第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200692

综 合 评 述

# 水化热调控材料的研究进展

刘 晓[1]，白夏冰[1]，何 锐[2]，宋晓飞[1]，罗奇峰[1]，王子明[1]，崔素萍[1]

(1. 北京工业大学材料与制造学部，新型功能材料教育部重点实验室，北京 100124；2. 长安大学，交通铺面材料教育部工程研究中心，西安 710061)

**摘要**：大体积混凝土具有体型厚实、原材料用量大、结构复杂和水化放热多等特点，在应用过程中易出现热裂缝，降低构件的使用性能、安全承载能力、耐久性和服役寿命。水化热调控材料能够降低混凝土内部温度梯度，减少温度应力，从而降低混凝土产生热裂缝的风险。总结了水化热调控材料的种类及其对水化放热的影响，归纳了水化热调控材料的作用机理，探讨了其使用效果和发展方向，为高能效、低成本水化热调控材料的研究开发提供设计依据。

**关键词**：大体积混凝土；水化热；热裂缝；水化热调控；耐久性
**中图分类号**：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0980–08
**网络出版时间**：2021–04–12

## Development on Hydration Heat Controlling Materials

*LIU Xiao*[1], *BAI Xiabing*[1], *HE Rui*[2], *SONG Xiaofei*[1], *LUO Qifeng*[1], *WANG Ziming*[1], *CUI Suping*[1]

(1. Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China；2. Engineering Research Center of Transportation Materials of Ministry of Education, Chang' an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** It is well known that mass concrete has the characteristics of huge volume, large amount of raw materials, complex structure and great heat hydration. The temperature cracks occur, thus reducing the performance, safety bearing capacity, durability and service life of the concrete. Hydration heat controlling materials, which can lower the internal temperature rising and temperature stress of the mass concrete, are widely used to reduce the risk of temperature cracks. The effect of hydration heat controlling material type on the hydration heat and the working mechanism was summarized, and the application and future development were discussed, thus providing a design basis for the development of hydration heat controlling materials.

**Keywords:** mass concrete; hydration heat; thermal cracking; hydration heat controlling; durability

随着我国建筑行业的持续快速发展，大体积混凝土的需求量和应用量逐年递增。大体积混凝土浇筑后产生大量的水化热，由于混凝土材料低导热性导致散热不及时，内部温度会一直升高[1–3]。当温度达到峰值再降低后，混凝土会产生热收缩和收缩应力。收缩应力大于拉应力时，便会形成裂缝，破坏构件的使用性能、承载能力、安全性和耐久性等[4–5]。因此，大体积混凝土工程对其核心技术—混凝土热裂缝控制提出了更高的挑战和要求。

传统抑制热裂缝的措施包括分块浇筑、预埋冷却水管和表面铺设保温层等，但存在能耗大、成本高和施工难度大等问题，限制了其应用[6–7]。近年来，有学者提出通过掺加水化热调控材料的方式，这种材料能够降低水泥水化的第 2 放热峰值和累积放热量，或者能够吸收部分水化热降低温度梯度，从而降低混凝土收缩致裂的风险[8–9]，具有简单高效、经济性强等优点，逐渐成为国内外的研究热点。

目前水化热调控材料种类繁多，尿素和糖类(衍

收稿日期：2020–09–11。　修订日期：2020–10–04。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51578025)；长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(300102311502)。
第一作者：刘 晓(1983—)，男，博士，副教授，博士研究生导师。

**Received date:** 2020–09–11.　**Revised date:** 2020–10–04.
**First author:** LIU Xiao (1983–), male, Ph.D., Associate Professor.
**E-mail:** liux@bjut.edu.cn

生物)均具备优良的水化热调控效果，近年来淀粉糊精类和相变材料不断涌现，能够减少对混凝土安全性的影响，发展潜力巨大，此外中低热水泥、粉煤灰、磷渣和钢渣作为早先使用的材料已被大量研究，还有其他类型材料也逐渐受到关注。本文从水化热调控材料的分类及性质特点、作用机理等方面，综述了该领域的研究进展，并展望了水化热调控材料的研究和发展方向。

## 1　尿素

尿素($CO(NH_2)_2$)是一种常见的有机化合物，尿素-水和二氧化碳-氨的平衡反应[见式(1)]中，正向是吸热反应，能够降低环境温度，而逆向是放热反应并释放能量[10–11]。因此，掺入的尿素与新拌混凝土混合时，其在溶解瞬间显著降低混凝土的温度，有效降低水化热[12–13]。

$$CO(NH_2)_2+ H_2O=CO_2+2NH_3 \quad (1)$$

尿素的掺量对水泥水化放热有着重要影响，与空白组相比，掺量为 5%时，第 2 放热峰延迟出现约 7 h，最大峰值下降 46.2%，掺量增至 15%时，延迟出现 26 h，峰值下降达 84.6%，累积放热量降低 45.5%，掺尿素的混凝土的早期水化抑制效果明显，早期强度远低于空白组，3 d 时抗压强度降低 40.4%[14]，但对后期强度无太大影响。此外尿素还能减少混凝土的自收缩和干燥收缩，改善混凝土和易性，掺量为 15%时混凝土的坍落度增加了 80.8%，但是同掺量下累计孔隙率增加了 82.3%，这是因为随着尿素掺量的增大，溶解的尿素会使浆体中的水分增加，过量的水分在前期水化完成后不参与后期水化过程，导致孔隙度增加[15]。为了改善尿素对混凝土强度以及孔隙率造成的不利影响，可通过在混凝土掺入三乙醇胺等材料，增加水泥基体强度和减小孔隙率。

除普硅水泥外，尿素对磷酸镁水泥(MPC)同样具有水化热调控作用。单独掺加尿素对 MPC 凝结时间和水化放热影响不显著，但与硼砂协同掺加时，随尿素掺量增加，在 MgO 颗粒表面形成了硼酸盐薄层，同时尿素中—$NH_2$ 基的孤对电子会对 $H^+$、$H_2PO_4^-$、$HPO_4^{2-}$等产生氢键作用，延缓了体系 $H^+$的作用，抑制了 MPC 中 MgO 颗粒的溶解，减少了溶解产生的热量，MPC 的凝结时间显著延长，第 2 水化放热峰值显著降低，当硼砂掺量较多时，体系的凝结时间又有所缩短，水化放热峰值相应增高[16]。

$$H_2CO_3+Ca(OH)_2=CaCO_3+2H_2O \quad (2)$$

尿素与水反应后产生的 $CO_2$ 会与水分子结合生成碳酸($H_2CO_3$)，$H_2CO_3$ 与水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 发生反应[见式(2)]，形成稳定的碳酸钙($CaCO_3$)，有利于填补水化产物之间的空隙，减少混凝土自收缩与干燥收缩；尿素本身具有吸湿性，由于混凝土表面明显湿润，随着尿素含量的增加吸收了大量的水分，从而引起混凝土收缩性能的变化。此外尿素溶液代替部分混凝土拌合水后，实际水灰比会减小，而混凝土的收缩会随着水灰比的减小而减小[17]；当孔隙溶液中尿素过饱和时，溶液中会随机产生尿素晶体，混凝土中尿素的结晶与硫酸盐的结晶相似[18–19]，孔隙结晶压力导致混凝土收缩减小甚至微膨胀。

## 2　糖类及其衍生物

目前常见具有水化热调控效果的糖类及其衍生物主要有：蔗糖(盐)、葡萄糖(盐)和羟基羧酸盐等。

糖类及其衍生物可使第 2 温峰值减小且后移，在同掺量条件下蔗糖对水化热调控效果最优[20–21]。当蔗糖掺量低于 0.10%时，水泥净浆中化学结合水在 24 h 之内小于空白组，其 12 h 的水化程度仅相当于空白组 1.5 h 的水化程度，24 h 后其化学结合水量达到与空白组接近，因此适量的蔗糖能够减缓水泥早期的水化，减少水化放热速率，但不会影响到其后期的水化进程和砂浆强度；掺量为 0.20%时，水泥浆体 3 d 放热速率降低约 79.90%，水化温升降低约 28.29%，电阻率降低约 87.5%，较大程度地抑制了水泥浆体结构的形成，但 28 d 水泥砂浆强度下降了 60.0%[22]。当掺量超过 0.48 %后，水泥砂浆的强度几乎停止发展，浆体长时间不水化放热，结构长期不发展，严重影响了强度的增长，因此实际工程中可通过与硫酸盐类材料协同掺入使水泥浆体强度增加，提高结构安全性[20]。

羟基羧酸盐同样具有调控水泥水化放热的效果，在水泥体系中能够延缓水泥矿物溶解、过饱和溶液形成及水化产物结晶成核，使水泥浆体电导率初始上升速率减缓，从而推迟水化进程，减少水化放热，降低早期强度，但基本不影响诱导期后水化产物的生长速率，因此后期强度基本无影响[23–24]。例如柠檬酸钠，当掺量为 0.4%时，水化温峰出现在 48 h 以后，且温峰值大幅下降，7 d 强度下降 37.1%，水泥浆体中 $Ca^{2+}$浓度减少 34.6%，同时 ζ 电位随时间变化显著减小，经时保留值明显增加，这是因为柠檬酸钠不仅吸附于水泥颗粒表面抑制水化，并且

进一步吸附于新生水化产物表面，抑制水化产物生长，使得柠檬酸钠在水泥颗粒表面的存在更稳定，抑制水化热效果更显著[25]。

糖类及其衍生物分子结构中含有羧基与羟基，会与自由 $Ca^{2+}$产生络合作用，且官能团数目与络合能力成正比，络合作用会抑制 $Ca^{2+}$进入液相，降低自由 $Ca^{2+}$的浓度，从而抑制水化产物及水化热的生成。羧基有时能与溶液中 $Ca^{2+}$形成不稳定络合物，这种络合物随着水化进行而自行分解使水化得以继续，可有效控制初始水化及水化热[20]；此外对铝酸盐相的络合作用会使离子基团 $Al(OH)_4^-$溶液化，从而 $C_3A$ 的水解明显加快，并促进 AFt 的快速形成，使得 AFt 以结晶不完善的凝胶状存在，胶态 AFt 在水泥颗粒表面形成更厚更难破坏的保护膜，延长了诱导期，延迟水化第 2 放热峰的出现时间。此时 $C_3S$、$C_2S$ 的水化只是被暂时延缓，当这层水化膜被最终打破时，水化便恢复正常。当掺量过高时，大量的羧基络合 $Ca^{2+}$而吸附在 CH 和 C–S–H 凝胶上，使 CH 晶核以及 C–S–H 凝胶发生明显毒化而抑制生长，抑制了 $C_3S$、$C_2S$ 的水化过程[26]。

糖类及其衍生物还通过羟基和羧基产生一定的吸附作用，且分子中羧基含量越高越有利于其在水泥颗粒表面的吸附，在水化初期水泥颗粒带正电，极易吸附糖类及其衍生物分子中的羧基负电基团，从而抑制水化产物生长并降低水化放热[25, 27]。分子结构中同时存在羧基与羟基的化合物如柠檬酸钠等，与水泥颗粒接触时，一方面羧基羟基易与水泥颗粒表面的 Si—O 键产生化学吸附[20, 28]，延缓水化与放热，另一方面还能进一步稳定吸附于新生水化产物表面，抑制水化产物生长，降低水化放热与温升[23, 29]。

## 3　淀粉糊精类

目前创新开发的淀粉糊精类水化热调控外加剂(TRI)是直接使用淀粉或淀粉基材料，或将其分解为糊精类物质，或直接对糊精进行改性，合成具有一定性能特点的调控外加剂。

有研究报道[30]淀粉基调控外加剂在 0.6%掺量下能使水化最大放热速率降低 42.3%，峰值温度由 35.9 ℃降低到 24.9 ℃，且对 28 d 累积水化放热量和混凝土抗压强度无影响；淀粉基调控外加剂能够阻碍 $C_3S$ 的水化，110 h 的 $C_3S$ 含量比空白样多 58.3%，水化产物 C–S–H 含量减少 18.6%，同时 20 h 时电阻率降低了 74.5%，说明水化进程被明显阻碍。

基于玉米淀粉热解并酶解得到的以糊精类材料为主要成分的水化热调控外加剂，在 0.15%掺量下以固态直接掺入水泥中，最大放热速率峰值比空白样降低 55%，24 h 和 72 h 累积放热量分别降低 56.1%和 5.8%，掺入混凝土后对 3 d 和 28 d 抗压强度和坍落度无太大影响，但会使终凝时间延长 1.3 h，若提前溶解后再掺入则与普通缓凝剂的效果类似，会使混凝土流动性略微增加，凝结时间延迟，28 d 抗压强度增大，可通过与硫酸铝等材料复掺减小混凝土凝结时间[31–32]。Zhang 等[33]将合成的淀粉基温升抑制剂分别预溶于去离子水和 NaOH 溶液中(0.4%掺量)，两种溶解状态均会延缓第 2 放热峰出现时间，且预溶于水的效果更为显著，当掺量为 0.6%时，TRI 能够使水泥浆体电导率的稳定时间增加 69.5 h，随后电导率迅速上升，说明水泥水化被抑制，诱导期被显著延长。

通过对糊精直接进行改性合成的水化热调控外加剂同样能大幅度降低水泥水化放热。由改性糊精类材料组成的高分子外加剂，以提前溶解的状态掺入时仅具有延缓放热的“缓凝效应”，而以固体状态掺入时(小于 0.15%的掺量)不仅可改变水化第 2 放热峰最大峰值，并可降低高达 89.4%的 1 d 累积放热量[34]。糊精改性后生成的糊精丁二酸酯，在 0.3%掺量下能够降低 62.3%的水泥水化放热速率峰值，同时对水泥凝结时间的延缓作用较小，虽然使水泥砂浆的早期强度略有下降，但对后期强度基本没有影响[35]。以改性糊精为主要成分的水化热抑制型膨胀剂 HCSA-R，可降低混凝土结构最高温度 6~10 ℃，减小混凝土结构内部温差和冷缩值，从而减小了温度应力值，降低结构开裂风险，7 d 限制膨胀率达到了 0.0523%，满足设计要求[36]。

淀粉糊精类水化热调控材料其主要成分为改性淀粉或糊精，与糖类及其衍生物类似，其分子结构中大量的羟基和羧基能够络合 $Ca^{2+}$而降低自由离子浓度，阻碍水泥水化进程。相比较而言，淀粉糊精类水化热调控外加剂通常具有更高的分子量、更多的官能团数目和更庞大的分子线团。当水泥颗粒有晶格缺陷的部位与水接触后立即发生水解，$Ca^{2+}$与 $SiO_4^{4-}$的溶解速度的不一致导致 $C_3S$ 颗粒表面形成缺钙富硅层，其羟基与富硅层中的 $O^{2-}$形成氢键，在 $C_3S$ 与水之间形成一层保护层，改变其结构形成过程，同时羟基又易与水结合形成氢键增加保护层的稳定性，吸附于水化产物表面，抑制其生长和放热过程[37–39]。

淀粉糊精类水化热调控外加剂的掺入状态不同会导致对水化放热的影响有所差别，在预溶解条件下，外加剂一次性吸附在水泥颗粒上而减缓了水化的进行，当生成的水化产物将其掩埋(诱导期开始10~20 min 内)之后，对水化的抑制作用就会消失，因此预溶解条件下能够更有效阻止第一批 C–S–H 成核，但后续的 C–S–H 成核几乎不受影响，而以固体状态加入时，固体外加剂在碱性水泥浆中能够逐渐溶解，连续缓慢释放出糖链并吸附在水泥颗粒及后期生成的水化产物 C–S–H 上，固体 TRI 抑制了 C–S–H 的成核，使其成核密度降低，阻碍水化产物生长，因此很长一段时间内都可以持续产生抑制水泥水化放热的效果，调控作用更显著[34]。

## 4　相变材料

相变材料(PCM)是在一定温度范围内，由于材料本身或结构发生变化而对周围环境吸收或释放热量，以达到调控环境温度的一类物质[40]，主要包括有机类、无机类和复合类，其中有机相变材料操作简便、无腐蚀、无过冷析出，成为目前的研究热点[41]。

大体积混凝土中掺入石蜡或月桂酸可降低其内部的最高温升值，掺量为 4%时，中心点最高温升值可降低 5.56 ℃，并且在较低的温度范围内仍具有一定的控温效果[42]。在水化末期，相变材料仍可释放热量，减缓降温速度，控制混凝土的内部温度[43]。

磷酸镁水泥(MPC)具有快凝快硬、粘接力强、耐磨、干缩小等优良性能，但水化放热量高，极大限制了其推广应用[44]。石蜡/膨胀石墨定型相变材料掺入 MPC 后，随掺量的增加水化温峰 $T_{max}$ 降低，较空白样降低 1.2~6.5 ℃，同样地，石蜡/硅藻土定型相变材料也能降低 $T_{max}$，且不与 MPC 各组分发生反应，只降低原有水化产物的结晶度，但将其掺入混凝土后会影响混凝土强度发展，降低混凝土结构安全性，当与甲酸钙等材料协同作用时能够削弱相变材料对混凝土强度造成的不利影响[45–46]。此外，硬脂酸复合相变材料(SPCM)不仅能使 MPC 水化体系的放热速率减慢，放热量减少，并且随着 SPCM 掺量的增加，还能够提高 MPC 热稳定性[47]。

研究者们尝试以轻集料为载体包覆相变材料，但由于轻集料用量大、密闭性差，会降低水泥砂浆的导热性和强度，限制了其应用[48]，因此越来越多的研究转向了相变微胶囊(MPCM)技术，即在固液相变材料微粒表面应用微胶囊技术包覆一层性能稳定的膜而构成具有核壳结构的复合相变材料。例如脲醛树脂壳石蜡相变微胶囊引入普硅水泥体系后，$T_{max}$ 降低效果与 MPCM 掺量成正比，当掺量为 2.5%、5%和 7.5%时，绝热温升分别为 34.8、33.6 ℃和 33.1 ℃(空白样为 37.6 ℃)，累积水化热也有不同程度的降低，并且在低掺量时 MPCM 便具有良好的温度调控效果[49]。

相变微胶囊材料也用于控制油井水泥体系的水化放热和水化温升。以十二水合磷酸氢二钠为芯材、乙基纤维素为壁材制备的相变微胶囊的相变温度为 43.34~58.77 ℃，总相变焓值为 144.82 J/g，应用于深水固井水泥浆体系可使水化温升和水化放热分别下降 8.4℃和 $4.5\times10^4$J[50]。由石蜡和 $SiO_2$ 等原料制备的微胶囊型热控材料(PCM-1)，其相变温度为 31.4 ℃，掺入油井水泥中时，随着 PCM-1 掺量的增加，$T_{max}$ 和水化累积放热量降低，当 PCM-1 掺量为 15%时，$T_{max}$ 下降了 24.9 ℃，24 h 及 48 h 水化累积放热量分别下降了 $7.68\times10^4$ J 和 $7.28\times10^4$ J，PCM-1 掺入混凝土后会降低抗压强度，随着掺量的增加抗压强度由 9.5 MPa 下降到 3.6 MPa，但在油井水泥工程中，2%~15%的掺量便能满足抗压强度要求。因此严格控制 PCM-1 含量，不仅可以有效控制水泥浆体的水化热和温升，且基本不影响水泥浆体流动性，可满足施工和强度要求[51–52]。基于聚甲基丙烯酸甲酯包覆石蜡制备的相变储能微球(粒径约为 200~250 μm)具有较高的包封率和良好的储热性能，可在 120℃以下保持稳定，微球掺量 5%~10%时能明显降低油井水泥的水化热耗散，且对早期强度影响不大[53]。

相变微胶囊还能够与胶凝材料协同提升作用效果。MPCM 与粉煤灰、矿渣掺入油井水泥后，虽然单掺粉煤灰或矿渣能使 $T_{max}$ 降低 17.1、28.1 ℃，温升降低 19.5、28.1 ℃，但是 MPCM 能与粉煤灰和矿渣协同作用进一步降低水化热和温升，$T_{max}$ 和温升分别降低了 35.9 ℃和 36.0℃，24 h 和 48 h 水化热分别降低了 $3.21\times10^5$ J 和 $2.51\times10^5$ J[54]。

相变材料的工作方式是通过发生相转变吸收或释放一定的相变潜热，与周围介质或环境进行热量存储和交换，实现热能与温升调控[42]。新近的相变微胶囊技术不仅保留了材料原有的性能优势，而且成功解决了相变材料泄漏和体积变化等问题[55]，避免了相变材料与外界环境的直接接触，保证原始性能不受影响的同时，有效增加了传热面积[56]。许多研究者发现[42–46]，MPCM 的引入在降低水化过程最

高温度的同时，不会影响胶凝材料的化学反应，仅通过吸收胶凝材料水化释放的热量并将其储存起来，起到调控水化温升的作用。

相变材料作为混凝土一种组分掺入后，能感知混凝土在硬化过程中的温度变化实现温度控制：当混凝土温度超过控制指标时，相变材料会发生固–液相变，吸收水化热而使混凝土冷却，降低内部温峰值(或推迟温峰出现时间)；当温度降低时，相变材料发生液–固相变，会释放热量来抑制降温速率，避免温度变化过大导致产生热裂缝，实现智能控温。此外相变材料还会与水泥石紧密结合，两者之间无明显缝隙，有利于增强相变材料与水泥石基体的导热性以及提高混凝土的力学性能[57]。有机类相变材料具有长链分子结构，极易包裹在水泥颗粒表面，阻碍水泥水化进程，并且还会激发 $C_2S$ 的水化，对 $C_3S$ 水化起抑制作用，导致水化峰值的降低与滞后。相变材料对于混凝土内部温升的控制不限于总热量的控制，使得控温效果更加优越[58]。

## 5　其他类材料

除上述几种常见的水化热调控材料外，有研究发现[59]，掺入大麻纤维也会降低水泥水化的最大放热速率，抑制 $C_3S$ 的水化，延缓第 2 放热峰的出现，这种植物除了含有一定比例的糖类之外，还含有其他分子如酚类化合物等，这些有机极性基团能够与水泥颗粒或孔溶液中的离子形成不稳定产物并改变水化进程，从而起到水化温升调控的作用。

中低热波特兰水泥矿物组成中由于含有大量 $C_2S$ 和少量 $C_3S$[60–61]，最大放热速率与普硅水泥相比降低 12.5%，70 h 累积水化热降低 19.9%，但会降低混凝土早期强度[62]。粉煤灰大掺量时降低水化热十分明显，50%掺量下降低混凝土绝热温升 10~14 ℃[63–64]。用磷渣等量取代部分硅酸盐水泥，当掺量为 30%时，加速期水化热峰值降低 40.1%[65]。钢渣能够延长水泥水化诱导期，50%掺量下累积放热量降低约 41.5%，但会对混凝土力学性能产生不利影响[66]。

铜尾矿掺入低热水泥的方式也能降低 7 d 累积水化放热(≤72.1 J/g，掺量 2%~6%)，并促进 $C_2S$ 的水化和 C–S–H 的形成，提高水泥基体强度[67]。此外，用部分细磨陶瓷(掺量<20%)替代硅酸盐水泥同样具有水化热调控效果，与纯水泥样相比，复合水泥的水化热峰值降低了 2 倍，这是由于陶瓷对 $C_3S$ 水化有一定的延缓作用[68]。

## 6　水化热调控材料对比

对比以上水化热调控材料对水泥水化的影响，各水化热调控材料的优缺点和作用机制如表 1 所示。

**表 1　不同水化热调控材料的对比**

**Table 1　Comparison of hydration heat controlling materials**

| Material | Advantages | Disadvantages | Mechanism | |
|---|---|---|---|---|
| Urea | The maximum hydration heat flow and shrinkage of concrete significantly decrease, with few impacts on long-term strength | Early strength of concrete decreases and porosity increases | Endothermic-exothermic equilibrium reaction of urea - water | Chemical reaction |
| Glucide and its derivatives | The hydration heat release rate, accumulated heat release and adiabatic temperature-rise significantly decrease, with slight impacts on long-term strength | Early strength of concrete decreases, and setting time is significantly prolonged | Complexes $Ca^{2+}$ by carboxy or hydroxyl groups and adsorbs on the surfaces of cement particles to form a film | Adsorption and complexation |
| Amylodextrin | The maximum hydration heat release rate, accumulated heat release and maximum temperature significantly decrease, with slight impacts on concrete strength, non-pollution and low cost | Different control effects on hydration heat due to different dissolved states, and setting time is prolonged | Significantly complexes $Ca^{2+}$ to form a protective layer on the surfaces of $C_3S$ and adsorbs C–S–H | |
| PCM | The adiabatic temperature-rise, accumulated heat release and hydration heat release rate significantly decrease at low dosage, controlling internal temperature of concrete | Some PCMs may increase the porosity of concrete | Phase change absorbs-releases the latent heat of phase change to store/exchange heat with environmental media | Physical phase change |
| Other materials | The hydration heat flow decreases | The mechanical properties of concrete decrease and setting time is significantly prolonged | Low mineral composition activity, low $C_3S$ content and delayed hydration process, etc. | Chemical or physical process |

从表 1 可以看出，尿素、糖类及其衍生物、淀粉糊精类和相变材料均能够有效降低水化放热峰值并实现温升调控，但优缺点和作用机制各不相同。部分水化热调控材料虽然效果显著，但削弱了力学性能特别是早期强度，同时增加了混凝土的孔隙率，使凝结时间过长。典型的温升调控方式包括络合 $Ca^{2+}$抑制水化、吸附 $C_3S$ 及水化产物、降低自身活性或水化速率，以及通过储热–释热反应与混凝土内部环境实现温度平衡。

在实际工程应用中，近几年糖类及其衍生物和相变材料的工程应用量已逐渐增加，在某水利工程暗涵大体积混凝土中使用了糖类衍生物水化热调控材料，混凝土内部温度梯度分布均匀，温峰区域显著减小，温峰值降低 6.1 ℃，温峰出现延迟 11 h，降低开裂风险，保证结构安全[69]；在某大厦建设中加入月桂酸相变材料使混凝土水化初期和末期内外温差降低，水化末期边界条件对混凝土的约束作用减弱, 有效防止了大体积混凝土裂缝的产生[43]。中低热水泥和矿物掺合料如粉煤灰和磷渣等作为传统水化热调控材料仍有广泛应用，如索风营水电站工程中使用了粉煤灰和磷渣双掺，水化热降低 33.3%，并具有比粉煤灰混凝土更高的抗压抗拉强度、极限拉伸值和抗渗耐久性[70]，但近些年已逐渐被其他调控材料所替代，应用量逐年递减。尿素和淀粉糊精类材料目前仍在实验室试验阶段，尚未见实际工程应用报道，其中淀粉糊精类材料由于水化热调控效果优异，对混凝土强度影响小，并且无毒无污染，价格低廉，具有广阔的应用前景。

## 7　结语与展望

1)尿素能够显著降低早期水化放热峰值，且对环境无污染，但对早期强度和体积稳定性不利；糖类及其衍生物均能大幅降低水化放热速率，其中蔗糖水化热调控效果最优，能够延缓早期水泥水化，不会影响后期水化进程，掺入混凝土后会降低早期强度，但对后期强度影响较小；羟基羧酸盐通过吸附于水泥颗粒和新生水化产物表面，有效延缓了水泥矿物的溶解和水化产物的结晶成核，对水泥早期水化起到抑制效果，对后期水化基本不影响。

2)淀粉糊精类和相变微胶囊类水化热调控材料近年来得到了深入研究和发展，其中淀粉糊精类材料基于其长分子链特性能够阻碍 $C_3S$ 的水化，起到优异的水化热调控效果，且对强度影响小，不同溶解状态对水化热调控的作用效果不同；相变微胶囊材料克服了传统相变材料的劣势，在低掺量下就能显著降低混凝土绝热温升和水化热，在不影响胶凝材料化学反应的同时对混凝土早期强度影响较小，常用于油井水泥体系中降低温度开裂风险。

3)从作用机理来看，糖类及其衍生物和淀粉糊精类水化热调控材料主要有：络合水泥中的 $Ca^{2+}$形成不稳定的络合物，降低溶液中自由 $Ca^{2+}$的浓度，抑制 CH 相和 C–S–H 相的水化成核与沉淀；促进 AFt 以凝胶态保护膜形式吸附于水泥颗粒表面，随后保护膜破裂不影响后期水化；通过静电或化学作用吸附在水泥颗粒或新生水化产物表面，抑制水化产物生长而降低水化放热与温升。尿素和相变材料通过化学平衡反应和相转变来吸收–释放热量，相变材料还能够与水泥石紧密结合，增强混凝土的导热性以及力学性能，智能实现混凝土内部温度平衡与温升调控。

目前应用到大体积混凝土中的水化热调控材料种类单一，针对性的设计开发和机理研究还相对较少，大体积混凝土的温升控制效果仍有较大的提升空间。因此，后续研究需发挥分子结构设计合成优势，靶向提升作用效果和工作能效，系统构建设计原则和理论模型，设计开发出能够大规模应用于大体积混凝土工程中的水化热调控材料。此外，部分水化热调控材料掺入混凝土后导致早期强度降低和凝结时间延长等问题较为突出，影响了混凝土的结构安全性，限制了其在实际工程中的应用。能否通过外掺其他材料或进行材料改性，在不显著增加早期水化热的前提下有效提高混凝土强度，并且能够协同优化混凝土其他性能将是未来发展的主要方向。

**参考文献**:

[1] 姚燕. 高性能混凝土的体积变形及裂缝控制[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
YAO Yan. Volume Stability and Crack Control of High Performance Concrete(in Chinese). Beijing: China Architecture and Building Press, 2011.

[2] BOUASKER M, MOUNANGA P, TURCRY P, et al. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions[J]. Cem Concr Compos, 2008, 30(1): 13–22.

[3] 姚燕, 王玲, 吴浩, 等. 高强高性能混凝土研究和应用现状与发展方向[J]. 建井技术, 2018, 39(4): 28–35.
YAO Yan, WANG Ling, WU Hao, et al. Mine Constr Technol(in Chinese), 2018, 39(4): 28–35.

[4] HA J H, SU J Y, CHO Y G. Thermal crack control in mass concrete structure using an automated curing system[J]. Automat Constr, 2014, 45: 16–24.

[5] BAO Y, MENG W, CHEN Y, et al. Measuring mortar shrinkage and cracking by pulse pre-pump Brillouin optical time domain analysis with a single optical fiber[J]. Mater Lett, 2015, 145(15): 344–346.

[6] 刘数华, 冷发光, 李新宇, 等译. 混凝土的性能(原著第四版)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
LIU Shuhua, LENG Faguang, LI Xinyu, et al. Properties of Concrete (in Chinese). Beijing: China Architecture and Building Press, 2011.

[7] SAEED M, RAHMAN M, BALUCH M. Early age thermal cracking of mass concrete blocks with Portland Cement and Ground Granulated Blast-furnace Slag[J]. Mag Concr Res, 2015, 68: 1–17.

[8] 贾福杰, 张加奇, 聂风义, 等. 水化热抑制型膨胀剂HCSA-R在工程中的应用[J]. 膨胀剂与膨胀混凝土, 2013(1): 5–8.
JIA Fusi, ZHANG Jiaqi, NIE Fengyi, et al. Expansive Agents Expansive Concr(in Chinese), 2013(1): 5–8.

[9] ZHANG H, WANG W, LI Q, et al. A starch-based admixture for reduction of hydration heat in cement composites[J]. Constr Build Mater, 2018, 173: 317–322.

[10] STUMPE M C, GRUBMÜLLER H. Aqueous urea solutions: structure, energetics, and urea aggregation[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(22): 6220–6228.

[11] IKEGUCHI M, NAKAMURA S, SHIMIZU K. Molecular dynamics study on hydrophobic effects in aqueous urea solutions[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(4): 677–682.

[12] ZALBA B, MARíN J M, CABEZA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications[J]. Appl Therm Eng, 2003, 23(3): 251–283.

[13] WANG L, DONG Y, ZHOU S H, et al. Energy saving benefit, mechanical performance, volume stabilities, hydration properties and products of low heat cement-based materials[J]. Energy Build, 2018, 170: 157–169.

[14] KIM H Y. Urea additives for reduction of hydration heat in cement composites[J]. Constr Build Mater, 2017, 156(15): 790–798.

[15] WANG L G, JU S Y, CHU H Y, et al. Hydration process and microstructure evolution of low exothermic concrete produced with urea[J]. Const Build Mater, 2020, 248: 118640.

[16] 吉飞, 焦宝祥, 丘泰. 尿素对磷酸镁水泥凝结时间和水化放热的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2013(5): 1–4.
JI Fei, JIAO Baoxiang, QIU Tai. Chin ConcrCem Prod(in Chinese), 2013(5): 1–4.

[17] SHAABAN, MWALUWINGA, et al. Influence of urea in concrete[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(5):733–745.

[18] GEORGE W, SCHERER. Stress from crystallization of salt[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9):1613–1624.

[19] SCHERER, GEORGE W. Crystallization in pores[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8):1347–1358.

[20] 马保国, 许永和, 董荣珍. 糖类及其衍生物对硅酸盐水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐通报, 2005(4): 45–48.
MA Baoguo, XU Yonghe, DONG Rongzhen. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2005(4): 45–48.

[21] 马保国, 张莉, 张平均, 等. 蔗糖对水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1285–1288.
MA Baoguo, ZHANG Li, ZHANG Pingjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(10): 1285–1288.

[22] 沈卫国, 周明凯. 蔗糖对水泥水化过程影响机理研究[J]. 建筑材料学报, 2007(5): 566–572.
SHEN Weiguo, ZHOU Mingkai. J Build Mater(in Chinese), 2007(5): 566–572.

[23] 余鑫, 于诚, 冉千平, 等. 羟基羧酸类缓凝剂对水泥水化的缓凝机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 181–186.
YU Xin, YU Cheng, RAN Qianping, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 181–186.

[24] 谭洪波, 汪杰, 马保国, 等. 羟基羧酸盐聚合物对水泥水化进程的调控机理[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(5): 6–10.
TAN Hongbo, WANG Jie, MA Baoguo, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2014, 36(5): 6–10.

[25] 俞韶秋, 李相国, 谭洪波, 等. 柠檬酸钠在水泥颗粒表面的吸附行为及缓凝机理[J]. 混凝土, 2013(10): 72–75.
YU Shaoqiu, LI Xiangguo, TAN Hongbo, et al. Concrete(in Chinese), 2013(10): 72–75.

[26] CHEN Y, ODLER I. On the origin of Portland cement setting[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(6): 1130–1140.

[27] SMITH B J, ROBERTS L R, FUNKHOUSER G P, et al. Reactions and surface interactions of saccharides in cement slurries[J]. Langmuir the Acs J Surfaces Colloids, 2012, 28(40):14202.

[28] PAN W, WANG P M. Effect of compounding of sodium trip-olyphosphate and super plasticizers on the hydration of α-calcium sulfate hemihydrate[J]. J Wuhan Univ Technol, 2011, 8: 737–744.

[29] SMITH B J, RAWAL A, FUNKHOUSER G P, et al. Origins of saccharide-dependent Hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces[J]. Proc National Academy Scie, 2011, 108(22): 8949–8954.

[30] ZHANG H, WANG W B, LI Q L, et al. A starch-based admixture for reduction of hydration heat in cement composites[J]. Constr Build Mate, 2018, 173: 317–322.

[31] 吕志锋, 于诚, 佘维娜, 等. 热解加酶解制备淀粉基水泥水化热调控材料[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(5): 1–3+32.
LV Zhifeng, YU Cheng, SHE Weina, et al. New Build Mater(in Chinese), 2015, 42(5): 1–3+32.

[32] 吕志锋, 于诚, 佘维娜, 等. 淀粉基水泥水化热调控材料的制备及作用机理[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(4): 625–630.
LV Zhifeng, YU Cheng, SHE Weina, et al. J Build Mater(in Chinese), 2016, 19(4): 625–630.

[33] ZHANG H, FENG P, LI L, et al. Effects of starch-type polysaccharide on cement hydration and its mechanism[J]. Thermochim Acta, 2019, 678:178307.

[34] YAN Y, OUZIA A, YU C, et al. Effect of a novel starch-based temperature rise inhibitor on cement hydration and microstructure development[J]. Cem Concr Res, 2020, 129: 105961.

[35] 佘维娜, 吕志锋, 于诚, 等. 糊精丁二酸酯的制备及其对水泥水化历程的影响[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(10): 6–8.
YU Weina, LV Zhifeng, YU Cheng, et al. New Build Mater(in Chinese), 2016, 43(10): 6–8.

[36] 贾福杰, 张加奇, 贾福杰, 等. 水化热抑制型膨胀剂HCSA-R在工程中的应用[J]. 膨胀剂与膨胀混凝土, 2013(1): 9–12.
JIA Guofu, ZHANG Jiaqi, NIE Fengyi, et al. Expansive Agents Expansive Concr(in Chinese), 2013(1): 9–12.

[37] 白建飞. 羟基羧酸盐对水泥水化历程的影响[J]. 建材世界, 2009, 30(2): 163–166.
BAI Jianfei. World Build Mater(in Chinese), 2009, 30(2): 163–166.

[38] MARCHON D, FLATT R J. Impact of chemical admixtures on cement Hydration[J]. Sci Technol Concr Admixtures, 2016: 279–304.

[39] PESCHARD A, GOVIN A, POURCHEZ J, et al. Effect of Polysaccharides on the Hydration of cement suspension[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(8): 1435–1449.

[40] YUAN Y P, ZHANG N, TAO W Q, et al. Fatty acids as phase change materials: A review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2014, 29: 482–498.

[41] QIAN T T, LI J H, MIN X, et al. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material[J]. Energy Conv Manag, 2015, 98: 34–45.

[42] 史巍, 张雄. 相变储能大体积混凝土的控温性能[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38(4): 564–568.
SHI Wei, ZHANG Xiong. J Tongji Univ(in Chinese), 2010, 38(4): 564–568.

[43] 李胜波, 邓安仲, 沈小东. 相变储能材料控制大体积混凝土裂缝技术研究[J]. 山西建筑, 2007(6): 164–165.
LI Shengbo, DENG Anzhong, SHEN Xiaodong. Shanxi Arch(in Chinese), 2007(6): 164–165.

[44] 汪宏涛, 钱觉时, 王建国. 磷酸镁水泥的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 46–47.
WANG Hongtao, QIAN Jueshi, WANG Jianguo. Mater Rev(in Chinese), 2005, 19(12): 46–47.

[45] 李云涛, 赵思勰, 彭启利. 定型相变材料对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. 当代化工, 2017, 46(12): 2439–2443.
LI Yuntao, ZHAO Sixie, PENG Qili. Contemporary Chem Ind(in Chinese), 2017, 46(12): 2439–2443.

[46] 赵思勰, 晏华, 汪宏涛, 等. 石蜡/硅藻土定型相变材料对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2017, 33(4): 52–57.
ZHAO Sixie, YAN Hua, WANG Hongtao, et al. J Logist Eng Univ (in Chinese), 2017, 33(4): 52–57.

[47] 李云涛, 晏华, 王群, 等. 硬脂酸复合相变材料对磷酸镁水泥热性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(1): 122–127.
LI Yuntao, YAN Hua, WANG Qun, et al. New Build Mater(in Chinese), 2017, 44(1): 122–127.

[48] 周靓, 石伟, 王春伟. 相变材料对水泥混凝土性能的影响[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2014, 38(4): 933–937.
ZHOU Liang, SHI Wei, WANG Chunwei. J Wuhan Univ Technol(in Chinese), 2014, 38(4): 933–937.

[49] HUO J H, PENG Z G, FENG Q, et al. Controlling the heat evaluation of cement slurry system used in natural gas hydrate layer by micro-encapsulated phase change materials[J]. Solar Energ, 2018, 169: 84–93.

[50] 黄熠, 李中, 刘和兴, 等. 相变微胶囊型吸热剂MPCM-2的制备及其控热效果[J]. 合成化学, 2019, 27(3): 199–204.
HUANG Yi, LI Zhong, LIU Hexing, et al. Chin J Synth Chem(in Chinese), 2019, 27(3): 199–204.

[51] 冯茜, 刘先杰, 彭志刚, 等. 低水化热水泥浆用微胶囊型热控材料制备及应用[J]. 精细化工, 2019, 36(7): 1453–1458.
FENG Qian, LIU Xianjie, PENG Zhigang, et al. Fine Chem(in Chinese), 2019, 36(7): 1453–1458.

[52] FENG Q, LIU X J, PENG Z G, et al. Preparation of low hydration heat cement slurry with micro-encapsulated thermal control material[J]. Energy, 2019, 187: 116000.

[53] LIU H, BU Y, GUO Q, et al. Converting hydration heat to achieve cement mixture with early strength and low hydrating-thermal dissipation[J]. Constr Build Mater, 2017, 151(1): 113–118.

[54] HUO J H, PENG Z G, XU K, et al. Novel micro-encapsulated phase change materials with low melting point slurry: Characterization and cementing application[J]. Energy, 2019, 186: 115920.

[55] AL-SHANNAQ R, KURDI J, AL-MUHTASEB S, et al. Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules[J]. Energy, 2015, 87(1): 654–662.

[56] WANG T, WANG S, GENG L, et al. Enhancement on thermal properties of paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules with carbon network[J]. Appl Energ, 2016, 179(1): 601–608.

[57] 曹艳洲. 水泥基相变储能砂浆的制备及性能优化[D]. 西安理工大学, 2018.
CAO Yanzhou. Preparation and performance optimization of cement-based phase change thermal storage mortar(in Chinese, dissertation). Xi an University of Technology, 2018.

[58] 马娟娟. 石蜡相变混凝土控温机理及其综合性能研究[D]. 西京学院, 2020.
MA Juanjuan. Study on Temperature Control Mechanism and Performance of Paraffin Phase Change Concrete(in Chinese, dissertation). Xijing University, 2020, 244: 118300.

[59] DELANNOY G, MARCEAU S, GLÉ P, et al. Impact of hemp shiv extractives on hydration of Portland cement[J]. Constr Build Mater, 2020, 244: 118300.

[60] LI Y, NIE L, WANG B. A numerical simulation of the temperature cracking propagation process when pouring mass concrete[J]. Automat Constr, 2014, 37: 203–210.

[61] KLEMCZAK B, BATOG M, PILCH M, et al. Analysis of Cracking Risk in Early Age Mass Concrete with Different Aggregate Types[J]. ProcEng, 2017, 193: 234–241.

[62] WANG L, YANG H Q, ZHOU S H, et al. Hydration, mechanical property and C-S-H structure of early-strength low-heat cement-based materials[J]. Mater Lett, 2018, 217(15): 151–154.

[63] 范志宏, 曾俊杰, 熊建波, 等. 粉煤灰和矿粉低热硅酸盐水泥胶凝材料的水化特征[J]. 水运工程, 2019(8): 63–69.
FAN Zhihong, ZENG Junjie, XIONG Jianbo, et al. Port Waterway Eng (in Chinese), 2019(8): 63–69.

[64] 束佳寅. 不同粉煤灰掺量对粉煤灰-水泥水化热影响分析[J]. 现代物业(中旬刊), 2019(5): 68–71.
SHU Jiayin. Modern Property Manag(in Chinese), 2019(5): 68–71.

[65] 徐迅, 卢忠远, 严云. 磷渣粉对硅酸盐水泥水化特性的影响[J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 316–318.
XU Xun, LU Zhongyuan, YAN Yun. Mater Rev(in Chinese), 2008, 22(S3): 316–318.

[66] HAN F G, ZHANG Z Q, WANG D M, et al. Hydration heat evolution and kinetics of blended cement containing steel slag at different temperatures[J]. Thermochim Act, 2015, 605: 43–51.

[67] JIAN S W, GAO W B, LV Y, et al. Potential utilization of copper tailings in the preparation of low heat cement clinker[J]. Constr Build Mater, 2020, 252: 119130.

[68] TYDLITÁT V, ZÁKOUTSKÝ J, VOLFOVÁ P, et al. Hydration heat development in blended cements containing fine-ground ceramics[J]. Thermochim Acta, 2012, 543(543): 125–129.

[69] 黄宾, 李新新, 刘燕等. 基于水化热调控的大体积混凝土裂缝控制技术在某水利工程中的应用[J]. 施工技术, 2019, 48(15): 70–73.
HUANG Bin, LI Xinxin, LIU Yan, et al. Project Constr Technol(in Chinese), 2019, 48(15): 70–73.

[70] 董芸, 杨华全, 李家正. 磷渣在高性能水工混凝土中的应用研究[J]. 人民长江, 2006, 37(2):59–61+74.
DONG Yun, YANG Huaquan, LI Jiazheng. Yangtze River(in Chinese), 2006, 37(2): 59–61+74.