

混凝土绝热温升和热传导方程的新理论

张子明 宋智通 黄海燕

( 河海大学土木工程学院 江苏 南京 210098 )

**摘要** 对不同养护温度条件下的混凝土绝热温升进行了研究 , 并采用化学反应速率来描述时间和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 . 根据混凝土不同养护温度( 4.4℃ , 23.3℃ 和 40.0℃ ) 时绝热温升试验结果的分析 , 得出如下结论 ( a ) 混凝土绝热温升可以用三参数双曲线函数描述 ( b ) 化学反应速率是混凝土养护温度的非线性函数 ( c ) 只有对混凝土样本化学反应速率作进一步研究 , 才能正确计算混凝土结构的温度场和应力场 .

**关键词** 混凝土 ; 水化热 ; 绝热温升 ; 化学反应速率 ; 有效时间 ; 数值方法 ; 温度场 ; 热传导方程

**中图分类号** :TU528.01      **文献标识码** :A      **文章编号** :1000-198X( 2002 )03-0001-06

高强度混凝土和大体积混凝土的广泛使用 , 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 . 在确定混凝土结构早期温度场的计算中 , 绝热温升是混凝土的重要物理指标<sup>[1~4]</sup> . 本文对普通混凝土早期硬化过程中的绝热温升进行了试验研究 , 采用化学反应速率描述温度对混凝土绝热温升曲线的影响 , 探讨了化学反应速率与养护温度之间的关系 , 提出了考虑化学反应速率的混凝土绝热温升和热传导方程及其解法 .

1 有效时间的定义

水泥和水的化学反应是放热反应 , 每克普通水泥可以释放出 150 ~ 350 J 的热量<sup>[4]</sup> . 一般来说 , 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<sup>[5]</sup> :

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

式中 : $k$ ——化学反应速率 ;  $T$ ——绝对温度 ;  $E$ ——与化学活动能有关的常数 ;  $R$ ——气体常数(  $R = 8.3144 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$  ) .

从方程 (1) 可以看出 , 在温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  时 , 水化热化学反应速率之比  $k_1/k_2$  可以表示为

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

当温度大于 10℃ 时<sup>[6]</sup> , 普通水泥的化学活动能  $E$  可以近似取为 63 552 J/mol(  $E/R = 7 644 \text{ K}$  ) . 从方程 (2) 得出 , 当水化热温度分别为 10℃ , 20℃ , 30℃ , 40℃ 时 , 水泥水化热化学反应的速率比 (  $k_2/k_1$  ) 分别为 2.51 , 5.94 , 13.30 , 28.31 . 也就是说 , 温度对普通水泥水化热化学反应速率有很大的影响 . 因此 , 早期混凝土的温度发展大大依赖于混凝土的温度历史 .

在 1970 年 , Bazant 教授根据 Arrhenius 方程提出了成熟函数<sup>[7]</sup> , 该函数被用来计算相对于参考温度  $T_r$  的有效时间  $t_e$  ,

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

式 (3) 被用来定量计算养护时间和温度对混凝土的影响 , 该式的离散形式为

收稿日期 2001-02-09  
基金项目 : 十五 国家科技攻关项目( KJ00-03-23-02 )  
作者简介 张子明( 1951— ) 男 , 江苏姜堰人 , 教授 , 博士生导师 , 主要从事工程力学和水工结构工程的教学与科研工作 .

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

(4)

式中： $Q$ ——化学活动能与气体常数之商， $Q = E/R$ ，应用气体常数  $R$  时， $T_r$  和  $T$  需要采用绝对温度。美国 ASTM 规范建议<sup>[8]</sup>，在缺乏试验资料的情况下，考虑温度对 1 型混凝土强度的影响时，可以采用  $Q = 5\,000\text{ K}$ 。

## 2 混凝土绝热温升的试验程序和数据分析

### 2.1 试验程序

混凝土混合料按照 0.45 水灰比配制。粗骨料是取有效直径为 18 mm 的石灰岩，细骨料为天然河砂。适当选择水泥砂浆中的水泥-砂比例，使得砂浆和混凝土混合料具有相同的化学反应速率。根据试验，得到的砂浆最佳水泥-砂比与混凝土的水泥-粗骨料比相同。

在绝热温升试验中，采用三种不同的初始温度（4.4℃、23.3℃、40.0℃）。在砂浆拌合 1 h 内，试件被小心地放入水池中。为了调整控制介质的温度，使用了一台 3 kW 的加热器，温度控制精度可以达到 ±0.05℃。试件的温度用热电偶监测，使用一台多通道数据记录器，每分钟测量一次温度并输出每天的平均温度。介质的温度自动调整到每一时间步长结束时试件中心的温度。

### 2.2 不同初始温度时的绝热温升

不同初始温度和不同龄期混凝土绝热温升如表 1 和图 1 所示。假定不同初始温度情况下的绝热温升

$$\theta = \frac{\theta_u k_T (t - t_0)}{1 + k_T (t - t_0)}$$

(5)

式中： $\theta$ ——不同龄期混凝土的绝热温升，℃； $\theta_u$ ——混凝土最大绝热温升，℃； $k_T$ ——在初始温度  $T_0$  时的混凝土水化热化学反应速率， $\text{d}^{-1}$ ； $t$ ——绝热温升过程中的实际养护时间， $\text{d}$ ； $t_0$ ——绝热温升开始时间， $\text{d}$ 。

对于表 1 中的每一组数据，应用最小二乘法回归分析确定  $\theta_u$ 、 $k_T$  和  $t_0$  的值。分析结果汇总于表 2。图 1 中的三条曲线是最佳拟合双曲线。从这些图形可以看出，曲线拟合得很好。

表 1 绝热温升  $\theta(t)$

| Table 1 | Adiabatic temperature rise $\theta(t)$ |      |      |      |      |
|---------|----------------------------------------|------|------|------|------|
| 初始温度/℃  | 1 d                                    | 3 d  | 7 d  | 28 d | 90 d |
| 4.4     | 4.6                                    | 13.6 | 21.0 | 32.0 | 36.4 |
| 23.3    | 12.0                                   | 22.2 | 30.9 | 35.0 | 37.7 |
| 40.0    | 20.9                                   | 30.9 | 34.3 | 37.5 | 39.0 |

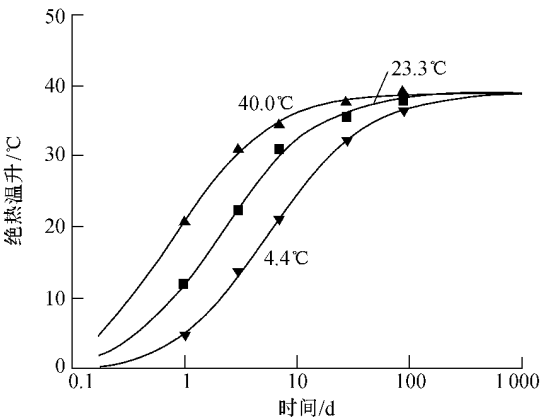


图 1 混凝土绝热温升曲线

Fig.1 Optimum fitting curves of adiabatic temperature rise data of concrete

表 2 混凝土试验回归分析结果

| Table 2 Result of regression analysis by Arrhenius and exponential functions |                           |                     |                |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------|----------------|
| 初始温度/℃                                                                       | $\theta_u/^\circ\text{C}$ | $k_T/\text{d}^{-1}$ | $t_0/\text{d}$ |
| 4.4                                                                          | 38.6                      | 0.17                | 0.17           |
| 23.3                                                                         | 38.8                      | 0.48                | 0.08           |
| 40.0                                                                         | 39.1                      | 1.21                | 0.06           |

### 2.3 化学反应速率与温度的关系

化学反应速率与温度之间的关系是用有效时间表示绝热温升的重要基础。可以用两种函数来描述它们的关系。基于 Arrhenius 函数的混凝土水化热化学反应速率函数：

$$k(T) = A'e^{Q/T}$$

(6)

混凝土两个参数  $A'$  和  $Q$  的最佳拟合值如表 3 所示。混凝土和砂浆的  $Q$  值相当一致。图 2 中的实线是表 2 中混凝土数据用 Arrhenius 函数的拟合结果，该拟合曲线与试验结果相当一致。

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，该函数并没有被广泛应用，原因是它的复杂性和必须采用绝对温度。Carino 用来描述温度对早期混凝土强度影响<sup>[7]</sup>的指数函数表达式：

$$k(T) = Ae^{B \cdot T}$$

(7)

式中 : $A$ ——常数  $d^{-1}$  ; $B$ ——温度灵敏系数 , $^{\circ}C^{-1}$  .应用最小二乘法回归分析 ,可以得出表 2 中试验结果对应的常数  $A$  和  $B$  .表 3 列出了混凝土和砂浆的  $A$  和  $B$  值 ,两值相当一致 .

图 2 中的虚线是混凝土试验数据指数函数的最佳拟合 .Arrhenius 函数和指数函数都能够很好地拟合试验得到的水化热化学反应速率(表 3) .从表 1 和图 1 中的数据可以明显地看出 ,在混凝土水化热产生初期 ,温度升高对混凝土水化热化学反应速率有很大影响 ,而对最终水化热绝热温升影响不大 .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 ,化学反应速率可以根据图 1 所示的曲线求得 .有效时间的概念是考虑温度和时间对混凝土绝热温升综合影响的一种选择 .有效时间代表混凝土在某一参考温度下产生的绝热温升所需时间 ,在其它不同养护温度下也能达到 .有效时间可以根据温度历史表达 :

$$t_s = \sum (\frac{k_T}{k_r}) \Delta t$$

( 8 )

式中  $k_r$  为当温度是参考温度  $T_r$  时的水化热化学反应速率 ,水化热化学反应速率之比  $\beta_r = \frac{k_T}{k_r}$  ,可将任何温度下的养护时间转换为参考温度下的有效时间 .本研究中 ,参考温度取为  $20^{\circ}C$  .

表 3 两种化学反应速率函数回归分析结果

| Table 3 Results of regression analysis by Arrhenius and exponential functions |                          |                    |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| 函数                                                                            | 常数                       | 混凝土                | 砂浆                 |
| Arrhenius                                                                     | $A'/d^{-1}$              | $4.98 \times 10^6$ | $3.16 \times 10^6$ |
|                                                                               | $Q/K$                    | 4774               | 4608               |
|                                                                               | $E/(kJ \cdot mole^{-1})$ | 39.7               | 38.3               |
| 指数                                                                            | $A'/d^{-1}$              | 0.1362             | 0.1309             |
|                                                                               | $B/^{\circ}C^{-1}$       | 0.0553             | 0.0526             |

对应于两种化学反应速率函数 ,速率比可以表示为 :

Arrhenius 函数

$$\beta_T = e^{-\alpha(\frac{1}{T}-\frac{1}{293})}$$

( 9 )

本试验中对于水灰比为 0.45 的混凝土 ,经拟合试验数据得  $Q = 4774 K$  .

指数函数

$$\beta_T = e^{B(T-20)}$$

( 10 )

对于水灰比为 0.45 的混凝土 ,经拟合试验数据得  $B = 0.0553^{\circ}C^{-1}$  .混凝土试件速率比随温度变化曲线如图 3 所示 .图中的三个试验值是用表 2 中  $k_T$  除以指数函数在  $20^{\circ}C$  时的值 .从这些结果可以看出 ,Arrhenius 函数和指数函数都能很好地描述速率比随温度的变化 .在较高温度时 ,Arrhenius 函数低估了速率比的值 ,这就意味着低估了温度对绝热温升的影响 .

图 1 和表 2 显示 ,最高绝热温升与初始温度无关 .因此 ,对于给定的混凝土 ,在绝热温升和有效时间之间存在着唯一关系 ,对于不同的初始温度 ,尽管图 1 有不同的绝热温升曲线 ,但绝热温升可以表示为有效时间的唯一函数 :

$$\theta_{eq}(t_e) = \frac{\theta_u t_e}{M + t_e} \qquad t_e = \int_0^t \beta_T dt$$

( 11 )

式中 : $t_e$ ——相对于参考温度的有效时间 , $d$  ; $\theta_u$ ——最高绝热温升 ,根据混凝土或砂浆得到  $\theta_u = 39.0^{\circ}C$  ; $M$ ——常数 , $d$  ,可按照 Arrhenius 函数或指数函数用最小二乘法回归分析确定 .按照 Arrhenius 速率比式 (9) 求得  $M = 5.09 d$  ,由指数速率比式 (10) 可以得到  $M = 5.54 d$  .

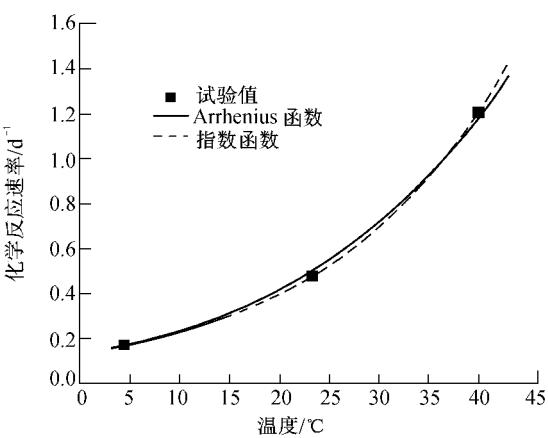


图 2 混凝土水化热化学反应速率

Fig.2 Chemical reaction rate of hydration heat versus temperature for concrete

根据 Arrhenius 速率比式(9)计算的结果如图4所示.该图形中的曲线是基于有效时间式(11)计算得到的混凝土绝热温升曲线.从这些曲线可以看出,计算结果和试验数据吻合较好,Arrhenius 函数能较好地反映混凝土水化热化学反应速率随温度的变化.

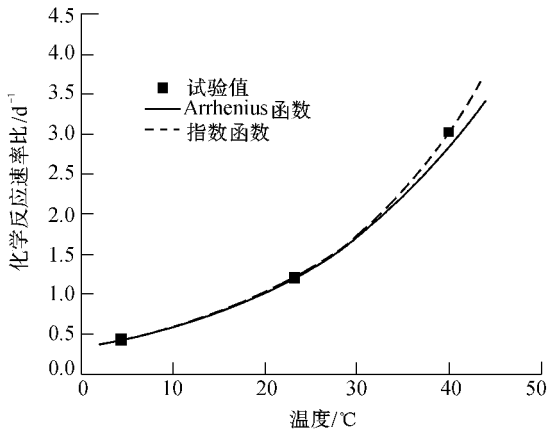


图3 混凝土化学反应速率比

Fig.3 Chemical reaction rate versus temperature for concrete

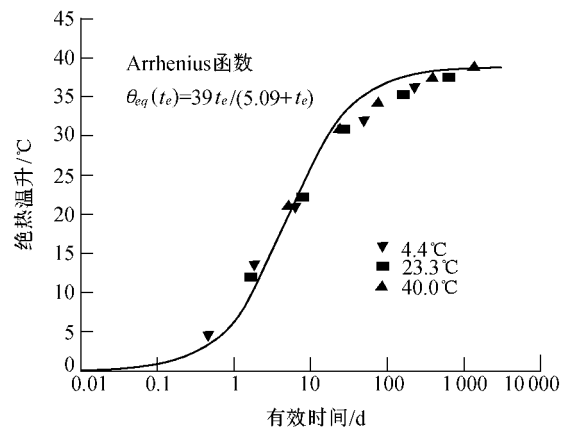


图4 基于有效时间的混凝土绝热温升曲线

Fig.4 Adiabatic temperature rise versus effective time for concrete

按照提出的计算模型式(11),混凝土绝热温升是有效时间的双曲函数,曲线的形状由系数  $M$  确定.  $M$  值是达到最高绝热温升  $1/2$  时的有效时间.例如,如果  $M = 5.09$  d,则在混凝土浇筑  $5.09$  d 有效时间后,达到混凝土最高绝热温升的  $1/2$ .

### 3 基于有效时间的热传导方程

如果假定混凝土在浇筑过程中满足能量守恒定律,并且混凝土绝热温升可以用 Arrhenius 理论描述,则求解混凝土三维不稳定温度场的热传导方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{d\theta_{eq}(t_e)}{dt} \quad t_e = \int_0^t \beta_T dt \quad (12)$$

$$\beta_T = \exp \left[ Q \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T(x, y, z, t)} \right) \right] \quad (13)$$

式中:  $t$ ——时间;  $x, y, z$ ——直角坐标;  $T(x, y, z, t)$ ——温度场;  $D$ ——混凝土导温系数,  $D = \frac{\lambda}{c\rho}$ ;  $c$ ——混凝土比热;  $\rho$ ——混凝土质量密度;  $\theta_{eq}(t_e)$ ——基于有效时间的混凝土绝热温升.

在用有限单元法、有限差分法或其他数值方法求解非线性热传导方程(12)时,必须满足边界条件和初始条件.由于混凝土导热系数很低,所以混凝土结构中心的温度将高于其表面温度,这就导致结构截面上不同位置具有不同的水化热化学反应速率;另外,由于不同季节施工的混凝土,具有不同的外界温度和初始温度,这也将导致不同的水化热化学反应速率.由于在每一个瞬时,结构中的每一个点,水泥水化热化学反应速率是当前温度和已产生水化热的函数,计算机程序必须跟踪前一个时间步长的结点温度、已产生的水化热和有效时间.在求解非线性热传导方程时,可以采用解析法、有限单元法或有限差分法在空间域求解,用有限差分法在时间域或有效时间域求解.

考虑厚度为  $2h$ ,无限长和宽的混凝土墙.混凝土导温系数  $D = 0.1 \text{ m}^2/\text{d}$ ;  $\theta_{eq}(t_e) = \theta_u(1 - e^{-mt_e})$ ,  $\theta_u = 30^\circ\text{C}$ ,  $m = 0.2^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $Q = E/R = 2700 \text{ K}$ ;  $T_r = 20^\circ\text{C}$ .浇筑温度  $T_p$  等于外界气温  $T_a$ .将板厚  $2h$  均分为  $2n$  等份,得到时间增量  $\Delta t_j$  内水化热产生的温度增量  $\Delta T_j$  的迭代公式:

$$\Delta T_j(x) = \sum_{i=1}^n m\theta_u \exp(-mt_{e,ij}) \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\sin(\mu_k \frac{x}{h}) \cos(\mu_k \frac{x}{h})}{\mu_k + \sin\mu_k \cos\mu_k} \cdot \frac{\exp[-(\frac{\mu_k}{h})^2 D_{eq,ij} \Delta t_{e,ij}] - \exp(-m\Delta t_{e,ij})}{m - (\mu_k/h)^2 D_{eq,ij}}$$

$$D_{eq\ i\ j} = D/\beta_{T\ i\ j} \quad (j = 1\ 2\ 3\ \dots)$$

式中： $\mu_k$  是超越方程  $\mu_k \operatorname{tg} \mu_k = \beta h/\lambda$  的根； $-h \leq x \leq h$ ； $\beta$ ——混凝土表面热交换系数，它取决于混凝土表面性质和流体特性（包括流速和风速）； $\lambda$ ——混凝土导热系数。如果  $\lambda/\beta \rightarrow 0$ ，则边界条件趋向于已知温度边界条件。如果  $\lambda/\beta \rightarrow \infty$ ，则边界条件趋近于绝热边界条件。

图 5 给出不同浇筑温度（初始温度）情况下，墙中心温度时程曲线。从这些曲线可以看出，由于浇筑温度不同，水化热化学反应速率有很大差别，从而导致墙中心最高温升相差 58% 左右。

### 4 结 论

a. 温度对水泥水化热最高绝热温升影响不明显。这可以解释为，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。该生成物的极限厚度取决于凝胶层的密度，而凝胶层的厚度及相关的水化热最高绝热温升随着凝胶密度的增加而减少，反之亦然。因为凝胶密度不受温度影响，所以水化热最高绝热温升也不受温度影响。另外，不管采用何种浇筑温度，对于某种混凝土，只存在相同的最高绝热温升。

b. 早期混凝土水化热化学反应速率随着温度的升高而加快，从而使混凝土的硬化速度加快。在高温环境下，较干燥混凝土的初凝和最终凝固时间将大大缩短，其温度升高也加快。因此可以得出，在炎热气候条件下，应采用低热水泥，避免使用快速硬化水泥。

c. 可以采用双曲函数描述不同初始温度情况下的混凝土绝热温升。绝热温升双曲函数有三个参数：最高绝热温升  $\theta_u$ 、水化热化学反应速率  $k_T$ 、绝热温升开始时间  $t_0$ 。不同初始温度下的化学反应速率  $k_T$  的试验值可以被用来从数量上确定温度对绝热温升的影响。

d. 提出了两种函数研究化学反应速率随温度变化的规律。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。 $Q$  值很好地反映了化学反应速率的温度敏感性。指数函数也可以用来代替 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有效时间的简单表达式。指数  $B$  反映了化学反应速率的温度敏感性。

e. 因为初始温度并不影响混凝土最高绝热温升，所以对于某种混凝土，存在唯一的绝热温升与有效时间关系曲线，而有效时间反映了水化热化学反应速率随温度的变化。该计算模型需要三个参数（a）参考温度时的化学反应速率（b）达到最高绝热温升 1/2 时的有效时间  $M$ （c）混凝土的化学活动能  $Q$  或化学反应的温度敏感系数  $B$ 。参考温度时的化学反应速率控制绝热温升与有效时间关系曲线的初始斜率，化学活动能或温度敏感系数被用来计算有效时间。

f. 图 5 为不同浇筑温度下墙中心温升时程曲线。从中可以看出，对于某种边界条件，浇筑温度越高，水泥水化热化学反应越快，较快的水化热化学反应速率导致在混凝土内部产生较高的温升。这些研究表明，温度对混凝土水化热化学反应速率的影响进一步加重了温度裂缝问题的严重性。

### 参考文献：

[1] Zhang Ziming, Garga V K. Temperature and temperature induced stresses for RCC dams[J]. Dam Engineering, 1996, 7(2): 129 ~ 154.

[2] Zhang Ziming, Garga V K. State of temperature and thermal stresses in mass concrete structure subjected to thermal shock[J]. Dam Engineering, 1996, 7(4): 336 ~ 350.

[3] 张子明, 傅作新. 模拟碾压混凝土坝成层浇筑过程温度场的解析解[J]. 红水河, 1996, 15(3): 6 ~ 9.

[4] De Larrard F, Acker P, Roy R Le. Shrinkage creep and thermal properties[A]. In: Shah S P. High Performance Concrete: Properties and Application[C]. McGraw Hill Inc, 1994, 65 ~ 114.

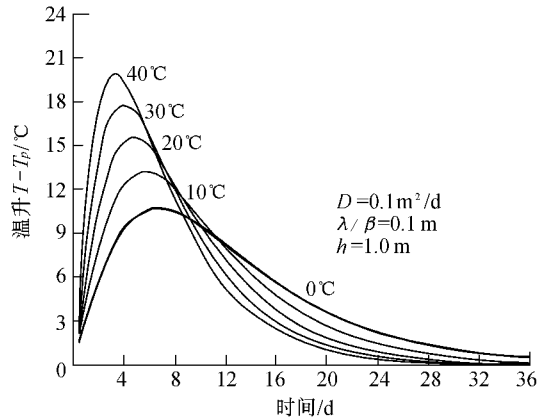


图 5 混凝土墙中心温升曲线  
Fig.5 Temperature rise at the center of concrete wall versus time under different placement temperatures

- [ 5 ] Copeland L E , Kantro D L , Verbeck G. Chemistry of hydration of portland cemen[ A ]. Fourth International Symposium on the Chemistry of Cemen[ C ]. Washington D C : National Bureau of Standards , 1960 . 429 ~ 465 .
- [ 6 ] Tank R E , Carino N J. Rate constant function for strength development of concrete[ J ]. ACI Material Journal , 1991 , 88 ( 1 ) : 74 ~ 83 .
- [ 7 ] Bazant Z P. Constructive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multi-phase system[ A ]. Materials and Structures[ C ]. RILEM , Paris , 1970 . 3 ~ 36 .
- [ 8 ] ASTM C 1074 - 93 , Standard practice for estimating concrete strength by maturity method[ S ]. 1996 .

## New Theory on Adiabatic Temperature Rise and Heat Conduction Equation of Concrete

ZHANG Zi-ming , SONG Zhi-tong , HUANG Hai-yan

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

**Abstract** : An experimental study on adiabatic temperature rise under different curing temperatures is presented . The chemical reaction rate is used for analysis of the combined effects of time and temperature on adiabatic temperature rise , and the relationship between the rate and curing temperature is studied . Based on analysis of adiabatic temperature rise data of concrete cured at 4.4℃ , 23.3℃ , and 40.0℃ , the following conclusions are drawn : ( 1 ) adiabatic temperature rise can be represented by a three-parameter hyperbolic function ; ( 2 ) the chemical reaction rate is a nonlinear function of curing temperature , and the Arrhenius function and a simple exponential function can be used to describe such a relationship ; ( 3 ) a further study on the chemical reaction rate of concrete specimens is needed for calculation of temperature and stress fields of concrete structures . In addition , two numerical techniques ( in elapsed time region and in effective time region ) are provided , with which the nonlinear heat conduction equation in consideration of the chemical reaction rate of concrete can be solved .

**Key words** : concrete ; hydration heat ; adiabatic rise of temperature ; chemical reaction rate ; effective time ; numerical method ; temperature field ; heat conduction equation