
一、项目名称

海洋环境下混凝土材料微结构设计及耐久性提升关键技术

二、提名奖项和等级

海南省科学技术进步奖一等奖

三、主要完成单位

海南瑞泽新型建材股份有限公司、安徽建筑大学、武汉理工大学、保利长大工程有限公司、青岛理工大学、海南省众邑新材料研究院有限公司

四、主要完成人

张高展、陈宏哲、王登科、王晓佳、王攀、罗超云、杨军、李进辉、丁庆军、宋新乐

五、提名者

三亚市政府

六、项目简介

混凝土是工程建设的主体材料，其性能及性能的时变性直接决定了工程的服役寿命。在海洋环境下，侵蚀性离子、盐雾、浪溅冲刷、干湿循环等作用大大加剧了混凝土材料的微结构演变和性能劣化，导致混凝土结构未达到设计使用年限而提早失效，严重制约了我国海洋大开发战略的实施。为此，项目在国家 973 计划课题、国家自然科学基金项目和海南省产学研一体化专项等资助下，以探明服役于海洋环境下的混凝土损伤破坏机理为前提，形成混凝土耐久性多层次调控与提升关键技术为目的，在理论创新的基础上，提出了新方法、发明了新材料、创造了新技术，取得了如下创新成果：

(1) 服役于海洋环境下的混凝土损伤劣化新理论。构建了海洋服役环境下多元复杂胶凝体系水化热/动力学模型，探明了多离子侵蚀作用下混凝土材料微结构演化机理，率先揭示了海洋环境下混凝土本源水化硅酸钙凝胶脱铝、脱钙导致胶凝力下降的分子化学本质，从水化硅酸钙凝胶微结构演变的角度揭示了海洋环境下混凝土损伤劣化机理，突破了海水侵蚀混凝土的传统膨胀破坏理论。

(2) 基于微结构调控的海工混凝土材料设计与制备方法。构建了掺杂离子反应力场和铝掺杂 C-S-H 凝胶分子模型，揭示了硅铝交联骨架结构提升 C-S-H 凝胶微结构稳定性的本质，开创了海洋环境下混凝土本源 C-S-H 凝胶微结构精准调控方法，开发了海工高性能混凝土制备与应用关键技术，实现了混凝土材料微纳米调控

的变革性突破。

(3) **海洋环境下混凝土材料长效防护和耐久性智慧感知技术。**发明了抗渗、减缩抗裂的复合功能组分和有机-无机复合表面强化材料，形成混凝土材料针对侵蚀离子“外层阻断侵入、内部延缓扩散”的双重防线，使混凝土抗介质渗透提高2.5倍以上，寿命延长1倍以上；开发了基于光纤传感的混凝土材料病害和结构安全实时监控技术，引领了混凝土耐久性检测从被动识别向主动感知方向的发展。

七、发现点/发明点/创新点

(1) 针对海洋环境下复杂胶凝体系侵蚀-水化作用交互共存，侵蚀性离子参与构建的水化产物动力学形成特征和热学稳定条件更为复杂的问题，基于实验测试、三维计算机仿真技术、Krstulovic-Dabic模型和GEMS模拟软件，建立了海洋环境下多元复杂胶凝体系的水化热/动力学模型，确定了不同体系的水化反应历程(NG-I-D)，揭示了主要水化产物稳定存在的低钙高铝热力学条件，为控制海洋环境下复杂胶凝材料体系水化历程、优化水化产物微结构提供了理论支撑。

(2) 针对海洋环境中浓度超规范且耦合交互的多离子(SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等)侵蚀混凝土材料微结构演化机理不明的问题，基于高分辨固体核磁共振等先进测试技术，揭示了侵蚀性离子单独或耦合作用对胶凝浆体水化的影响规律，发现侵蚀性离子不仅参与水泥水化、生成腐蚀产物，导致孔结构早期密实、后期疏松，而且 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 侵蚀导致C-S-H凝胶脱铝、脱钙，微结构演变，力学性能退化。从混凝土本源C-S-H凝胶微结构演变的角度揭示了混凝土的海水侵蚀破坏机理，改变了AFt和石膏等腐蚀产物膨胀造成混凝土劣化的传统认识。

(3) 基于海洋环境下混凝土材料C-S-H凝胶微结构的精准调控机制和相关措施，开发了低温升耐蚀海工大体积混凝土、高抗裂抗蚀海底沉箱混凝土、海砂耐蚀海工混凝土、轻质超高性能混凝土等系列海工高性能混凝土，并成功应用于虎门二桥承台、港珠澳大桥预制墩台、三亚新机场人工岛、半山半岛帆船港码头浮台等工程，解决了海工混凝土易腐蚀开裂等技术难题，创造了良好的经济价值，近三年实现销售85.7亿元、利税4.15亿元。主编了《海南省预拌混凝土应用技术标准》，明确了海工混凝土的原材料、配合比设计、性能指标等技术规范。

(4) 针对传统涂层材料与基体粘结弱、易开裂、易老化等难题，设计有机-无机复合表面强化涂层材料，硅酸盐水泥基底层保障了涂层材料与混凝土基体的相容性和高粘结，通过十二烷基磺酸钠双亲结构实现可分散乳胶粉超分散，形成有机-无机贯穿网络的底层结构，大幅增强涂层韧性和抗裂性。面层采用高渗透改性硅烷乳液，复掺超细硅酸铝和硅酸锂，渗入底层孔隙形成“销钉”阻塞孔隙，实现超稳定吸附-机械黏结，攻克有机-无机界面粘结难题，双层涂层阻断外部离子侵入，实现混凝土的高效长效防护。

(5) 针对海洋环境下混凝土材料劣化检测耗时长、操作繁琐和有损伤性等缺点,通过材料和电子学科交叉,创造性的将光纤传感技术应用到混凝土健康监测中,设计了具有离子浓度监测和应变感知等不同功能的埋入式光纤传感器,自主研发了高模量、高耐蚀和高敏感的传感器保护材料,保障了内置传感器在混凝土中的不降低材料强度且自身高敏感和长寿命,实现了混凝土中病害离子浓度实时监测和混凝土结构受力状态的主动感知,提出了混凝土材料损伤和结构服役性能退化智慧感知与评价新方法。

八、主要支撑材料

(一) 代表性论文(专著)

[1]Zhang Gaozhan, Zhang Xiaojia, Ding Qingjun*, Hou Dongshuai, Liu Kaiwei. Microstructural Evolution Mechanism of C-(A)-S-H Gel in Portland Cement Pastes Affected by Sulfate Ions[J]. Journal of Wuhan university of Technology, 2018, 33(3): 639-647.

[2]Ding Qingjun, Yang Jun, Zhang Gaozhan, Hou Dongshuai. Effect of Magnesium on the C-S-H Nanostructure Evolution and Aluminate Phases Transition in Cement-Slag Blend[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2018, 33(1): 108-116.

[3]Ding Qingjun, Yang Jun, Hou Dongshuai, Zhang Gaozhan. Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: An experimental and molecular dynamics study[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169: 601-611.

[4]Yang Jun , Hou Dongshuai , Ding Qingjun, Zhang Gaozhan, Hu Hao. Insight on the nanoscale chemical degradation mechanism of MgCl₂ attack in cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238:117777.

[5]张高展, 丁庆军*, 李栋才, 等. 海水侵蚀环境下混凝土材料微观结构分析[J]. 功能材料, 2015, 46(4): 107-112.

[6]张晓佳, 张高展*, 孙道胜, 等. 硫酸盐侵蚀溶液 pH 值对硅酸盐水泥浆体 C-(A)-S-H 凝胶结构的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 441-449.

[7]张高展, 魏琦, 丁庆军, 等. 轻集料吸水率对轻集料-水泥石界面区特性的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(5): 720-724.

[8]Ding Qingjun, Xiang Weiheng, Zhang Gaozhan, Hu cheng. Effect of Pre-wetting

Lightweight Aggregates on the Mechanical Performances and Microstructure of Cement Pastes[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2020, 35(01):144-150.

[9]Xiang Weiheng, Ding Qingjun, Zhang Gaozhan. Preparation and characterization of porous anorthite ceramics from red mud and fly ash[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020,17(1):113-121.

[10]Yang Jun, Hou Dongshuai, Ding Qingjun. Ionic hydration structure, dynamics and adsorption mechanism of sulfate and sodium ions in the surface of calcium silicate hydrate gel: A molecular dynamic study[J]. Applied Surface Science, 2018,448: 559-570.

(二) 知识产权和标准规范

[1]丁庆军, 张扬, 张高展, 陈宏哲, 毛若卿, 张海林, 王登科, 石华, 耿春东, 徐意, 高达, 一种海沙耐蚀海工混凝土及其制备方法,2020.06.05, 中国, ZL 201710157537.2

[2]丁庆军; 刘勇强; 张高展; 陈宏哲; 毛若卿; 张海林; 王登科; 耿春东; 石华; 徐意; 高达, 一种利用高石粉含量机制砂制备的抗裂耐蚀海工混凝土, 2019.08.06, 中国, ZL201710155133.X

[3]丁庆军, 刘凯, 陈宏哲, 毛若卿, 张海林, 王登科, 一种提高海工混凝土抗渗、抗裂性能的外加剂, 2017.10.10, 中国, ZL 201610011030.1

[4]何勇; 张高展; 张勇; 丁庆军; 江红涛; 刘小峰; 喻研; 张晓佳; 卢吉; 黄奎, 一种清水饰面混凝土防护涂层及其制备方法, 2018.09.18, 中国, ZL201710675160.X

[5]丁庆军; 张杨; 罗超云; 王中文; 王晓佳; 何涛; 石华; 刘勇强; 耿春东; 徐意, 一种超高程泵送海工混凝土及其制备方法, 2018.11.06, 中国, ZL201611146340.0

[6]丁庆军; 鄢鹏; 胡曙光; 刘沐宇; 刘勇强; 耿春东; 叶强; 汪迪; 李宏斌, 一种轻质低收缩超高性能混凝土及其制备方法, 2019.11.26, 中国, ZL201711233051.9

[7]丁庆军; 毛若卿; 丁莉芸; 李智捷; 徐创; 郭会勇; 陈宏哲; 张海林; 王登科, 一种用于检测混凝土内氯离子浓度的荧光型光纤传感器, 2018.07.17, 中国, ZL201610032772.2

[8]陈宏哲; 毛若卿; 王登科; 张晓乔; 严婉; 王亚婕; 宋兴乐; 胡俊鹏; 王腾, 一种光纤光栅传感器的保护材料及其生产方法, 2019.08.23, 中国, ZL201710165043.9

[9]毛若卿；陈宏哲；王登科张晓乔；严婉；王亚婕；宋兴乐；胡俊鹏；王腾，一种测量弧形构件变形的光纤光栅传感器及其测量方法，2019.11.15，中国，ZL201710165175.1

[10]毛若卿，汪俊峰，吴亚春，尚春静，余文胜，何宏盛，陈军鹏，廖益林，王登科，马兴华，郭涛，何伟，鲁刘磊，胡珊，廖天，海南省预拌混凝土应用技术标准，2019.01.25，中国，DBJ 46-018-2019