UHPC 由于纤维的热传导作用^[8], 降



(a) G



(b) GJ-8

图 1 不同组 UHPC 165 °C 高温循环后外观
Fig. 1 Appearance of different types of UHPC after high temperature cycle at 165 °C

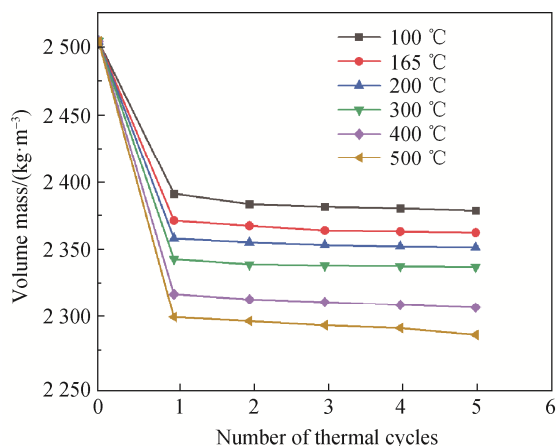
低了混凝土温度梯度,使试件内外温度更快达到一致,裂纹较少;400 ℃时,未掺纤维 UHPC 脆性较大,因此发生粉碎性炸裂,G 组裂纹较多并有部分脱落,但钢纤维仍能发挥桥接作用阻碍裂纹扩展,GJ 组表面存在孔洞及少许微裂缝;500 ℃时,G 组发生炸裂,说明钢纤维的掺入推迟了混凝土发生高温爆裂的时间^[16],GJ 组仅表面出现孔洞和部分裂纹,试件仍相对完整,抗高温爆裂能力显著高于另 2 种 UHPC。

2.2 高温循环后质量损失

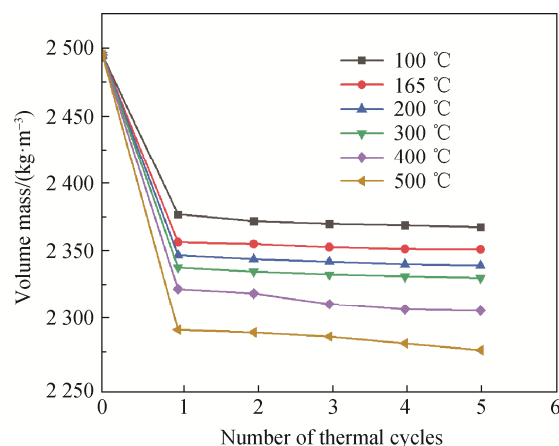
将不同组 UHPC 于各目标温度热循环 1~5 次,

每次循环完毕后自然冷却至室温称重。

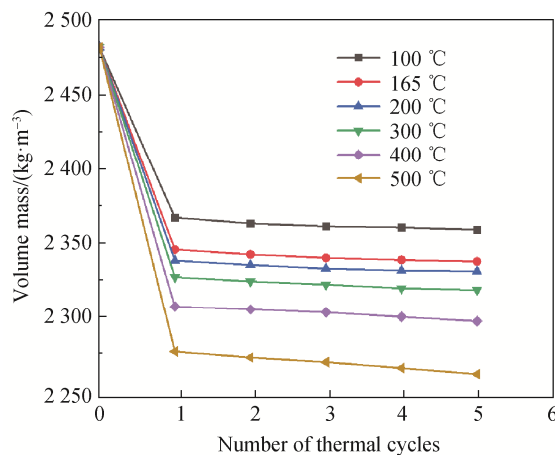
2.2.1 共聚甲醛纤维 UHPC 由图 2 可以看出,3 组共聚甲醛纤维 UHPC 在不同温度下热循环 5 次后的质量损失规律基本相同,第 1 次热循环后单位重量便立即下降,但与第 5 次相比质量损失相差不大,表明第 1 次热循环后试件就已保持稳定,再次循环时纤维熔化留下的孔洞仍能有效的释放蒸汽压,降低基体整体热应力。相同高温下,如 500 ℃时,3 组 UHPC 第 1 次热循环后质量损失率分别为 8.1%、8.0%、8.1%,无明显差距,说明共聚甲醛纤维长径比对高温下 UHPC 质量损失影响不大。



(a) GJ-6



(b) GJ-8



(c) GJ-12

图 2 UHPC 不同温度下不同次数热循环后体积质量变化

Fig. 2 Volume mass change of UHPC after different thermal cycles at different temperatures

UHPC 高温下质量损失主要原因包括:基体内水分的流失、水化产物脱水分解、胶凝材料的损失和试件高温爆裂导致的质量损失等。共聚甲醛纤维 UHPC 质量损失大致为 3 个阶段:1) 200 ℃以内,试件的质量损失主要是由于基体内部自由水及毛细水的蒸发、纤维熔化以及部分胶凝材料的损失;2) 200~400 ℃之间除了纤维熔化导致质量下降,基体

内 C-S-H 凝胶高温脱水无固定形状^[14];3) 400~500 ℃,基体内结晶水持续流失,C-S-H 凝胶继续脱水蒸发,Ca(OH)₂逐步分解成 CaO。素 UHPC 和钢纤维 UHPC 因为基体突然爆裂造成质量损失突变。400 ℃以上时水化产物分解脱水已基本完成,因此上述 3 组于 400~500 ℃循环后单位质量下降明显高于其余 4 个温度。

2.2.2 钢纤维及混掺纤维 UHPC 如图 3a 所示, G 组在热循环试验中, 100~200 °C 时质量损失相差不大, 从 300 °C 开始, 质量损失急剧增大, 500 °C 时 1 次热循环损失就高达 20.1%, 主要是该组试件在 400 °C 就已产生裂纹, 500 °C 时发生炸裂。双掺组在热循环试验中, 升温初期钢纤维起导热、桥接作用使试件内外温度更好的达到了一致, 增强混凝土性能, 共聚甲醛纤维熔化后则帮助基体释放蒸气压, 避免发生高温爆裂, 由图 3b~

图 3d 可知其质量损失跟单掺共聚甲醛纤维 UHPC 变化规律类似。

图 3c GJ-8+G 组在 200~500 °C 的高温下, 从第 1 到第 5 次热循环的质量损失则分别增加了 0.5%、0.4%、0.7% 和 0.8%, 略高于 GJ-8 组, 但相差不大。增加热循环次数, 各温度下样品质量损失变化并不显著, 表明第 1 次热循环中大部分的游离水和结合水都蒸发了, 增加热循环次数对 UHPC 单位质量变化影响不大。

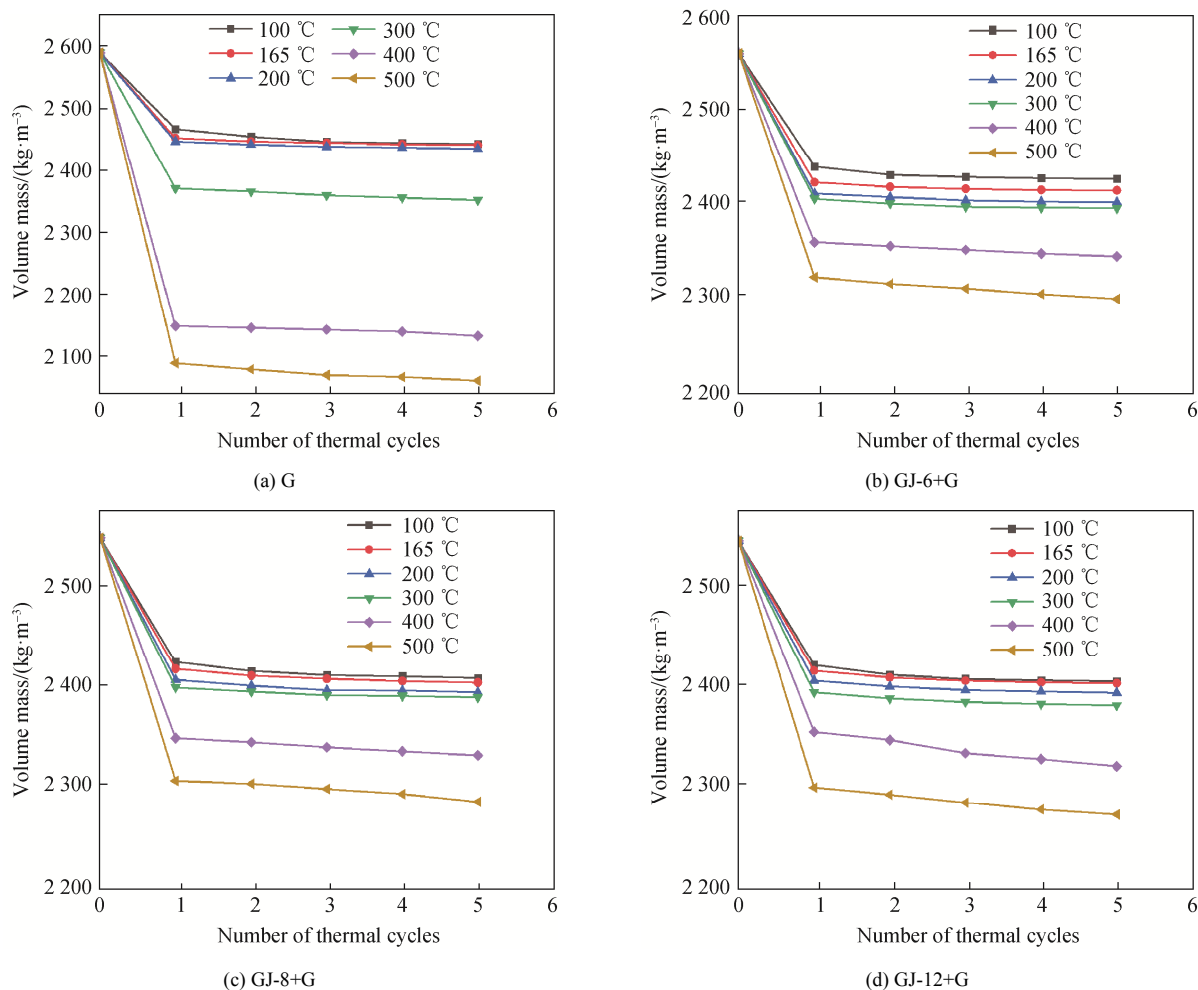


图 3 UHPC 不同温度下不同次数热循环后体积质量变化

Fig. 3 Volume mass change of UHPC after different thermal cycles at different temperatures

2.3 高温后力学性能

将 8 组于不同目标温度高温循环 5 次后的 UHPC 自然冷却至室温, 进行立方体抗压和抗折强度试验。

2.3.1 高温残余抗压强度 未掺纤维 UHPC 试件高温作用后抗压破坏与室温一样, 在极限荷载时发生爆裂。如图 4a 所示, 单掺共聚甲醛纤维的 3 组 UHPC 高温残余抗压强度变化规律相似, 100 °C 高温作用后混凝土内水化不完全的组份再次水化, 残余抗压强度有所上升, 试件被纤维约束仍能保持相

对完整。165 °C 时, 混凝土基体充分水化^[3], 抗压强度最高。继续升温, 纤维熔化, 再次水化效果降低, 抗压强度开始下降, 试件破坏时发生轻微炸裂, 较多脱落。其中 GJ-8 组各温度下残余抗压强度均为最高, 其在 300、400 °C 和 500 °C 时抗压强度比其室温分别下降了 12.1%、20.7%、34.8%。

图 4b 中单掺钢纤维 UHPC 在高温作用后, 强度先随着温度升高而缓慢增强, 温度超过 300 °C, 试件虽仍能勉强保持完整, 但钢纤维逐渐无法抵抗

裂纹对抗压强度不利影响, 强度剧烈降低, 500 °C 时, 试件爆裂导致大部分脱落, 将主体残留试件继续试验, 残余抗压强度为 33.7 MPa, 损失高达 77.5%。混掺纤维 UHPC 变化规律与单掺共聚甲醛纤维相似, 但高温后强度损失较后者小。混掺纤维 UHPC 在经历高温作用后, 表观上并未发生较大变化, 受压过程中, 即使共聚甲醛纤维熔化, 钢纤维仍约束试件使之保持完整。200 °C 内试件抗压强度有小幅上涨, 165 °C 时 GJ-6+G 组 UHPC 抗压强度高达 46.5 MPa, 比室温时增加了 9.9%。这是因为高温时 UHPC 基体内未参与水化反应的自由水和毛细水蒸发却又无法逸出, 导致基体内部形成高温蒸汽养护的环境, 水化反应和火山灰效应加剧使得基体内部结构更加紧密, 抗压强度随之上升(积极作用); 但同时水分的持续流失使基体内产生孔洞与裂缝, 蒸汽压不断累积, 对周围介质的张力也持续增长, 进一步对裂缝造成不利影响^[17](消极作用)。由图 4 可知, 165 °C 内以积极作用为主, 纤维混掺对 UHPC 增强效果最

为明显。随着温度上升, 消极作用占主导地位, 未掺纤维及单掺钢纤维 UHPC 基体中裂纹逐渐扩展直至炸裂。掺共聚甲醛纤维的 UHPC 在温度上升时, 虽然消极作用占主导, 但是纤维熔化后形成的孔洞能极大缓解蒸汽压力, 改善 UHPC 高温抗爆裂性能。

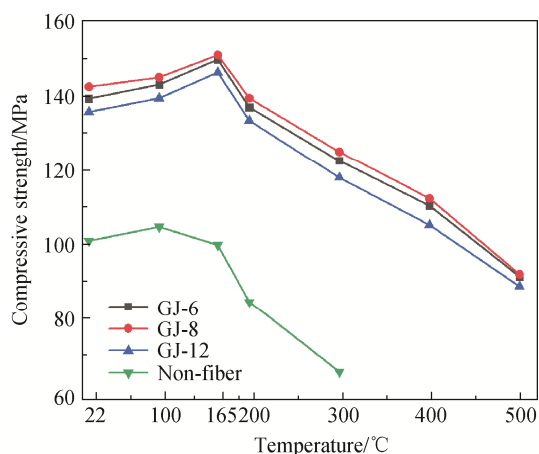
热循环温度到 300 °C 时, GJ-8 组、GJ-8+G 组及 G 组抗压强度比室温分别降低了 12.1%、3.6%及 12.6%; 400 °C 时, 其抗压强度分别降低了 20.7%、8.2%及 43.2%, 共聚甲醛纤维能明显降低了强度损失。GJ-6 组、GJ-12 组规律类似。综上所述, 混掺纤维 UHPC 由于 2 种纤维的协同作用能降低内压、约束裂纹以保持较低的强度损失。

2.3.2 高温残余抗折强度 随着温度升高, UHPC 的高温残余抗折强度整体均呈现先增后减的趋势, 主要转折点依然为 165 °C。以上样品抗折强度在 100 °C 高温循环后均高于室温, 是因为高温促进掺和料的火山灰效应, 使未水化的胶凝材料进一步水化, 基体结构得以密实。

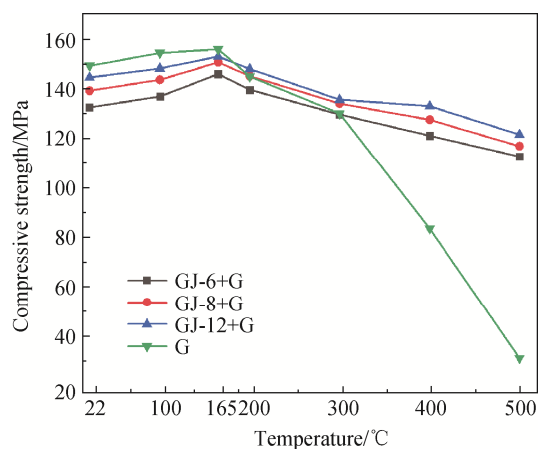
未掺纤维及单掺钢纤维 UHPC 随温度继续升高, 抗折强度逐渐下降, 试件表面出现裂纹并扩展, 前者于 400 °C 时发生爆裂, 后者在 165 °C 时抗折强度为 21.96 MPa, 相比室温下提高了 9.1%, 超过 200 °C 抗折强度急剧下降, 400 °C 时下降率高达 62.6%, 出现部分炸裂、脱落, 钢纤维的桥接作用使试件还能保持基本棱柱形态。

图 5a 为单掺共聚甲醛纤维的 3 组由于纤维分散性好, 引气性低, 能与基体充分接触, 纤维熔化前能在混凝土破坏时被拔出而直接消耗能量^[14], 因此 3 组在 165 °C 前残余抗折强度均高于素 UHPC。165 °C 高温作用后 3 组残余抗折强度骤降, 比之室温分别下降了 38.7%、42.8%、31.1%, 500 °C 时强度损失均已超过 60%。这是因为加热到 165 °C 时, 原本在基体内部呈网络结构的共聚甲醛纤维熔化, UHPC 脆性增大, 抗折强度降低, 但由于高温蒸汽能沿孔洞外逸, 高温损伤较素 UHPC 减轻, 残余抗折强度仍高于后者。温度继续升高, 负效应占据主导, UHPC 失去纤维的增强作用, 残余抗折强度进一步降低。从抗折破坏断面整齐且没有发现纤维的桥接亦可证明这一点。

图 5b 中混掺纤维的样品 UHPC 在 165 °C 时抗折强度比室温时有所降低, 原因是抗折破坏时共聚甲醛纤维形成的网状结构分散了荷载的应力, 纤维的脱黏、拔出、断裂消耗部分断裂能, 高温作用下共聚甲醛纤维熔化, 对 UHPC 的增强作用消失导致抗折强度下降。热循环温度为 400、500 °C 时, GJ-12



(a) Copolymer formaldehyde fiber UHPC



(b) Steel fiber and hybrid fiber UHPC

图 4 UHPC 高温残余抗压强度与温度关系曲线

Fig. 4 Relationship between high temperature residual compressive strength of UHPC and temperature

组抗折强度分别是 6.08、5.45 MPa, G 组分别是 7.52、5.11 MPa, 混掺以上 2 种纤维时抗折强度则分别有 12.91、11.09 MPa。温度持续增加, 基体内部蒸气压相应增加, 负效应加剧, 但共聚甲醛纤维熔化遗留

的孔洞缓解了蒸气压, 钢纤维也抑制了裂缝的扩展, 延缓抗折强度下降, 在抗折破坏过程中, 能听到钢纤维拔出的嘶嘶声, 说明基体内存留的钢纤维仍在提供增韧作用并分散应力。

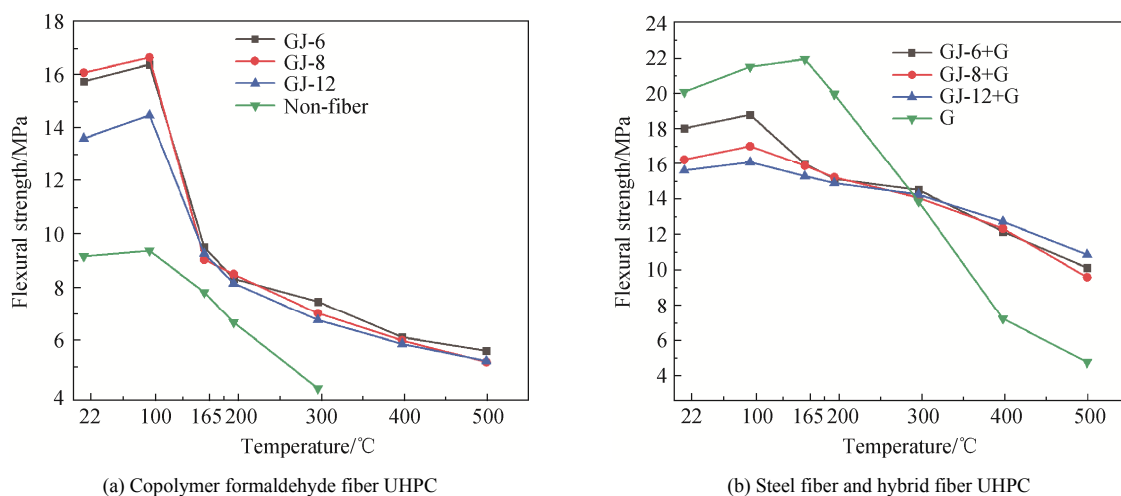


图 5 UHPC 高温残余抗折强度与温度关系曲线

Fig. 5 Relationship between high temperature residual flexural strength of UHPC and temperature

普通 UHPC 在高温时, 由于基体高强、空隙率低, 导致内部蒸气压与张应力过大, 产生裂缝影响抗折强度。掺入共聚甲醛纤维能有效改善混凝土抗高温爆裂性能, 混掺共聚甲醛纤维和钢纤维能结合二者优点, 进一步提升 UHPC 高温性能。但掺有共聚甲醛纤维的 UHPC 应用环境温度不能超过 165 °C。

2.4 微观分析

2.4.1 形貌分析 将高温蒸养 28 d 的 GJ-8 组试样

分别于 165 °C 热循环前后碾碎, 取小于 1 cm 碎片在乙醇溶液中浸泡 12 h 并烘干, 编号后放入干燥箱中干燥, 3 d 后取出黏在碳导电胶上, 表面喷金并观测试样。

图 6 为 GJ-8 组 UHPC 165 °C 前后 SEM 对比照片。由图 6 可见, 高温作用前共聚甲醛纤维表面附着许多颗粒, 黏附了少许气泡、水膜, 纤维能与周围的水泥石结合牢固。当高温蒸汽养护时, 钙矾石高温分解, 火山灰效应使矿物掺和料生成水化硅酸

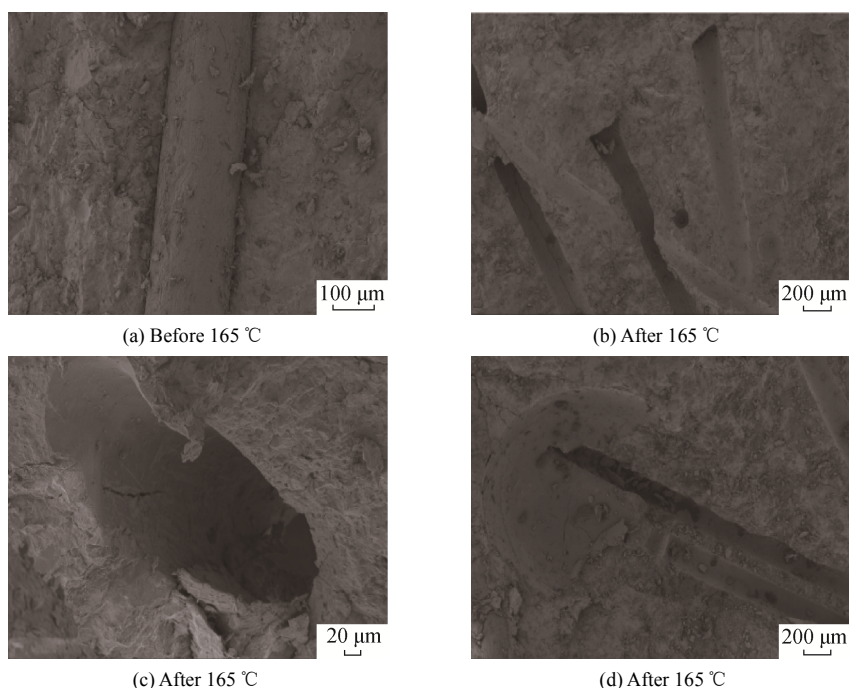


图 6 GJ-8 组 UHPC 165 °C 前后 SEM 对比照片

Fig. 6 SEM images of UHPC in GJ-8 group before and after 165 °C

钙凝胶, 沉积在共聚甲醛纤维表面, 填充纤维与基体的空隙, 并与之紧密黏结, 改善纤维与基体的界面过渡区, 提高了 UHPC 的强度。

共聚甲醛纤维在高温养护后, 仍能与基体紧密黏接, 这正是增强 UHPC 韧性的关键。如图 6b~图 6d 所示, 共聚甲醛纤维熔化留下许多纵横交错的孔洞, 能有效缓解并释放高温导致的蒸气压, 减小高温下 UHPC 的孔压力, 使其在高温循环后保持完整, 即使在 500 °C, 这种乱向分布的孔洞依然会一直存于 UHPC 基体中。未掺纤维的 UHPC 随着温度的增加, 基体内部蒸气压增大, 逐渐产生裂缝并扩展直至 400 °C 发生爆裂。钢纤维抑制爆裂具有一定的随机性, 掺入钢纤维并不能保证混凝土内部所有区域抵抗拉伸的能力都增强^[18], 且裂缝产生的区域随机, 因此钢纤维仅能延迟 UHPC 至 500 °C 时才发生爆裂, 并不能阻止爆裂。掺有共聚甲醛纤维 UHPC 由于纤维在基体达到炸裂温度之前能及时熔化, 形成了贯通的孔隙通道, 排出了高温蒸汽, 且外力使

基体内细小的孔洞挤压进而闭合, 减小了 UHPC 热变形趋势^[19], 基体并未发生高温爆裂。

2.4.2 孔隙分析 将不同条件下混凝土试块钻取直径 2 cm、高约 3 cm 的芯样, 真空饱水 24 h 后擦干表面放入样品管进行核磁共振实验。

图 7 为室温下 2% 掺量不同长径比共聚甲醛纤维 UHPC 孔隙分布。由图 7 可见, 随着纤维长径比的增加, UHPC 基体内部孔径尺寸增大, GJ-6 组孔径主要分布在 10 nm 左右, GJ-12 组孔径分布在 10~100 nm 之间, 部分超过 100 nm。图 7b 中室温时 GJ-8、GJ-12 组相比 GJ-6 组, 孔隙率分别增大了 27.8%、94.4%。这是因为相同掺量下, 长径比较短的共聚甲醛纤维在混凝土拌合过程中分散更均匀, 引入的气泡更少, 工作性能得到优化, 试件成型时 UHPC 基体内孔隙更少, 基体更致密。抗折破坏时基体在缺陷和薄弱处最先受到应力破坏, 长径比较短的纤维减少了基体内部缺陷及薄弱区大小, 能给 UHPC 提供一定增韧作用, 保持外观完整。

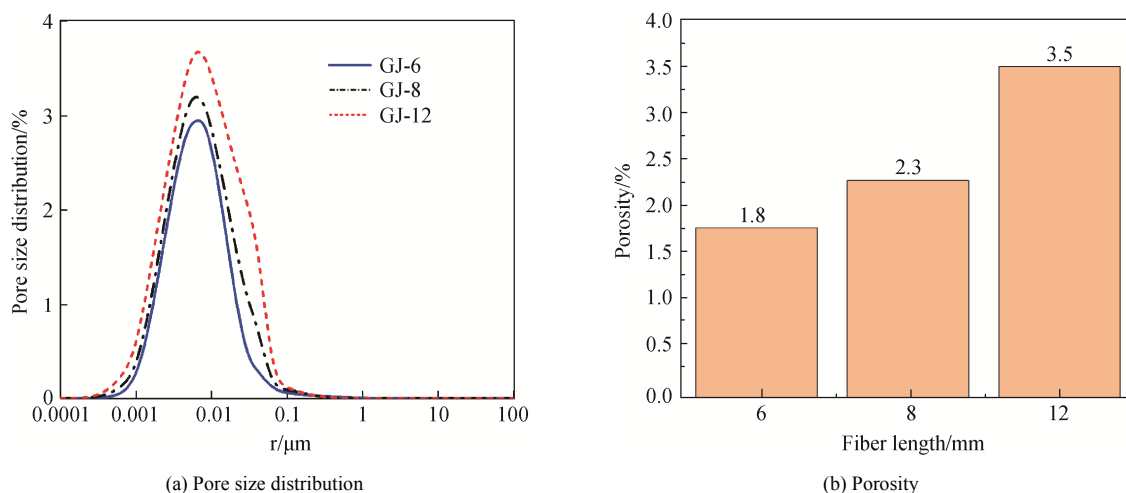


图 7 室温下 2% 掺量不同长径比共聚甲醛纤维 UHPC 孔隙分布

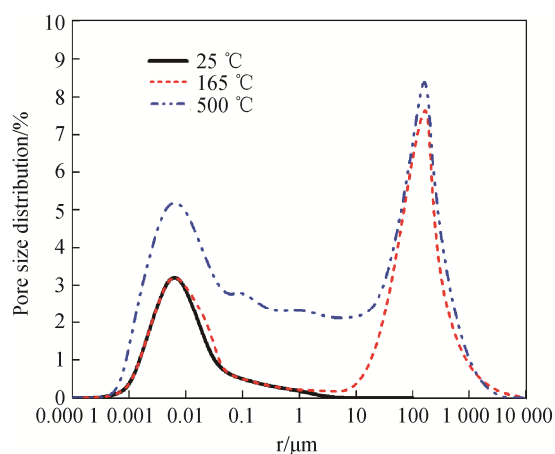
Fig. 7 UHPC pore distribution of 2% copolymer formaldehyde fiber with different aspect ratio at room temperature

图 8 为不同温度下不同组 UHPC 的孔径分布及孔隙。由图 8 可以看出, 165 °C 及 500 °C 时在 0.01、100 μm 附近存在孔径分布的峰值。在室温及 100 °C 时, GJ-8 组孔隙率分别为 2.3%、2.5%, 略高于未掺纤维组, 这是因为掺入的共聚甲醛纤维表面附着空气, 拌和过程中由于纤维的桥接、分散等导致部分空气残留在基体中, 共聚甲醛纤维引气性较其余常见有机合成纤维更低。且共聚甲醛纤维比表面积相对较大, 增大了纤维与浆体间的过渡界面, 混凝土过渡区相对薄弱, 该处孔径增大则会导致混凝土整体的微观孔径尺寸有所增大。200 °C 以后规律相反, 未掺纤维组 400 °C 时孔隙率陡增, 比 GJ-8 组高

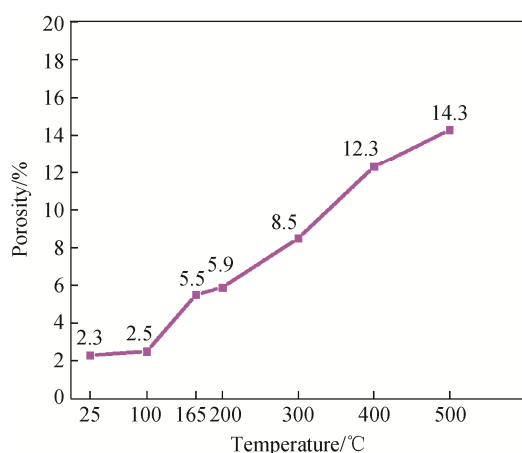
出 95.9%, 这是因为 400 °C 时其基体内蒸气压急剧增大, UHPC 难以承受, 500 °C 时发生爆裂。

100 °C 内 GJ-8 组 UHPC 孔洞以胶凝孔和过渡孔为主, 其孔隙率变化规律与素 UHPC 低温时类似, 主要是因为 UHPC 热养护工艺极大促进水化反应, 减少了基体内部自由水和毛细水, 导致 100 °C 时蒸气压较低, 应力较小, 对基体内部的孔隙影响不大。165 °C 时共聚甲醛纤维开始熔化并于基体内部形成孔洞, 致使 UHPC 孔隙率增加到 5.5%。通过高温循环试验过程中试件表面泛出油渍的现象可知, 共聚甲醛纤维熔化后形成的孔道连通试件表面, 蒸气压通过孔道迅速排出, 基体免于爆裂。温度持续升高, 基体

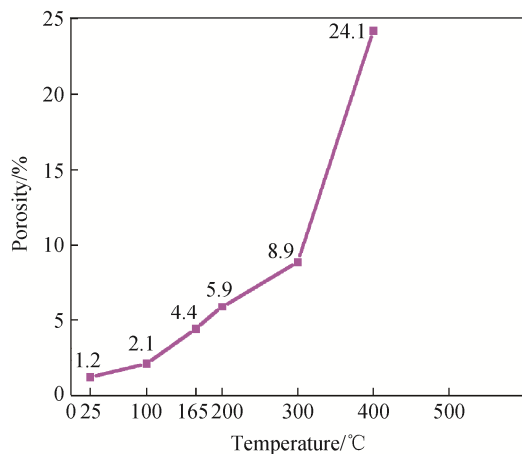
内部的 C-S-H、钙矾石和 AFm 相继开始脱水蒸发。



(a) Pore size distribution of GJ-8 group



(b) Porosity of GJ-8 group



(c) Porosity of non-fiber

图 8 不同温度下不同组 UHPC 的孔径分布及孔隙率
Fig. 8 Pore size distribution and porosity of different groups of UHPC at different temperatures

表 4 为 GJ-8 组 UHPC 不同温度下孔径分布。由表 4 可知, 165~500 °C 内过渡孔和毛细孔的孔径分布随温度升高总体呈增大趋势, 原因在于相邻共聚甲醛纤维之间的区域并无熔化留下的孔洞, 温度

升高时, 纤维之间的蒸气压增大, 大量水蒸气外逸冲刷、内部挤压, 导致孔隙增大、迁移, 过渡孔和毛细孔含量相应增加。

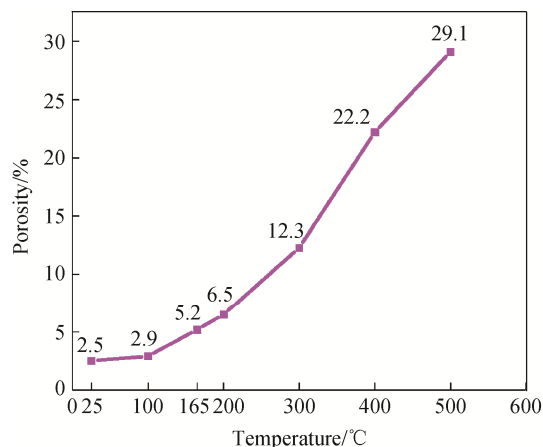
表 4 GJ-8 组 UHPC 不同温度下孔径分布

Table 4 Pore size distribution of UHPC in GJ-8 group at different temperatures

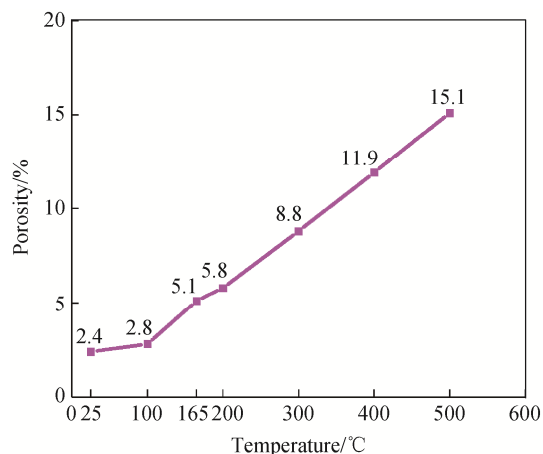
Temperature/°C	Porosity/%	Pore size distribution/%			
		<10 nm	10~100 nm	100~1 000 nm	>1 000 nm
25	2.3	57.3	32.9	8.3	1.4
100	2.5	57.6	33.7	7.4	1.3
165	5.5	21.1	14.3	3.0	61.6
200	5.9	19.1	14.5	5.3	61.0
300	8.5	20.0	15.5	7.5	57.1
400	12.3	21.3	17.9	8.5	52.3
500	14.3	21.0	17.2	12.0	49.8

由于低场核磁共振谱不适于精确分析含有钢纤维的 UHPC 孔隙率, 某些信号峰可能存在偏移, 因此仅在此处简单对比分析单掺钢纤维及混掺 2 种纤维的 UHPC 孔隙率大致变化规律。

图 9 为 2 组 UHPC 不同温度下孔隙率。由图 9



(a) Group G



(b) GJ-8+G

图 9 2 组 UHPC 不同温度下孔隙率
Fig. 9 Porosity of the two groups of UHPC at different temperatures

可见, GJ-8+G 组孔隙率随温度变化趋势与 GJ-8 组类似, 其各温度下孔隙率均低于 G 组, 165 °C 时 GJ-8+G 组 UHPC 基体内共聚甲醛纤维熔化留下的孔隙缓解体内蒸气压, 随着温度的增加, 孔隙率不断增加。混凝土微观结构太过致密会导致水蒸汽迁徙困难, 无法及时排除基体外, 快速升温也会使基体内产生较大温度差, 从而导致温度应力较大, 使试件发生爆裂, 混掺纤维 UHPC 由于共聚甲醛纤维与钢纤维的共同作用, 既能保持完整, 又能增加韧性, 具有较好的高温性能。

3 结论

1) 普通 UHPC 由于自身结构致密, 高温作用时基体内水蒸气难以排出而形成蒸气压, 200 °C 时产生裂纹, 400 °C 时发生高温爆裂。钢纤维 UHPC 在 500 °C 时发生高温爆裂, 纤维特性使试件能勉强保持完整。

2) UHPC 基体在高温循环作用后会产生质量损失, 损失程度与循环次数关系不大, 与温度影响密切, 300 °C 为转折温度, 500 °C 时共聚甲醛纤维 UHPC 基体质量损失基本在 9% 左右。

3) 混掺共聚甲醛纤维与钢纤维的 UHPC 高温作用后的孔隙率和孔径分布跟单掺共聚甲醛纤维 UHPC 类似。基体内部孔隙率和孔径尺寸在 165 °C 时发生突变, 然后随着温度增加而逐渐增大。

4) UHPC 基体内孔隙率和孔径尺寸随纤维长径比与温度的增加而增大, 在室温下掺量 2% 时, 单掺 6、8、12 mm 共聚甲醛纤维组的孔隙率分别为 1.8%、2.3%、3.5%。

5) 共聚甲醛纤维与基体界面紧密结合, 能在 UHPC 受荷载时起增强作用。共聚甲醛纤维在 165 °C 时可以熔化形成孔洞, UHPC 内蒸气压得到缓解和释放, 从而避免高温爆裂, 但此时纤维增强增韧作用丧失, 因此单掺用于结构混凝土时, 使用温度应 ≤ 165 °C。

本工作推荐 UHPC 混掺 8 mm 共聚甲醛纤维与钢纤维, 既能防止基体高温爆裂, 还能保证混凝土高温后残余力学性能较好。

参考文献:

[1] POON C S, AZHAR S, ANSON M, et al. Comparison of the strength and durability performance of normal-and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(9): 1291–1300.

[2] 朋改非, 牛旭婧, 成铠. 超高性能混凝土的火灾高温性能研究综述[J]. *材料导报*, 2017, 31(23): 17–23.

PENG Gaifei, NIU Xujing, CHENG Kai. *Maters Rep*(in Chinese),

2017, 31(23): 17–23.

[3] 朋改非, 杨娟, 石云兴. 超高性能混凝土高温后残余力学性能试验研究[J]. *土木工程学报*, 2017, 50(4): 73–79.

PENG Gaifei, YANG Juan, SHI Yunxing. *J Civil Eng*(in Chinese), 2017, 50(4): 73–79.

[4] KLINGSCH E W, FRANGI A, FONTANA M. High-and ultrahigh-performance concrete: A systematic experimental analysis on spalling[J]. *Acı Spec Publ*, 2011.

[5] HERTZ K. Heat-Induced Explosion of Dense Concretes[M]. Denmark: Institute of Building Design, Technical University of Denmark, 1984.

[6] 雪凯旺, 苗苗, 周健. 高强混凝土高温爆裂行为改善措施的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(10): 3209–3214.

XUE Kaiwang, MIAO Miao, ZHOU Jian. *Bull Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2016, 35(10): 3209–3214.

[7] 牛旭婧, 乜颖, 朋改非, 等. 养护制度对超高性能混凝土抗高温爆裂性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8): 1212–1222.

NIU Xujing, MI Ying, PENG Gaifei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(8): 1212–1222.

[8] 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): 1599–1608.

YANG Juan, PENG Gaifei. *J Compos Mater*, 2018, 35(6): 1599–1608.

[9] HAN C G, HAN M C, HEO Y S. Improvement of residual compressive strength and spalling resistance of high-strength RC columns subjected to fire[J]. *Constr Building Mater*, 2009, 23(1): 107–116.

[10] 牛旭婧, 赵庆新, 陈天红. 聚丙烯粗纤维对高强混凝土高温后性能影响[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(12): 2583–2588.

NIU Xujing, ZHAO Qingxin, CHEN Tianhong. *Bull Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2013, 32(12): 2583–2588.

[11] LIANG X W, WU C Q, YANG Y K, et al. Experimental study on ultra-high performance concrete with high fire resistance under simultaneous effect of elevated temperature and impact loading[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 98: 29–38.

[12] 邓国旗. 活性粉末混凝土高温后性能及超声评估的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.

DENG Guoqi. *Research on Performance and Ultrasonic Evaluation of Activated Powder Concrete at High Temperature* (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2017.

[13] 安宇坤, 王亚涛, 李建华. 聚甲醛纤维混凝土抗收缩与抗渗透性研究[J]. *混凝土世界*, 2019(3): 64–67.

AN Yukun, WANG Yatao, LI Jianhua. *Concr World* (in Chinese), 2019(3): 64–67.

[14] 吕锦飞. 聚甲醛纤维混凝土性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.

LV Jinfei. *Research on Properties of Polyformaldehyde Fiber Concrete* (in Chinese, dissertation). Yangzhou: Yangzhou University, 2019.

[15] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 31387—2015 活性粉末混凝土[S].

[16] SUN B, LIN Z X. Investigation on spalling resistance of ultra-high-strength concrete under rapid heating and rapid cooling[J]. *Case Studies Constr Mater*, 2016, 4: 146–153.

[17] 杨婷, 刘中宪, 杨焯凯, 等. 超高性能混凝土高温后性能试验研究[J]. *土木与环境工程学报*, 2020, 42(3): 115–126.

YANG Ting, LIU Zhongxian, YANG Yukai, et al. *J Civil Environ Eng*, 2020, 42(3): 115–126.

[18] 高宇剑. 高强混凝土火灾后力学性能退化及高温爆裂机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.

GAO Yujian. *Study on mechanical properties degradation and high-temperature cracking mechanism of high strength concrete after fire* (in Chinese, dissertation). Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2014.

[19] 吕锦飞, 杨鼎宜, 李玉寿, 等. 热-力耦合作用下混凝土劣化特性及其损伤本构模型的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(12): 3877–3882.

LV Jinfei, YANG Dingyi, LI Yushou, et al. *Bull Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2018, 37(12): 3877–3882.