

DOI: 10.7672/sgjs2023160069

# 混凝土裂缝自愈合技术机理及表征评价体系研究\*

刘玲

(济南轨道交通集团有限公司, 山东 济南 250010)

[摘要] 明确了现阶段混凝土自愈合技术研究类型主要分为自生愈合与自主愈合技术,并深入解析了各种类型的愈合机制,概述国内外学者研究成果,探讨各类型制约因素及优缺点;同时介绍了基于紫外线固化剂胶囊的自愈合技术和基于仿生学原理的维管网自愈合技术。综述了自愈效果表征评价方法体系,阐明了自愈合技术对提高混凝土耐久性的实际意义,总结了当前混凝土自愈合技术取得的成果及存在问题。

[关键词] 混凝土;裂缝;自愈合技术;机理;表征评价

[中图分类号] TU528.59

[文献标识码] A

[文章编号] 2097-0897(2023)16-0069-09

## Research on Mechanism and Characterization Evaluation System of Concrete Crack Self-healing Technology

LIU Ling

(Jinan Rail Transit Group Co., Ltd., Jinan, Shandong 250010, China)

**Abstract:** It is clear that the research types of concrete self-healing technology at this stage are mainly divided into self-healing and autonomous technologies, and various types of healing mechanisms are deeply analyzed. The research results of scholars at home and abroad are summarized, and the constraints, advantages and disadvantages of each type are discussed. At the same time, two advanced self-healing technologies, self-healing technology based on ultraviolet curing agent capsule and self-healing technology based on bionics principle are introduced. The evaluation method system of self-healing effect characterization is reviewed. The practical significance of self-healing technology to improve the durability of concrete is expounded. The achievements and existing problems of current concrete self-healing technology are summarized.

**Keywords:** concrete; cracks; self-healing technology; mechanism; representation evaluation

### 0 引言

混凝土是应用最广泛的土木工程材料之一,据统计,目前世界上用于建筑的混凝土每年超120亿t,其能源和碳排放分别达0.95MJ/kg和0.35kgCO<sub>2</sub>/kg,可见混凝土可持续发展将对世界能源、生态体系及经济效益产生不可估量的影响。混凝土受拉极易开裂,属脆性材料。混凝土结构破坏主要由裂缝、水、外力、冻融、硫酸盐、氯化物、酸侵蚀和碳化等引起,裂缝占90%。裂缝会增大混凝土渗透性,使水与有害物更易通过基体,致钢筋腐蚀,最终导致构筑物失效;裂缝多不可见,修复难度

极大且不现实。因此,研发智能自愈合裂缝混凝土,实现材料可持续发展,前景广阔,意义重大。

自愈合技术启发于生物仿生学,基于愈合机理,主要分为自生愈合与自主愈合技术。混凝土因其组成而产生小裂缝的自然和内在自我愈合能力被称为自生愈合,水泥水化及CaCO<sub>3</sub>沉淀是其主因;促进其自生愈合的材料主要有掺合料、渗透结晶、纳米填料、纤维、电沉积和形状记忆合金等。为提升混凝土自愈性能而开发的工程愈合过程称为自主愈合。自主愈合技术主要有微生物钙化、胶囊与维管网结构等。自生愈合技术可部分或完全修复小裂缝,而有目的的自主愈合技术显现出比自生愈合更好的裂纹愈合性能。

本文旨在深入探讨混凝土自愈合机理,为混凝土材料绿色低碳、可持续研究提供参考依据。

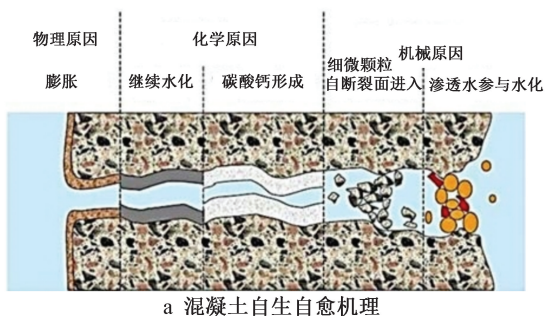
\*山东省自然科学基金(ZR2013EML007);山东省交通运输科技计划(2020B06,2021B01-1)

[作者简介] 刘玲,硕士,高级工程师,E-mail:22695938@qq.com

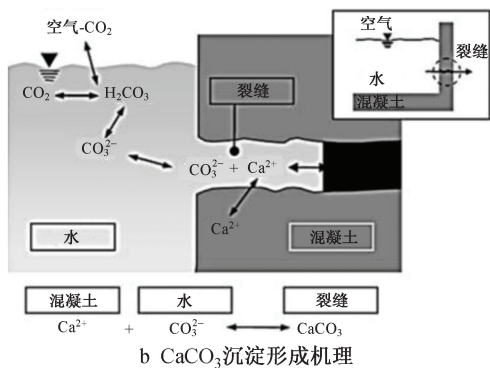
[收稿日期] 2023-01-15

## 1 混凝土自生愈合技术机理

水泥基材料具有自生自愈能力,其机理为机械、物理或化学原因,且化学自愈占主导地位,物理及机械自愈发挥次要作用,如图 1a 所示。物理自愈机理是通过水泥水化产物使体积膨胀自愈裂缝;化学自愈机理指未反应水泥与补充胶凝材料(SCM)进一步水化,形成  $\text{CaCO}_3$  等沉淀物促成裂缝自愈;机械自愈机理指空气中细微颗粒自断裂面进入,于裂缝处停止传输沉积达到自愈合目的;自断裂处进入的渗透水参与水泥水化溶解,并在水流作用下,沉积物堵塞裂缝实现自愈合。



a 混凝土自生自愈机理



b  $\text{CaCO}_3$  沉淀形成机理

图 1 混凝土自生愈合技术机理

Fig.1 The mechanism of self-healing technology of concrete

$\text{CaCO}_3$  沉淀物形成机理如图 1b 所示。水是沉淀反应的必要条件,目前促进自生愈合的方法主要有:掺入矿物质改善水化反应程度;利用高吸水性聚合物(SAP)提供水化反应必要条件;掺入纤维限制裂缝宽度,如 PE, PVA, PP 纤维等;加入形状记忆合金(SMA)驱动裂缝闭合;掺加活性物质或利用电化学原理促进沉淀物生成等。

### 1.1 基于掺合料的自生愈合技术

#### 1.1.1 矿物掺合料

掺入矿物掺合料,可节约水泥、降低温升、改善界面过渡区微观结构。混凝土早期强度较低,水泥水化不完全,当裂缝产生,未反应颗粒再次水化,水化产物可愈合裂缝,其机理如图 2 所示。故进行配合比设计时,优化胶凝材料配合比可改善基体自愈

程度。很早之前, Sahmaran 等<sup>[1]</sup>就发现用高炉矿渣和粉煤灰等替代部分硅酸盐水泥可改善胶凝基体的自愈现象; Zhang 等<sup>[2]</sup>研究了基于活性  $\text{MgO}$  水泥和碳化活性硅质粉煤灰二元共混物的工程胶凝复合材料自愈过程,发现在 7 个干湿循环中微裂纹自动闭合; Li 等<sup>[3]</sup>研究了各种粒化高炉渣(GBFS)掺量对结晶掺合料(CA)砂浆自愈性能的影响,用抗压强度恢复率、吸水率、目视裂纹愈合率表征早期结构裂纹自愈能力,研究表明 CA 和 10wt% GBFS 的砂浆自愈能力最高,愈合产物主要由  $\text{CaCO}_3$  组成; Pattharaphon 等<sup>[4]</sup>则发现粉煤灰和 SAP 耦合可增强混凝土中期自愈能力, 28d 后达到了 100% 裂纹闭合和渗透性恢复。

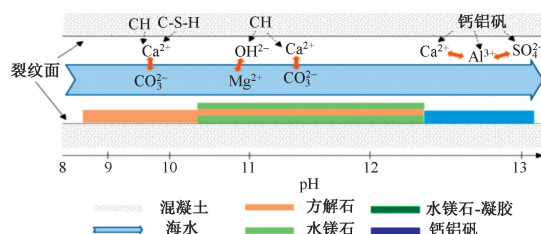


图 2 矿物掺合料自愈裂缝反应机理

Fig.2 Reaction mechanism of self-healing fracture of mineral admixtures

总体来看,此方式自愈效果不可调控,主要取决于对受制因素的适宜性。受制因素包括矿物掺合料种类、掺量、环境温湿度及受损龄期等,对裂缝产生宽度及愈合时间也有一定限制。很明显,较小的裂缝宽度与较长的愈合时间,水泥水化会更完全,自愈效果更好。沉淀物质因水渗入量及水泥基材料结构不同会有差异。Danner 等<sup>[5]</sup>研究了海洋环境下暴露 25 年的开裂混凝土梁自修复程度和矿物组成,发现长时间作用下小于 0.2mm 裂缝均可自愈;自愈合产生的沉淀矿物质随裂缝深度的增加不同:距裂纹外表面 0~5mm,仅方解石沉淀;5~30mm 深度为水镁石层,水镁石偶尔与方解石混合;裂纹深度>30mm 时,仅观察到钙矾石。

#### 1.1.2 高吸水性聚合物(SAP)

SAP 是一种高分子聚合物,含羧基( $-\text{COOH}$ )与羟基( $-\text{OH}$ )等强亲水性基团。具有吸水快、保水性强、增黏性好、自重小、在受热加压下不易脱水等特点。自愈机理如图 3 所示, SAP 从外部环境吸收水分,产生溶胀使裂缝密封,吸水后 SAP 最高可膨胀 500 倍左右(见图 3a);后期 SAP 颗粒仍可解吸并为周围基质提供水,进一步发生水化及  $\text{CaCO}_3$  沉淀(见图 3b),促使裂缝全愈合(见图 3c)。海藻酸

盐酸化制作的 SAP,热稳定性可达 200℃,吸湿达 110%,自愈性极强。Van 等<sup>[6]</sup>将封装于胶囊的聚氨酯与 SAP 对比,证明 SAP 有较高的裂缝修复率,且 SAP 自愈混凝土制作较简单。SAP 也可与其他方法结合增强自愈效果,Li 等<sup>[7]</sup>将 SAP 与 CA 协同作用于 >0.5mm 的大裂纹,发现有效且经济可行。朱国飞等<sup>[8]</sup>也将 PVA,PE 纤维和 SAP 组合,发现其愈合效果优于单组分掺入,同时发现湿度环境更有利于水泥基材料自愈,裂缝处产生的 CaCO<sub>3</sub> 随时间增加。但 SAP 快速膨胀导致孔隙率增大,其吸收存储于内部的水分会阻碍构筑物力学性能的提升,导致耐久性受影响;且环境碱度会影响 SAP 溶胀,SAP 在 pH 值适宜时才能充分发挥其高溶胀性,使愈合裂缝效果最佳。可见,SAP 尚需进行更深层次研究以达到较完美的自愈效果。

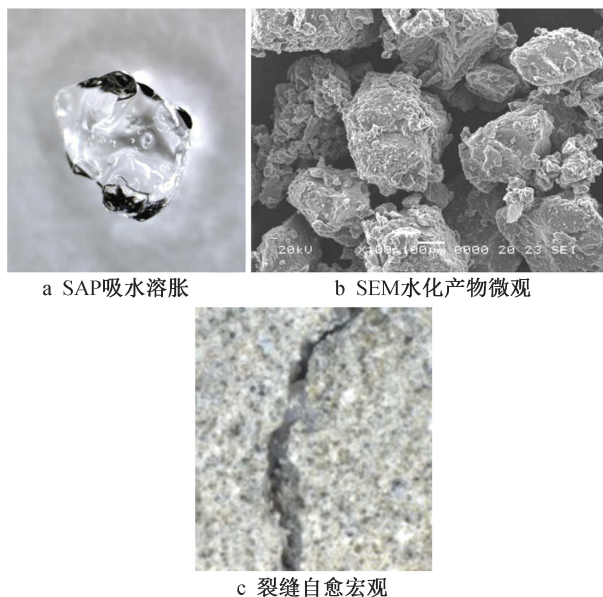


图3 SAP溶胀局部密封裂缝机理

Fig.3 Mechanism of local sealing crack in SAP swelling

## 1.2 基于活性物质的自愈合技术

### 1.2.1 渗透结晶材料

水泥基渗透结晶材料(CCCW)的核心成分是活性物质母料,其自愈机理如图4所示。母料中的活性物质钙络合物(Ca=CAT-L)颗粒较小,在低浓度环境下,Ca<sup>2+</sup>极易与SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反应生成CaSiO<sub>3</sub>(nH<sub>2</sub>O)晶体;而当Ca=CAT-L分解出Ca<sup>2+</sup>后,(CAT-L)<sup>2-</sup>扩散至高浓度Ca<sup>2+</sup>区,重新络合形成Ca=CAT-L,进而再次循环生成CaSiO<sub>3</sub>(nH<sub>2</sub>O)晶体,如此循环往复,生成的沉淀物阻塞裂缝。

显而易见,CCCW有络合、渗透及结晶混凝土裂缝长期自愈机制,其改变混凝土内部微观结构是提高其自愈性能的根本原因;结构致密,抗渗与抗

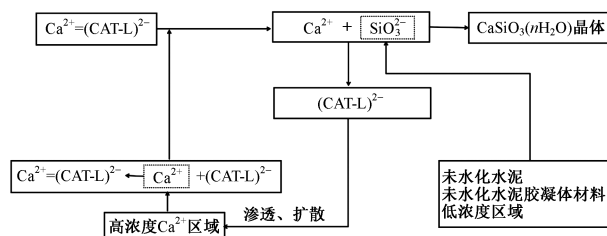


图4 CCCW的混凝土裂缝循环自愈反应机理

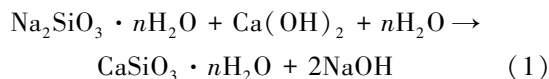
Fig.4 Cyclic self-healing reaction mechanism of CCCW concrete cracks

压能力提高,抗渗水压较普通混凝土提高约28倍,裂缝抗压强度可提高约12%;<0.2mm裂缝可基本愈合。Roigfiores等<sup>[9]</sup>分析了CCCW(水泥质量的4%)早期裂缝混凝土处于15℃,30℃水浸、干/湿循环3种环境下的愈合能力,结果表明,30℃水中开裂试件几乎完美愈合,优于15℃水中愈合试件,而干/湿条件下自愈合较差,说明水环境有利于裂缝自愈。标养条件也被研究者证实有利于裂缝自愈。

国外学者一般用亲水性结晶掺合料愈合裂缝,其成分中的活性物质种类更广泛,但机理与CCCW类似。结晶掺合料在水化过程中产生水化物促使裂缝自愈合,有研究证明,当自愈合达到70%~80%时,混凝土刚度和承载能力即可恢复;且当早期结构裂缝愈合时,抗压强度和劈裂抗拉强度也可恢复。无论是CCCW还是亲水性结晶掺合料,自愈效果均受制于使用类型、外部环境、掺量等。

### 1.2.2 纳米填料

目前研究的纳米材料一般指<100nm的维度材料,纳米粒子显现出优于或异于同化学组份材料的性能。利用微细化技术使渗透结晶材料如Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>等成为1~2nm级维度材料,较普通50um Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>材料粒径更微小,更易渗透;当混凝土损伤时,裂缝周围的Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>纳米材料将与Ca<sup>2+</sup>反应,形成C—H—S沉淀物阻塞裂缝。自愈会随着渗入水的存在持续进行,反应如下:



杨璐等<sup>[10]</sup>研究发现,纳米级Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>自愈合材料在密封干燥、潮湿环境下均具有优异的微裂缝愈合效果,在裂缝宽度0.20mm以内效果显著,并可提升抗压强度、抗渗性能及透水压力性能。国外学者一般采用纳米材料Nano-SiO<sub>2</sub>(NS), Nano-TiO<sub>2</sub>(NT), Nano-ZrO<sub>2</sub>(NZ), Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NA)纳米结构金属、碳纳米管及纳米碳纤维(CNFs)等,替代部分水泥来改善黏结效果,其降低了水泥含量,改善了

界面过渡区结构,减少微孔并形成填充剂,生成致密混凝土结构。纳米离子与混凝土中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成 C—S—H 凝胶,提升其自愈能力。Beigi 等<sup>[11]</sup> 在混凝土中加入 4% NS 时,混凝土抗弯和劈裂抗拉强度均显著提高。碳纳米管(CNTs)产生的性能效应同纤维类似,使用后延性加强。纳米填料愈合性能优良,但因其颗粒较小,需水量大,降低了混凝土流动性,会使混凝土工作性能损失;且纳米材料种类选择不同,自愈效果也有相应差异。

### 1.3 基于纤维的自愈合技术

纤维应用于混凝土已有数百年,其含钢、玻璃、天然材料(木材、水果或草)或合成材料(聚丙烯、尼龙和聚酯)等,但关于纤维增强混凝土自愈能力的研究相对较少。纤维可弥散裂纹,限制裂缝宽度增加,自愈能力增强。进行完全反向循环荷载试验,与普通混凝土磁滞回线进行对比,如图 5 所示(R/C 为磁滞回线/普通混凝土,R/ECC 为磁滞回线/纤维增强水泥基复合材料)。由图 5 可知,同水平荷载下,纤维增强水泥基复合材料(engineered cementitious composites,ECC)能量吸收更高,拉伸幅度范围更广,损伤更小,这也是其自愈更容易的本质。

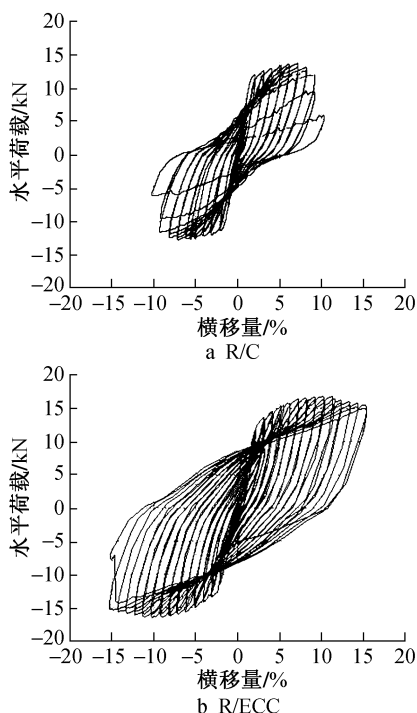


图 5 R/C 与 R/ECC 磁滞回路自愈机理

Fig.5 The self-healing mechanism of R/ECC and R/C hysteresis loop

早在 1997 年,Sanjuan 等<sup>[12]</sup> 就发现聚丙烯纤维可有效减少混凝土塑性收缩裂纹;在腐蚀环境下,

纤维砂浆试样表现出裂纹自愈能力,而普通试样早期形成的裂纹宽度显示有增加趋势。Singh 等<sup>[13]</sup> 研究了素纤维混凝土(CeFRC)的自愈合潜力和透水性,结果表明,CeFRC 使水渗透系数降低 42%,弯曲强度提高 7.8%,显示出高自愈率。Choi 等<sup>[14]</sup> 发现极性纤维 PVA 比 PE,PP 纤维具有更高的自愈合效果,且在水环境下要比在湿度为 60% 的空气环境下自愈合效果更显著,证实了合成纤维可有效愈合宽度大于 0.1mm 的微裂纹。El-newihy 等<sup>[15]</sup> 研究对比了 0.3% 微纤维和 0.6% 粗纤维 2 种聚丙烯纤维,发现粗纤维能较好地改善裂纹桥接,而微纤维可显著恢复弹性性能。Kim 等<sup>[16]</sup> 研究表明较高长径比的直钢纤维在增强 UHPC 弯曲性能方面优于较短直纤维及扭曲钢纤维;低温时,直钢纤维的 UHPC 自修复能力优于扭曲钢纤维。裂缝自愈合效果与裂缝宽度分布密切相关。目前 ECC 已进入工程实践,应用前景十分广阔。美国密西根大学研发的 ECC,具有高于普通混凝土或 FRC500 倍的拉伸应变能力、超高延展性及剪切能力,可将裂缝控制在 60 $\mu\text{m}$  以下。通过纤维桥接荷载导致的微裂纹,ECC 结构强度可达 FRC 的 3 倍。

### 1.4 基于形状记忆合金(SMA)的自愈合技术

SMA 因其传感性能常被应用于桥梁监测。愈合技术主要利用了 SMA 能发生热弹性马氏体可逆相变,SMA 发生塑性变形后,当加热到马氏体相变临界温度,晶体结构及位向会完全恢复到母相状态,即 SMA 恢复原状;期间会产生化学与非化学驱动力。基于此原理,混凝土产生裂缝,内置的 SMA 变形,当对 SMA 通电加热时,因其形状记忆效应加之外界限制,恢复时的驱动力带动裂缝关闭,驱动力大小与愈合效果密切相关。

目前常用的 SMA 是 Ni-Ti 系合金,其性能稳定,相容性好。Ni-Ti 合金特性可显著提高混凝土变形性能;Ni-Ti 面积越大,驱动力越大,愈合效果越好。Shin 等<sup>[17]</sup> 探讨了 SMA 对严重损伤的钢筋混凝土柱进行应急修复的可行性,结果表明,SMA 自愈合技术可完全修复柱的抗侧强度、刚度和抗弯延性,且性能更优良。Pereirobarcelo<sup>[18]</sup> 研究了 Ni-Ti SMA 在高性能混凝土(HPC)和超高性能混凝土(VHPC)柱中的应用,表明 Ni-Ti SMA 可减少横向钢筋使用数量,提高位移延展性达 34.0%。Arce 等<sup>[19]</sup> 协同 SMA 和自愈合微胶囊特性研究了含钢砂浆的愈合能力,结果表明,3d 后 SMA 增强试件的愈合性能优于普通试件,其生成的愈合产物多为方解石晶体,少量为水化硅酸钙(C—S—H)。El-hacha 等<sup>[20]</sup> 基

于 Ni-Ti SMA 独特的热力学、高回复应力(达 600MPa)和应变(达 8%)等特性,系统研究了圆形 SMA 约束钢筋混凝土(RC)柱偏心受压,结果表明, SMA 螺旋约束的 RC 柱在不同荷载偏心距下强度和延性均有显著提高。

显然, SMA 有自愈合与监测功能等的优点。但 SMA 长期循环加热,蠕变将不可避免;且 Ni-Ti 合金单价较贵,增加了工程成本;另外, SMA 是否能与混凝土有效黏结,也有待商榷。

### 1.5 基于电化学沉积的自愈合技术

电化学沉积自愈合技术很早就被应用于结构裂缝修复。在混凝土裂缝表面,利用电化学反应原理,施加强弱电流,以水为介质,促使电解质离子发生电极反应,生成沉积物堵塞裂缝(见图 6)。水、电与化学反应协同,形成该技术;此方法适用于水介质较多且裂缝宽度 $>0.4\text{mm}$ 的混凝土,如海工混凝土。

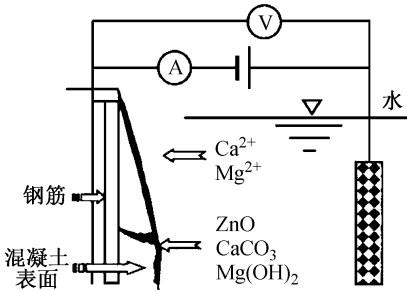


图 6 电化学沉积修复钢筋混凝土裂缝原理

Fig.6 Principle diagrammatic sketch of electrodeposition rehabilitation of cracks in reinforced concrete

不难理解,离子迁移速率会随电解液种类变化,沉积自愈合效果也会有差异,如  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  就优于  $\text{ZnSO}_4$  电解液。电流密度大小对自愈合效果也会产生影响,电流密度越大,早期电阻增速也越快,沉积物产生快但堆积深度小;而电流密度越小,沉积物排列会越有序,愈合裂缝结构越致密。电解质溶液浓

度也会影响离子迁移速率,从而影响裂缝愈合效果。钢筋为金属,可影响离子反应速率,愈接近钢筋表面反应物愈多;阴阳两极亦是如此,阴阳两极附近混凝土的小孔占比会明显增加。可见,电化学沉积自愈合技术可有效改善结构体孔隙分配,提升混凝土水密性,抗压性能提高可达 20%。裂缝表面形成的电沉积物会增加构筑物自重。国外学者一直致力于将电化学技术应用于钢筋混凝土以防止钢筋锈蚀,如脱盐技术、腐蚀抑制剂、电化学再碱化技术等,并取得了一定成果。2000 年,日本的 Otsuki 等<sup>[21]</sup>最早开始对海洋以外的陆地混凝土构筑物开展电化学自愈合试验,试验表明,电沉积可使混凝土裂缝愈合并影响其性能,且对钢筋有脱盐和再钝化作用。综上所述,电沉积技术是非常有潜力的混凝土自愈合方法之一,但因其自愈合效果与裂缝宽度、钢筋保护层厚度、水灰比、溶液温度环境、溶液种类及浓度、通电时间、电流密度等因素密不可分,发展为成熟实用技术尚有一段路程。

## 2 混凝土自主愈合技术机理

自生(自体)愈合受限制因素较多,即使须加入某些可促进愈合的成分,且仅对微小裂缝效果显著。相比之下,工程类自主愈合技术更智能、可控,中大裂缝也可愈合,因此,此技术的研制非常必要。

### 2.1 基于微生物的自主愈合技术

微生物自愈合技术工作机理如图 7 所示。细菌孢子与其他修复剂(如孢子萌芽和细胞生长所需物质等)在混凝土基质中保持休眠状态,当混凝土开裂,水与氧气通过裂缝渗入,细菌在二者活化下扩散,并在裂缝表面形成碳酸氢盐等沉淀物,填充裂缝。因混凝土内部环境恶劣,须利用载体保护细菌芽孢不被挤压,避免高碱度破坏,确保细菌具有良好的生长空间与矿化环境。常用固定载体一般为封装类与吸附类,具体如表 1 所示。封装类是将细菌孢子和其他修复剂注入特殊材料制成的微胶囊

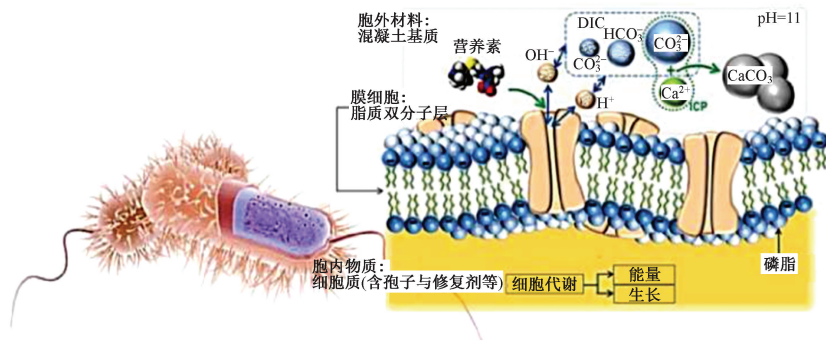


图 7 微生物混凝土自愈合工作机理

Fig.7 Working mechanism of bio-based concrete healing developed at Microlab

中,如玻璃、环氧树脂和三聚氰胺等,微胶囊经处理后,散布于混凝土基质中,裂缝出现,胶囊破裂,愈合剂流出,于裂缝处发生沉淀反应。其优点是可提高愈合质量,拓展修复剂类别;缺点是微胶囊制作复杂,需专业设备,导致成本较高。吸附类则是基于多孔物质的孔隙吸附固定细菌;混凝土开裂时其多孔结构可为细菌提供足够氧气、水和生长空间。

表 1 微生物混凝土自愈封装载体

Table 1 Microbial concrete self-healing package carrier table

固定模式	细菌载体	固定方法	修复最大裂缝宽度/mm
封装载体	环氧树脂	制作微胶囊;包埋细菌孢子和其他治疗剂;将保护材料添加到微胶囊中	0.30
	玻璃		0.40
	三聚氰胺		0.97
	高吸水性聚合物/水凝胶	将细菌孢子、聚合物溶液和引发剂混合;脱气并进行紫外线照射;冷冻干燥	0.50
被吸附载体	硅藻土		0.17
	膨胀珍珠岩	用细菌孢子悬浮液浸渍载体;在烤箱中干燥;涂上防护材料	0.79
	膨胀粘土		0.46
	陶粒		0.51

细菌对混凝土基质要求较高。细菌种类浓度、培养基与孢子萌发程度息息相关;氧会促进孢子代谢。常用的芽孢杆菌适宜生长萌发的 pH 范围较大,一般为 pH=7~9,当 pH=10~11 高碱性时萌发会减缓;温度<10℃时,细菌孢子萌发会有滞后性;而较高细菌浓度或培养基可促使细菌萌发。Mondal 等<sup>[22]</sup>突破芽孢杆菌温度局限性,研发了一种非孢子细菌-放射球菌混凝土,其在室温(27±2℃)及低温(4±1℃)下,可有效自愈裂缝,且可提高混凝土抗压强度与吸水率。

将细菌封装显然比直接掺入更有利于细菌存活,但封装载体种类、包裹技术、封装方式等差异可使自愈效果不同。Zhang 等<sup>[23]</sup>对比膨胀珍珠岩(EP)与膨胀黏土(EC)细菌固定载体,发现 EP 愈合效果更好,愈合 28d 后,EP 修复裂缝宽度值达 0.79mm,EC 为 0.46mm,与表 1 一致。Wang 等<sup>[24]</sup>研究对比硅胶及聚氨酯细菌载体,研究表明,硅胶固定化细菌活性及透水率更高,但聚氨酯强度恢复率为 60%,比硅胶高 5%,总体认为,聚氨酯作为载体优于硅胶。Pungrasmi 等<sup>[25]</sup>用海藻酸钠包裹球形芽孢杆菌并微囊化封装,评价了挤压、喷雾干燥和

冷冻干燥 3 种包裹技术,结果表明,冷冻干燥的细菌孢子存活率最高(100%),挤压和喷雾干燥的细菌孢子存活率分别为 93.8%和 79.9%,冻干孢子展现出较强的自愈能力。不同载体,在混凝土达到自愈的同时,性能产生多样化。Xu 等<sup>[26]</sup>以废橡胶颗粒为细菌载体,发现大橡胶颗粒可为细菌提供更大的生长和矿化空间,愈合性能优于较小颗粒,因橡胶颗粒具有特殊性,其抗裂、抗拉能力优于普通混凝土。细菌混凝土与其他自愈合技术协同作用,也产生了意想不到的愈合效果。Gupta 等<sup>[27]</sup>以生物炭为细菌孢子载体,并加入高吸水性聚合物(SAP)和聚丙烯微纤维(PP),试验表明,生物炭固定化孢子与 SAP 和 PP 结合后析出大量 CaCO<sub>3</sub>,完全封闭裂纹达 700μm,抗渗性和强度恢复能力优于细菌混凝土。认为细菌和 PP 纤维,SAP 等的耦合作用可使混凝土具有出色的自愈性能潜力。

## 2.2 基于胶囊和血管的自主愈合技术

含有自愈合剂的胶囊最先由 Dry 于 1996 年提出,以胶囊为容器(见图 8a),保护和输送愈合剂,当裂缝在水泥基中扩展时,胶囊可能受到机械应力、离子、pH 值或其他刺激触发,愈合剂从中释放,后在裂缝区域中反应,实现自我愈合。胶囊可分为微胶囊和宏胶囊。微胶囊有树脂类、硅胶和 PS 胶囊等;宏胶囊有陶瓷、玻璃、聚合物、PMMA 和水泥基胶囊等。愈合剂最常用的是聚氨酯、异氰酸酯、高吸水性聚合物和环氧基树脂等。基于胶囊原理与仿生血管学,可将混凝土看作人体,通过在混凝土中嵌入输送管道,即“血管”,利用泵或大气压等动力使愈合剂在“血管”网络中流动,裂缝产生,可提供愈合剂,实现重复自主愈合裂缝,其愈合能力相当高。具体机理如图 8b 所示。

Hu 等<sup>[28]</sup>将丙酮稀释后的聚氨酯密封于玻璃胶囊内,嵌入混凝土,发现当丙酮与聚氨酯质量比为 1:5 时,混凝土自愈效果最强;48h 后强度恢复率为 75%,抗弯强度提高了 6%~30%。Du 等<sup>[29]</sup>采用熔融凝聚法制备了以 TDI 为芯材、石蜡为壳材的混凝土自愈合微胶囊,研究表明制备温度、搅拌速率、石蜡与 TDI 的质量比对微胶囊自愈效果有显著影响。Du 等<sup>[30]</sup>还发现同一种愈合剂,环境温度及胶囊外壳层材质对微胶囊混凝土的自愈合能力有显著影响,研究表明,3 种不同壳层成分砂浆自愈合能力在 10℃~50℃范围内随温度的升高而提高;60℃时,石蜡外壳层微胶囊砂浆(AM1)自愈能力下降,石蜡/PE 蜡复合外壳层微胶囊砂浆(AM2)和纳米 SiO<sub>2</sub>/石蜡/PE 蜡复合外壳层微胶囊砂浆(AM3)的

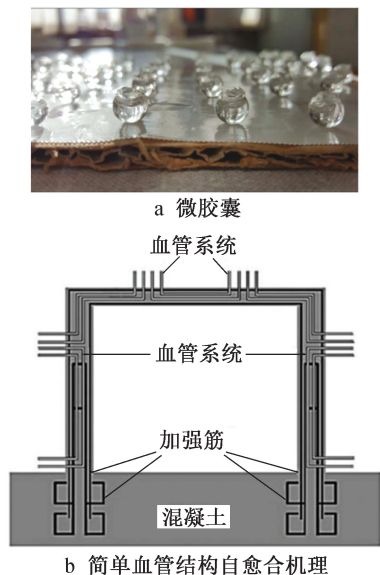


图8 微胶囊及血管结构自愈合机理

Fig.8 Microcapsule diagram and self-healing mechanism of simple vascular structure

自愈能力几乎不变。

除上述胶囊结构外,近年来,紫外线(UV)固化剂被引入自愈合材料领域,机理如图9所示。自愈合系统由防水胶凝胶囊组成,其中填充了紫外线(UV)固化剂和紫外线发生器,将胶凝胶囊通过混凝土搅拌嵌入基质中;当混凝土结构中出现裂缝,裂缝扩展处胶囊破裂,UV固化剂流入裂缝中;当紫外线投射到裂缝处或裂缝长期暴露于太阳光辐射下时,UV固化剂在裂缝周围实现自愈合。2013年,Song等<sup>[31]</sup>研发了一种可利用紫外线或阳光激发混凝土自愈合微裂缝的保护涂层系统。2020年,Lü等<sup>[32]</sup>成功设计了一种新型光诱导自修复机制,首次将紫外线固化剂用作水泥基材料自愈合剂,研究表明,Cel UV样品自愈率达21.3%;利用嵌入式Cel UV和Cel UV胶囊制作自愈合试件,吸水率分别降低了45.28%和50.84%;进行UV固化,降低水渗透率约83.33%和68.38%。在无光条件下,UV固化剂可保存很长时间,其可作为微胶囊内的自愈合剂,也可作为密封或涂层产品。但因紫外线为激发介质,针对隐蔽或隧道工程,其应用将有待商榷。此技术现处于研发阶段,目前尚无工程实例。

基于血管结构自愈合技术可使用大剂量自愈合剂,且系统可连接到混凝土外部,以补充或更换自愈合剂,使混凝土自愈合可持续。Minnebo等<sup>[33]</sup>设计了基于聚合物愈合剂的血管网络系统,通过对研究玻璃替代品(陶瓷、无机磷酸盐水泥IPC、淀粉和PMMA),得出陶瓷和IPC为最佳封装系统;陶

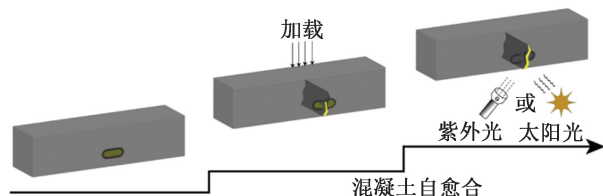


图9 基于紫外线固化剂胶囊的自愈合系统机理

Fig.9 Mechanism of UV curable adhesive capsule-based self-healing system

瓷血管网络可显著改善混凝土梁断裂韧性,有应变集中区;IPC管道与混凝土相容性极好,不影响其力学性能,并产生应变软化现象;因此IPC为最适宜于血管自愈合的系统管道。

综上所述,基于胶囊的自愈合效果受结构(胶囊大小、厚度、材质、粗糙度、分散度、愈合剂种类)及动态因素(温度、胶囊内压力、流动性能、固化时间)等影响。胶囊容器尺寸与混凝土力学性能协同作用,小尺寸影响较小,但无法提供足量愈合剂,而愈合剂量又与混凝土力学性能要求存在冲突,血管结构则解决了该问题。血管与胶囊结构各有优势。胶囊结构更适用于愈合小裂缝,而血管结构更适用于中、大裂缝愈合,故将2种结构协同开发为可持续愈合系统将是未来发展方向。

### 3 混凝土自愈合效果表征评价体系

混凝土自愈合技术优劣由自愈合效果表征,而自愈合效果则由各项性能检测技术直观体现,自愈合效果性能指标表征及相应检测技术组成了混凝土自愈合效果表征评价体系。自愈合效果一般由裂缝宽度、吸水、透水、机械性能、耐氯化物、耐酸性、孔隙率和沉淀生成物等性能指标评价,这些性能的检测技术成为众多学者研究重点。目前显微镜、数字成像和相机照片等视觉观测是评估填充裂缝宽度的首要技术;SEM、XRD衍射图、光谱分析(SEM-EDS)等微观分析手段也被应用于自愈合结构分析中;超声技术也已被广泛应用于裂缝检测,展现出了高于常规视觉检测技术的精确度;电子探针显微分析(EPMA)技术则被应用于记录氯化物进入混凝土后的详细信息,以确定裂缝愈合率。随着电子技术的高速发展,许多学者开始利用模型计算或预测自愈合效果,如人工神经网络技术,准确率较高。Ramadan等<sup>[34]</sup>利用人工神经网络技术开发了一种基于混合遗传算法-人工神经网络(GA-ANN)的人工智能模型,以准确预测混凝土自愈合裂缝的能力,自愈合模型与实际试验数据对比如图10所示,两者相近。

### 4 结语

1) 混凝土自愈合技术已取得较多成果。如利

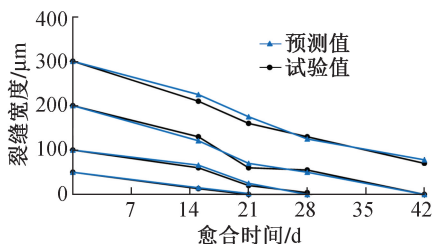


图 10 砂浆裂缝自愈模型预测与试验测量结果对比

Fig.10 The comparison chart of mortar crack self-healing model prediction and experimental measurement results

用紫外线作为激发剂愈合裂缝,基于仿生学原理提出维管网结构理论等,均显示出科研者的极大智慧。但许多技术仍处于研发层次,只有攻克限制应用的关键技术难题,才能实现工程应用。

2) 无论是混凝土自生还是自主愈合技术,自愈效果均受制于裂缝宽度、种类、环境等因素;血管结构被认为是未来很有潜力的自愈合技术,可实现无限期裂缝自愈,一旦应用于工程,将对构筑物寿命产生质的影响。

3) 混凝土自愈合表征评价体系尚不成熟,研究成果也相对较少,现虽在表征微观、宏观结构,性能等方面有一定检测技术,也存在许多评价模型;但针对大型工程,其评价体系是否准确可用有待商榷。

4) 混凝土自生与自主愈合技术各有优劣。混凝土自生愈合技术适用于裂缝小且技术要求相对不高的工程。因其原理及制作较简单,技术相对成熟,应用广泛。如掺加矿物掺合料(粉煤灰、矿粉、火山灰等)及纤维(聚丙烯纤维、钢纤维等)的混凝土应用最广泛;掺加渗透结晶材料的混凝土常被用于防水工程;形状记忆合金(SMA)混凝土则多被应用于桥梁工程。但其自愈合效果不甚理想,且无法人为控制,研究应向更深、更高层次发展。混凝土自主愈合技术的智能性及愈合效果均优于自生愈合技术,理论上技术成熟情况下自愈效果可控,适用于要求寿命较长及可持续发展的工程;因其制作及影响机理复杂,目前研究着重于突破技术壁垒,使广泛应用于实际工程成为可能。如微生物自主愈合技术存在微生物存活率低、微生物与载体选择影响机理不明确、载体加工技术不成熟等问题。胶囊和血管的自主愈合技术存在胶囊及愈合剂最优选择结合问题;血管技术中血管壁结构生产、工程操作难度、对混凝土强度影响问题;愈合效果评价指标不统一、工程造价高、无相应的工程标准等问题。显然,技术的不成熟限制了其实际应用。

混凝土产业属能源消耗及环境污染行业,构筑物的过早失效,使基础设施面临紧迫的可持续难题;而裂缝智能自愈合技术的成熟会使构筑物寿命得到倍数级延长,实现混凝土材料可持续发展。

#### 参考文献:

- [1] SAHMARAN M, KESKIN S B, OZERKAN G, et al. Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash [J]. Cement and concrete composites, 2008, 30(10): 872-879.
- [2] ZHANG D, WU H, LI V C, et al. Autogenous healing of engineered cementitious composites (ECC) based on MgO-fly ash binary system activated by carbonation curing [J]. Construction and building materials, 2020, 238: 117672.
- [3] LI G, LIU S, NIU M, et al. Effect of granulated blast furnace slag on the self-healing capability of mortar incorporating crystalline admixture [J]. Construction and building materials, 2020, 239: 117818.
- [4] CHINDASIRIPHAN P, YOKOTA H, PIMPAKAN P. Effect of fly ash and superabsorbent polymer on concrete self-healing ability [J]. Construction and building materials, 2020, 233: 116975.
- [5] DANNER T, HJORTH JAKOBSEN U, GEIKER M R. Mineralogical sequence of self-healing products in cracked marine concrete [J]. Minerals, 2019, 9(5): 284.
- [6] VAN T K, WANG J, DE A M A, et al. Comparison of different approaches for self-healing concrete in a large-scale lab test [J]. Construction and building materials, 2016, 107: 125-137.
- [7] LI D, CHEN B, CHEN X, et al. Synergetic effect of superabsorbent polymer (SAP) and crystalline admixture (CA) on mortar macro-crack healing [J]. Construction and building materials, 2020, 247: 118521.
- [8] 朱国飞, 黄浩瀚, 崔宏志. 纤维和高吸水性树脂组合的自修复水泥基材料吸水性研究 [J]. 混凝土, 2015(10): 87-91. ZHU G F, HUANG H H, CUI H Z. Study on water absorption of self-healing cementitious materials with a combination of fibers and highly absorbent resins [J]. Concrete, 2015(10): 87-91.
- [9] ROIGFLORES M, PIRRITANO F, SERNA P, et al. Effect of crystalline admixtures on the self-healing capability of early-age concrete studied by means of permeability and crack closing tests [J]. Construction and building materials, 2016, 114: 447-457.
- [10] 杨璐, 苏青海. 纳米级混凝土防水修复材料性能试验研究 [J]. 中国建筑防水, 2018(13): 1-5. YANG L, SU Q H. Experimental study on the performance of nanoscale concrete waterproof repair materials [J]. China construction waterproofing, 2018(13): 1-5.
- [11] BEIGI M H, BERENJIAN J, LOTFI OMRAN O, et al. An experimental survey on combined effects of fibers and nanosilica on the mechanical, rheological, and durability properties of self-compacting concrete [J]. Materials & design, 2013, 50: 1019-1029.
- [12] SANJUAN M A, ANDRADE C, BENTUR A, et al. Effect of crack control in mortars containing polypropylene fibers on the corrosion of steel in a cementitious matrix [J]. ACI materials journal, 1997, 94(2): 134-141.

- [13] SINGH H, GUPTA R. Influence of cellulose fiber addition on self-healing and water permeability of concrete [J]. *Case studies in construction materials*, 2020, 12: e00324.
- [14] CHOI H, INOUE M, KWON S, et al. Effective crack control of concrete by self-healing of cementitious composites using synthetic fiber [J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2016, 9(4): 248.
- [15] EL-NEWIHY A, AZARSA P, GUPTA R, et al. Effect of polypropylene fibers on self-healing and dynamic modulus of elasticity recovery of fiber reinforced concrete [J]. *Fibers*, 2018, 6(1): 9.
- [16] KIM S, YOO D, KIM M, et al. Self-healing capability of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete after exposure to cryogenic temperature [J]. *Cement and concrete composites*, 2019, 104: 103335.
- [17] SHIN M, ANDRAWES B. Emergency repair of severely damaged reinforced concrete columns using active confinement with shape memory alloys [J]. *Smart materials and structures*, 2011, 20(6): 065018.
- [18] PEREIROBARCELO J, BONET J, GOMEZPORTILLO S, et al. Ductility of high-performance concrete and very-high-performance concrete elements with Ni-Ti reinforcements [J]. *Construction and building materials*, 2018, 175: 531-551.
- [19] ARCE G A, HASSAN M M, MOHAMMAD L N, et al. Self-healing of SMA and steel-reinforced mortar with microcapsules [J]. *Journal of materials in civil engineering*, 2019, 31(2).
- [20] EL-HACHA R, ABDELRAHMAN K. Behaviour of circular SMA-confined reinforced concrete columns subjected to eccentric loading [J]. *Engineering structures*, 2020, 215: 110443.
- [21] OTSUKI N, RYU J S, MIYAZATO S, et al. An experimental study on the effectiveness of electrodeposition method for RC [J]. *Concrete research and technology*, 2000, 11(1): 85-93.
- [22] MONDAL S, DAS P, DATTA P, et al. *Deinococcus radiodurans*: a novel bacterium for crack remediation of concrete with special applicability to low-temperature conditions [J]. *Cement and concrete composites*, 2020, 108: 103523.
- [23] ZHANG J, LIU Y, FENG T, et al. Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete [J]. *Construction and building materials*, 2017, 148: 610-617.
- [24] WANG J, VAN T K, DE B N, et al. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete [J]. *Construction and building materials*, 2012, 26(1): 532-540.
- [25] PUNGRASMI W, INTARASOONTRON J, JONGVIVATSAKUL P, et al. Evaluation of microencapsulation techniques for MICP bacterial spores applied in self-healing concrete [J]. *Scientific reports*, 2019, 9(1): 12484.
- [26] XU H Y, LIAN J J, GAO M M, et al. Self-healing concrete using rubber particles to immobilize bacterial spores [J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019, 12(14): 2313.
- [27] GUPTA S, KUA H W, PANG S D. Healing cement mortar by immobilization of bacteria in biochar: an integrated approach of self-healing and carbon sequestration [J]. *Cement and concrete composites*, 2018, 86: 238-254.
- [28] HU Z, HU X, CHENG W, et al. Performance optimization of one-component polyurethane healing agent for self-healing concrete [J]. *Construction and building materials*, 2018, 179: 151-159.
- [29] DU W, YU J, GU Y, et al. Preparation and application of microcapsules containing toluene-di-isocyanate for self-healing of concrete [J]. *Construction and building materials*, 2019, 202: 762-769.
- [30] DU W, YU J, GU S, et al. Effect of temperatures on self-healing capabilities of concrete with different shell composition microcapsules containing toluene-di-isocyanate [J]. *Construction and building materials*, 2020, 247: 118575.
- [31] SONG Y K, JO Y H, LIM Y J, et al. Sunlight-induced self-healing of a microcapsule-type protective coating [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(4): 1378-1384.
- [32] LÜ L, GUO P, LIU G, et al. Light induced self-healing in concrete using novel cementitious capsules containing UV curable adhesive [J]. *Cement and concrete composites*, 2020, 105: 103445.
- [33] MINNEBO P, THERENS G, DE VALCK G, et al. A novel design of autonomously healed concrete: towards a vascular healing network [J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017, 10(1): 49.
- [34] RAMADAN S A, NEHDI M L. Modeling self-healing of concrete using hybrid genetic algorithm-artificial neural network [J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017, 10(2): 135.

### (上接第 61 页)

- [16] 向君正, 宋慧, 冷梦辉, 等. 透水混凝土冻融剥蚀成因分析 [J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(7): 2215-2224.
- XIANG J Z, SONG H, LENG M H, et al. Cause analysis of freeze-thaw erosion of pervious concrete [J]. *Bulletin of the Chinese ceramic society*, 2021, 40(7): 2215-2224.
- [17] KEVERN J T, SCHAEFER V R. Mixture proportioning considerations for improved freeze-thaw durability of pervious concrete [C]// *International Symposium Cold Regions Development*, 2013.
- [18] 王艳, 张爱珍, 任春生. 正交试验设计与优化的理论基础与应用进展 [J]. *分析试验室*, 2008, 27(S2): 333-334.
- WANG Y, ZHANG A Z, REN C S. Theoretical basis and application progress of orthogonal experimental design and optimization [J]. *Chinese journal of analysis laboratory*, 2008, 27(S2): 333-334.
- [19] MATUSINOVIĆ T, ŠIPUŠIĆ J, VRBOS N. Porosity-strength relation in calcium aluminate cement pastes [J]. *Cement and concrete research*, 2003, 33(11): 1801-1806.
- [20] ALI U O, BULENT B. A comparison study of porosity and compressive strength mathematical models with image analysis [J]. *Computational materials science*, 2008, 43(4): 974-979.