

水灰比对水泥水化放热模型的影响

李占印¹, 董继红²

(1. 盐城工学院 土木工程学院, 江苏 盐城 224051; 2. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:水化放热量与水化程度有直接关系,水化热的变化可反映水化程度的变化,水灰比对水化放热量的影响反映了水灰比对水化程度的影响。水灰比越高,水泥的可化合水越多,可容纳水化产物的微观空间越大,进而使得水泥浆的水化程度越充分。刚开始,水灰比对水泥水化生热率的影响并不明显;但经过一定时间后,生热率随水灰比的增加而提高。当水灰比由0.3增加到0.6时,28 d期水化热增加120 kJ/kg。

关键词:水灰比效应;水化热;水化程度

中图分类号: TU41

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2011)01-0071-03

水泥矿物的水化过程是个放热过程,又因为水泥体系的热传导性能较低,因此水泥水化产生的水化热造成体系内部温度快速上升。同时,由于水泥体系向外部的散热而在体系内外之间形成温度梯度,产生较大的温度应力,导致产生温度裂缝。根据理论分析以及大量的工程实践表明水泥水化放热规律中有两个参数极其重要:一个是水泥水化温度^[1-3],一个是水灰比。据资料报道水灰比显著影响水泥的水化放热速率,因此水灰比会明显影响水泥的水化温升。本文主要目的就是研究水灰比对水泥水化放热速率的影响。

1 试验研究

1.1 水泥水化热测定方法

对于水泥水化热测定方法,国标 GB/T 12959-2008 中有两种试验方法,直接法(代用法,由 GB/T 2022-1980 修编而成)与溶解热法(基准法,由 GB/T 12959-1991 修编而成)。直接法的原理是:依据热量计在恒定的温度环境中,直接测定热量计内水泥胶砂(因水泥水化产生)的温度

变化,通过计算热量计内积蓄的和散失的热量总和,求得水泥水化7 d内的水化热。溶解热法的原理是:依据热化学盖斯定律,化学反应的热效应只与体系的初态和终态有关而与反应的途径无关提出的。它是在热量计周围温度一定的条件下,用未水化的水泥与水化一定龄期的水泥分别在一定浓度的标准酸溶液中溶解,测得溶解热之差,即为该水泥在该龄期内所放出的水化热。直接法操作方便,但是不同的试验设备、不同的操作人员,对试验结果的影响很大;而溶解热法规定了水泥的养护温度波动范围 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,便于测定水泥的恒温水化速度、水化热量尤其是长龄期水泥水化热量。本文水化热试验参照国家标准 GB/T 12959-2008 中的溶解热法进行。

1.2 试验原材料

水泥:北京兴发水泥有限公司生产的混凝土外加剂性能检测用基准水泥,其化学成分和矿物组成见表1。利用勃氏水泥比表面积测定仪测得其比表面积为 $336\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

表1 水泥的化学成分和矿物组成

Table 1 Chemical composition and mineral composition of Portland cement

%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	f-CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	loss	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21.23	4.25	2.65	62.32	0.83	2.07	2.85	0.74	0.18	2.92	56.68	18.10	6.77	8.06

收稿日期:2010-12-30

作者简介:李占印(1979-),男,山东鄄城人,工程师,硕士,主要研究方向为混凝土、混凝土外加剂。

1.3 不同水灰比的水化放热历程

参照国家标准 GB/T 12959 - 2008 中的溶解热法进行水化热试验,测试基准水泥在 0.3、0.35、0.4、0.5、0.6 水灰比条件下的 1.5、3、5、7、10、14、20、28 d 龄期的水化热。测试结果见图 1。

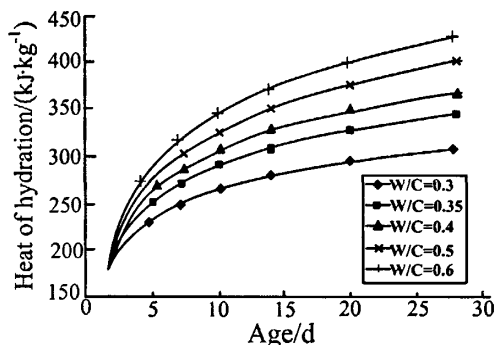


图 1 不同水灰比条件下的水化放热量 (kJ/kg)

Fig. 1 The hydration heat of grout with different water cement ratio (kJ/kg)

由图 1 可以看出:36 h 以前不同水灰比的水泥浆水化放热量差别不大。36 h 以后水灰比对水泥水化速度的影响可以概括为两个方面,水灰比小于 0.4 时,水泥水化放热速率显著降低,水灰

比大于 0.4 时,随着水灰比的增加水泥水化速度明显加快。水灰比为 0.5 时水泥水化速度比水灰比为 0.4 增加 0.55 倍,水灰比为 0.6 时水化速度比水灰比为 0.4 增加 1.26 倍,水灰比为 0.5 时水化速度比水灰比为 0.4 增加 2.33 倍。

2 结果分析拟合

首先,我们对试验结果采用曲线拟合的方法进行拟合。无论是理论推导还是工程实践都表明:水泥水化热随着时间的延长而逐渐增加,并且外延存在最大值。

根据笔者在《水泥恒温水化放热统一模型》一文中的结论,以 20 ± 1 °C 养护条件下放热模型为基准,其它任意温度 T °C 养护条件下放热模型为基准模型的函数^[4-6]:

$$Q_t = Q_{\infty} \{1 - \exp[-k_T(t^b)]\} \quad (1)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的水化热; Q_{∞} 为最终水化热,本文取 450 kJ/kg; k_T 为 T °C 时水化反应速率常数,20 °C 时取 0.503; t 为养护时间(day); b 为参数,本文取 0.357;

以 0.4 水灰比时水泥各龄期水化放热量为基准(100%),其它水灰比值时水泥各龄期水化放热量见表 2。

表 2 不同水灰比条件下的水化放热量

Table 2 The hydration heat of grout with different water cement ratio								kJ/kg
W/C	Age of hydration/d							
	1.5	3	5	7	10	14	20	28
0.3	181.4	211.3	234.3	249.8	264.7	279.5	295.1	309.6
0.35	187.9	224.9	252.6	271.0	289.8	307.8	327.0	344.9
0.4	192.3	234.0	264.8	285.1	306.5	326.8	348.3	368.5
0.5	194.8	244.0	278.8	301.2	327.2	350.6	375.5	399.6
0.6	192.6	250.0	289.1	313.0	344.6	371.6	400.2	428.3

根据水泥基胶凝材料水化放热模型,可推理出下列各式:

$$\begin{cases} Q_{i,t} = k_{i,t} \cdot Q_{0.4,t} \\ \beta_{i,t} = Q_{i,t}/Q_{0.4,t} \\ Q_{0.4,t} = 450[1 - \exp(-0.503t^{0.357})] \end{cases} \quad (2)$$

式中: $Q_{i,t}$ 为水泥在水灰比为 i 、龄期为 t 时的水化放热量(kJ/kg); $\beta_{i,t}$ 为龄期为 t 、水灰比为 i 时水化热与水灰比为 0.4 时水化热之比; $k_{i,t}$ 为龄期为 t 、水化放热量与水灰比为 0.4 时水化热之比。

那么,表 2 按照公式(2)变换后可以转化为

表 3。

3 结论

(1)36 h 以前不同水灰比的水泥浆水化放热量差别不大;36 h 以后水灰比愈高,水化放热速率愈快;并且水灰比小于 0.4 时,随着水灰比的减小水化反应速率显著变缓。当水灰比足够低时,我们有理由相信:水泥最终也不能完全水化。

(2)随着水灰比的增加,水泥水化过程的晶体生长(NG)、相边界反应(I)和扩散(D)3个过

表 3 不同水灰比条件下的水化放热量的百分比率 $k_{i,t}$
Table 3 The hydration heat percentage of grout with different water cement ratio %

W/C	Age of hydration/h							
	1.5	3	5	7	10	14	20	28
0.3	94.3	90.3	88.5	87.6	86.4	85.5	84.7	84.0
0.35	97.7	96.1	95.4	95.1	94.6	94.2	93.9	93.6
0.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0.5	101.3	104.3	105.3	105.6	106.8	107.3	107.8	108.4
0.6	100.2	106.8	109.2	109.8	112.4	113.7	114.9	116.2

程的反应速率都逐渐加快;并且结晶成核与晶体生长反应的反应级数也逐渐增加。

(3)根据结晶成核与水泥水化过程的 3 个过程可同时发生,但是水化过程的整体发展取决于其中最慢的一个反应过程。因此,在水泥水化反应初期(初凝之前),浆体为塑性状态,结晶成核与晶体生长(NG)过程起决定作用,此时有足够多的水供给水泥颗粒水化,水化反应的速率取决于水泥颗粒结晶成核与晶体生长的速率;初凝时间

与终凝时间之间水化反应过程复杂,无法确定那个过程起决定作用;终凝之后,水泥浆变为不可塑状态,水分子的渗透迁移变得十分困难,因此该阶段相边界反应的速率决定了水化反应的速率;当水化程度达到 60%~80% 时,水泥熟料矿物水化产物的结晶体尺寸接近极限,水化产物的结晶成核与晶体生长速率就变得十分缓慢,因此当水化程度达到 60%~80% 以后结晶成核与晶体生长速率的速率决定了水化反应的速率。

参考文献:

[1] Anton K schindler. Effect of temperature on hydration of cementitious materials[J]. ACI Materials Journal,2004(1-2):72-81.
[2] Anton K,schindler,Kevin J Folliard. Heat of hydration models for cementitious materials[J]. ACI Materials Journal,2005(1-2):24-33.
[3] 董继红,李占印. 水泥水化放热行为的温度效应[J]. 建筑材料学报,2010(5):675-677.
[4] 阎培渝,郑峰. 水泥材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报,2006,34(5):555-559.
[5] 张子明,冯树荣,石青春,等. 基于等效时间的混凝土绝热温升[J]. 河海大学学报:自然科学版,2004,32(9):573-577.
[6] 董继红,李占印. GB/T 12959-2008《水泥水化热测定方法》中两种方法的联合应用[J]. 水泥,2010(5):62-63.

Effect of W/C Ratio on Heat Release Model of Hydration of Cement

LI Zhan-yin¹, DONG Ji-hong²

(1. School of Civil Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China;
2. School of Bioengineering and Chemistry, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Since the heat of hydration is directly related to the degree of hydration, the heat generation is affected by the w/c ratio. Cement with a high w/c ratio has more water and microstructural space available for hydration of cement, which in turn results in a higher degree of hydration. The rate of heat evolution at very beginning is not significantly affected by the w/c ratio. However, the heat evolution rate starts to decrease as the w/c ratio decreases after a certain time. The total heat liberated increases more than 120 kJ/kg when the w/c changes from 0.3 to 0.6.

Keywords: effect of W/C ratio; heat of hydration; degree of hydration

(责任编辑:沈建新;校对:张英健)