

水胶比和粉煤灰对混凝土绝热温升的影响

韩建国¹, 张 润¹, 郝卫增²

(1. 清华大学 土木工程系, 北京 100084; 2. 河南红旗渠建设集团有限公司, 河南 郑州 450000)

摘 要: 研究了水胶比及粉煤灰等质量替代水泥对混凝土绝热温升历程的影响。利用等效龄期法和双曲线模型, 分析了水胶比和粉煤灰对最终温升 θ_u 和发热系数 M 的影响。结果表明 增大水胶比和掺入粉煤灰均可降低混凝土的绝热温升值, 并推迟水化放热峰的到来时间; 在相同的粉煤灰取代百分数下 随着水胶比的降低, 粉煤灰降低混凝土绝热温升的能力减小。

关键词: 混凝土; 绝热温升; 等效龄期; 双曲线模型

中图分类号: TU528.01 文献标志码: A 文章编号: 1002-3550(2009)10-0010-03

Influence of water-binder ratio and fly ash on the adiabatic temperature rise of concrete

HAN Jian-guo¹, ZHANG Run¹, HAO Wei-zeng²

(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Henan Hongqiqu Construction Group Co., Ltd. Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The adiabatic temperature rise of concretes with different water-binder ratios and constant fly ash replacing percentage is investigated. With the method of equivalent age and hyperbola model, the influence of water-binder ratio and fly ash replacing on equivalent age, final temperature rise and coefficient of hydration heat are analyzed. Test results manifest that both the increase of water-binder ratios and fly ash replacement can lower the adiabatic temperature rise and defer the coming time of hydration heat summit. Under the constant fly ash replacement percentage, the ability of fly ash to lower the adiabatic temperature rise is lowered with the decrease of water-binder ratio.

Key words: concrete; adiabatic temperature rise; equivalent age; hyperbola model

0 引言

随着建筑材料技术的发展和当代工程对混凝土强度要求的提高, 低水胶比高强混凝土在工程中的应用日益增多, 与此同时, 出于控制成本和改善耐久性的需要, 在混凝土中掺入粉煤灰、矿渣、硅灰等矿物掺合料来替代部分水泥也成为普遍采用的措施, 而由此带来的对混凝土强度、水化放热历程、体积稳定性等的影响需要给予足够的重视。

研究了水胶比变化和粉煤灰的掺入对混凝土绝热温升历程的影响, 并利用等效龄期法和双曲线模型分析了上述因素对混凝土绝热温升历程、等效龄期和双曲线模型中最终温升 θ_u 和发热系数 M 的影响。

1 原材料和混凝土配合比

原材料 拉法基瑞安基准水泥和内蒙元宝山电厂 I 级粉煤灰, 其化学组成如表 1 所示, 细度模数为 3.0 的河砂, 5~20 mm 石灰石碎石, 巴斯夫公司 PCE 型聚羧酸减水剂。

表 1 胶凝材料的化学组成 %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Loss
水泥	21.56	4.44	2.78	62.83	2.32	3.14	0.05	0.70	2.14
粉煤灰	51.51	35.34	3.79	3.38	0.68	0.62	0.20	0.86	2.36

配制水胶比分别为 0.50, 0.35 和 0.23 的三种空白混凝土和

收稿日期: 2009-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(50878118)

粉煤灰替代水泥质量 20% 的粉煤灰混凝土, 减水剂的掺量以使得新拌混凝土具有(100±20) mm 的坍落度为准。混凝土配合比如表 2 所示。

表 2 混凝土配合比

编号	W/B	水泥 (kg/m ³)	粉煤灰 (kg/m ³)	水 (kg/m ³)	砂 (kg/m ³)	石 (kg/m ³)	砂率 /%
C0.5	0.50	320	-	160	780	1 175	40
C0.5FA	0.50	256	64	160	775	1 165	40
C0.35	0.35	420	-	147	765	1 145	40
C0.35FA	0.35	336	84	147	755	1 135	40
C0.23	0.23	610	-	140	645	1 050	38
C0.23FA	0.23	488	122	140	645	1 050	38

搅拌成型后的混凝土装入绝热温升测试仪中, 每隔 1 min 测一次数据, 测量持续时间为 7 d。各编号混凝土还成型了边长为 100 mm 的立方体试块, 24 h 后拆模并放置于温度为 20 °C, 相对湿度 ≥ 95% 的养护室中养护, 然后在设定的龄期测试混凝土的抗压强度。

2 数据分析和讨论

2.1 混凝土的抗压强度和绝热温升发展历程

2.1.1 混凝土抗压强度发展历程

所配制混凝土的抗压强度测试结果如表 3 所示, 可见, 不同

水胶比混凝土在掺入粉煤灰后抗压强度均有所降低,这是由于相对于水泥而言,粉煤灰的早期水化活性较低,其对强度的贡献需 28 d 以后才能显示出来。

表 3 各编号混凝土抗压强度

编号	抗压强度 /MPa			
	3 d	7 d	14 d	28 d
C0.5	26.2	34.8	41.5	47.7
C0.5FA	17.8	26.6	32.1	39.1
C0.35	48.5	66.1	74.6	78.7
C0.35FA	36.7	56.7	62.9	67.1
C0.23	63.8	79.2	88.3	95.8
C0.23FA	58.5	72.0	81.2	89.2

2.1.2 不同水胶比空白混凝土和粉煤灰混凝土绝热温升历程

水胶比分别为 0.50、0.35 和 0.23 的空白和粉煤灰混凝土的绝热温升和绝热温升速率图如图 1 和图 2 所示。由图 1 可见,空白和掺入 20%粉煤灰的混凝土在测试期间的绝热温升值都随水胶比的降低而增大,由图 2 可见,绝热温升速率峰值随水胶比降低而增大,这是由于水胶比越低,其中的胶凝材料用量越多,因而使得水化放热量越大,水化放热高峰期的反应越剧烈;同时由图 2 可见,不同水胶比的混凝土,掺入粉煤灰均使得水化放热峰向后推迟。

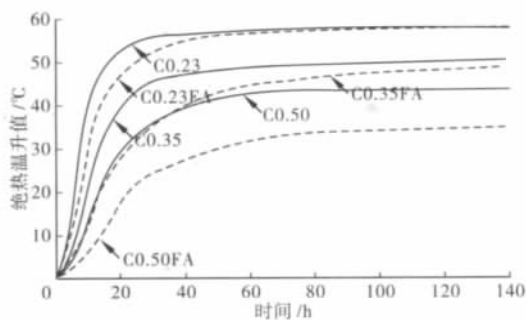


图 1 不同水胶比空白及粉煤灰混凝土绝热温升曲线图

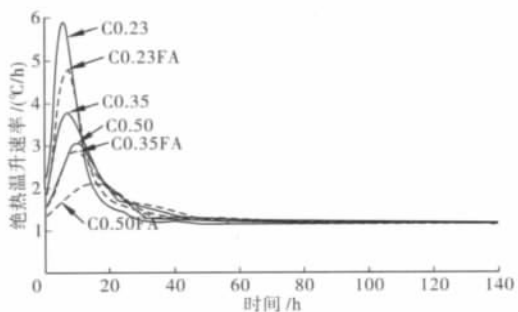


图 2 不同水胶比空白及粉煤灰混凝土绝热温升速率图

图 3 为三种水胶比下空白与粉煤灰混凝土绝热温升数据的差值比较图。由图 3 可见,三种不同的水胶比条件下,掺入粉煤灰均使得混凝土的绝热温升值降低,这是由于粉煤灰在水化反应中主要与水泥水化放出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行二次火山灰反应,其水化活性相对于水泥要低,且同质量的粉煤灰与水泥相比,其水化放热量较少^[1]。但随着水胶比的降低,掺入粉煤灰对混凝土绝热温升值的降低作用逐渐减小,这是由于粉煤灰与水泥相比具有较强的温度敏感性,温度升高时其水化进程明显加快所致^[2]。

2.2 基于等效时间的双曲线模型拟合分析

2.2.1 等效龄期法和双曲线模型计算绝热温升原理

温度对水泥水化反应速率的影响服从 Arrhenius 定律^[3],如式(1)所示:

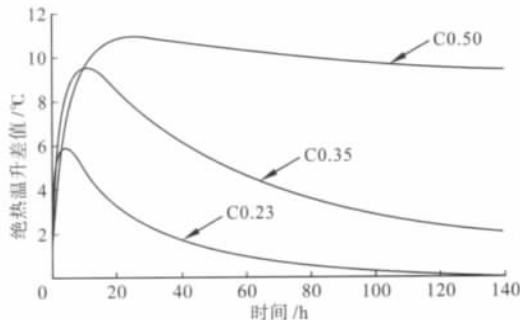


图 3 不同水胶比空白与粉煤灰混凝土绝热温升差值比较图

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1)$$

式中 k ——化学反应速率;

T ——温度 K;

E ——水化活化能 kJ/mol;

R ——气体常数 $R=8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

等效龄期法是基于 Arrhenius 定律,综合考虑了时间和温度变化历程对水泥水化进程影响的方法^[4],具有很宽的温度适用范围和良好的非线性适应性。其表达式如式(2)所示:

$$t_c = \int_0^t e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} dt \quad (2)$$

式中 t_c ——等效龄期;

T ——考察时刻的混凝土温度;

T_0 ——参考温度,一般取 $T_0=293 \text{ K}$ 。

通过式(2)可以将混凝土实际龄期转化成等效龄期,使混凝土在不同环境温度下的性能发展结果与在参考温度下等效龄期时的性能发展结果相同。其中的活化能 E 是时间、温度、水胶比和胶凝材料体系性质的函数^[5]。研究结果表明在胶材水化的早期(水化程度至 0.30~0.50)和 10~40 °C 范围内,可认为活化能 E 为常数^[6],本文采用 $E=33.5 \text{ kJ}/\text{mol}$,该值与 CEB-FIP 推荐值相同^[7]。

计算等效龄期后,可通过基于等效时间的双曲线型模型对混凝土绝热温升曲线进行模拟^[8]。双曲线型混凝土绝热温升表达式如式(3)所示:

$$\theta_{\text{eq}}(t_c) = \frac{\theta_u t_c}{M + t_c} \quad (3)$$

式中 θ_{eq} ——混凝土绝热温升;

θ_u ——混凝土最终温升;

t_c ——等效龄期;

M ——发热系数。

通过对试验数据的非线性最小二乘拟合可以得到 θ_u 和 M 值,从而确定出双曲线型混凝土绝热温升曲线的具体表达式。本文采用 MatLab 数学计算软件的数据优化模块对绝热温升测试数据进行非线性最小二乘拟合。

2.2.2 等效龄期计算与双曲线模型参数分析

图 4 为不同配合比混凝土的实际龄期与等效龄期关系图。可见,掺入 FA 可使得混凝土的等效龄期降低,同时随着水胶比的降低,该降低趋势减小。

此外,由于混凝土绝热温升进入平稳阶段后,温度上升速率很慢,式(2)中 T 基本不变。因此图 4 中各曲线后半段 t_c 与 t 基本呈线性关系,斜率为 $e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$,混凝土到达平稳阶段时温升越大,直线斜率就越大。

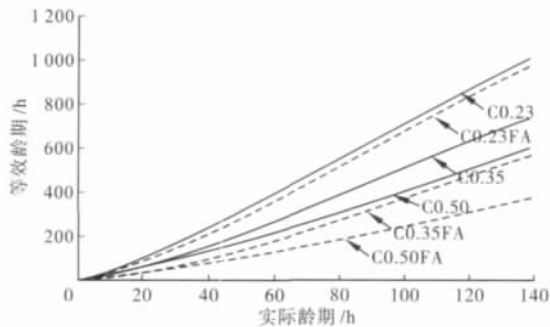


图4 不同水胶比空白及粉煤灰混凝土实际与等效龄期关系图

令式(3)中:

$$\theta_{eq}(t_e) = 0.5\theta_u \quad (4)$$

则有:

$$t_e = M \quad (5)$$

可见 M 为混凝土达到最高绝热温升 $1/2$ 所需的等效时间^[8], 是水化前期混凝土绝热温升进度的表现。基于等效龄期法的混凝土绝热温升曲线图如图5所示。

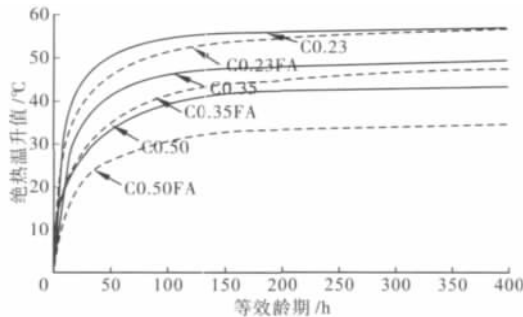


图5 基于等效龄期的混凝土绝热温升曲线图

基于等效时间的双曲线模型中的参数 θ_u 和 M 可通过最小二乘法进行双参数拟合得到, 拟合结果如表4所示。

表4 各编号混凝土 θ_u 和 M 值

编号	C0.5	C0.5FA	C0.35	C0.35FA	C0.23	C0.23FA
$\theta_u/^\circ\text{C}$	45.1	36.6	51.3	49.5	58.4	58.3
M/h	15.9	19.3	12.5	18.4	7.5	11.7

由表4可见, 对于空白混凝土及粉煤灰混凝土, M 值均随水胶比的减小而减小, 说明基于等效时间的混凝土绝热温升进程随着水胶比减小而加快。对于同水胶比的混凝土, 粉煤灰等

比例替代水泥使得 M 值增大, 说明基于等效时间的混凝土绝热温升进程随粉煤灰的掺入而减慢。

3 结论

(1) 对不同水胶比的混凝土, 粉煤灰等比例替代水泥均可降低混凝土的绝热温升值, 并推迟水化放热峰的到来时间。

(2) 随着混凝土水胶比的降低, 粉煤灰对混凝土绝热温升值的降低作用减弱。

(3) 在双曲线模型中, M 反映基于等效时间的水化进度, 该值越小混凝土的水化进程越快。降低水胶比可减小 M 值; 同时, 保持水胶比不变时, 掺入粉煤灰使得值增大。

参考文献:

- [1] 阎培渝. 粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(S1): 167-171.
- [2] 汪冬冬, 李益进, 王成启. 粉煤灰和矿渣粉的温度敏感性研究[J]. 粉煤灰, 2008(3): 14-17.
- [3] COPELAND L E, KANTRO D L, VERBECK G. Chemistry of hydration of portland cement[C]//Fourth International Symposium the Chemistry of Cement. Washington D C: National Bureau of Standards, 1960: 429-465.
- [4] FREIESLEBEN H P, PEDERSEN E J. Maturity computer for controlling curing and hardening of concrete[J]. Nordisk Betong, 1977, 1(19): 21-25.
- [5] CARINO N J, TANK R C. Maturity functions for concretes made with various cements and admixtures[J]. ACI Material Journal, 1992, 89(2): 188-196.
- [6] D'ALOIA L, CHANVILLARD G. Determining the "apparent" activation energy of concrete E_a -Numerical simulations of the heat of hydration of cement[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(8): 1277-1289.
- [7] CEB. CEB-FIP. Model code for concrete structure[Z]. London: Thomas Telford Ltd, 1990: 473.
- [8] 张子明, 宋智通, 黄海燕. 混凝土绝热温升和热传导方程的新理论[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2002, 20(3): 1-6.

作者简介: 韩建国(1974-) 男, 高级工程师, 博士。

单位地址: 清华大学土木水利学院建筑材料研究所(100084)

联系电话: 010-62797764

行业资讯

世界顶级管理大师赫尔曼西蒙称三一为“隐形冠军”

“湖南的三一重工, 就是一家很有潜力的隐形冠军。”10月11日, 在接受潇湘晨报的采访时, 来自德国的世界顶级管理大师、“隐形冠军”之父赫尔曼西蒙如是说。

“隐形冠军”是指企业品牌不为社会大众所熟知, 但却稳坐市场内头把交椅的“小众大品牌”。赫尔曼西蒙是企业界熟知的世界顶级管理大师, 他所提出的“隐形冠军”等著名理念曾指导了无数企业的成长、成功。10月10日, 西蒙受邀来长沙参加“隐形冠军——世界级中小企业成长路径”论坛, 他发现, 三一就是这样一位“隐形冠军”。

10月11日参加完论坛后, 赫尔曼西蒙特地来到三一进行实地考察。在三一, 世界管理大师与唐修国、赵想章、贺东东、梁在中等三一高管面对面, 针对三一在管理中遇到的问题, 西蒙透露了不少“金点子”。

西蒙说, 打造国际化企业是一个漫长的过程, 如何使本土以外的公司健康发展, 关键在海外公司的文化必须契合当地文化, 对此应作专门调研以制定对策。在如何提升海外公司竞争优势上, 西蒙以保时捷卡宴车型为例指出, 卡宴车型主要零部件产自捷克某个小镇, 而组装却在德国, 贴的是德国制造的标牌。鉴于全世界对德国制造高品质的共识, 捷克产品价格因而一跃升至德国价格。中国制造如果能与德国制造相结合, 无论是在价格还是在品牌等其他方面, 或许将更具优势。

西蒙在总结企业成功策略中, 更多地提到“久”和“专”, 持久且专注。他表示, 正确对待企业成长与领先市场、产品与客户、管理者与员工、融资与竞争等等关系, 最终将实现基业常青。