

采用溶解热法

检测硬化水泥混凝土中胶凝材料用量

吴金灶¹, 朱仲¹, 黄峰¹, 魏建忠¹

(1. 中国水利水电第十六工程局有限公司, 福建省 福州市 350001)

摘要: 目前国内外对已硬化的水泥混凝土中胶凝材料用量的检测方法主要有: 水泥溶解法、光学显微法、化学分析法等, 但现有的方法在检测以石灰岩为细骨料的已硬化的混凝土中胶凝材料用量时, 产生较大的误差。本文所采用的材料溶解热法可以检测各种情况下的水泥混凝土中胶凝材料用量, 有效解决了现有检测方法存在的不足。

关键词: 硬化混凝土; 胶凝材料; 溶解热

中图分类号:

文献标识码: A

1 研究背景

水泥混凝土是目前国内外用量最大的建筑材料, 其用量随着我国经济高速发展而急剧增长。2006 年全国混凝土用量约为 21 亿 m^3 , 2010 年达到了近 40 亿 m^3 , 至 2018 年达到了近 80 亿 m^3 。近年来, 随着建筑规模扩大而在不断增加。我国的水泥混凝土施工技术在上处于领先位置, 混凝土的浇筑质量总体良好, 但也难免会出现各种缺陷, 如混凝土表面出现蜂窝麻面、混凝土力学性能和耐久性能无法满足设计要求、混凝土出现裂缝等现象。这些缺陷的产生可能是一种原因形成的, 也可能是多种原因综合形成的, 如设计缺陷、材料比例用量不当、材料品质不合格、施工质量或气候等原因造成的。在判断缺陷原因时, 胶凝材料用量不足是施工混凝土强度或耐久性较差时首先考虑的因素, 但由于浇筑的混凝土已经硬化, 要判断混凝土中的胶凝材料用量只有查阅混凝土拌合记录, 若拌和楼衡器器具计量出现问题或记录缺失, 则必须依靠各种检测手段进行分析判断, 通常采用的分析检测技术主要有水泥溶解法、光学显微法、化学分析法等。但现有的方法在检测以石灰岩、大理岩为细骨料的已硬化的混凝土中胶凝材料用量时, 由于石灰岩、大理岩主要成分为碳酸钙, 其中钙的溶解干扰了分析过程, 产生较大的误差。本文所采用的材料溶解热法可以检测各种情况下的水泥混凝土中胶凝材料用量, 有效解决了现有检测方法存在的不足。

2 检测原理

2.1 水泥混凝土主要是由胶凝材料(水泥、粉煤灰等)、砂石骨料、水及外加剂组成。各种材料在强酸(硝酸和氢氟酸混合液)溶解时会放出一定的热量, 简称溶解热。水泥的溶解热较大, 约为 2000~3000kJ/kg(随着龄期的增长, 部分胶凝材料水化放出热量, 其溶解热随着龄期增长而相应减小), 而砂石料的溶解热较小且恒定, 一般而言, 水泥的溶解热为粉煤灰的 2~4 倍, 是砂石溶解热的 15~20 倍。通过测定一定龄期硬化水泥混凝土砂浆的溶解热和各材料溶解热并通过计算, 可定量测得硬化水泥混凝土中胶凝材料用量。水泥混凝土中主要材料的溶解热见表 1。

表1. 混凝土中主要材料的溶解热 (单位: kJ/kg)

材料名称	水泥	粉煤灰	石灰岩、大理岩	花岗岩、砂岩等
溶解热	2000~3000	1000~1500	100~200	0~100

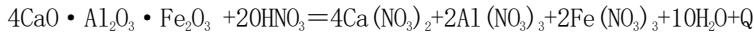
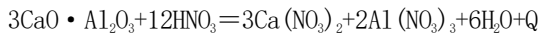
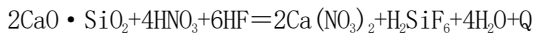
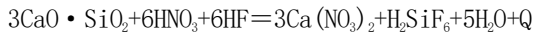
注: 花岗岩、砂岩等细骨料在本文所述的酸溶解过程中通常无法完全溶解。

收稿日期:

基金项目: 项目名称(项目号); 项目名称(项目号)

作者简介: 吴金灶(1963-), 男, 福建福州 教授级高工, 主要从事水电建设工作。E_mail:wujinzhao@163.com

2.2 水泥在强酸中溶解时主要的放热反应如下:



其中 Q 代表反应所放出的热量。

3 检测方法

3.1 将待测的一定龄期的混凝土试样破碎,小心剔除大于 5mm 的粗骨料,将余下的砂浆晾干,用四分法取得 20 克样品,用玛瑙研钵磨细并全部通过 0.16mm 方孔筛后风干,称取两份约 3 克样品进行水含量检测(在高温炉中直接从常温缓慢升温至 550℃灼烧至恒重)。另外称取两份约 3 克磨细样品测定溶解热:

在已知热容量的溶解热测定仪中加入一定量的硝酸和氢氟酸混合液,待温度稳定后,准确测定溶解热测定仪中的酸液温度;加入上述样品,待样品反应完全,再次准确测定酸液温度,即可计算出已知龄期样品的溶解热,详细方法见 GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》。

3.2 同时应测定一定龄期的水泥、粉煤灰、细骨料的溶解热。

一定龄期的水泥的溶解热可通过配合比设计时水泥的 3 天、7 天、28 天的水化热资料,通过建立溶解热与水化龄期关系曲线

$$E_t = E_\infty \{1 - \exp(-at^n)\}$$

$$Q_t = Q_0 - E_t$$

可求一定龄期水泥的溶解热。其中 E_t 、 Q_t 分别为龄期是 t 的水化热和溶解热, Q_0 为初始溶解热, E_∞ 为最终水化热, a 、 n 为常数, t 为龄期,初始溶解热与龄期 t 的溶解热之差即为某一龄期的水化热。

当混凝土中有掺合料时可按配合比中掺合料的比例配制胶凝材料代替上述水泥进行溶解热测定。

3.3 当可以取到相同配合比相同龄期的合格混凝土试样时,可通过测定合格混凝土试样中砂浆的溶解热,代替所需的 3 天、7 天、28 天的水化热资料进行计算。

4 胶凝材料用量计算

4.1 已知有合格硬化混凝土样品时,设合格混凝土样品中砂浆的溶解热为 H_1 (kJ/kg),砂为 a_1 克,每克砂的溶解热为 HS_1 ,水泥为 b_1 克,每克水泥的溶解热为 HC_1 ;待测样品中总的溶解热为 H_2 ,砂为 a_2 克,每克砂的溶解热为 HS_2 ,水泥为 b_2 克,每克水泥的溶解热为 HC_2 。由于砂的溶解热与龄期无关,可通过同品种砂进行测定,且同龄期养护条件相同的每克水泥的溶解热相同,即

$$HS_1 = HS_2 = HS; HC_1 = HC_2 = HC$$

$$H_1 = a_1 \times HS + b_1 \times HC \cdots (1)$$

$$H_2 = a_2 \times HS + b_2 \times HC \cdots (2)$$

$$a_2 + b_2 = G \times (1-w) \cdots (3)$$

注: G 为称取的样品约 3 克

式(1)中 H_1 、 a_1 、 b_1 及 HS 已知,则可求 HC 带入(2)式和(3)式,可求得不合格样品中水泥和砂的重量。

4.2 无合格混凝土样品时,应建立龄期与材料溶解热关系(其实在进行混凝土配合比试验时,已有不同龄期水泥和粉煤灰的溶解热,便于材料不同龄期水化热计算,只是需增加砂的溶解热检测数据)。

若 t 天时待测混凝土中的水泥砂浆溶解热为 Q_t ,则

$$Q_t = a_1 HS + b_1 \times HC_t \cdots (4)$$

$$a_1 + a_2 = G \times (1-w) \cdots (5)$$

式中 Q_t 、 H_s 、 H_{ct} 分别为龄期 t 天砂浆溶解热，砂的溶解热以及水泥 t 天的溶解热， w 为砂浆水含量， G 为称取的样品约 3 克，分别代入后则可求不合格品种砂浆中砂和水泥的用量。

5 工程实例

云南某大坝采用石灰岩作为混凝土细骨料，水泥为 P.042.5，不掺灰，混凝土强度等级为 C30W6F150，在混凝土浇筑 56d 后钻孔取芯检测混凝土抗冻强度，试验结果混凝土芯样的抗冻强度仅有 F50 等级，与设计相差甚远，要求我公司中心实验室检测混凝土芯样中的水泥用量是否符合要求。

相关配合比资料：不掺灰，粗细骨料均为石灰岩，混凝土配合比为水泥 280 kg/m³；人工砂 650 kg/m³，水 126 kg/m³，粗集料为二级配。水泥未水化时的溶解热为 2900 kJ/kg，水化 3d 后的溶解热为 2680 kJ/kg，水化 7d 后的溶解热为 2640 kJ/kg，水化 28d 后的溶解热为 2600 kJ/kg。

将芯样破碎，按上述检测方法制备样品，测得砂浆含水量为 4.0%，砂浆溶解热为 737 kJ/kg；并补充测得人工砂的溶解热为 210 kJ/kg。

由上述溶解热数据求得水泥 0 天水化热为 0 kJ/kg；3 天水化热为 220 kJ/kg；7 天水化热为 260 kJ/kg；28 天水化热为 300 kJ/kg。代入 $E_t = E_{\infty} \{1 - \exp(-at^n)\}$ ，求得 $E_{\infty} = 310$ kJ/kg； $a = 0.748$ ； $n = 0.458$ 。

水泥的 56d 的溶解热 $Q_{c_{56}} = Q_{c_0} - E_{\infty} \times \{1 - \exp(-at^n)\} = 2900 - 310 \{1 - \exp(-0.748t^{0.458})\} = 2593$ kJ/kg

设芯样砂浆中水泥比例为 X ，砂比例为 $(1-X)$

$$Q_{c_{56}}X + Q_s(1-X) = Q_{56}h / (1-W)$$

$$2539X + 210(1-X) = 737 / 0.96$$

$$\text{求得 } x = 0.234, 1-x = 0.766$$

若按砂 650 kg/m³ 计，则不合格混凝土样品中水泥用量为 199 kg/m³，与原混凝土配合比较，水泥用量少用了约 81 kg/m³。

6 结果讨论

6.1 准确测定硬化混凝土中的水含量关系到计算结果的准确性，通过试验得出灼烧温度取 550℃ 较为合适，不同温度下混凝土原材料及砂浆的烧失量见表 2 及表 3。

表2 不同原材料及砂浆的配合比例

序号	材料名称	水泥	粉煤灰	减水剂	砂	水
1	水泥	100	0	0	0	0
2	粉煤灰	0	100	0	0	0
3	减水剂	0	0	100	0	0
4	石灰岩细骨料	0	0	0	100	0
5	花岗岩细骨料	0	0	0	100	0
6	花岗岩细骨料砂浆	900	0	5	800	300
7	花岗岩细骨料砂浆	600	300	5	800	300
8	石灰岩细骨料砂浆	900	0	5	800	300
9	石灰岩细骨料砂浆	600	300	5	800	300

说明：材料：1. 水泥采用贵州台泥 P.042.5 水泥；2. 粉煤灰采用六枝华润 F 类 II 级粉煤灰；3. 减水剂采用 kJ-9 缓凝减水剂；

4. 细骨料采用关岭石灰岩砂和周宁或水口坝下花岗岩人工砂；5. 水采用福州实验室自来水。

表 3 不同温度下混凝土原材料及砂浆的烧失量 (单位: %)

序号	105℃	500℃	550℃	600℃	650℃	700℃	1000℃
1	0.16	0.27	0.29	0.42	0.46	2.21	2.71
2	0.19	2.43	3.64	3.82	3.83	3.84	3.88
3	4.65	37.16	38.50	40.36	56.93	57.03	58.97
4	0.14	0.27	0.39	2.02	4.80	8.03	42.37
5	0.07	0.20	0.21	0.25	0.28	0.30	0.42
6	10.34	14.07	14.50	14.57	14.66	15.43	15.74
7	10.44	14.30	14.98	15.09	15.18	15.70	15.92
8	10.45	14.04	14.62	15.35	16.51	18.58	32.60
9	10.56	14.38	15.11	15.87	16.99	18.83	32.74

从表 3 可知: 灼烧温度 550℃ 时砂浆烧失量主要为砂浆中的自由水、结合水以及各材料的烧失量, 而灼烧温度达 600℃ 以上时部分石灰岩开始分解, 故确定测定含水量 (自由水和结合水之和) 的灼烧温度为 550℃。

6.2 当混凝土中掺入粉煤灰等掺合料时, 按配合比中掺合料的比例配制胶凝材料代替上述水泥进行溶解热测定; 由于粉煤灰的溶解热与水泥的溶解热相差较少, 因此水泥和粉煤灰的比例难以确定。此时应通过其他方法协助判断。

7 结语

检测硬化混凝土中胶凝材料用量, 特别是水泥用量, 是判断水泥混凝土缺陷原因的主要考虑因素。目前国内外常用的技术有水泥溶解法、化学分析法以及光学显微法, 但这些方法各有其局限性, 如水泥溶解法和化学分析法主要是利用有机酸或强酸强碱溶解水泥中的钙, 当硬化水泥混凝土中的细骨料为石灰岩时, 则无法采用, 若混凝土中加入粉煤灰等掺和物, 试验误差也较大; 而光学显微法则是采用显微技术或荧光显微镜技术, 根据水泥混凝土不同水胶比的图像颜色来区分混凝土中的不同组分, 虽然快速, 但应具备有不同水胶比的标准样品, 前期的工作量较大, 同时试验误差也较大。中国水利水电第十六工程局有限公司在多年研究的基础上, 采用材料溶解热方法检测硬化混凝土中的胶凝材料用量, 检测方法虽然比化学分析方法有所繁杂, 但检测准确度高, 运用性广, 可适用不同骨料的水泥混凝土硬化物胶凝材料用量测定。虽然在对有掺加掺合料的混凝土硬化物检测时, 检测准确度与其它检测方法一样, 会受到一定的影响, 但不失为一种检测硬化水泥混凝土中胶凝材料用量的有效手段。随着材料水化热检测设备的改进和测读温度精度的提高, 其应用前景将更加广阔。

参 考 文 献:

- [1] 徐晓云, 杨竟, 等. 葡萄糖酸钠和马来酸溶解法测定硬化混凝土中的水泥用量[J], 混凝土, 2013, (6):145-148
- [2] 张付雄. 光学微观结构分析与混凝土质量[J], 河南交通科技, 1997(01):37-39
- [3] 崔源声. 中国水泥工业的现状和未来[J]. 散装水泥, 2018, No. 192(01):20-28
- [4] ASTM:C1084-02 硬化混凝土中波特兰水泥含量标准试验方法
- [5] GB/T12959-2008 水泥水化热测定方法

Solution heat method is used to detect hardening of the dosage of gelled material in cement concrete

WuJinzao¹, ZhuZhong¹, HuangFeng¹, WeiJianZhong¹

(1. SINOHYDRO BUREAU 16th., LTD., Fuzhou City, Fujian Province, 350001, China)

Abstract: At present, domestic and foreign methods for the detection of the amount of gelling materials in hardened cement concrete include cement dissolution method, optical microscopy method, and chemical analysis method. However, the existing method produces a large error when detecting the amount of gelling materials in hardened concrete with limestone as fine aggregate. In this paper, the method of material dissolution heat can accurately detect the amount of gelling materials in hardened concrete under these specific conditions, and make up for the deficiency of the above detection method.

Key words: Hardened cement concrete; Gelling materials; Solution heat; dissolution heat

第一作者简介:

吴金灶, 男, 教授级高级工程师, 中国水利水电第十六工程局有限公司副总工程师, 1963年12月出生于福建省福州市, 1985年7月毕业于福州大学物理化学专业。水电建设集团公司工法【人工砂含泥量检测工法】第一编写人; 参加【水利水电工程施工手册】等行业规程规范编写和多部行业规程规范审定。

通讯地址 福建省福州市鼓楼区湖东路 82 号

电话 0591-87827774 传真 0591-87840294 手机号 13665029790

电子邮箱 wujinzao@163.com