



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 12959—2008  
代替 GB/T 12959—1991、GB/T 2022—1980

---

## 水泥水化热测定方法

Test methods for heat of hydration of cement

2008-01-09 发布

2008-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布



## 前 言

本标准参照美国 ASTM C186—1998《水硬性水泥水化热测定方法》、日本 JIS R5203—1987《水泥水化热测定方法 溶解热法》和欧洲 EN 196-8:2003《水化热测定方法 溶解热法》、EN 196-9:2003《定量测定水化热 半绝热法》、俄罗斯 ГОСТ 310.5—1988《水泥水化热量热仪测定法 直接法》等试验方法标准。

本标准代替 GB/T 12959—1991《水泥水化热测定方法(溶解热法)》和 GB/T 2022—1980《水泥水化热试验方法(直接法)》两个标准。

本标准溶解热法与 GB/T 12959—1991 相比,主要变化如下:

- 主要仪器设备热量计由单筒改为双筒;增加了循环水泵、加热装置、量热温度计、广口保温瓶配有耐酸塑料筒(1991 版第 3 章,本版 3.3);
- 灼烧质量由一个样品定值修改为二个样品平均结果定值(1991 版 6.2.2,本版 3.5.2.3);
- 水化样品的存放提出要求(本版 3.5.3.3);
- 规范了试验操作步骤(1991 版第 6 章,本版 3.5)。

本标准直接法与 GB/T 2022—1980 相比,主要变化如下:

- 截锥圆筒材料由原来铜皮改为塑料,内衬由原来牛皮纸改为薄塑料筒(1980 版 1.1.2,本版 4.3);
- 热容量测定散热常数用水量改为 500 g±10 g(1980 版 4.8,本版 4.5.3.3);
- 试验用标准砂改为符合 GB/T 17671 规定的粒度范围在(0.5~1.0)mm 的中砂(1980 版 5.11,本版 4.2.2);
- 试验灰砂比由原来按不同品种、不同等级变化配比改为固定灰砂比,水泥:标准砂=1:3(1980 版 5.11,本版 4.5.6.4);
- 搅拌方式由手工搅拌改用 ISO 胶砂搅拌机搅拌(1980 版 5.13,本版 4.5.7);
- 原试验胶砂量改为称量 800 g±1 g(1980 版 5.13,本版 4.5.8);
- 增加了仲裁试验样品用水为蒸馏水(本版 4.2.3)。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本标准主要起草单位:中国建筑材料科学研究总院、中国建筑材料检验认证中心。

本标准参加起草单位:云南省建筑材料产品质量监督检验站、葛洲坝股份有限公司水泥厂、四川金顶集团峨眉山水泥厂、抚顺水泥股份有限公司、浙江金华婺星水泥有限公司。

本标准主要起草人:张秋英、王旭方、霍春明、刘胜、郭俊萍、周桂林、黎锦清、李绍元、张顺、邵水凭。

本标准所代替标准的历次版本情况为:

- GB/T 12959—1991;
- GB/T 2022—1980。



# 水泥水化热测定方法

## 1 范围

本标准规定了水泥水化热测定方法的原理、仪器设备、试验室条件、材料、试验操作、结果的计算及处理等。

本标准适用于中热硅酸盐水泥、低热硅酸盐水泥、低热矿渣硅酸盐水泥、硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥。其他品种水泥采用溶解热方法时应确定该品种水泥测读温度的时间。

在本标准中溶解热法列为基准法，直接法列为代用法，水泥水化热测定结果有争议时以基准法为准。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 1346—2001 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法(eqv ISO 9597:1989)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

GB/T 17671 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)(GB/T 17671—1999, idt ISO 679:1989)

JC/T 681 行星式水泥胶砂搅拌机

## 3 溶解热法(基准法)

### 3.1 方法原理

本方法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，作为该水泥在该龄期内所放出的水化热。

### 3.2 材料、试剂及配制

3.2.1 水泥试样应通过 0.9 mm 的方孔筛，并充分混合均匀。

#### 3.2.2 氧化锌(ZnO)

用于标定热量计热容量，使用前应预先进行如下处理，将氧化锌放入坩埚内，在(900~950)℃下灼烧 1 h 取出，置于干燥器中冷却后，用玛瑙研钵研磨至全部通过 0.15 mm 方孔筛，贮存备用。在进行热容量标定前，应将上述制取的氧化锌约 50 g 在(900~950)℃下灼烧 5 min，然后在干燥器中冷却至室温。

#### 3.2.3 氢氟酸(HF)

浓度为 40%(质量分数)或密度(1.15~1.18)g/cm<sup>3</sup>。

#### 3.2.4 硝酸(HNO<sub>3</sub>)

一次应配制大量浓度为(2.00±0.02)mol/L 的硝酸溶液。配制时量取浓度为 65%~68%(质量分数)或密度为 1.39 g/cm<sup>3</sup>~1.41 g/cm<sup>3</sup>(20℃)的浓硝酸 138 mL，加蒸馏水稀释至 1 L。

硝酸溶液的标定：用移液管吸取 25 mL 上述已配制好的硝酸溶液，移入 250 mL 的容量瓶中，用蒸馏水稀释至标线，摇匀。接着用已知浓度(约 0.2 mol/L)的氢氧化钠标准溶液标定容量瓶中硝酸溶液的浓度，该浓度乘以 10 即为上述已配制好的硝酸溶液的浓度。



3.2.5 标准中所用试剂应用分析纯。用于标定的试剂应为基准试剂。所用水应符合 GB/T 6682 中规定的三级水要求。

### 3.3 仪器设备

#### 3.3.1 溶解热测定仪

由恒温水槽、内筒、广口保温瓶、贝克曼差示温度计或量热温度计、搅拌装置等主要部件组成。另配一个曲颈玻璃加料漏斗和一个直颈加酸漏斗。有单筒和双筒两种，双筒如图 1 所示。

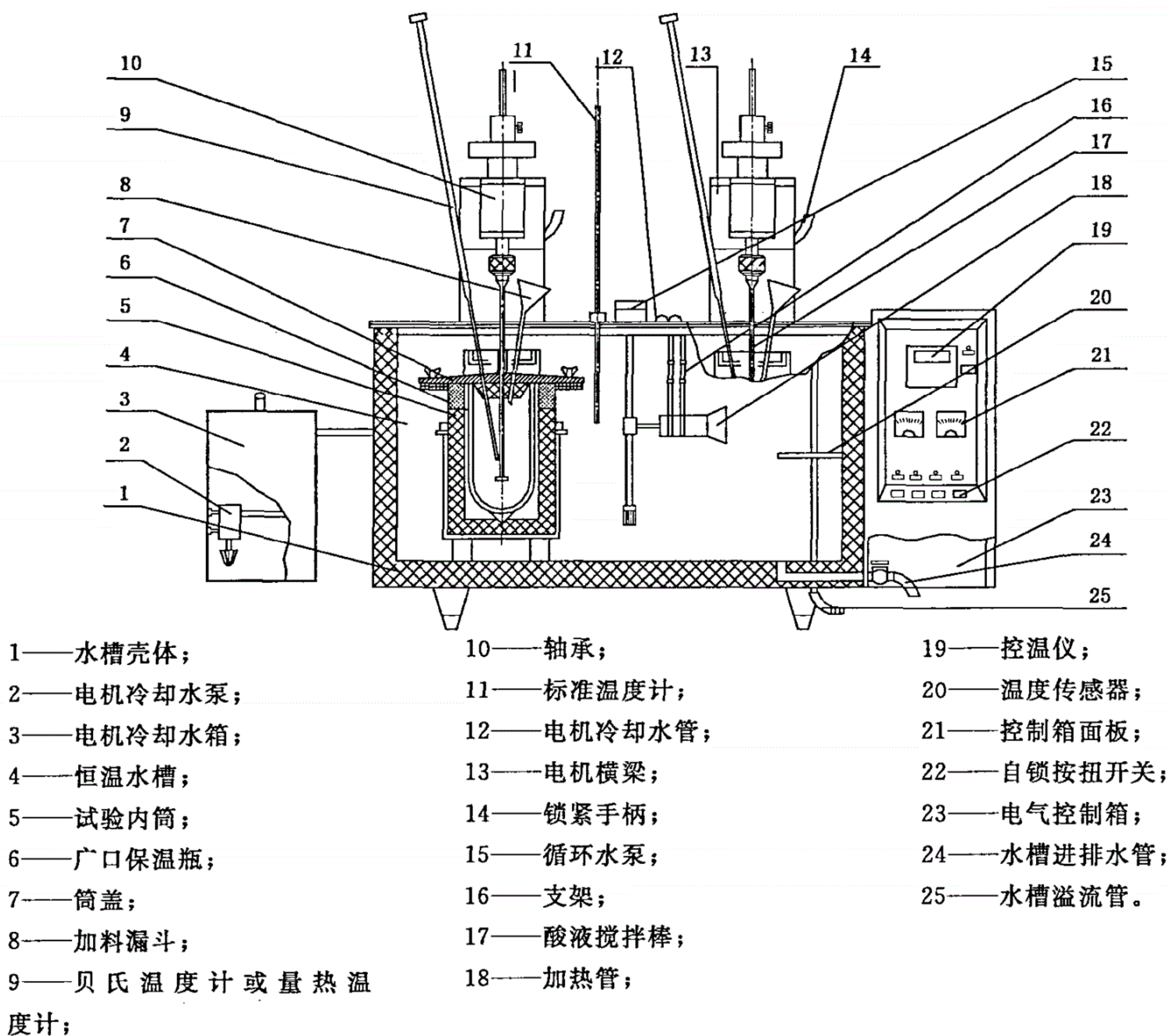


图 1 溶解热测定仪

##### 3.3.1.1 恒温水槽

水槽内外壳之间装有隔热层，内壳横断面为椭圆形的金属筒，横断面长轴 750 mm，短轴 450 mm，深 310 mm，容积约 75 L。并装有控制水位的溢流管。溢流管高度距底部约 270 mm，水槽上装有二个用于搅拌保温瓶中酸液的搅拌器，水槽内装有二个放置试验内筒的筒座，进排水管、加热管与循环水泵等部件。

##### 3.3.1.2 内筒

筒口为带法兰的不锈钢圆筒，内径 150 mm，深 210 mm，筒内衬有软木层或泡沫塑料，筒口上镶嵌有橡胶圈以防漏水，盖上有三个孔，中孔安装酸液搅拌棒，两侧的孔分别安装加料漏斗和贝克曼差示温度计或量热温度计。

##### 3.3.1.3 广口保温瓶

配有耐酸塑料筒，容积约为 600 mL，当盛满比室温高约 5℃的水、静置 30 min 时，其冷却速率不得大于 0.001℃/min。



### 3.3.1.4 贝克曼差示温度计(以下简称贝氏温度计)

分度值为  $0.01^{\circ}\text{C}$ , 最大差示温度为  $5.2^{\circ}\text{C}$ , 插入酸液部分须涂以石蜡或其他耐氢氟酸的材料。试验前应用量热温度计将贝氏温度计零点调整到约  $14.500^{\circ}\text{C}$ 。

### 3.3.1.5 量热温度计

分度值为  $0.01^{\circ}\text{C}$ , 量程  $(14\sim 20)^{\circ}\text{C}$ , 插入酸液部分须涂以石蜡或其他耐氢氟酸的材料。

### 3.3.1.6 搅拌装置

酸液搅拌棒直径  $\phi(6.0\sim 6.5)\text{mm}$ , 总长约  $280\text{ mm}$ , 下端装有两片略带轴向推进作用的叶片, 插入酸液部分必须用耐氢氟酸的材料制成。水槽搅拌装置使用循环水泵。

### 3.3.1.7 曲颈玻璃加料漏斗

漏斗口与漏斗管的中轴线夹角约为  $30^{\circ}$ , 口径约为  $70\text{ mm}$ , 深  $100\text{ mm}$ , 漏斗管外径  $7.5\text{ mm}$ , 长  $95\text{ mm}$ , 供装试样用。加料漏斗配有胶塞。

### 3.3.1.8 直颈加酸漏斗

由耐酸塑料制成, 上口直径约  $70\text{ mm}$ , 管长  $120\text{ mm}$ , 外径  $7.5\text{ mm}$ 。

### 3.3.2 天平

量程不小于  $200\text{ g}$ , 分度值为  $0.001\text{ g}$  和量程不小于  $600\text{ g}$ , 分度值为  $0.1\text{ g}$  天平各一台。

### 3.3.3 高温炉

使用温度  $(900\sim 950)^{\circ}\text{C}$ , 并带有恒温控制装置。

### 3.3.4 试验筛

$0.15\text{ mm}$  和  $0.60\text{ mm}$  方孔筛各一个。

### 3.3.5 铂金坩埚或瓷坩埚

容量约  $30\text{ mL}$ 。瓷坩埚使用前应编号灼烧至恒重。

### 3.3.6 研钵

钢或铜材料研钵、玛瑙研钵各 1 个。

### 3.3.7 低温箱

用于降低硝酸溶液温度。

### 3.3.8 水泥水化试样瓶

由不与水泥作用的材料制成, 具有水密性, 容积约  $15\text{ mL}$ 。

### 3.3.9 其他

磨口称量瓶、分度值为  $0.1^{\circ}\text{C}$  的温度计、放大镜、时钟、秒表、干燥器、容量瓶、吸液管、石蜡、量杯、量筒等。

## 3.4 试验室条件

3.4.1 试验室温度应保持在  $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度不低于  $50\%$ 。室内应备有通风设备。

3.4.2 试验期间恒温水槽内的水温应保持在  $(20\pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 。

3.4.3 恒温水槽用水为纯净的饮用水。

## 3.5 试验步骤

### 3.5.1 热量计热容量的标定

3.5.1.1 贝氏温度计或量热温度计、保温瓶及塑料内衬、搅拌棒等应编号配套使用。使用贝氏温度计试验前应用量热温度计检查贝氏温度计零点。如果使用量热温度计, 不需调整零点, 可直接测定。

3.5.1.2 在标定热量计热容量的前  $24\text{ h}$  应将保温瓶放入内筒中, 酸液搅拌棒放入保温瓶内, 盖紧内筒盖, 再将内筒放入恒温水槽内。调整酸液搅拌棒悬臂梁使夹头对准内筒中心孔, 并将酸液搅拌棒夹紧。在恒温水槽内加水使水面高出试验内筒盖(由溢流管控制高度), 打开循环水泵等, 使恒温水槽内的水温调整并保持到  $(20\pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ , 然后关闭循环水泵备用。

3.5.1.3 试验前打开循环水泵, 观察恒温水槽温度使其保持在  $(20\pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ , 从安放贝氏温度计孔插入



直颈加酸漏斗,用 500 mL 耐酸的塑料杯称取(13.5±0.5)℃的(2.00±0.02)mol/L 硝酸溶液约 410 g,量取 8 mL 40%氢氟酸加入耐酸塑料量杯内,再加入少量剩余的硝酸溶液,使两种混合溶液总质量达到(425±0.1)g,用直颈加酸漏斗加入到保温瓶内,然后取出加酸漏斗,插入贝氏温度计或量热温度计,中途不应拔出避免温度散失。

3.5.1.4 开启保温瓶中的酸液搅拌棒,连续搅拌 20 min 后,在贝氏温度计或量热温度计上读出酸液温度,此后每隔 5 min 读一次酸液温度,直至连续 15 min,每 5 min 上升的温度差值相等时(或三次温度差值在 0.002℃内)为止。记录最后一次酸液温度,此温度值即为初测读数  $\theta_0$ ,初测期结束。

3.5.1.5 初测期结束后,立即将事先称量好的(7±0.001)g 氧化锌通过加料漏斗徐徐地加入保温瓶酸液中(酸液搅拌棒继续搅拌),加料过程须在 2 min 内完成,漏斗和毛刷上均不得残留试样,加料完毕盖上胶塞,避免试验中温度散失。

3.5.1.6 从读出初测读数  $\theta_0$  起分别测读 20 min、40 min、60 min、80 min、90 min、120 min 时贝氏温度计或量热温度计的读数,这一过程为溶解期。

3.5.1.7 热量计在各时间内的热容量按式(1)计算,计算结果保留至 0.1 J/℃:

$$C = \frac{G_0[1\ 072.0 + 0.4(30 - t_a) + 0.5(t - t_a)]}{R_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- C——热量计热容量,单位为焦耳每摄氏度(J/℃);
- $G_0$ ——氧化锌重量,单位为克(g);
- $t$ ——氧化锌加入热量计时的室温,单位为摄氏度(℃);
- $t_a$ ——溶解期第一次测读数  $\theta_a$  加贝氏温度计 0℃时相应的摄氏温度(如使用量热温度计时, $t_a$  的数值等于  $\theta_a$  的读数)单位为摄氏度(℃);
- $R_0$ ——经校正的温度上升值,单位为摄氏度(℃);
- 1 072.0——氧化锌在 30℃时溶解热,单位为焦耳每克(J/g);
- 0.4——溶解热负温比热容,单位为焦耳每克摄氏度[J/(g·℃)];
- 0.5——氧化锌比热容,单位为焦耳每克摄氏度[J/(g·℃)]。
- $R_0$  值按式(2)计算,计算结果保留至 0.001℃:

$$R_0 = (\theta_a - \theta_0) - \frac{a}{b - a}(\theta_b - \theta_a) \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $\theta_0$ ——初测期结束时(即开始加氧化锌时)的贝氏温度计或量热温度计读数,单位为摄氏度(℃);
- $\theta_a$ ——溶解期第一次测读的贝氏温度计或量热温度计的读数,单位为摄氏度(℃);
- $\theta_b$ ——溶解期结束时测读的贝氏温度计或量热温度计的读数,单位为摄氏度(℃);
- $a$ 、 $b$ ——分别为测读  $\theta_a$  或  $\theta_b$  时距离测初读数  $\theta_0$  时所经过的时间,单位为分(min)。

3.5.1.8 为了保证试验结果的精度,热量计热容量对应  $\theta_a$ 、 $\theta_b$  的测读时间  $a$ 、 $b$  应分别与不同品种水泥所需要的溶解期测读时间对应,不同品种水泥的具体溶解期测读时间按表 1 规定。

表 1 各品种水泥测读温度的时间 单位为分

| 水泥品种                                   | 距初测期温度 $\theta_0$ 的相隔时间 |     |
|--|-------------------------|-----|
|  | $a$                     | $b$ |
| 硅酸盐水泥<br>中热硅酸盐水泥<br>低热硅酸盐水泥<br>普通硅酸盐水泥 | 20                      | 40  |



表 1 (续)

单位为分

| 水泥品种                 | 距初测期温度 $\theta_0$ 的相隔时间 |          |
|----------------------|-------------------------|----------|
|                      | <i>a</i>                | <i>b</i> |
| 矿渣硅酸盐水泥<br>低热矿渣硅酸盐水泥 | 40                      | 60       |
| 火山灰硅酸盐水泥             | 60                      | 90       |
| 粉煤灰硅酸盐水泥             | 80                      | 120      |

注:在普通水泥、矿渣水泥、低热矿渣水泥中掺有大于 10%(质量分数)火山灰质或粉煤灰时,可按火山灰质水泥或粉煤灰水泥规定的测读期。

3.5.1.9 热量计热容量应平行标定两次,以两次标定值的平均值作为标定结果。如果两次标定值相差大于 5.0 J/°C 时,应重新标定。

3.5.1.10 在下列情况下,热容量应重新标定:

- 重新调整贝氏温度计时;
- 当温度计、保温瓶、搅拌棒更换或重新涂覆耐酸涂料时;
- 当新配制的酸液与标定热量计热容量的酸液浓度变化大于 ±0.02 mol/L 时;
- 对试验结果有疑问时。

### 3.5.2 未水化水泥溶解热的测定

3.5.2.1 按 3.5.1.1~3.5.1.4 进行准备工作和初测期试验,并记录初测温度  $\theta_0'$ 。

3.5.2.2 读出初测温度  $\theta_0'$  后,立即将预先称好的四份(3±0.001)g 未水化水泥试样中的一份在 2 min 内通过加料漏斗徐徐加入酸液中,漏斗、称量瓶及毛刷上均不得残留试样,加料完毕盖上胶塞。然后按表 1 规定的各品种水泥测读温度的时间,准时读记贝氏温度计读数  $\theta_a'$  和  $\theta_b'$ 。第二份试样重复第一份的操作。

3.5.2.3 余下二份试样置于(900~950)°C 下灼烧 90 min,灼烧后立即将盛有试样的坩埚置于干燥器内冷却至室温,并快速称量。灼烧质量  $G_1$  以二份试样灼烧后的质量平均值确定,如二份试样的灼烧质量相差大于 0.003 g 时,应重新补做。

3.5.2.4 未水化水泥的溶解热按式(3)计算,计算结果保留至 0.1 J/g:

$$q_1 = \frac{R_1 C}{G_1} - 0.8(T' - t_a') \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$q_1$ ——未水化水泥试样的溶解热,单位为焦耳每克(J/g);

$C$ ——对应测读时间的热量计热容量,单位为焦耳每摄氏度(J/°C);

$G_1$ ——未水化水泥试样灼烧后的质量,单位为克(g);

$T'$ ——未水化水泥试样装入热量计时的室温,单位为摄氏度(°C);

$t_a'$ ——未水化水泥试样溶解期第一次测读数  $\theta_a'$  加贝氏温度计 0°C 时相应的摄氏温度(如使用量热温度计时, $t_a'$  的数值等于  $\theta_a'$  的读数),单位为摄氏度(°C);

$R_1$ ——经校正的温度上升值,单位为摄氏度(°C);

0.8——未水化水泥试样的比热容,单位为焦耳每克摄氏度[J/(g·°C)]。

$R_1$  值按式(4)计算,计算结果保留至 0.001°C:

$$R_1 = (\theta_a' - \theta_0') - \frac{a'}{b' - a'}(\theta_b' - \theta_a') \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$\theta_0'$ 、 $\theta_a'$ 、 $\theta_b'$ ——分别为未水化水泥试样初测期结束时的贝氏温度计读数、溶解期第一次和第二次测读时的贝氏温度计读数,单位为摄氏度(°C);



$a'$ 、 $b'$ ——分别为未水化水泥试样溶解期第一次测读时  $\theta_a'$  与第二次测读时  $\theta_b'$  距初读数  $\theta_0'$  的时间,单位为分(min)。

3.5.2.5 未水化水泥试样的溶解热以两次测定值的平均值作为测定结果,如两次测定值相差大于 10.0 J/g 时,应进行第三次试验,其结果与前试验中一次结果相差小于 10.0 J/g 时,取其平均值作为测定结果,否则应重做试验。

3.5.3 部分水化水泥溶解热的测定

3.5.3.1 在测定未水化水泥试样溶解热的同时,制备部分水化水泥试样。测定两个龄期水化热时,称 100 g 水泥加 40 mL 蒸馏水,充分搅拌 3 min 后,取近似相等的浆体二份或多份,分别装入符合 3.3.8 要求的试样瓶中,置于(20±1)°C 的水中养护至规定龄期。

3.5.3.2 按 3.5.1.1~3.5.1.4 进行准备工作和初测期试验,并记录初测温度  $\theta_0''$ 。

3.5.3.3 从养护水中取出一份达到试验龄期的试样瓶,取出水化水泥试样,迅速用金属研钵将水泥试样捣碎并用玛瑙研钵研磨至全部通过 0.60 mm 方孔筛,混合均匀放入磨口称量瓶中,并称出 4.200 g±0.050 g(精确至 0.001 g)试样四份,然后存放在湿度大于 50% 的密闭容器中,称好的样品应在 20 min 内进行试验。两份供作溶解热测定,另两份进行灼烧。从开始捣碎至放入称量瓶中的全部时间应不大于 10 min。

3.5.3.4 读出初测期结束时的温度  $\theta_0''$  后,立即将称量好的一份试样在 2 min 内通过加料漏斗徐徐加入酸液中,漏斗、称量瓶及毛刷上均不得残留试样,加料完毕盖上胶塞,然后按表 1 规定不同水泥品种的测读时间,准时读记贝氏温度计或量热温度计读数  $\theta_a''$  和  $\theta_b''$ 。第二份试样重复第一份的操作。

3.5.3.5 余下二份试样进行灼烧,灼烧质量  $G_2$  按 3.5.2.3 进行。

3.5.3.6 经水化某一龄期后水泥的溶解热按式(5)计算,计算结果保留至 0.1 J/g:

$$q_2 = \frac{R_2 \cdot C}{G_2} - 1.7(T'' - t_a'') + 1.3(t_a'' - t_a') \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$q_2$ ——经水化某一龄期后水化水泥试样的溶解热,单位为焦耳每克(J/g);

$C$ ——对应测读时间的热量计热容量,单位为焦耳每摄氏度(J/°C);

$G_2$ ——某一龄期水化水泥试样灼烧后的质量,单位为克(g);

$T''$ ——水化水泥试样装入热量计时的室温,单位为摄氏度(°C);

$t_a''$ ——水化水泥试样溶解期第一次测读数  $\theta_a''$  加贝氏温度计 0°C 时相应的摄氏温度,单位为摄氏度(°C);

$t_a'$ ——未水化水泥试样溶解期第一次测读数  $\theta_a'$  加贝氏温度计 0°C 时相应的摄氏温度,单位为摄氏度(°C);

$R_2$ ——经校正的温度上升值,单位为摄氏度(°C);

1.7——水化水泥试样的比热容,单位为焦耳每克摄氏度[J/(g·°C)];

1.3——温度校正比热容,单位为焦耳每克摄氏度[J/(g·°C)]。

$R_2$  值按式(6)计算,计算结果保留至 0.001°C:

$$R_2 = (\theta_a'' - \theta_0'') - \frac{a''}{b'' - a''}(\theta_b'' - \theta_a'') \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$\theta_0''$ 、 $\theta_a''$ 、 $\theta_b''$ 、 $a''$ 、 $b''$  与前述相同,但在这里是代表水化水泥试样。

3.5.3.7 部分水化水泥试样的溶解热测定结果按 3.5.2.5 的规定进行。

3.5.3.8 每次试验结束后,将保温瓶中的耐酸塑料筒取出,倒出筒内废液,用清水将保温瓶内筒、贝氏温度计或量热温度计、搅拌棒冲洗干净,并用干净纱布擦干,供下次试验用。涂蜡部分如有损伤,松裂或脱落应重新处理。