严酷条件下水工混凝土性能调控技术研究

蔡跃波^{1,2,3*}, 唐修生^{1,2,3}, 蒋林华⁴, 丁建彤^{1,2}, 段国荣^{1,2,3}, 白银^{1,2}

1. 南京水利科学研究院, 南京 210029;

2. 水利部水工新材料工程技术研究中心, 南京 210029;

3. 南京瑞迪高新技术有限公司, 南京 210024;

4. 河海大学力学与材料学院, 南京 210098

* E-mail: ybcai@nhri.cn

收稿日期: 2018-08-21; 接受日期: 2018-10-08; 网络版发表日期: 2018-10-11

国家自然科学基金(批准号: 50539040和51372118)和国家重点研发计划(编号: 2016YFC0401600)资助项目

摘要 针对高温环境、高含泥量骨料、长距离输送严酷施工条件, 以及高碱活性骨料应用、多离子作用的高侵蚀环境、高水头大泄量严酷运行条件下水工混凝土所面临的系列重大技术难题, 本文从施工性能调控技术、碱骨料反应评价和抑制技术、抗侵蚀性能评价技术、磨蚀-空蚀作用评价和抗冲磨性能优化技术4个方面进行了系统探讨和总结。详述了保坍抗泥型聚羧酸系减水剂在混凝土中的长效保坍机制, 碱骨料反应风险快速评价方法和“自免疫”机理及其抑制技术, 氯离子扩散、硫酸盐侵蚀理论模型, 以及磨蚀-空蚀试验设备、方法和优化技术。本研究成果丰富了水工混凝土性能调控理论与技术, 可为重大工程科学决策提供重要的技术支撑。

关键词 严酷条件, 水工混凝土, 性能调控, 碱骨料反应, 侵蚀

1 引言

水利水电工程关系国计民生, 除害兴利作用重大。我国西电东输、南水北调战略的实施投资巨大; 同时, 国际水电工程市场发展迅猛, “一带一路”的倡议加快了“走出去”的步伐。水利水电工程建设的日益规模化、巨型化, 工程建设、环境、运行条件的复杂化, 工程建设节奏的快速化以及高耐久要求的国内外发展趋势, 都对水工混凝土材料提出了越来越高的要求。因此, 研究严酷条件下水工混凝土性能调控技术是现代大型水利水电工程建设质量和安全运行的重大战略需求。

水工混凝土由于施工质量、碱骨料反应、钢筋锈蚀、化学侵蚀、磨蚀等问题造成的破坏极为严重, 经济损失巨大。加拿大Beauhanois坝、巴西Moxoto坝和法国Chambon坝等均因碱骨料反应而发生膨胀开裂; 英格兰和威尔士75%的钢筋混凝土桥梁均受到了氯离子腐蚀, 其维修费用是原来造价的2倍^[1]; 美国Alcova坝因硫酸盐侵蚀而破坏^[2], Colorado拱坝和Drum Afterbay拱坝因溶蚀破坏而报废^[3]。我国水工混凝土建筑物的病害状况同样严峻, 大量的码头、挡潮闸及大坝出现开裂、钢筋锈蚀、渗漏等状况^[4-6]。国内外触目惊心的实例不胜枚举。可见, 水工混凝土的性能调控和提升是一项具有工程实践意义和社会经济效益的重大

引用格式: 蔡跃波, 唐修生, 蒋林华, 等. 严酷条件下水工混凝土性能调控技术研究. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1081-1091

Cai Y B, Tang X S, Jiang L H, et al. Investigation on the performance control technologies of hydraulic concrete in harsh conditions (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 1081-1091, doi: 10.1360/N092018-00284

课题。

混凝土施工性能调控技术主要包括原材料控制、配合比调整、外加剂技术和施工工艺控制等, 从水泥水化、流变学等角度已开展了大量研究^[7-9], 特别是功能型聚羧酸系减水剂的分子设计及其作用机制研究^[10,11], 如何解决混凝土坍落度经时损失, 尤其是当遭遇骨料含泥量高、施工环境高温干燥、长距离运输或泵送严酷条件时, 混凝土施工性能调控一直是研究的难点和热点。混凝土裂缝成因和控制研究, 已涵盖原材料、配合比、结构设计、施工、管理、养护等全链条。混凝土耐久性研究主要集中在钢筋锈蚀、冻融作用、环境水与盐类侵蚀、碱骨料反应4个方面, 耐久性机理研究从定性描述逐步转向“模型”定量或半定量分析^[12,13]。目前, 国内外对于氯盐、硫酸盐侵蚀及淡水溶蚀等混凝土侵蚀行为的评价方法开展了大量的研究工作, 提出了一些相关的模型。Collepari等人^[14]假定混凝土材料是各向同性的均质材料且不考虑系统中其他离子的作用, 把Fick扩散定律应用于描述混凝土中氯离子自然扩散过程; Samson等人^[15,16]提出了Poisson-Nernst-Planck模型用来描述平行电场下氯离子的分布问题; 孙伟院士等人^[17,18]基于Fick第二定律和化学反应动力学理论, 建立了混凝土中硫酸根离子的一维非稳态扩散模型; Samson和Marchand^[19]采用Nernst-Planck扩展方程对硫酸根离子的传输过程进行了描述; Gerard等人^[20]基于质量守恒定律, 提出了钙离子溶蚀过程的控制方程。但这些评价方法和数学模型大多基于单离子传输方程, 少见基于真实环境建立的多离子侵蚀模型, 难以合理地应用于各类复杂的工程环境之中。针对骨料碱活性检测方法, 国内外进行了广泛的研究, 目前判断骨料是否具有潜在碱活性的岩相法、砂浆棒快速法、混凝土棱柱体法、砂浆长度法、化学法等多种方法的结论有时相互矛盾; 对于高活性骨料的碱活性抑制问题, 已对粉煤灰、矿渣、硅粉、锂盐等矿物掺合料的抑制效果开展了大量研究^[21-24], 但其长效性、经济性仍有待进一步论证。高水头泄洪消能建筑物的混凝土磨蚀破坏现象严重, 如何降低高强抗冲磨混凝土的开裂风险, 同时满足严酷工况下抗冲耐磨要求仍是关键技术难题; 已有测试方法和试验设备存在流速低、冲磨效率低、尚未综合考虑冲磨与空蚀耦合作用机制等缺点, 如何改进抗磨蚀材料性能测试方法和设备有待改进与完善。综上所述, 严酷条件下

水工混凝土性能调控关键技术研究仍面临诸多挑战, 亟需开展深入细致的理论和试验研究及其工程实践。

本文聚焦高温-高海拔-峡谷区筑坝、超长引水工程等面临的高温环境、高含泥量骨料、长距离输送的严酷施工条件, 以及高碱活性骨料应用、多离子作用的高侵蚀环境、高水头大泄量等的严酷运行条件, 系统探讨了该严酷条件下水工混凝土的性能调控技术。

2 高温-高含泥-长距离输送条件下混凝土施工性能调控技术

2.1 基于缔合-解离-络合机制模型的聚羧酸分子结构设计

通过控制特殊的酯化工艺, 使得羧酸聚合物分子之间产生较大的缔合, 水泥水化时该缔合大分子高聚物不断释放出小分子高聚物, 从而弥补了由于水泥水化所带来的颗粒间的桥接或溶液环境中外加剂的浓度减少所带来的坍落度经时损失, 揭示了缔合-解离-络合保坍机制^[25]。

选用聚乙二醇单甲醚(MPEG)大分子作为梳形结构的长侧链, 将其与丙烯酸酯化来引入可聚合单元, 应用丙烯酸的大量羧基来增强高分子与水泥分子的吸附作用, 通过控制MPEG与丙烯酸特殊的酯化工艺得酯化大单体, 将其与丙烯酸聚合得到缔合型长效保塑剂XBT。XBT的凝胶渗透色谱(GPC)图谱、透射电子显微镜(TEM)照片以及分子结构示意图分别如图1~3所示。

从图1中可以看出, XBT具有3个分子量的分布特征峰, $M_p=562$ 的特征峰看作是丙烯酸的小分子聚集体, $M_p=197523$ 和 $M_p=2191693$ 的特征峰可以看作是XBT的特征峰。此外, 还可以看出, XBT的分子量分布范围很宽, 甚至存在两个正态分布特征峰, 其Z均分子量 $M_z=63900967$, 重均分子量 $M_w=13279939$, 多分散系数为4.8, 这与其他聚羧酸外加剂的分子量分布存在很大的区别。

从图2中可以看出, XBT分子存在两种不同的聚集体结构, 其中, 图2(a)是XBT的大聚集体, 图2(b)是XBT的小聚集体, 图2(a)中的大聚集体是由图2(a)中的小聚集体吸附聚集而成。这就解释了为何在图1中存在两种分子量分布。我们认为, 图1中的2191693特征峰对应了图2(a)中的大分子聚集体, 而图1中的197523特征峰对

图1 XBT的GPC图谱

图2 XBT的TEM图谱. (a) 大聚集体; (b) 小聚集体

图3 (网络版彩图) XBT的分子结构示意图

应图2(b)中的小分子聚集体. 从图2(b)中可看出, 小分子聚集体的长度在800 nm左右, 宽度在150 nm左右. 从合成XBT的反应物我们可知, 梳形高分子XBT的长侧链分子量在1000左右, 其长度在10 nm左右. 而从图2(b)中可看出小分子聚集体是由多个直径约为10 nm的纳米棒聚集而成的纳米棒束, 纳米棒的直径与MPEG分子的长度基本吻合.

保塑剂XBT中可能存在两种典型结构: 一种是图3中的A型缔合结构, 另一种是图3中的B型传统型聚羧

酸结构. A型结构是B型的简单结构通过分子缔合而形成. 在聚酯型高效保塑剂中B型结构含量较低, A型结构含量较高. 在水泥水化反应初期的减水作用主要是靠B型结构来提供, A型结构由于锚固点较少, 发挥的作用不是很大. 随着水化反应的进行, 混凝土环境中由于水化反应而生成了大量碱性物质, 在碱性环境下, 缔合的分子结构会遭到破坏, 生成大量的B型结构, 从而增大了液相环境中B型结构高分子的浓度, 提高了外加剂的分散能力, 随着时间的延长, 液相环境中B型结构的浓度会越来越大, 同时由于水化反应的进行, B型结构也会随着水化时间的延长而逐渐减少, 当B型结构的增加速度大于其消耗速度时, 在宏观上则表现为混凝土的塑性随着时间的延长而出现增大效应.

2.2 高温高含泥量骨料混凝土长时间保坍技术

国内外研究者采取复配缓凝剂、设计交联缓释分子结构等方式对混凝土的坍落度损失进行了大量研究^[26,27], 但多集中于研究混凝土2 h内的坍落度经时损失, 且很少涉及高温环境和骨料高含泥量的叠加作用. 水利工程中多采用人工骨料, 一般品质较差, 含泥量高, 而黏土对聚羧酸系减水剂吸附量大, 如何经济有效地提高聚羧酸系减水剂的抗泥性已成为研究的热点和难点. 目前主要通过复配牺牲剂来提高聚羧酸系减水剂的适应性, 也有少数通过合成不同分子结构的聚羧酸系减水剂来解决抗泥性问题^[28-30]. 对于部分高海拔地区超长引水隧洞, 其对混凝土的保坍时间要求长达4~6 h, 目前已有的混凝土保坍技术还难以满足要求.

在图3分子结构的基础上引入磷酸基提高聚羧酸系减水剂的抗泥性能, 以聚羧酸系减水剂的强缓释效应为主导, 以控水剂促进缓释效应的提升为驱动, 以优异的缓凝保坍助剂控制炎热高温条件下的早期水化速度及以降黏组分降低体系黏度为支撑. 通过上述技术的协同作用实现减水剂的功能性复合为炎热高温、高含泥骨料条件下的湿喷混凝土超长保坍性能, 研发了超长保坍型聚羧酸系减水剂HLC-IX(B)^[31].

在巴基斯坦NJ水电站C2标引水隧洞进行了掺HLC-IX(B)的C35喷射混凝土现场应用试验, 洞外最高气温达40℃以上, 洞内环境温度为28℃~30℃, 人工砂中含泥量为4.4%, 碎石中含泥量为2.5%, 试验结果见表1. 结果表明, 能够满足6.5 h混凝土坍落度大于100 mm的工程技术要求.

表 1 高温高含泥量喷射混凝土坍落度经时值

掺量 (%)	坍落度经时值 (mm)								
	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
0.90	220	235	260	265	260	255	245	210	70

3 碱骨料反应评价和抑制技术

3.1 基于实际表现的水工混凝土碱骨料反应风险评价方法

国内外现在已经有多种方法用以判断骨料碱活性类型、碱活性程度以及抑制措施的有效性,但是若用于评价水工混凝土碱骨料反应实际风险,则仍存在以下3个比较集中的问题: 1) 现有方法一般采用固定配合比、固定原材料种类进行试验,而实际混凝土往往是多变的,包括骨料粒径、水胶比、含碱量、水泥品种、掺合料品质和掺量、外加剂品种和掺量、含气量等,在这些参数都发生变化的条件下,实际混凝土发生碱骨料反应破坏的风险究竟如何,目前缺乏有效、可行的试验方法. 2) 现有一些方法试验条件过分恶劣,导致混凝土内部的碱骨料反应机理发生了质的变化.如快速砂浆棒法采用80℃, 1 mol/L NaOH溶液浸泡,这在实际环境中是不会遇到的;再如小棒压蒸法采用150℃, 1 mol/L KOH溶液浸泡,这在实际环境中更是不会遇到的.在这些条件下碱骨料反应发生的机理与真实环境下有本质区别. 3) 有些试验方法,如38℃混凝土棱柱体法,由于试件截面积相对较小,混凝土内部的碱容易渗出到表面,导致混凝土内部含碱量逐渐降低,测出的试件膨胀率会偏小.

目前,国内外用于评价水工混凝土碱骨料反应实际风险的方法只有浇筑大尺寸的混凝土块或者在混凝土结构或构件部位进行原位观测,这虽然是最吻合实际的一种做法,但由于碱骨料反应是非常缓慢的一个过程,往往需要几年甚至几十年才会发生破坏.因此,这种做法效率低、可行性较差.本研究系统研究了骨料粒径(20, 40, 80和150 mm)、胶凝材料用量(200, 240, 280和320 kg/m³)、碱含量(0.9, 1.5, 2.0, 2.5和3.0 kg/m³)、养护温度(38℃, 60℃和80℃)、试件截面尺寸(75 mm×75 mm, 100 mm×100 mm, 150 mm×150 mm, 200 mm×200 mm)等因素对碱骨料反应试验结果的影响,在此基础上建立了水工混凝土碱骨料反应风险评价方法^[32]. 1) 用工程实际原材料和配合比拌

制混凝土,并通过外加NaOH将水泥的当量Na₂O含量调整到1.25%,用40 mm筛筛去粒径大于40 mm的骨料,用湿筛后的混凝土成型棱柱体或圆柱体试件. 2) 混凝土试件的截面为边长100 mm的正方形或直径100 mm的圆形,长度≥400 mm,沿长度方向的两端正中预埋不锈钢测头. 3) 试件成型、脱模后在饱和氢氧化钙且当量Na₂O浓度为1.25%的水溶液中浸泡24 h,然后擦至饱和面干状态,用自黏性铝箔包裹,养护于60℃,相对湿度100%的密封容器中. 4) 测试龄期为7, 14, 28, 56和90 d.在测试龄期到达前24 h将试件从60℃养护环境中取出,置于(20±1)℃、相对湿度不低于90%的环境下,待温度稳定后,用精度不低于1 μm的测长仪进行测长. 5) 以90 d膨胀率评价水工混凝土碱骨料反应实际风险.

3.2 基于ASR抑制效果的粉煤灰品质评价技术

已有研究中,多单独采用CaO和R₂O含量评价粉煤灰品质.本研究采用双马和峨嵋两种中热水泥,分别外掺13种粉煤灰(掺量为30%)进行砂浆棒快速法试验和混凝土棱柱体法试验,分析不同化学成分对抑制ASR效果的影响,并借鉴相关研究结论,提出综合反映粉煤灰化学组成、矿物组成、粒径特征的物理化学因子(简称物化因子)这一技术指标,克服了采用单一化学组成指标控制评价其ASR抑制效果的片面性,大大提高了粉煤灰料源选择的科学性和经济性.

物化因子用C表示,表达式如下^[33,34]:

$$C = \frac{\text{CaO} + 1.0997\text{R}_2\text{O} - 1.7050\text{MgO} - 1.8916\text{SO}_3}{0.0467\text{SO}_2 - 0.0751\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.4064\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \text{SSA}^{-2.7112}, \quad (1)$$

式中,SSA代表粉煤灰的比表面积.

3.3 水工混凝土对ASR的自免疫性

相对于普通混凝土,水工混凝土中骨料占比高、长期处于潮湿环境等特点决定其ASR破坏潜在风险更大.以往研究及工程实践中,尚未足够重视碱活性石粉

本身对大坝混凝土ASR膨胀的抑制作用(“自免疫性”)^[33,34]. 科学利用“自免疫性”, 能在降低大坝混凝土ASR破坏风险的同时, 直接节约工程成本. 碱活性石粉对ASR的免疫效果验证试验结果(图4)表明, 10%~30%活性石粉的掺入均能显著降低28 d膨胀率, 且掺量越高, 降幅越显著, 而非活性石粉对膨胀的抑制未产生明显效果, 说明膨胀率的降低并非单纯由于减少水泥用量引起的, 进一步确认了活性石粉对ASR膨胀的良好抑制作用; 当活性石粉掺量达到30%时, 虽有良好的抑制效果, 但28 d膨胀率仍在0.10%以上, 说明工程应用碱活性骨料时, 采用高石粉含量的细骨料对ASR膨胀抑制有益无害, 但靠单一添加活性石粉措施尚不能很好地解决ASR膨胀问题.

4 多离子作用下混凝土的抗侵蚀性能评价技术

4.1 基于电中性平衡、孔隙结构假设和多相反应的氯离子电迁移模型

PNP(Poisson-Nernst-Planck)模型在Nernst Planck模型的基础上采用Poisson定律描述离子电中性平衡, 在物理意义上较传统单离子模型取得了很大的进步. 然而现有PNP模型与实际仍存在较大差距, 不能准确描述混凝土中氯离子的电迁移行为. 本研究根据Debye-Huckel-Onsager电解质理论, 考虑化学活度、电泳效应、松弛效应等因素, 将PNP模型改进成为更加准确的形式, 并命名为广义PNP模型. 试验研究表明, 广

义PNP模型虽然有所进步, 但仍与传统PNP模型一样, 预测结果与试验结果不一致. 因此, 本研究提出了一个多路径孔隙结构假设来解决这个问题.

传统扩散模型一般将混凝土孔隙系统简化为一个或一系列具有特定孔隙率和弯曲率的孔隙, 然后直接把电解质传质理论应用于混凝土之中. 本研究假设氯离子在从阴极向阳极的传输过程中有可能会经历不同的孔隙路径, 并且这些孔隙路径拥有不同的孔隙率和弯曲率. 为简化起见, 把具有相同弯曲率的孔隙路径叠加在一起, 看作成一条具有特定孔隙弯曲率的独立孔隙路径, 而每一条独立孔隙路径的孔隙率的值都等于这些具有相同弯曲率的孔隙路径的孔隙率之和. 这样, 复杂的孔隙结构系统就可以看作由大量拥有特定孔隙率的独立路径组成的多路径孔隙结构系统. 在多路径孔隙结构中, 各独立孔隙路径中的氯离子传输仍遵守广义PNP模型, 因此在各独立孔隙路径中氯离子浓度分布曲线依然是陡峭的. 然而氯离子在各独立孔隙路径的扩散迁移通量是不同的, 取决于它们各自的弯曲率. 因此, 各独立孔隙路径中的陡峭浓度分布锋线将分布于试件的不同位置. 这样一来, 各独立孔隙路径的平均浓度分布将有可能是平缓的, 甚至是线性的, 与试验测得的真实浓度分布一样.

在电迁移模型中, 使用了多路径孔隙结构假设来描述电场下的氯离子浓度分布曲线. 然而这个孔隙结构假设却并不适用于自然扩散过程. 在电迁移过程中, 离子的运动绝大部分是依靠电场力推动的(相较于, 浓度梯度的推动力非常小, 在12~48 h的试验周期里, 浓度梯度的作用可忽略不计). 自然扩散的情况则完全不同, 自然扩散的试验周期很长, 离子的运动主要依靠浓度梯度(或者化学梯度)推动. 离子因浓度梯度会进入一些非连通孔和一些在电迁移中没有电场通过的孔, 如 p_1 和 $a-b$ 段的孔. 而在自然扩散中, 所有孔隙路径都应该是整体的, 应使用传统的孔隙结构假设来描述, 即把混凝土孔隙系统简化成一个有特定孔隙率和弯曲率的孔隙或者看作是一系列具有相同弯曲率的孔隙, 如图5所示^[35]. 这样, 就可以直接把电解质传质理论直接应用于描述混凝土中的自然扩散过程. 自然扩散中可能发生的各种物理化学过程如图6所示^[35].

根据上述模型计算得到混凝土体系中主要离子和固相水化产物的浓度(含量)分布. 图7为浸泡于NaCl和CaCl₂两种氯盐源溶液的混凝土试件总氯离子含量分

图4 (网络版彩图)不同细度和掺量的碱活性石粉对ASR的抑制效果^[33]

 图5 自然扩散和电迁移中的孔隙路径示意图^[35]

 图6 自然扩散试验中的物理化学反应过程^[35]

 图7 浸泡于NaCl (a)和CaCl₂ (b)溶液混凝土试件总氯离子含量分布的计算结果和试验结果对比

布的计算结果和试验结果。从图7中可以看出, 计算结果与实测结果十分吻合。

4.2 基于EIS等效电路的硫酸盐扩散深度评价方法

硫酸盐侵蚀作用对水泥石孔隙结构的影响呈现较好的规律性, 由此根据硫酸根离子的扩散过程及机理, 建立合理的电化学阻抗谱(EIS)等效电路。研究认为, 水泥石开裂前硫酸盐侵蚀的主要过程是: 硫酸根离子在水泥石的连通孔隙中传输, 与水泥石中的水泥水化产物发生反应, 生成石膏和钙矾石沉淀, 填充孔隙并引起水泥石微观结构的变化。将这一过程进行简化, 便可得到硫酸盐侵蚀作用下的水泥石微观结构示意图, 假设填充毛细孔的硫酸盐的侵蚀产物(石膏及钙矾石)是不导电的, 可推导得出相应等效电路, 具体过程

如图8所示。

根据等效电路的结构, 得到水泥石的总阻抗, 如下:

$$Z_s = \frac{1}{i\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{i\omega C_2} + \frac{1}{Z_1}}}, \quad (2)$$

式中, Z_1 为硫酸盐侵蚀作用下水泥石连通孔隙的总阻抗。

$$Z_1 = R'_1 + \frac{1}{i\omega C_s + \frac{1}{R_s}}, \quad (3)$$

式中, R_s 为硫酸根侵蚀过程中水泥石受侵蚀区连通孔溶液的电阻, C_s 为硫酸盐侵蚀产物的容抗值, R'_1 为硫

图 8 硫酸盐侵蚀过程中水泥石的微观结构变化示意及相应的等效电路

酸盐侵蚀过程中水泥石为侵蚀区连通孔溶液的电阻。

图9为等效电路与试验数据拟合结果, 测试结果与拟合结果之间具有良好的相关性, 且随着硫酸盐侵蚀时间的变化, 拟合曲线的拓扑结构也发生了相应的改变, 这说明可以采用图9中的等效电路模拟硫酸盐侵蚀作用下水泥石的微观结构变化。

5 磨蚀-空蚀耦合作用评价和抗冲磨性能优化技术

5.1 旋转缩放式磨蚀-空蚀耦合试验方法

根据高速水流在通道变窄的位置(喉部)流速会增大, 流速大到一定程度后, 该处所产生的低压可使流经该处的水流空化, 形成固定性空穴, 在固定性空穴内表面附着的游移型空泡将在其尾部溃灭形成空蚀的原理, 设计了两种旋转缩放型磨蚀-空蚀设备(I型和II型)^[36], 如图10所示。

采用Fluent软件, 按照 $k-\epsilon$ 紊流计算模式分析I型和II型磨蚀-空蚀设备内的水流运动情况及水压力变化。设定叶轮的转速为2000 r/min, 顺时针旋转, 此时, 对应的叶轮外缘线速度约为40 m/s。计算结果如图11所示。

可以清晰地看到, 两种磨蚀-空蚀设备中, 在叶轮高速旋转的带动下, 水流沿试件表面形成有规律的“高压-低压-高压”循环压力分布, 并且有明显的负压出现,

图 9 不同硫酸盐浸泡龄期水泥石EIS测试值及其拟合结果

说明会发生明显的空蚀现象。水流在试件边上的高压区与低压区压力差可达100~1000个标准大气压, 即10~100 MPa。

采用磨蚀-空蚀设备测试3种混凝土的抗磨蚀能力, 并与单一的磨蚀、单一的空蚀试验结果进行比较, 对比结果见表2。可见: 1) II型旋转缩放型磨蚀-空蚀设备的空蚀力度明显高于I型设备, 与计算的结果一致。2) II型设备在50 m/s流速下的空蚀力度要略低于流速为59 m/s的文德里管型空蚀设备, 但量级基本一致。3) II型设备中磨蚀-空蚀耦合作用下, 混凝土的抗磨蚀强度更接近于圆环法冲磨试验测出的抗磨蚀强度, 混凝

图 10 旋转缩放式磨蚀-空蚀备示意图. (a) I型; (b) II型

图 11 (网络版彩图) 旋转缩放型磨蚀-空蚀设备水压力分布. (a) I型; (b) II型

表 2 磨蚀-空蚀耦合作用与单一磨蚀或单一空蚀作用的对比

编号	抗压强度 (MPa)	抗冲磨强度 ($\text{h cm}^2/\text{g}$)					
		圆环法 冲磨强度	抗空蚀强度 (文德里管)	抗空蚀强度 (I型)	抗空蚀强度 (II型)	抗磨蚀-空蚀 强度(I型)	抗磨蚀-空蚀 强度(II型)
C1	57.5	0.33	2.6	22.0	5.5	0.36	0.23
C2	53.8	0.23	—	11.0	3.1	0.39	0.24
C3	68.7	0.17	2.4	11.0	5.5	0.30	0.21
速度(m/s)	—	40	59	50	50	50	50

土破损程度大于单一空蚀作用下的破损程度。

5.2 基于纳米改性的抗冲磨混凝土涂层防护提升技术

目前常用的高分子抗冲磨护面材料包括聚合物砂浆、喷涂弹性体和抗冲磨涂料3大类。聚脲具有较好的

抗冲磨性能，但其与混凝土基材的黏结强度不够理想，且其成本是聚合物砂浆成本的2倍以上；环氧树脂与混凝土的黏结力好，具有较好的耐磨性能，来源广泛、成本较低，且易于改性，因而成为抗冲磨涂料中应用最多的成膜树脂。采用纳米技术，进行增强增韧改性，提高涂料的综合性能，是抗冲磨涂料发展的一个重要方向。

纳米粒子改性环氧树脂复合涂层磨耗特点可以用纳米粒子改性环氧树脂耐磨性能的机理来解释. 首先是界面效应和银纹效应, 纳米粒子的加入在纳米粒子与环氧树脂之间形成界面区, 由于纳米粒子的表面效应和小尺寸效应, 该界面区分子间形成很强的范德华力, 加上银纹效应能引发微裂纹而吸收外界能量, 复合材料能抵抗外界应力的能力大大加强. 其次是“滚珠”效应, 环氧树脂是连续相, 纳米粒子是分散相, 刚性的纳米粒子像无数个滚珠一样散嵌在环氧树脂基体中, 当复合材料经受磨耗时, 首先磨掉的是表面树脂层, 此后纳米粒子突出在涂层表面, 成为抵抗磨耗的主要载体, 可以将滑动磨耗转化为滚动磨耗, 提高了复合材料的耐磨性能.

5.2.1 纳米改性环氧涂层的制备及性能

本文研究了纳米SiO₂、纳米Al₂O₃和纳米ZrO₂对环氧树脂的改性效果. 3种纳米粒子复合改性环氧树脂的耐磨性能明显优于其单独改性环氧树脂时的耐磨性能, 纳米粒子总含量为5%~6%时耐磨性较好. 尤以纳米粒子总含量为6%, 纳米SiO₂:纳米Al₂O₃:纳米ZrO₂=1:3:2时, 耐磨性能最好. 多纳米改性抗冲磨环氧树脂涂层体系的抗冲磨和黏结性能见表3^[37]. 结果表明, 自主研发纳米改性环氧涂料性能良好, 明显优于市售同类产品, 磨损量不到市售产品的20%, 而潮湿界面黏结强度提高了40%以上.

5.2.2 纳米改性环氧涂层的应用及前景

无机纳米粒子单价仅环氧树脂的10%~20%, 掺量低, 掺入后能显著改善环氧树脂的耐磨和黏结性能. 纳米改性环氧涂层提高了乌鲁瓦提水利枢纽工程冲砂洞、发电引水洞和泄洪洞混凝土的抗高速含沙水流的冲磨能力, 经过两个汛期考验, 涂层外观完好无损. 可用于新建过水、泄水建筑物的防护, 以及磨蚀混凝土

表面的修复.

6 结论与建议

6.1 结论

针对水工混凝土在严酷施工、运行条件下性能调控所面临的诸多重大技术难题, 采用分子自组装设计、理论研究、模型分析、化学合成、物理复配、室内试验等手段进行了系统研究, 取得的主要创新性成果包括:

- (1) 揭示了聚羧酸分子缔合-解离-络合等机制, 攻克了高温、高含泥、超长时间运送严酷条件下混凝土施工性能调控的技术难题.
- (2) 提出了实际碱骨料反应风险快速评价方法; 构建了评价粉煤灰抑制碱骨料反应效能的物理化学因子; 揭示了水工混凝土碱骨料反应“自免疫”效应.
- (3) 提出了多路径孔隙结构传输理论, 建立了非线性多相反应和多离子相互作用的离子传输定量计算方法, 完善了复杂侵蚀环境下水工混凝土耐久寿命预测理论和方法.
- (4) 发明了旋转缩放型磨蚀-空蚀耦合试验装置和方法, 多纳米-互穿网络环氧树脂混凝土抗冲磨涂层材料.

6.2 建议

在水泥化学组成、黏土种类对保坍抗泥型聚羧酸系减水剂性能的影响机制; 碱活性石粉“自免疫”效应的深刻机制及其掺量对混凝土其他性能的影响; 基于温度、浓度影响的多离子耦合作用下的侵蚀过程及机制; 磨蚀-空蚀过程中力学、热学造成破坏过程表征及其作用主体甄别, 以及纳米材料在水工新材料中的应用等方面研究仍不够完善, 需在以后的研究中进一步探索.

表 3 自主研发纳米改性环氧涂料与市售涂料的抗冲磨和黏结性能对比^[37]

涂料名称	涂料种类	耐磨性能		黏结强度 (MPa)	
		磨损失重 (g)	试验条件	干燥	潮湿
纳米改性环氧涂料 (自主研发)	纳米改性类	0.0048	1000 g, 1300转	6.5	2.4
		0.0012	750 g, 500转		
市售耐磨涂料	纳米改性类	0.0279	1000 g, 1300转	5.2	1.7
		0.0096	750 g, 500转		

参考文献

- 1 洪乃丰. 混凝土中钢筋腐蚀与防护技术(1) —钢筋腐蚀危害与对混凝土的破坏作用. 工业建筑, 1999, 29: 68–70
- 2 Amanda J S. Factors affecting the sulfate resistance of mortars containing slag and silica fume. Dissertation of Doctoral Degree. Canada: University of Toronto, 2002
- 3 汝乃华, 姜忠胜. 大坝事故与安全•拱坝. 北京: 中国水利水电出版社, 1995
- 4 李金玉. 必须重视我国水工混凝土建筑物的耐久性. 大坝与安全, 1990: 19–30
- 5 王立久, 张琦. 我国钢筋混凝土结构中钢筋锈蚀行为的研究现状(一). 建材技术与应用, 2004, 1: 17–18
- 6 虞爱平, 史爱国. 沿海钢筋混凝土结构的耐久性的探讨与研究. 中国水运, 2007, 7: 83–84
- 7 Fernández-Altable V, Casanova I. Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement Concrete Res*, 2006, 36: 1222–1230
- 8 Ferraris C F, Obla K H, Hill R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement Concrete Res*, 2001, 31: 245–255
- 9 Park C K, Noh M H, Park T H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement Concrete Res*, 2005, 35: 842–849
- 10 王方刚, 陆加越, 刘建忠, 等. 改善聚羧酸超塑化剂与蒙脱土适应性的抗泥剂及其机理研究. 建筑材料学报, 2017, 20: 556–561
- 11 Kong X, Zhang Y, Hou S. Study on the rheological properties of Portland cement pastes with polycarboxylate superplasticizers. *Rheol Acta*, 2013, 52: 707–718
- 12 陈改新. 混凝土耐久性的研究、应用和发展趋势. 中国水利水电科学研究院学报, 2009, 7: 280–285
- 13 邢锋, 海燕. 沿海地区混凝土结构耐久性设计方法. 北京: 人民交通出版社, 2004
- 14 Collepardi M, Marcialis A, Turriziani R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes. *J Am Ceramic Soc*, 1972, 55: 534–535
- 15 Samson E, Marchand J, Beaudoin J J. Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials. *Cement Concrete Res*, 2000, 30: 1895–1902
- 16 Samson E, Marchand J, Snyder K A. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. *Mat Struct*, 2003, 36: 156–165
- 17 Zuo X B, Sun W, Yu C. Numerical investigation on expansive volume strain in concrete subjected to sulfate attack. *Constr Build Mater*, 2012, 36: 404–410
- 18 金祖权, 孙伟, 张云升, 等. 桥梁高性能混凝土的耐久性研究及寿命预测. 桥梁建设, 2005, 2: 5–7
- 19 Samson E, Marchand J. Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials. *Comput Struct*, 2007, 85: 1740–1756
- 20 Gerard B, Pijaudier-Cabot G, Laborderie C. Coupled diffusion-damage modelling and the implications on failure due to strain localisation. *Int J Solids Struct*, 1998, 35: 4107–4120
- 21 王爱勤, 张承志. 水工混凝土的AAR问题. 水利学报, 2003: 117–121
- 22 牛全林, 冯乃谦, 谢威. 几种超细矿粉抑制混凝土AAR的试验研究. 水泥工程, 2004: 12–15
- 23 杨华全, 李鹏翔, 陈霞. 水工混凝土碱-骨料反应研究综述. 长江科学院院报, 2014, 31: 58–62
- 24 Ramachandran V S. Alkali aggregate expansion inhibiting admixtures. *Cement Concrete Comp*, 1998, 20: 149–161
- 25 段国荣. 混凝土用超塑化剂的结构设计与保坍性能研究. 博士后工作报告. 南京: 南京理工大学, 2011
- 26 王虎群, 杨晓峰, 熊卫锋. 一种交联型聚羧酸减水剂的性能研究. 新型建筑材料, 2015, 42: 37–40
- 27 Yamada K, Takahashi T, Hanehara S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement Concrete Res*, 2000, 30: 197–207
- 28 李有光, 李苑, 万煜, 等. 泥对掺聚羧酸系减水剂的水泥浆体分散性的影响. 重庆大学学报, 2012, 35: 86–92
- 29 Lei L, Plank J. Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete. *Cement Concrete Res*, 2012, 42: 118–123
- 30 Lei L, Plank J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance. *Cement Concrete Res*, 2012, 42: 1299–1306
- 31 温金保, 唐修生. 炎热条件下6小时保坍湿喷混凝土用聚羧酸系减水剂的开发. 技术报告. 南京: 南京瑞迪高新技术有限公司, 2016
- 32 丁建彤, 蔡跃波, 白银, 等. 重大水利工程碱-骨料反应风险预防核心技术. 技术报告. 南京: 南京水利科学研究院, 2011
- 33 白银. 锦屏一级水电站大坝混凝土ASR抑制措施研究. 硕士学位论文. 南京: 南京水利科学研究院, 2009

- 34 蔡跃波, 丁建彤, 白银. 水工混凝土的碱-硅反应抑制. 水利水运工程学报, 2009: 59–66
- 35 蔡跃波, 蒋林华, 黄国泓, 等. 严酷条件下水工混凝土性能调控关键技术及工程应用. 技术报告. 南京: 南京水利科学研究院, 2017
- 36 白银, 丁建彤, 蔡跃波, 等. 旋转缩放型磨蚀-空蚀耦合试验方法及其设备. 中国专利, 201110278610.4. 2011-09-19
- 37 徐雪峰. NanoSiO₂/Al₂O₃/ZrO₂对环氧树脂及其耐磨涂层性能影响的研究. 博士学位论文. 南京: 南京水利科学研究院, 2014

Investigation on the performance control technologies of hydraulic concrete in harsh conditions

CAI YueBo^{1,2,3}, TANG XiuSheng^{1,2,3}, JIANG LinHua⁴, DING JianTong^{1,2}, DUAN GuoRong^{1,2,3} & BAI Yin^{1,2}

¹ Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China;

² Research Center on New Materials in Hydraulic Structures of Ministry of Water Resources, Nanjing 210029, China;

³ Nanjing R&D Hi-Tech Co., Ltd, Nanjing 210024, China;

⁴ The College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China

In view of the series of major technical problems faced by hydraulic concrete in harsh construction and service conditions such as high temperature environment, high clay content aggregate, long distance transportation, high alkali activated aggregate application, high corrosive environment with multiple ions, high water head and large discharge, the technologies for construction performance control, the evaluation and inhibition of alkali aggregate reaction, the evaluation of corrosive resistance, and the effect evaluation and performance optimization of abrasion and cavitation are systematically explored and summarized herein. Furthermore, the long time slump-retaining mechanism of polycarboxylate superplasticizer with slump-retaining and clay-tolerance properties in concrete, the rapid risk assessment method of alkali aggregate reaction, the mechanism of self-immunity to alkali-aggregate reaction, the theoretical models of chloride ion diffusion and sulfate attack, as well as the equipment, method and optimization of abrasion and cavitation are expatiated. These study achievements enrich the theory and technology of hydraulic concrete performance control, and can provide important guarantee for scientific decision-making of major engineering.

harsh conditions, hydraulic concrete, performance control, alkali aggregate reaction, erosion

doi: [10.1360/N092018-00284](https://doi.org/10.1360/N092018-00284)