

# 水泥粒径分布对混凝土绝热温升影响的模拟

陈长久, 安雪晖

(清华大学 水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 100084 北京)

**摘要:** 为了模拟水泥粒径分布对混凝土绝热温升过程的影响, 建立了一个基于水化深度的水化模型. 该模型假定混凝土中水泥水化过程由水化深度控制, 且水化深度随时间的发展与颗粒粒径无关; 通过水泥等温放热曲线试验推导出最大水化深度的存在; 假定温度对水化过程的影响满足 Arrhenius 公式. 通过混凝土绝热温升仪测定了 3 种不同初始温度下的绝热温升曲线, 以此得到水化模型所需的基准水化速率曲线. 最后将建立的水化模型用于模拟混凝土的绝热温升曲线, 结果表明: 基于水化深度的水化模型能够准确模拟水泥粒径分布和初始温度对混凝土绝热温升的影响.

**关键词:** 混凝土绝热温升; 数值模拟; 水泥粒径分布; Arrhenius 公式; 最大水化深度

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0126-05

## Simulation of the effects of cement particle size on adiabatic temperature rise of concrete

CHEN Chang-jiu, AN Xue-hui

(State Key Laboratory of Hydrosience and Engineering, Tsinghua University, 100084 Beijing, China)

**Abstract:** To simulate the effects of cement's particle size distribution on the adiabatic temperature rise of concrete, a hydration model based on hydration depth was built. In this model, the hydration process of cement in concrete was assumed to be controlled by the hydration depth, which was independent of cement particle size; Based on the experimental results of isothermal hydration heat of cement, the maximum hydration depth was deduced; The effects of temperature on the hydration process was assumed to be simulated by the Arrhenius law. The reference hydration rate curve was derived from the adiabatic temperature rises of concrete at three different casting temperatures, which were examined by the adiabatic temperature rise equipment. At last, the model was applied to simulate the adiabatic temperature rise of concrete in the experiments. The results show that the hydration model based on the hydration depth can simulate the effects of cement's particle size distribution and casting temperature on the adiabatic temperature rise of concrete with satisfactory accuracy.

**Key words:** adiabatic temperature rise of concrete; numerical simulation; cement particle size distribution; Arrhenius law; maximum hydration depth

近年来,为了满足建筑业发展对早期强度的需求,现代水泥的组成和细度发生了很大变化. 据调查,1920—1999年美国水泥的比表面积增加了很多<sup>[1]</sup>. 从1979—1999年,中国的水泥标准修订了3次,水泥细度随着每次修订逐步增加<sup>[2]</sup>. 水泥

细度的改变很大程度上改变了水泥的粒径分布.

混凝土中水泥水化放热性能对混凝土结构开裂敏感性的影响越来越受到人们重视<sup>[3]</sup>. 一般地,通过测定混凝土绝热温升来评价混凝土中胶凝材料的水化<sup>[4]</sup>. 混凝土的绝热温升值和温升速率反映了早龄期混凝土中胶凝材料的水化速率和水化程度<sup>[5]</sup>. 试验研究表明,混凝土绝热温升受很多因素的影响,包括混凝土初始温度<sup>[6]</sup>,水泥粒径分布<sup>[7]</sup>等.

收稿日期: 2011-02-23.

作者简介: 陈长久(1984—),男,博士研究生;

安雪晖(1968—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 安雪晖, anxue@tsinghua.edu.cn.

一些学者尝试着建立混凝土绝热温升的模拟公式进行预测. 朱伯芳<sup>[8-9]</sup>考虑混凝土龄期、混凝土温度和水化反应累积完成程度的影响建立了增量型计算模型, 具有很好的模拟效果. 张子明等<sup>[10-11]</sup>建立了考虑温度效应的混凝土绝热温升模型, 并提出了等效时间的概念考虑初始温度对混凝土绝热温升的综合影响. Suzuki 等<sup>[12-13]</sup>建立了基于累计放热量的水化模型, 能够很好模拟温度、水泥成分对混凝土绝热温升的影响. Feng Lin 等<sup>[14]</sup>考虑水灰比、养护温度、水泥细度等因素的影响建立了水化模型, 能够考虑水泥细度对绝热温升的影响, 但是不能考虑同样水泥细度、不同水泥粒径分布的情况. Bentz 等<sup>[15]</sup>建立了基于像素单元的 3D 微结构模型, 能够考虑水泥颗粒粒径分布对水化过程的影响. 但是小于像素单元的水泥颗粒不能被模拟, 由于计算能力的限制, 像素单元不能太小, 从而限制了模型的使用范围.

本文旨在建立一个能够同时考虑水泥粒径分布和温度影响的水化模型, 并通过模拟混凝土绝热温升试验结果验证模型的正确性.

### 1 试验概述

文献[7]通过气流粉碎机得到两种水泥组分相同、粒径分布不同的水泥样品 OPC 和 MC, 并分别测定这两种水泥的等温放热曲线、混凝土绝热温升曲线, 考察了水泥粒径分布对水化过程的影响. 两种水泥的粒径分布曲线见图 1.

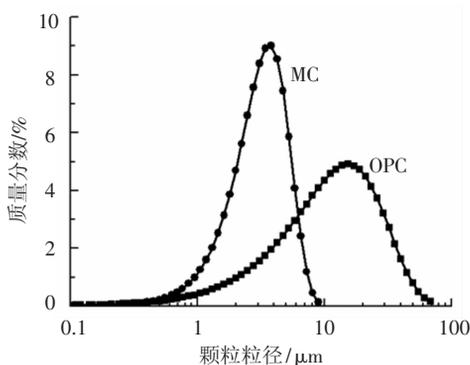


图1 水泥粒径分布

#### 1.1 等温放热曲线试验

通过差式扫描量热仪测定了两种粒径分布的水泥 OPC 和 MC 在相同水灰比(水灰比为 0.7)情况下的等温放热曲线, 结果见图 2.

#### 1.2 绝热温升试验

测定了两种水泥的混凝土在不同初始温度下的绝热温升曲线, 试件参数见表 1.

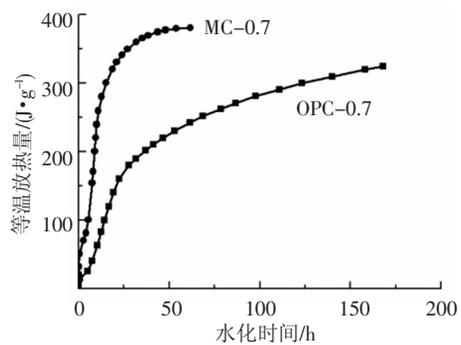


图2 水泥水化等温放热曲线

表1 试件浇筑参数

编号	W/C	配合比/(kg · m <sup>-3</sup> )				初始温度/℃	水泥种类
		水	水泥	砂	石		
OPC10	0.7	210	300	694	1 092	10	OPC
OPC20	0.7	210	300	694	1 092	20	OPC
OPC30	0.7	210	300	694	1 092	30	OPC
MC10	0.7	210	300	694	1 092	10	MC
MC20	0.7	210	300	694	1 092	20	MC
MC30	0.7	210	300	694	1 092	30	MC

测得绝热温升曲线见图 3.

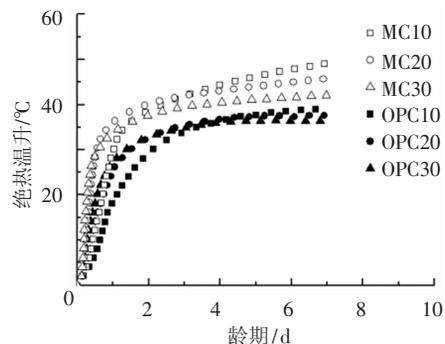


图3 混凝土绝热温升曲线

## 2 基于水化深度的水化模型

在水化模型中, 水泥颗粒假定为球形, 见图 4. 水泥颗粒的水化由外到内均匀进行, 水化所达到的深度称为水化深度.

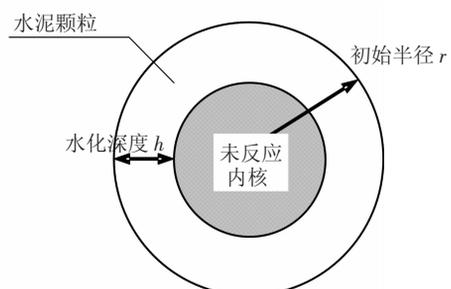


图4 水泥颗粒水化示意

### 2.1 基本假定

为了简化模型推导, 做出如下假定:

- 1) 水泥颗粒的化学组成由外到内是相同的;

2) 水化深度以外的所有水泥组分完全水化;  
3) 水化深度随时间的变化关系与水泥颗粒的粒径无关.

## 2.2 数学推导

由于假定水泥颗粒的化学组成是均一的,所以水泥颗粒的密度也是相同的,水泥颗粒的水化度可以用已水化部分的体积与总体积之比来表示.

定义  $p(r)$  是粒径为  $r$  的水泥颗粒占有水泥颗粒的体积百分比,可以通过水泥粒径分布检测结果获得.  $h(t)$  是  $t$  时刻的水化深度,水化速度  $v(h)$  是水化深度  $h(t)$  的函数. 水化深度为

$$h(t) = \int_0^t v(h) dt. \quad (1)$$

对于粒径  $r$  的水泥颗粒,水化度  $\alpha(r, h)$  为

$$\alpha(r, h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \geq r, \\ 1 - (1 - h/r)^3 & \text{if } h < r. \end{cases} \quad (2)$$

总水化度  $\alpha(h(t))$  为

$$\alpha(h(t)) = \int_0^\infty \alpha(r, h) p(r) dr. \quad (3)$$

## 2.3 最大水化深度

根据图 1 所示水泥粒径分布曲线,通过式(2)和式(3)可以计算得到水泥 OPC 和 MC 在不同水化深度时的水化度,结果见图 5.

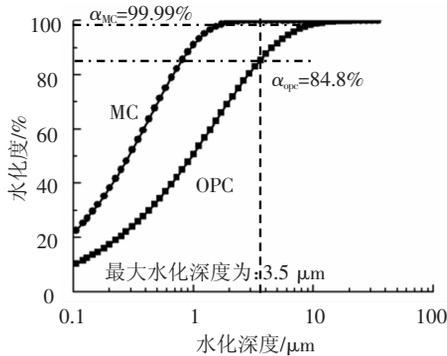


图5 OPC和MC的水化深度-水化度关系

从图5可看出,当水化深度足够大时,所有水泥颗粒都完全水化,两种水泥的水化度都达到100%. 因为 OPC 和 MC 的水泥化学组成相同,所以完全水化时的最终水化热也相同,为理论最大放热量.

从图2可以读取试样 OPC 的最终水化热为 324.5 J/g, 试样 MC 的最终水化热为 381.1 J/g. 由于两个试样的水泥化学组成相同,所以理论最大放热量也相同,记为  $Q_0$ .  $\alpha_{\text{OPC}}$ 、 $\alpha_{\text{MC}}$  分别为试样 OPC、MC 的最终水化度,二者满足式(4)所示关系.

$$\frac{\alpha_{\text{OPC}}}{\alpha_{\text{MC}}} = \left( \frac{324.5}{Q_0} \right) / \left( \frac{381.1}{Q_0} \right) = 0.85. \quad (4)$$

如图5所示,最终水化热对应的水化深度为 3.5  $\mu\text{m}$ , 定义为最大水化深度. 最大水化深度以内的水泥内核不能被水化. 因此理论最大放热量  $Q_0$  可按式(5)计算.

$$Q_0 = 324.5/84.8\% = 383 \text{ J/g}. \quad (5)$$

## 2.4 温度对水化速率的影响

采用 Arrhenius 公式<sup>[12,16]</sup>来模拟温度对水化速率的影响.

$$v(h) = v_\infty(h) \cdot \exp\left(-\frac{E(h)}{RT}\right), \quad (6)$$

式中:  $T$  为绝对温度(K),  $v(h)$  是温度  $T$  下水化深度  $h$  时的水化速率,  $v_\infty(h)$  是在无限高温下下水化深度  $h$  时的水化速率.  $E(h)$  为热激活能(J/mol),  $R$  为气态常数(8.314 J/mol·K).

假定温度为恒定温度  $T_s$ , 水化速率  $v(T_s, h)$  为

$$v(T_s, h) = v_\infty(h) \cdot \exp\left(-\frac{E(h)}{RT_s}\right). \quad (7)$$

那么,温度  $T$  下水化深度  $h$  时的水化速率为

$$v(T, h) = v(T_s, h) \cdot \exp\left(-\frac{E(h)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right). \quad (8)$$

$v(h, T_s)$  是恒定温度  $T_s$  下水化深度  $h$  时的水化速率,定义为基准水化速率.

对式(8)两边取对数

$$\log(v(T, h)) = \log(v(T_s, h)) - \frac{E(h)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right). \quad (9)$$

可以发现对于同样的水化深度,水化速率的对数  $\log(v)$  与温度的倒数  $1/T$  呈线性关系. 对于同一水化深度  $h$ , 可以对3种不同温度下的水化速率进行线性拟合,从而得到此水化深度下的基准水化速率  $v(T_s, h)$  曲线,以及激活能  $E(h)$ .

## 2.5 基准水化速率

通过绝热温升得到放热量为

$$Q = \frac{c\rho\Delta T_{\text{ad}}}{C^*}. \quad (10)$$

式中:  $c$  是混凝土比热;  $\rho$  是混凝土密度;  $\Delta T_{\text{ad}}$  是混凝土绝热温升值;  $C^*$  是混凝土中单方水泥用量.

根据水化度的定义可以得到水化度为

$$\alpha = Q/Q_0. \quad (11)$$

根据计算得到的水化度与水化深度的关系(图5),可以通过线性插值得到水化度对应的水化深度. 根据得到的水化深度可以按照式(12)得到水化深度对应的水化速率为

$$v(h) = dh/dt. \quad (12)$$

式中:  $h$  为水化深度,  $v(h)$  为水化深度  $h$  时的水化速率, 单位为  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

文献[7]试验测定了 OPC 的混凝土在 3 种初始温度 10、20、30 °C 下的绝热温升曲线, 可以根据上述过程得到相应的水化速率 - 水化深度关系曲线, 见图 6。

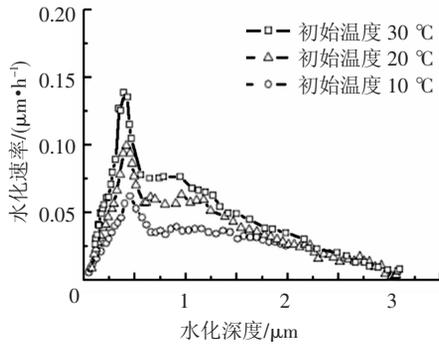


图 6 水化深度 - 水化速率关系曲线

对于同一水化深度  $h$ , 3 条曲线对应着不同温度下的水化速率  $v(h)$ , 根据式(9) 进行线性拟合, 可得到此水化深度下的基准水化速率  $v(h, T_s)$ 。图 7 为根据 OPC 不同初始温度下水化速率 - 水化深度曲线得到的基准水化速率曲线。

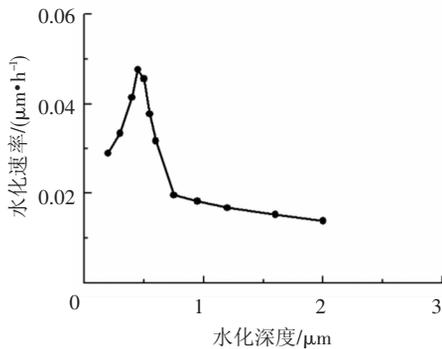


图 7 水化深度与水化速率关系曲线

2.6 考虑水分影响的水化速率修正

水分是混凝土中水化反应的重要影响因素之一。研究表明, 低水灰比混凝土中单位质量水泥的绝热温升会降低, 通常认为这是由水分不足造成的, 水化反应可能因为自由水分不足而停止<sup>[17]</sup>。因此需要在模型中考虑水分对水化过程的影响。

采用式(13)所示的水分修正系数来考虑水分对水化过程的影响。

$$\eta = 1 - \exp\left(-r \left(\left(\frac{w}{c} - 0.4\alpha}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}\right) \cdot s_i^t\right)\right) \quad (13)$$

式中:  $\eta$  为水分修正系数;  $w/c$  为水灰比;  $\alpha$  为当前

水化度;  $s_i$  为水泥细度指标, 是水泥比表面积与  $450 \text{ m}^2/\text{kg}$  的比, 反应水泥细度对混凝土需水量的影响<sup>[18]</sup>;  $r, s, t$  为模型参数, 经过试验与模拟结果的比较确定  $r = 1.5, s = 0.8, t = 4$ 。

3 计算流程

按图 8 所示流程计算模拟混凝土绝热温升。

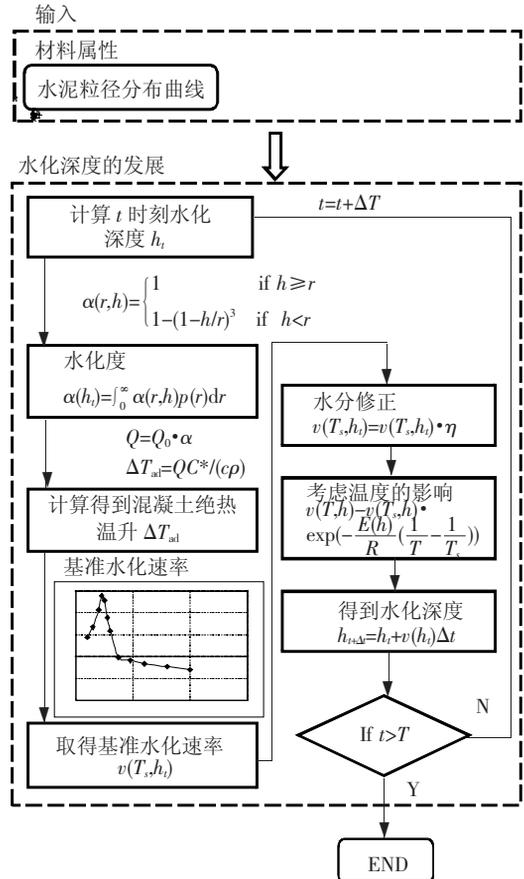


图 8 基于水化深度的水化模型的计算流程

4 试验模拟

根据上述计算流程, 分别对试样 OPC10、OPC20、OPC30、MC10、MC20、MC30 的绝热温升曲线进行模拟, 见图 9。可以看出水泥粒径分布和初始温度均对混凝土绝热温升有很大影响: 水泥粒径分布越细, 混凝土早期绝热温升速度越快, 且最大绝热温升值越高; 初始温度越高, 最终绝热温升越低。这是因为在浇筑阶段的水化放热对于混凝土的绝热温升没有贡献, 初始温度越高, 水化速率越快, 浇筑阶段热量损失越大, 最终的绝热温升越低。试验模拟结果表明, 基于水化深度的水化模型能够很好模拟水泥粒径分布和初始温度对混凝土绝热温升的影响。

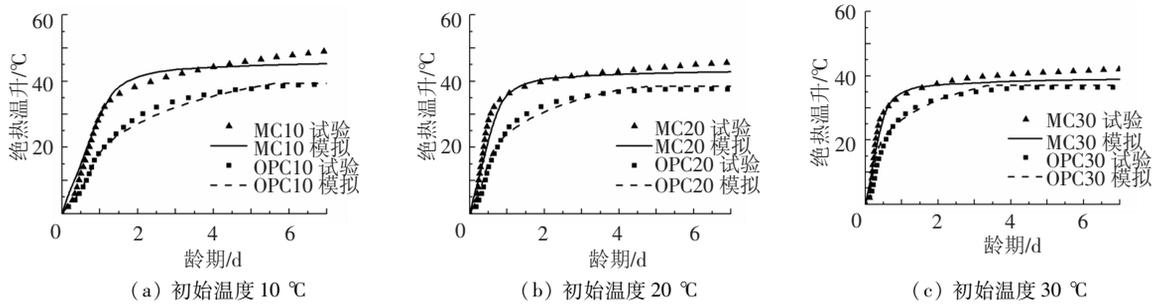


图9 绝热温升曲线模拟结果

## 5 结论

1) 在最大水化深度的基础上,建立了基于水化深度的水化模型.该模型能够考虑水泥粒径分布对水化过程的影响.

2) 利用 Arrhenius 公式模拟温度对水化速率的影响,通过3种不同初始温度下的绝热温升曲线推导得到模型计算所需要的基准水化速率曲线.

3) 基于水化深度的水化模型能够准确模拟水泥粒径分布和初始温度对混凝土绝热温升的影响.

文中推导的基准水化速率曲线目前还局限于水泥化学组成相同的混凝土.在后续研究中,该模型需进一步扩展以适用于不同化学组成水泥的混凝土绝热温升.

## 参考文献:

- [1] MEHTA P K, BURROWS R W. Building durable structure 21 century [J]. India Concrete Journal, 2001(7), 75(7): 437 - 443.
- [2] 廉慧珍. 水泥标准修订后对混凝土质量的影响[J]. 建筑技术, 2002, 33(1): 8 - 17.
- [3] KASZYNSKA M. Early age properties of high-strength/high-performance concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2002(24): 253 - 261.
- [4] SPRINGENSCHMID R. Prevention of thermal cracking in concrete at early ages [M]. London: E&FN SPON, 1998.
- [5] 马保国, 张平均, 许婵娟, 等. 微矿粉在大体积混凝土中水化热及抗裂分析 [J]. 武汉理工大学学报, 2003(11): 19 - 21.
- [6] 王甲春, 阎培渝, 韩建国. 混凝土绝热温升的实验测试与分析 [J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4): 446 - 451.
- [7] CHEN Changjiu, AN Xuehui. Experimental study of cement particle size effect on hydration process of concrete [C]//Proceedings of the 2nd International Conference on Durability of Concrete Structures. Sapporo, Japan: Hokkaido University Press, 2010: 51 - 60.
- [8] 朱伯芳. 混凝土绝热温升的新计算模型与反分析 [J]. 水力发电, 2003, 29(4): 29 - 32.
- [9] 朱伯芳. 大体积混凝土温度应力与温度控制 [M]. 北京:中国电力出版社, 1999.
- [10] 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, 30(3): 1 - 6.
- [11] 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(5): 573 - 577.
- [12] SUZUKI Y, HARADA S, MAEKAWA K, *et al.* Evaluation of adiabatic temperature rise of concrete measured with the new testing apparatus [J]. Concrete Library of JSCE, 1989(13): 71 - 82.
- [13] SUZUKI Y, TSUJI Y, MAEKAWA K, *et al.* Quantification of hydration-heat generation process of cement in concrete [J]. Concrete Library of JSCE, 1990(16): 111 - 123.
- [14] FENG Lin, MEYER C. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure [J]. Cement and Concrete Research, 2009(39): 255 - 265.
- [15] BENTZ D P, WALLER V, LARRARD F D. Prediction of adiabatic temperature rise in conventional and high performance concretes using a 3-D microstructural model [J]. Cement and Concrete Composites, 1998, 28(2): 285 - 297.
- [16] ALOIAA L D, 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): 1277 - 1289.
- [17] MAEKAWA K, CHAUBE R, KISHI T. Modelling of concrete performance: hydration, microstructure formation and mass transport [M]. London: E & FN Spon Press, 1999.
- [18] WANG Aiqin, ZHANG Chengzhi, ZHANG Ningsheng. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement [J]. Cement and Concrete Research, 1999(29): 1721 - 1726.

(编辑 赵丽莹)