

基于等效时间的混凝土绝热温升

张子明¹, 冯树荣², 石青春², 王嘉航¹

(1. 河海大学土木工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 中南勘测设计研究院, 湖南 长沙 410014)

摘要: 对不同养护温度下的混凝土绝热温升进行了研究, 采用化学反应速率描述环境温度对混凝土绝热温升的影响, 探讨了化学反应速率与养护温度之间的关系. 引入等效时间的概念, 根据 Arrhenius 函数和指数函数研究水化热化学反应速率随温度的变化, 最后采用反演分析方法中的最小二乘法回归分析试验数据, 确定绝热温升和等效时间的关系式. 结果表明, 温度对混凝土水化热最高绝热温升影响不大, 对于某种混凝土存在唯一的绝热温升与等效时间关系曲线, 可以用等效时间描述温度对混凝土绝热温升的影响.

关键词: 水化热; 绝热温升; 化学反应速率; 等效时间; 反演分析; 混凝土

中图分类号: TV431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-198X(2004)05-0573-05

高强混凝土和大体积混凝土的广泛应用, 以及混凝土结构中温度裂缝的产生, 使工程技术人员越来越关注早期混凝土的热学和力学性质, 以便能够进一步预测混凝土结构的温度场、应力场和温度裂缝. 在混凝土早期温度场的计算中, 绝热温升是混凝土的重要物理指标. 早期混凝土的热学和力学性质的变化, 可以用水化热过程来描述, 在不同的浇筑温度下, 混凝土具有不同的绝热温升和力学性质. 目前国内普遍采用混凝土绝热温升和力学性质仅作为时间 t 的函数计算温度场、应力场和温度裂缝, 没有考虑环境温度对混凝土水化热化学反应速率的影响. 近年来, 这一问题已经引起重视, 张子明等^[1~4]先后根据试验提出了考虑温度影响的混凝土绝热温升新模型. 等效时间的概念就是考虑浇筑温度对混凝土绝热温升综合影响的一种选择, 化学反应速率与温度之间的关系是用等效时间表示绝热温升的重要理论基础.

1 等效时间的定义

水泥和水的化学反应是放热反应, 普通水泥可以释放出 150 ~ 350 J/g 的热量. 一般说来, 只要存在化学反应物(水泥和水), 化学反应的速率会随着温度的升高而加快. 在化学反应过程中, 温度对化学反应速率的影响服从 Arrhenius 方程^[5]

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

式中: k ——化学反应速率; T ——绝对温度; E ——混凝土化学活动能, J/mol; R ——气体常数, $R = 8.3144 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

当温度分别为 T_1 和 T_2 时, 水泥化学反应速率之比 k_1/k_2 可以表示为

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2)$$

在常温下, 普通水泥的化学活动能 E 可以近似取为 41572 J/mol ($E/R = 5000 \text{ K}$). 从式(2)可以得出, 当水化热温度分别为 10 °C、20 °C、30 °C、40 °C 时, 水化热化学反应速率比为 0.55:1.00:1.26:2.98, 也就是说, 温度对水泥水化热反应速率有很大的影响.

1970 年, Bazant 教授根据 Arrhenius 方程提出了成熟函数^[6], 用来计算相对于参考温度 T_r 的等效时间 t_e .

$$t_e = \int_0^t \exp\left[Q\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right] dt \quad (3)$$

式(3)可用来定量计算养护时间和温度对混凝土的影响,其离散形式为

$$t_e = \sum \exp\left[Q\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right] \Delta t \quad (4)$$

$$Q = \frac{E}{R}$$

式中: T_r ——参考温度, K; T ——时间间隔 Δt 内混凝土的平均温度, K.

2 化学反应速率与温度的关系

化学反应速率与温度的关系是用等效时间表示混凝土绝热温升的重要基础,可以用 Arrhenius 函数和指数函数描述. 基于 Arrhenius 函数的混凝土水化热化学反应速率函数表示为

$$k(T) = A' e^{-Q/T} \quad (5)$$

式中: A' ——常数, d^{-1} ; T ——混凝土的绝对温度, K.

虽然 Arrhenius 函数能够较好地描述温度对混凝土水化热化学反应速率的影响,但在北美工程界和学术界,该函数并没有广泛用于描述温度对混凝土强度的影响,其原因是 Arrhenius 函数的复杂性和必须采用绝对温度. 描述温度对混凝土水化热化学反应影响的另一类函数为指数函数,表示为

$$k(T) = A e^{BT} \quad (6)$$

式中: B ——温度敏感系数, $^{\circ}C^{-1}$; T ——混凝土的温度, $^{\circ}C$.

工程界感兴趣的是从数量上比较不同温度下早期混凝土的水化热化学反应速率,这些化学反应速率与不同养护温度时的水化热有关. 等效时间的概念是考虑温度对混凝土绝热温升综合影响的一种选择,代表混凝土在某一参考温度下产生绝热温升所需的时间,在其他不同养护温度下也能达到.

等效时间可表示为

$$t_e = \sum \left(\frac{k_T}{k_r}\right) \Delta t \quad (7)$$

式中: k_T ——在时间间隔 Δt 中,温度为 T 时的混凝土水化热化学反应速率; k_r ——在时间间隔 Δt 中,温度为 T_r 时的混凝土水化热化学反应速率.

水化热是水泥水化时化学反应释放的能量. 混凝土中水泥水化热可以通过在绝热温升下测得的温度经计算求得. 混凝土水化热与绝热温升之间的线性关系决定了水化热化学反应速率与绝热温升变化率之间也满足线性关系,因此,可以用等效时间描述温度对混凝土绝热温升的影响.

令混凝土水化热化学反应速率比 $\beta_T = (k_T/k_r)$ 称 β_T 为类比系数,它将在任何温度下的养护时间转换为参考温度下的等效时间,参考温度取 $20^{\circ}C$. 对于两种化学反应速率函数,类比系数可以表示如下.

a. Arrhenius 函数

$$\beta_T = e^{-Q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)} \quad (8)$$

b. 指数函数

$$\beta_T = e^{K(T-20)} \quad (9)$$

3 混凝土绝热温升的试验数据分析

3.1 试验内容与材料

在混凝土绝热温升试验中^[7],选用江苏省建筑科学研究院生产的 JM-II 外加剂,混凝土的配合比见表 1.

混凝土绝热温升试验是根据 SD 105—82《水工混凝土试验程序》的有关规定进行,试件的初始温度分别为 $5^{\circ}C$ 、 $20^{\circ}C$ 和 $30^{\circ}C$. 试验结果见表 2^[7].

3.2 试验结果分析

假设不同初始温度情况下的绝热温升公式为

$$\theta(t) = \theta_u(1 - e^{-mK(t-t_0)}) \quad (10)$$

式中: θ ——不同龄期混凝土的绝热温升, $^{\circ}C$; θ_u ——混凝土最大绝热温

表 1 混凝土配合比

Table 1 Mixing ratio of concrete samples kg/m^3

材料	配合比
水	155
水泥	240
粉煤灰	60
砂	626
小石	659
中石	659

注:水灰比为 0.52,砂率为 33%.

升, $^{\circ}\text{C}$; t ——绝热温升过程中的实际养护时间, d ; t_0 ——绝热温升开始时的实际时间, d ; m ——待定参数, 根据试验资料确定。

表 2 混凝土绝热温升试验结果

Table 2 Adiabatic temperature rise for test concrete

$^{\circ}\text{C}$

龄期/d	θ			龄期/d	θ		
	$T_0 = 5^{\circ}\text{C}$	$T_0 = 20^{\circ}\text{C}$	$T_0 = 30^{\circ}\text{C}$		$T_0 = 5^{\circ}\text{C}$	$T_0 = 20^{\circ}\text{C}$	$T_0 = 30^{\circ}\text{C}$
0.25	0.68	1.09	1.37	14.00	33.12	41.04	42.42
0.75	0.99	1.64	2.03	16.00	34.57	42.41	43.29
1.50	1.37	3.83	5.47	18.00	35.76	43.16	43.89
3.00	6.24	11.83	15.66	20.00	36.76	43.65	44.32
7.00	23.48	29.83	33.27	21.00	37.20	43.82	44.50
10.0	28.95	36.79	39.16	24.00		44.23	44.90
12.0	31.31	39.36	41.15	28.00		44.60	45.24

根据式(10)和表 2 中的数据, 用最小二乘法回归分析确定 θ_u, m 和 t_0 的值, 见表 3。根据 $T = T_0$ 时混凝土绝热温升变化率 $k_T = \partial\theta/\partial t$, 用最小二乘法回归分析确定式(8)和式(9)中的 Q 和 B 值, 见图 1 和表 4。从图 1 和表 4 可以看出, Arrhenius 函数和指数函数都能很好地描述化学反应速率随温度的变化。在混凝土水化热产生初期, 温度升高对混凝土化学反应速率有很大的影响, 而对最终水化热绝热温升影响不大。在较高温度时, Arrhenius 函数低估了速率的值, 意味着低估了温度对混凝土绝热温升的影响。

表 3 回归分析结果

Table 3 Results of regression analysis

初始温度 $T_0/^{\circ}\text{C}$	θ_u $^{\circ}\text{C}$	m/d^{-1}	t_0/d
5 $^{\circ}\text{C}$	42.08	0.1106	0.486
20 $^{\circ}\text{C}$	46.31	0.1479	0.319
30 $^{\circ}\text{C}$	45.97	0.2135	0.197

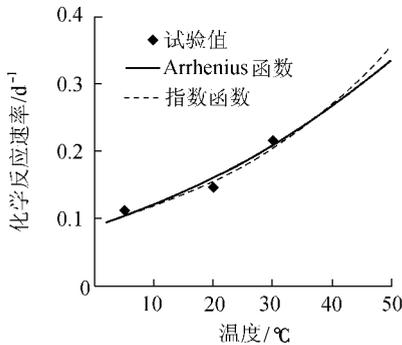


表 4 混凝土参数回归分析结果

Table 4 Results of parameter analysis for concrete

函数	初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	k_T/d^{-1}	β_T
Arrhenius 函数 $Q = 2343$	5	0.1106	0.7478
指数函数 $B = 0.02775$	20	0.1479	1.0000
	30	0.2135	1.4331

图 1 化学反应速率与温度的关系

Fig.1 Chemical reaction rate versus temperature

基于等效时间的绝热温升公式可采用双指数模型或指数模型
双指数模型

$$\theta_{\text{eq}}(t_e) = \theta_u \exp(-at_e^{-b}) \tag{11}$$

指数模型

$$\theta_{\text{eq}}(t_e) = \theta_u(1 - \exp(-mt_e)) \tag{12}$$

$$t_e = \int_0^t \beta_T dt \tag{13}$$

式中: t_e ——等效时间, d ; θ_{eq} ——等效绝热温升, $^{\circ}\text{C}$; m, a, b ——待定参数, 用最小二乘法回归分析确定。

当采用指数模型时, 回归分析结果见表 5 和图 2。综合考虑各种初始温度情况, 取 $\theta_u = 46.0^{\circ}\text{C}$, $m = 0.0801$, 等效绝热温升公式为

$$\theta_{\text{eq}}(t_e) = 46.0(1 - \exp(-0.0801t_e)) \tag{14}$$

同理, 当采用双指数模型时, 回归分析结果见表 6 和图 3。综合考虑各种初始温度情况, 取 $\theta_u = 46.0^{\circ}\text{C}$, $a = 4.712$, $b = 0.8942$, 等效绝热温升公式为

$$\theta_{eq}(t_e) = 46.0 \exp(-4.712 t_e^{-0.8942}) \quad (15)$$

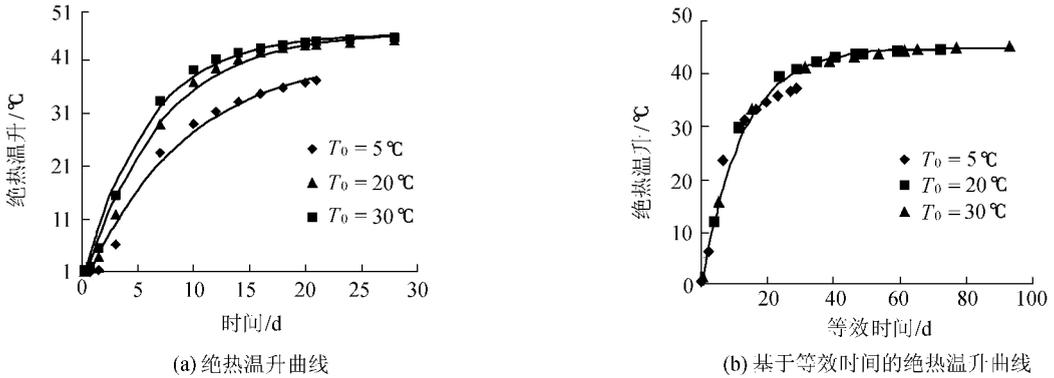


图2 指数模型回归分析结果

Fig.2 Result of regression analysis with exponential model

表5 指数式分析结果

Table 5 Analyzed results of double exponential function

初始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	$\theta_u/^\circ\text{C}$	m
5	43.65	0.09062
20	45.78	0.12760
30	45.24	0.14230

表6 双指数式分析结果

Table 6 Analyzed results of exponential function

初始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	$\theta_u/^\circ\text{C}$	a	b
5	43.07	7.642	1.283
20	45.95	5.187	1.214
30	45.68	3.984	1.191

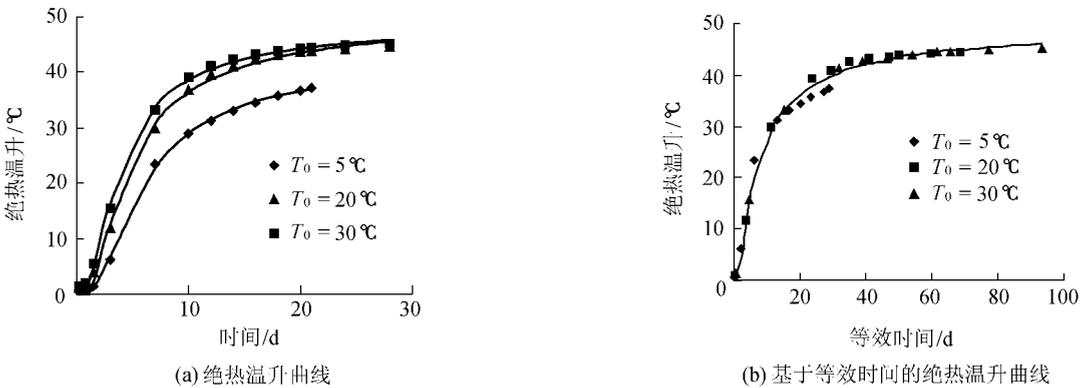


图3 双指数模型回归分析结果

Fig.3 Result of regression analysis with double exponential model

4 结 论

a. 温度对混凝土水化热最高绝热温升影响不大. 可以认为,最高绝热温升由水化热化学反应过程中水泥颗粒周围形成的水化学反应生成物的极限厚度确定. 该生成物的厚度取决于凝胶层的密度,凝胶层密度不受温度的影响,所以水化热最高绝热温升也不受温度的影响.

b. 用两种函数来研究化学反应速率随温度的变化规律,Arrhenius 函数能较好地代表混凝土水化热化学反应速率随温度的变化,指数函数可以代替 Arrhenius 函数描述化学反应速率随温度的变化,并可以得到一个计算等效时间的简单表达式. Q 和 B 值反应了化学反应速率的温度敏感性.

c. 因为初始温度不影响混凝土的最高绝热温升,对于某种混凝土存在唯一的绝热温升与等效时间关系曲线. 计算模型中有几个参数 (a)参考温度的化学反应速率 (b)混凝土的化学活动能 E 或温度敏感系数 B ; (c)温度特性参数 a, b 或 m . 根据试验数据,用最小二乘法进行回归分析确定这些参数,能够满足计算所需精度.

d. 由于混凝土水化热化学反应速率与绝热温升变化率的线性关系,因此,可以用等效时间描述温度对混凝土绝热温升的影响. 混凝土水化热化学反应速率能否满足一般物质化学反应的 Arrhenius 方程,还需要

进一步试验验证.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张子明,张研,宋智通.水化热引起大体积混凝土墙温度分析[J].河海大学学报(自然科学版) 2002, 30(4):22—27.
- [3] 朱伯芳.考虑温度影响的混凝土绝热温升表达式[J].水力发电学报, 2003 (2):69—73.
- [4] 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 (4):29—32.
- [5] COPELAND L E, KANTRO D L, VERBECK G. Chemistry of hydration of Portland cemen[A]. In : Fourth International Symposium the Chemistry of Cemen[C]. Washington D C : National Bureau of Standards, 1960. 429—465.
- [6] BAZANT Z P. Constructive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multi-phase system[A]. In : Material and Structures[C]. Paris : RILEM, 1970. 3—36.
- [7] 刘勇军.水工混凝土温度与裂缝控制[D].南京:河海大学, 2002.

Adiabatic temperature rise of concrete based on equivalent time

ZHANG Zi-ming¹, FENG Shu-rong², SHI Qing-chun², WANG Jia-hang¹

(1. College of Civil Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China ;

2. Mid-south Design and Research Institute for Hydroelectric Project, Changsha 410014, China)

Abstract : A study was made on the adiabatic temperature rise of concrete under different curing temperatures. The chemical reaction rate was used to describe the influence of the environmental temperature on the adiabatic temperature rise of concrete, and the relationship between the chemical reaction rate and the curing temperature was discussed. By introduction of the concept of equivalent time, the variation of the chemical reaction rate of hydration heat with temperature was studied by use of the Arrhenius function and exponential function, and the least square inversion method was adopted to analyze the test results, and further to determine the relationship between the adiabatic temperature rise and equivalent time. The result showed that the temperature had little influence on the maximum adiabatic temperature rise of cement induced by hydration, and that there existed only one kind of the relationship between the adiabatic temperature rise and equivalent time for a certain kind of concrete, and the influence of temperature on the adiabatic temperature rise could be reflected with the equivalent time.

Key words : hydration heat ; adiabatic temperature rise ; chemical reaction rate ; equivalent time ; reverse analysis ; concrete