文章编号:1674-7070(2009)01-0076-06

火灾高温下硬化水泥浆的化学分解特征

朋改非[1]　王金羽[1]　CHAN Y N Sammy[2]　Anson Michael[3]

摘要

因高性能混凝土的抗火性与高温下硬化水泥浆(HCP)的化学分解有密切关系,为获得对火灾高温所致 HCP 化学分解特征的定量理解,对 HCP 试样进行了 400～800 ℃的高温处理,采用 XRD 测定 C-S-H 化学分解动力学. 结果表明,C-S-H 分解始于 560 ℃,但仅在 600 ℃以上其分解才变得显著,且分解速度随温度升高而急剧增大. 尽管 C-S-H 的分解可造成混凝土强度的显著下降,但这种分解主要发生在 600 ℃以上温度范围内,故对更低温度下发生的高温爆裂基本没有影响. 分别建立了在 600、700 和 800 ℃温度下 C-S-H 分解反应动力学方程.

关键词

硬化水泥浆;水化硅酸钙;高温;化学分解;反应动力学;爆裂;高性能混凝土

中图分类号 TU528.34

文献标志码 A

0　引言

Introduction

虽然普通强度混凝土通常具有较好的抗火性,但高性能混凝土在高温下更容易发生爆裂,导致火灾发生时出现严重的生命和财产损失,近十多年来高性能混凝土的火灾高温行为引起了国内外研究人员的广泛关注[1-3]. 为了安全地使用高性能混凝土,避免不必要的使用设限,开展研究以正确评价高性能混凝土的火灾损伤本质,进而获得对其损伤机理的清晰理解是十分必要的[4-5].

大量的火灾现场调查表明,混凝土的火灾损伤包括爆裂、强度下降与开裂[6-7]. 混凝土的强度下降主要发生在 400～800 ℃范围内,混凝土初始强度在此范围的上限(800 ℃附近)已基本丧失[8]. 研究还发现,高温爆裂的发生主要是在 480～510 ℃之间,据分析认为高温爆裂由蒸汽压机理控制,湿含量和混凝土强度等级是其中影响爆裂的 2 个主要因素[9]. 然而 C-S-H 的高温分解对爆裂的影响尚有待进一步查明.

硬化水泥浆(HCP,Hardened Cement Paste)的高温分解、微裂纹扩展和孔结构粗化是火灾高温造成混凝土微结构损伤的主要形式[10-12]. 由于混凝土内的粘结力主要来源于 HCP,HCP 的任何劣化都会造成粘结力的下降,进而引起混凝土力学性能的下降. 因此,HCP 的化学分解对于火灾高温所引起的高性能混凝土材料损伤是非常重要的.

为获得对 HCP 高温化学分解的定性与定量了解,本文对 HCP 试样进行 400～800 ℃高温处理,采用 X-射线衍射分析(XRD,X-Ray Diffraction)方法测定其中的 C-S-H(水化硅酸钙,Calcium Silicate Hydrates)化学分解动力学,并探讨高温下 HCP 化学分解与高性能混凝土的爆裂、强度下降的关系.

1　试验细节

Experimental particulars

1.1　XRD 试验

XRD 试验采用硬化水泥浆试样,其水灰比为 0.38,搅拌、成型后经 90 d 浸水养护,然后在高温炉中进行高温处理,一系列高温处理制度见表 1.

收稿日期 2009-05-26

资助项目 国家自然科学基金(5010 8001)

作者简介

朋改非,男,博士,教授,博士生导师. gfpeng@ bjtu. edu. cn

1　北京交通大学　土建学院,北京,100044

2　黄郑咨询工程师公司,香港

3　香港理工大学　土木结构工程系,香港

表 1　试验所用一系列高温处理制度

Table 1　System of a series of heating treatment employed in the experiment

处理温度/℃	400	430	470	500	530
持续时间/min	5	10	15	20	40
处理温度/℃	560	600	700	800	
持续时间/min	60	120	300	480	

在高温处理后,HCP 被研磨成粒径在 1.0 ~ 10.0 μm 范围内的粉末,并与分析纯 α-Al_2O_3 粉末相混合. α-Al_2O_3 作为定量测定的参比相与 HCP 相混合,比例是 $w(\alpha\text{-}Al_2O_3):w(HCP)=1:4$. XRD 试验在 Rigaku D/max-rB 型衍射仪上进行,采用 CuKα 射线,其波长 λ 是1.547 2 Å.

1.2　XRD 定量测定原理

在 XRD 试验中,对于多相样品中的某一相 j,其在 XRD 衍射图谱上的特征峰强度 I_j 与其在样品中的含量有一定关系[13],可表示为

$$I_j=\frac{K_j x_{j0}}{\rho_j \mu_{m0}}. \tag{1}$$

式中:I_j是 j 相的特征峰强度;K_j是 j 相的特征峰强度因子;x_{j0}是样品中 j 相的质量分数;ρ_j是 j 相的密度;μ_{m0}是样品的重量吸收因子.

如果某一纯相 k 作为参比相掺入样品中,在混合后样品中 k 相的含量是 x_k,则该混合样品中 j 相和 k 相的衍射峰强度分别与 j 相和 k 相的含量呈一定关系,如式(2)和式(3)所示.

$$I_j=\frac{K_j x_j}{\rho_j \mu_m}, \tag{2}$$

$$I_k=\frac{K_k x_k}{\rho_k \mu_m}. \tag{3}$$

式中:I_j、I_k分别是 j 相和 k 相的特征峰强度;K_j、K_k分别是 j 相和 k 相的特征峰强度因子;x_j、x_k分别是混合样品中 j 相和 k 相的质量分数;ρ_k是 k 相的密度;μ_m是混合样品的重量吸收因子.

由式(2)与式(3)可推导出

$$x_j=\frac{I_j K}{I_k}. \tag{4}$$

式中 K 是当 j 相与 k 相已确定情况下的常数. 式(4)的含义是,对于某一样品中的两个特定物相,二相各自的特征衍射峰强度之比能够反映二相的含量之比. 这样,只要已知二相中某一相的含量,则可推知另一相的含量.

2　结果与讨论

Results and discussions

2.1　未经加热处理样品的 XRD 图谱

本研究中已掺有参比相 α-Al_2O_3 但尚未经加热处理的样品 XRD 图谱示于图1. 图1 表明,HCP 中主要物相为 C-S-H 凝胶,尚未水化的 C_3S 与 β-C_2S,氢氧化钙(Ca(OH)$_2$,简写为 CH)以及碳酸钙($CaCO_3$,简写为 $C\underline{C}$).

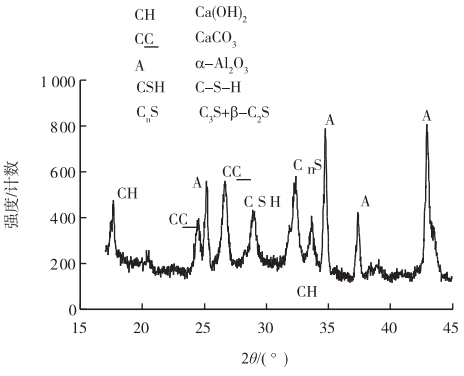


图 1　未经加热处理样品的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD diagram of the samples before heating treatment

2.2　加热处理后样品的 XRD 图谱

图 2 所示是经温度分别为 400、500、600、700 和 800 ℃的 8 h 恒温处理后样品的 XRD 图谱. 由图 2 中一系列曲线可见在 400 ℃温度下恒温 8 h,C-S-H、

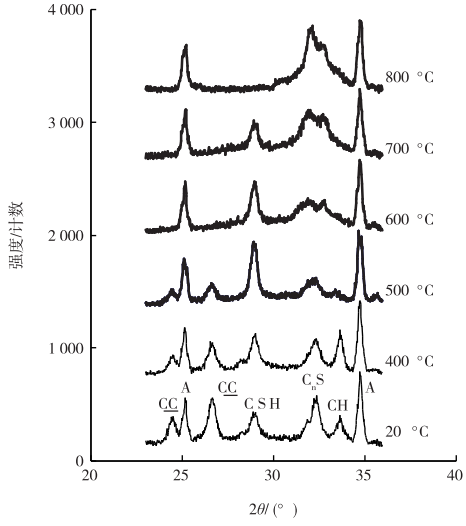


图 2　分别在不同高温如 400、500、600、700 与 800 ℃下恒温 8 h 的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 2　XRD diagrams of HCP samples after their being respectively exposed to temperatures of 400,500,600,700 and 800 ℃ for 8 h

CH 和 CC 均保持基本稳定;但在 500 ℃恒温 8 h 后,CH 和 CC 均有所分解,CC 分解较 CH 慢,C-S-H 仍维持稳定;分别在 600、700 与 800 ℃恒温 8 h 后,C-S-H 均出现显著的分解,而 CH 和 CC 的分解则更为严重. 这些结果表明,HCP 中 C-S-H 分解反应的主要产物是 C_3S 与 β－C_2S,与以往报道一致[14-15].

C_3S 的主要衍射峰,对应于 d 值(晶格面间距)2.787 Å 与 2.649 Å,其 2θ 角分别是 32.12° 与 33.84°. 这些衍射峰与 β-C_2S 的 d 值为 2.795 Å、2.780 Å 与 2.744 Å(在本研究中其对应的 2θ 角分别为 33.02°、32.20°与 32.63°)的特征衍射峰部分重叠. 显然,在本文中,从已发生高温分解的样品 XRD 图谱上,是很难将(β-C_2S 的衍射峰与 C_3S 的相互区分,因而将 C-S-H 高温分解形成的 β－C_2S 数量与 C_3S 数量区分开来也是很困难的. 不过,鉴于 β－C_2S 和C_3S在 C-S-H 的形成与分解过程中均具有非常相似的地位,本文作出如下假定:将 2θ 角在 32°和 33°附近的 β－C_2S 和 C_3S 的重叠衍射峰视为一个共同组分 C_nS 即 β－C_2S ＋ C_3S 的衍射峰,用该峰的强度推算 β－C_2S 与 C_3S 的含量之和.

2.3 400～600 ℃下恒温处理对样品 XRD 图谱的影响

图 3 为 400 ℃高温下采用不同恒温时间加热处理的样品 XRD 图谱. 可以看出,C-S-H 和 CH 的数量均随恒温时间的延长而增加. 这是由于 HCP 中的残余水泥颗粒继续水化所致. 由图中可见,该残余颗粒的继续水化主要发生在加热过程的初始 20 min 中.

图 4 为 500 ℃高温下采用不同恒温时间加热处理的样品 XRD 图谱. 由图中可见,在 500 ℃下继续水化的持续时间比在 400 ℃下更短. 加热 20 min 后,CH 完全分解,C$\underline{C}$ 的分解则较 CH 缓慢得多.

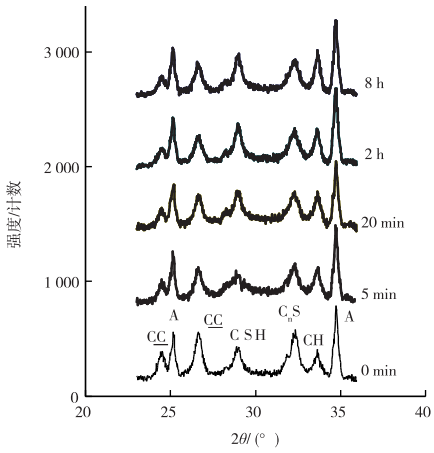


图 3　在 400 ℃加热处理但恒温时间不同情况下的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 3　XRD diagrams of HCP samples after their exposure to a temperature of 400 ℃ for various durations

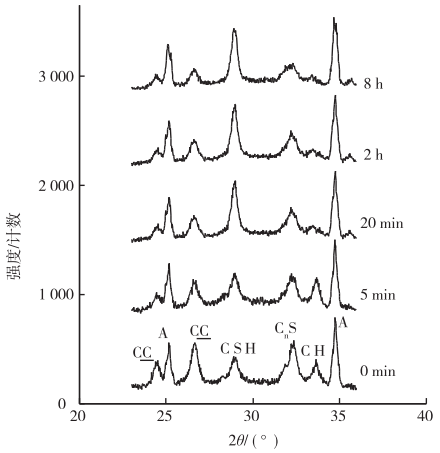


图 4　在 500 ℃加热处理但恒温时间不同情况下的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 4　XRD diagrams of HCP samples after their exposure to a temperature of 500 ℃ for various durations

为清晰了解 HCP 在 400～600 ℃温度范围内的分解情况,一系列分别在 430 ℃至 560 ℃之间的不同温度下恒温加热 1 h 后测得的 XRD 图谱在图 5 中给出. 图 5 表明,CH 的分解始于 430 ℃,而 C$\underline{C}$ 的分解始于 500 ℃. 直至 530 ℃温度下 C-S-H 仍维持稳定,但在 560 ℃下 C-S-H 失去稳定、开始分解. 因此

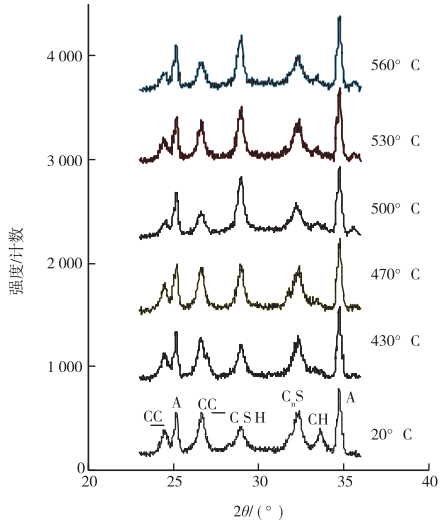


图 5　分别在 430、470、500、530 与 560 ℃恒温 1 h 的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 5　XRD diagrams of HCP samples after their being respectively exposed to temperatures of 430, 470, 500, 530 and 560 ℃ for 1 h

C-S-H 的分解主要是在 560 ℃及以上范围才可被量测到.

2.4 600~800 ℃下恒温处理对样品 XRD 图谱的影响

图 6、图 7 和图 8 分别给出 600、700 和 800 ℃加热处理样品的 XRD 图谱. 其中 C-S-H 的主要分解产物是 C_3S 和 β-C_2S. 由图中还可看出,在这些温度下

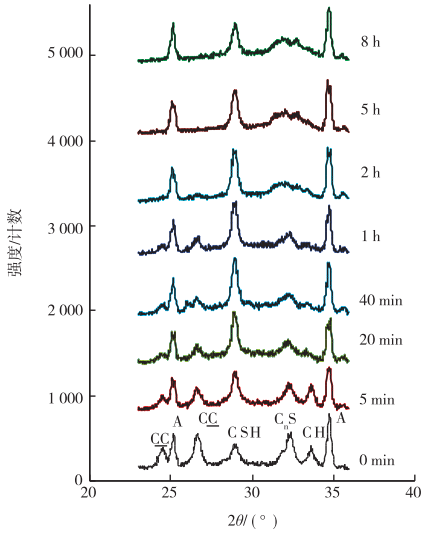


图 6 在 600 ℃加热处理但恒温时间不同情况下的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 6 XRD diagrams of HCP samples after their exposure to a temperature of 600 ℃ for various durations

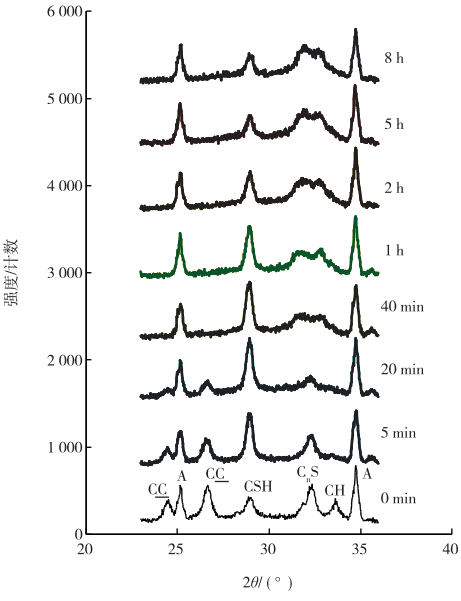


图 7 在 700 ℃加热处理但恒温时间不同情况下的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 7 XRD diagrams of HCP samples after their exposure to a temperature of 700 ℃ for various durations

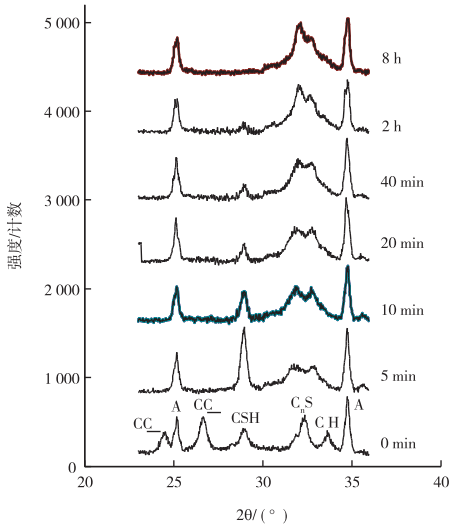


图 8 在 800 ℃加热处理但恒温时间不同情况下的 HCP 样品 XRD 图谱

Fig. 8 XRD diagrams of HCP samples after their exposure to a temperature of 800 ℃ for various durations

加热的初始时间中,仍有残余水泥颗粒的继续水化,引起 C-S-H 数量的暂时增加,但接着很快就发生 C-S-H 的分解. 此外,由于在高温下的迅速分解,CH 与 CC 也只能在很短的时间内存在. 根据式(4)计算得到在 600、700 和 800 ℃温度下恒温不同时间后样品中 C-S-H 对于初始 C-S-H 的相对含量,结果示于图 9. 由图 9 结果推导出的 C-S-H 分解反应动力学方程分别为式(5)、式(6)与式(7).

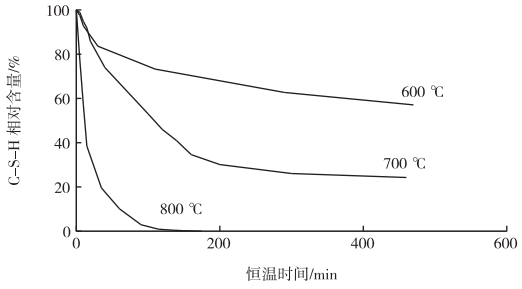


图 9 在 600~800 ℃温度范围内 C-S-H 数量与恒温时间的关系

Fig. 9 Relative C-S-H amount plotted against various durations at temperatures of 600~800 ℃

对于 600 ℃,

$$\Delta y/y_0 = -1.0\times10^{-6}t^3 + 0.001\,3t^2 - 0.36t + 97.72.$$
$$r = 0.990. \qquad (5)$$

对于 700 ℃,

$$\Delta y/y_0 = -2.0\times10^{-6}t^3 + 0.002t^2 - 0.67t + 100.61.$$
$$r = 0.999. \quad (6)$$

对于 800 ℃,

$$\Delta y/y_0 = -2.0\times10^{-8}t^5 + 8.0\times10^{-6}t^4 - 0.001\,5t^3 + 0.13t^2 - 5.47t + 99.82.$$
$$r = 0.998. \quad (7)$$

式中:Δy 是加热处理后 HCP 中残余 C-S-H 质量分数;y_0是 HCP 中 C-S-H 的初始质量分数;t 是恒温时间(min);r 是相关系数. 应该指出,本研究得到的 C-S-H 分解反应动力学方程是基于高比表面积的 HCP 粉末样品试验结果的. 在这些样品中,水分可自由逃逸;而在受火灾高温作用的高性能混凝土中水分是不能自由逃逸的,故这两种情况下的分解反应速度应是有所区别的,通常混凝土中分解反应的速度可能较本文结果更慢.

2.5 高温分解对高性能混凝土火灾高温行为的影响

从图 9 可知,对于同一恒温时间的加热处理,在 600 ℃以下温度范围内 C-S-H 分解速度很慢,但在 600 ℃以上温度范围内 C-S-H 分解速度随温度升高而急剧增大. 本文定量分析结果表明,作为 HCP 中的主要水化产物,C-S-H 在 600 ℃以上分解显著,正是这种分解导致高性能混凝土强度的显著降低. 然而,本研究前期工作[9]发现,高性能混凝土高温爆裂主要发生在 500 ℃附近,故 C-S-H 的分解对高温爆裂的影响甚微. 这也间接证实高温爆裂是由蒸汽压机理所控制的. 此外,高温还能造成 HCP 的孔结构粗化[8],在 600 ℃以下混凝土强度下降应主要由孔结构粗化效应引起. CH 与 $\underline{C}\underline{C}$ 在 430 ~ 600 ℃范围内的分解则对混凝土的强度下降也有轻微的影响.

3 结论

Conclusion

本文采用 XRD 方法测定了硬化水泥浆中 C-S-H 在火灾高温下的化学分解特征. 分别建立了在 600、700 和 800 ℃温度下 C-S-H 分解反应动力学方程. 这些方程可用于估算在 600 ~ 800 ℃范围内加热一段时间后的 C-S-H 分解程度.

本文试验结果揭示了高温下 HCP 化学分解与高性能混凝土的爆裂、强度下降的关系. C-S-H 高温分解的主要产物是(β-C_2S 与 C_3S. C-S-H 作为硬化水泥浆中的主要水化产物,其分解始于 560 ℃,但只有在 600 ℃以上其分解才变得显著,且分解速度随着温度的升高而急剧增大. 因此,尽管 C-S-H 的分解可造成混凝土强度的显著下降,但这种分解主要发生在 600 ℃以上温度范围内,故对更低温度下发生的高温爆裂基本没有影响. 这也间接证实了高温爆裂的蒸汽压机理. 在 600 ℃以下的混凝土强度下降应主要是由硬化水泥浆的孔结构粗化所引起. 硬化水泥浆所含有的少量氢氧化钙与碳酸钙在 430 ~ 600 ℃范围内发生化学分解,这对混凝土强度下降有轻微的影响.

参考文献

References

[1] Hertz K D. Danish investigation on silica fume concretes at elevated temperatures [J]. ACI Materials Journal, 1992, 4 (89): 345-347

[2] Aitcin P C. High performance concrete [M]. London: E & FN Spon, 1998: 591

[3] Phan L T. Fire performance of high-strength concrete: A report of the state-of-the-art, NIST AR 5934, uilding and fire research laboratory [R]. National Institute of Standards and Technology, Gaitherburg, Maryland, 1996: 105

[4] Lin T D, Chou S. Concrete fire test programs in Taiwan [A]. Proceedings of an International Workshop on Fire Performance of High-Strength Concrete (Phan L T and Carino N J (eds)), National Institute of Standards and Technology, Gaitherburg, Maryland, 1997: 55-58

[5] Kodur V K R. Studies on the fire resistance of high-strength concrete at the national research council of Canada [A]. Proceedings of an International Workshop on Fire Performance of High-Strength Concrete (Phan L T and Carino N J (eds)), National Institute of Standards and Technology, Gaitherburg, Maryland, 1997: 75-86

[6] Neves I C, Branco F A, Valente J C. Effects of formwork fires in bridge construction [J]. Concrete International, 1997, 1 (19): 41-46

[7] Al-Mutaiti N M, Al-Shaleh M S. Assessment of fire- damaged Kuwaiti structures [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1997, 1(9): 7-14

[8] Chan Y N, Peng G F, Anson M. Residual strength and pore structure of high-strength concrete and normal strength concrete after exposure to high temperatures [J]. Cement and Concrete Composites, 1999, 21: 23-27

[9] Chan Y N, Peng G F, Anson M. Fire behavior of high-performance concrete made with silica fume at various moisture contents [J]. ACI Materials Journal, 1999, 3(96): 405-409

[10] Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete: structure, properties and materials. englewood cliffs [M]. NJ: Prentice-Hall, 1993: 548

[11] Lin W M, Lin T D, Powers-Couche L J. Microstructures of fire damaged concrete [J]. ACI Materials Journal, 1996, 3 (93):

199-205
[12] Rostasy P S,Weiss R,Wiedemann G. Changes of pore structure of cement mortars due to temperatures[J]. Cement and Concrete Research,1980,2(10):157-164
[13] Hammond C. The basis of crystallography and diffraction[M]. Oxford,England:Oxford University Press,1997:249
[14] Tailor H F W. Cement Chemistry[M]. New York. Academic Press,1990:475
[15] Piasta J,Sawics Z,Rudzinski L. Changes in the structures of hardened cement paste due to high temperatures[J]. Materials and Structures,1984,17:291-296

Chemical decomposition characteristics of hardened cement paste subjected to high temperature of fire

PENG Gaifei[1] WANG Jinyu[1] CHAN Yin Nin Sammy[2] ANSON Michael[3]
1 Faculty of Civil Engineering and Architecture,Beijing JiaoTong University,Beijing 100044
2 Wong & Cheng Consulting Engineers Ltd,Hong Kong
3 Department of Civil & Structural Engineering,Hong Kong Polytechnic University,Hong Kong

Abstract To achieve both qualitative and quantitative understanding of the chemical decomposition characteristics of hardened cement paste (HCP) subjected to the elevated temperatures of fire,X-ray diffraction (XRD) is adopted on HCP samples after their exposure to various peak temperatures from 400 to 800 ℃ so as to test their C-S-H chemical decomposition dynamics. The experimental results reveal that the decomposition of C-S-H starts at 560 ℃ but becomes significant only above 600 ℃. And the C-S-H decomposition rate increases dramatically with the rise of temperature. The decomposition of C-S-H can significantly lead to the strength loss of high performance concrete exposed to temperatures above 600 ℃,but has little or no effect on high-temperature explosive spalling that occurs at lower temperatures. The kinetic equations for C-S-H decomposition at temperatures of 600,700 and 800 ℃ are respectively proposed based on the experimental results.

Key words hardened cement paste;hydrated calcium silicate;elevated temperatures;chemical decomposition;reaction dynamics;explosive spalling;high performance concrete