

绿色延性水泥基复合材料裂缝自愈合性能

鲍文博, 王东旭, 王怀成

(沈阳工业大学建筑与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 绿色延性水泥基复合材料 (green toughness cementitious composites, GTCC), 是借鉴高延性水泥基复合材料 (engineered cementitious composites, ECC) 技术开发的一款聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 纤维增强尾矿砂水泥基复合材料, 该复合材料以大比例尾矿砂替代天然细骨料, 具有经济、环保和延性特性。目前对于该复合材料的研究主要局限于产品制备、力学性能和耐久性等方面, 有关 GTCC 裂缝自愈合性能的研究至今尚未见报道。为了探究该复合材料的自愈合性能, 设计了尾矿砂替代天然砂比率为 50% 的 3 组不同水胶比的立方体试件, 采用抗压强度恢复率法对 GTCC 的自愈合性能进行了研究, 研究了损伤龄期、养护龄期、养护环境及干湿循环周期等因素对该新型材料自愈合效果的影响, 揭示了绿色延性水泥基复合材料在不同条件下的自愈合规律。结果表明: 该复合材料的损伤龄期越早, 其自愈合效果越好; 其自愈合效果随着自愈合养护龄期的增加而增加, 但后期增长率较早期增长率越来越弱; 干湿循环养护环境相对其它环境, 更有利于其自愈合发生; 自愈合作用主要发生在 21 个干湿循环之前。

关键词: 绿色延性水泥基材料 (GTCC); 尾矿砂; 聚乙烯醇 (PVA) 纤维; 抗压强度恢复率; 自愈合

中图分类号: TU411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0396-05

Experimental Study on Self-Healing Performance of Crack of Green Toughness Cementitious Composites

BAO Wenbo, WANG Dongxu, WANG Huaicheng

(School of Architecture and Civil Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Green toughness cementitious composites (GTCC) is one kind of polyvinyl-alcohol (PVA) fiber-reinforced tailing sand engineered cementitious composites, which was developed by engineered cementitious composites (ECC) technology. The composite replaces natural fine aggregate with a large proportion of tailing sand, which has the characteristics of economy, environmental protection and ductility. At present, the research on this composite material is mainly confined to the aspects of product preparation, mechanical properties and durability. The research on the self-healing property of GTCC cracks has not been reported yet. In order to explore the self-healing properties of the composites, three groups of cube specimens containing 50% tailings sand and 50% natural sand with different water-binder ratios were designed, the self-healing properties of GTCC were studied by compressive strength recovery method. Through the compressive strength experiment, the influences of damage age, self-healing age, curing condition and cycles of wet-dry conditioning on the self-healing effect of the new material were discussed. The results show that the earlier the composite material is damaged, the better the self-healing effect is. The self-healing effect increases with the increase of self-healing age, but the later growth rate is weaker than the early growth rate. The wet-dry conditioning is more conducive to its self-healing than other environment. Self-healing occurs primarily before the 21st wet-dry cycles.

Key words: green toughness cementitious composites (GTCC); tailings sand; polyvinyl alcohol (PVA) fiber; compressive strength recovery method; self-healing

1 前言

在混凝土的服役期间, 由于承载或环境作用, 裂缝

的出现通常是不可避免的。裂缝对混凝土结构的负面影响是多方面的: 对结构的力学性能产生不良影响, 从而降低了结构的使用功能; 为有害物质进入基体提供了途径, 使得有害物质进入结构, 腐蚀钢筋, 并对周围的混凝土造成损害。裂缝的出现增加了混凝土的维护费用, 降低了结构的使用年限。可见, 修复混凝土结构因开裂而失去的性能显得极为迫切。

研究证明, 混凝土材料在一定条件下具有自愈合性

收稿日期: 2017-10-18 修回日期: 2017-12-08

基金项目: 辽宁省教育厅科学基金项目 (LGD2016007)

第一作者: 鲍文博, 男, 1958 年生, 教授, 博士生导师, Email: wenbobao@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.10

能^[1-3]。混凝土的损伤愈合包括了化学和物理等一系列复杂过程, 相关研究认为混凝土裂缝损伤的愈合机理包括: 未水化水泥的二次水化作用、C—S—H 的膨胀作用、碳酸钙晶体的沉淀作用、水中的杂质填充裂缝, 以及开裂面的剥落物质填充裂缝等。尽管这些机理对愈合都有促进, 但是碳酸钙的沉淀作用是混凝土裂缝自愈合的主要机理^[1]。混凝土裂缝自愈合的程度取决于裂缝的宽度, 细微裂缝比大裂缝更易完全愈合且愈合速率更快。在许多带有细微裂缝的混凝土结构的自愈合试验中, 裂缝可以完全地愈合^[1, 4]。但是, 因为大部分混凝土是脆性的, 而且不能控制形成足够细微的裂缝, 因此混凝土结构发生自愈合的现象还是很有限的。高延性水泥基复合材料(engineered cementitious composites, ECC)是近些年研发的一种超高延性的水泥基复合材料, 其拉伸应变可以达到 3%~5%, 同时具有多裂缝开裂特征并可约束裂缝的宽度不大于 60 μm , ECC 细密开裂的属性非常有利于自愈合行为的发展, 而这一特性正是脆性混凝土所不具备的^[4]。在控制实验室条件下, ECC 的自愈合广泛而且可靠, 在包括氯化环境和高碱性环境在内的一系列严酷的环境下, ECC 试件的渗水性和力学性能都得到了恢复^[5-8]。有研究对自愈合产物进行了表征, 发现水泥基材料进一步水化及 C—S—H 凝胶和碳酸钙晶体的生成是裂缝自愈合的主要原因^[9]。绿色延性水泥基材料(green toughness cementitious composites, GTCC)是借鉴 ECC 技术, 以尾矿砂替代天然细骨料开发的一种聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)纤维增强尾矿砂水泥基复合材料, 也具有裂缝开裂受控的特点。尾矿砂不仅能够

满足所替代的天然砂细骨料的工作性能, 使得水泥基复合材料具有良好的韧性, 而且使用大比例尾矿砂来替代细骨料可以有效减少天然砂的消耗、促进尾矿砂的废旧利用, 对节约资源、改善环境及促进矿业资源的可持续发展, 具有积极重要的意义。

目前, 关于普通混凝土材料的裂缝自愈合现象已被大量的研究所验证^[6-8, 10-12], 对于 ECC 的自愈合性能近年来也开展了许多研究^[4, 9, 13-17], 但对于 GTCC 裂缝自愈合性能的研究却尚未见报道。本研究通过施加一定程度的损伤, 研究 GTCC 在不同条件下裂缝自愈合的发展规律, 以及预裂龄期、自愈合养护龄期、养护环境和干湿循环周期等因素对于 GTCC 自愈合的影响规律, 为 GTCC 的工程应用提供参考。

2 实验

2.1 实验材料

本实验采用大比例固体废弃物替代率制备 GTCC, 尾矿砂替代天然砂比率达到 50%, 粉煤灰掺量达到 55%。本研究考虑水胶比的影响, 共设计 3 组试验, 水胶比分别为 0.40、0.45 和 0.50, 相应试验组的编号依次为 GTCC-0.4、GTCC-0.45 和 GTCC-0.5, PVA 纤维的体积掺量采用 2%, GTCC 其余组分的具体质量配合比如表 1 所示。试验采用标号为 P. O42.5 的普通硅酸盐水泥, 细骨料采用粒径为 0.15~0.315 mm 范围的铁矿尾矿砂和天然砂混合细骨料, 纤维采用长度为 12 mm 的 PVA 纤维, 纤维性能指标如表 2 所示, 粉煤灰采用电厂一级粉煤灰。

表 1 水泥基复合材料组分质量配合比

Table 1 Compositions mass proportion of cementitious composites

Water-binder ratio *	Cement	Fly ash	Natural sand	Tailing sand	Sand-binder ratio	HRWR **	Superplasticizer
0.40, 0.45, 0.50	1.0	1.2	0.39	0.39	0.36	0.02	0.03

Notes: Water-binder ratio * is the mass ratio of water and cement + fly ash; HRWR **: High range water reducer.

表 2 PVA 纤维性能指标

Table 2 Performance of PVA fiber

Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Tenacity/MPa	Modulus/GPa	Elongation/%	Length/mm	Titer/mm
1.35	1250	35	8	12	20

2.2 试样的制备

先将水泥、粉煤灰、砂子和增稠剂干拌 2 min, 然后加水 and 减水剂湿拌 4 min, 搅拌均匀后, 再加入纤维搅拌 2.5 min, 人工将搅拌缸沉入细骨料搅起后, 继续自动搅拌 1.5 min, 搅拌完成后, 将搅拌均匀的拌合物装入尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的正方体试模成型, 振捣密实后置入标准实验室空气中养护。养护过程中, 试件上

面覆盖一层塑料薄膜, 以防止水分蒸发。养护 12 h 后, 拆模, 将试件浸没于水中养护, 养护至相应的龄期, 以备试验之用。

2.3 实验方法

2.3.1 试件的预裂

根据试验设计的龄期, 在达到相应的龄期时, 对试件进行单轴抗压试验压至破坏, 确定该组试件的抗压强

度,然后将准备预裂的试件用相同的压力试验机、加载方式和加载速度,按照抗压强度的 75% 的荷载进行加载预裂。

2.3.2 自愈合试验

基于预制损伤试件,进行不同环境下的自愈合养护,并采用强度恢复法对 GTCC 的损伤自愈合以及各种因素的影响规律进行研究。研究采用单轴抗压试验,抗压试验之前,先将置于水中养护的试件取出放于实验室通风良好处 5 h,使其含水率基本一致。使用 50 t 压力试验机进行抗压试验。采用位移控制,加载速度为 0.5 mm/min。

2.3.3 试验方案

水泥基复合材料受损开裂后,其力学性能将会有不同程度的降低,通过自愈合养护后其强度会有不同程度的恢复,强度的恢复程度是相应材料自愈合特性的重要表征。本研究使用相对抗压强度恢复法,对绿色延性水泥基复合材料 GTCC 的自愈合特性进行了研究,并讨论了预裂龄期、自愈合龄期、自愈合养护环境以及干湿循环次数对自愈合性能的影响规律。

2.3.4 评价自愈合方法

参考文献^[10, 18],使用强度恢复率对试件自愈合程度进行表征:

$$\text{强度恢复率} = \frac{\text{养护后带裂缝试件的抗压强度}}{\text{相同龄期无裂缝试件的抗压强度}} \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 损伤龄期对自愈合性能影响

损伤龄期是指对试件进行预裂损伤之时所具有的养护龄期。试验设计了 3 个损伤龄期,分别在试件龄期达到 14、28、60 d 时进行预裂,然后将试件置入水中,养护 28 d 后对试件进行抗压强度试验,获得其自愈合修复后试件的抗压强度,进而得到各组试件的强度恢复率,结果如图 1 所示。

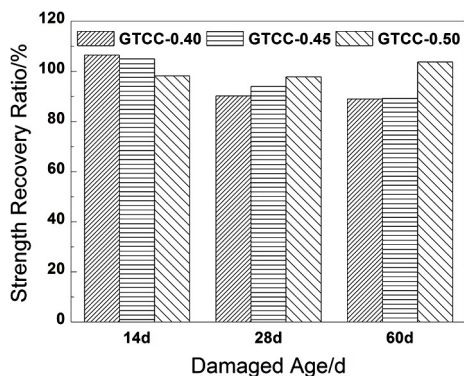


图 1 损伤龄期对不同水胶比的试件的强度恢复率的影响

Fig. 1 Effect of damage ages on compressive strength recovery ratio of different water-binder ratio specimen

由图 1 可见,3 种水胶比、各损伤龄期的试件在经过 28 d 自愈合养护后,其强度恢复率均达到 90% 以上,其中 14 d 龄期损伤试件的抗压强度恢复率都接近于甚至超过 100%,表明 GTCC 具有很好的自愈合性能。

损伤龄期对 GTCC 损伤试件的强度恢复率具有显著影响,除损伤龄期为 60 d 的 GTCC-0.50 实验组外,其余试件的抗压强度恢复率均随损伤龄期的增大而明显变小,可见在一定的损伤龄期范围内,GTCC 裂缝损伤出现越晚其自愈合效果相对越差。这主要是因为随着龄期的增加,GTCC 试件中未水化的水泥颗粒将会越来越少,自愈合养护中能够在裂缝处生成水泥的二次水化产物也就越来越少,致使试件裂缝自愈合的能力逐渐降低。从这个角度看,GTCC 裂缝损伤出现的越早对后期自愈合越有利。

水胶比对 GTCC 损伤试件的强度恢复率有明显影响,对于 14 d 龄期预裂试件,其 28 d 自愈合强度恢复率均随着随着水胶比增大而降低,28 d 和 60 d 龄期预裂试件的结果正好相反,自愈合强度恢复率均随着随着水胶比增大而增加。这可能是因为:水化反应不均衡,早期预裂损伤的自愈合程度取决于水化反应进程,而晚期预裂损伤的自愈合程度主要取决于试件中剩余未水化的水泥颗粒的数量。

3.2 自愈合龄期对自愈合性能影响

自愈合龄期是指试件预裂之后所实施的自愈合养护龄期。分别考察预裂龄期为 14 d 的试件经过 28、60 和 120 d 的自愈合养护后强度的变化规律,与同龄期无损伤试件进行对比,分析自愈合龄期对试件损伤自愈合能力的影响。结果如图 2 所示。

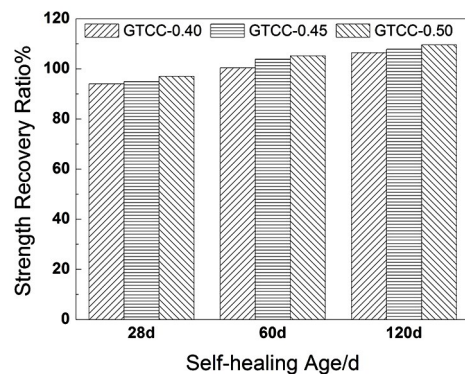


图 2 自愈合龄期对不同水胶比的试件的强度恢复率的影响

Fig. 2 Effect of self-healing ages on compressive strength recovery ratio of different water-binder ratio specimen

由图 2 可知,随着自愈合养护龄期增大,GTCC 试件的强度恢复率也随之增大。其中 60 和 28 d 的自愈合养护龄期的试件相比,强度恢复率增长得相对较快,60 d 自

愈合养护龄期试样均比 28 d 自愈合龄期试样增长了近 10%，而且强度恢复率也均超过了 100%，而到了 120 d 自愈合龄期，强度恢复率增大得则相对不明显，比 60 d 自愈合龄期试样强度恢复率增长了约 4%~6%。这可能是因为，随着自愈合龄期的增加，GTCC 基体的水化作用更加充分，提高了纤维与基体之间的界面黏结力，使纤维的桥接强度提高，从而最终强度得到了提升。而达到一定的自愈合龄期后，GTCC 试件的自愈合效果与前一阶段相比不明显，原因可能是 GTCC 试件中未水化的水泥颗粒在前面的自愈合龄期已经发生充分的水化反应，而随着自愈合龄期的延长，试件中可以发生水化反应的未水化水泥颗粒越来越少，所以自愈合效果提升没有之前明显。

3.3 自愈合养护环境对自愈合性能影响

对损伤龄期 28 d 的试件，采用以下 3 种不同的自愈合养护模式：

(1) 干湿循环养护：将预裂后的试件置于水中浸泡 24 h，然后取出置于实验室空气中晾干 24 h，如此反复，直至自愈合龄期。

(2) 水中养护：将预裂后的试件浸没于水中养护。

(3) 干燥空气中养护：将预裂后的试件一直置于实验室空气中养护。

所有试件自愈合养护至 120 d，达到龄期后，对试件进行抗压强度试验，并与同条件无损伤试件进行对比，分析养护环境对裂缝自愈合性能的影响。所得结果如图 3。

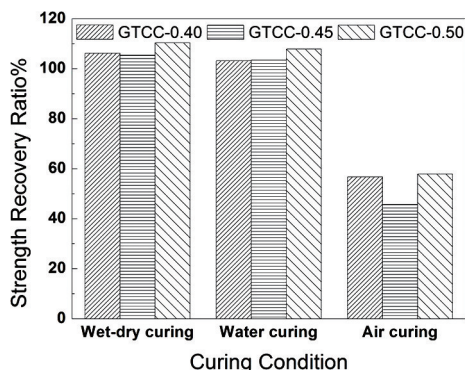


图 3 养护环境对不同水胶比的试件的强度恢复率的影响

Fig. 3 Effect of curing conditions on compressive strength recovery ratio of different water-binder specimen

对比 3 种环境下的 GTCC 试件的自愈合恢复效果，很明显可以看出在干燥空气环境下试件的强度恢复率比干湿循环和水中养护后的低很多，可见在干燥空气中养护自愈合效果不好。干湿循环和水中养护环境下的试件的强度恢复率均超过了 100%，说明自愈合现象的发生，

干湿循环环境下试件的强度恢复率比水中养护环境下要略高 2.5%，两种养护环境下的强度恢复率均比干燥空气中的要高出 50% 以上。

干湿循环养护的自愈合效果比水中养护的自愈合效果略微好一些，主要原因是粉煤灰的形态效应使得水泥浆体需水量降低，而且能使粉煤灰颗粒充分填充到水泥浆孔隙中。如此循环，可以促进裂缝愈合。而在干燥空气中养护的试件，由于未水化的水泥颗粒不能与水接触发生水化反应，所以试件的裂缝几乎不发生自愈合。由试验可知，GTCC 材料需要有适量水和空气的参与才能达到好的自愈合效果。

3.4 干湿循环周期对自愈合性能影响

干湿循环养护是模拟自然养护环境的初级模型，将预裂后的 GTCC 试件置于水中浸泡 24 h，然后取出置于空气中晾干 24 h，将此定义为 1 个干湿循环周期。试验采用 28 d 龄期的试件预裂，然后进行干湿循环养护，选择循环周期分别为 7T、14T、21T、28T (T 在此表示循环周期数)，研究干湿循环周期对自愈合性能的影响规律。所得结果见图 4。

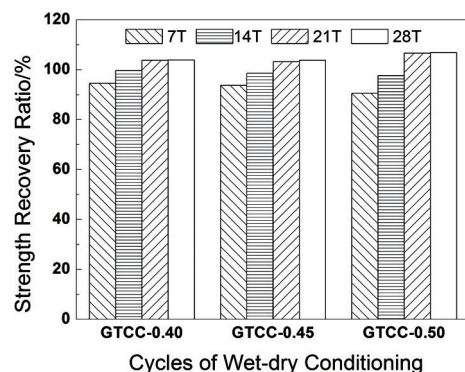


图 4 干湿循环周期对不同水胶比试件的抗压强度恢复率的影响

Fig. 4 Effect of wet/dry conditioning cycles on compressive strength recovery ratio of different water-binder ratio specimen

根据图 4 可知，3 种水胶比试件在 7T、14T、21T 循环周期内，抗压强度恢复率随循环周期增大增长得非常快，14T 比 7T 高出 5.5%，21T 比 14T 高出 6%；而将 GTCC 试件养护到 28T，与 21T 的抗压强度恢复率相比，增长几乎停滞，增长不足 0.5%。在前几个周期，GTCC 试件的强度恢复率不断增加的原因可能是试件中大量的胶凝材料进一步水化所引起的。过了 21 个周期之后，试件的强度恢复率增长不多，可能是未水化的胶凝材料剩余较少，未能反应生成足够的二次水化产物填充裂缝，以继续明显地提高自愈合效果。

4 结 论

研究了损伤龄期、自愈合养护龄期、养护环境和干湿循环周期等因素对 GTCC 自愈合性能的影响,得到如下结论:

(1) 损伤龄期越早,试件的裂缝自愈合的效果越好,随着裂缝出现时间的延长,自愈合的效果随之降低;14、28 和 60 d 龄期时预裂的试件,其强度恢复率均达到了 90% 以上,其中 14 d 时预裂的试件,强度恢复率甚至有超过了 100%;

(2) 裂缝的自愈合效果随着自愈合龄期的增加而增加,前期增长较快,后期增长趋缓。将带裂缝试件养护至 60 d 比 28 d 自愈合效果有显著提高,60 d 的强度恢复率比 28 d 的增长了近 10%,且 60 d 的强度恢复率超过了 100%;在 120 d 自愈合龄期时,强度恢复率继续增加,但是相对不明显,比 60 d 的增加了 4%~6%;

(3) 自愈合养护环境对自愈合效果有显著影响。其中干湿循环养护环境比水中养护环境的自愈合效果略好,强度恢复率高出 2%~3%;干燥空气环境下养护自愈合效果最不明显,强度恢复率不足 50%;

(4) 自愈合效果随着干湿循环周期的增大而增加。强度恢复率的增长主要都发生在 21 个周期(21T)之前,14T 的强度恢复率比 7T 要高出 5.5%,21T 的比 14T 高出 6%;28T 的比 21T 增长不足 0.5%。28T 之后,强度恢复率增长几乎停滞。

参考文献 References

- [1] Neville A. *Concrete International*[J], 2002, 24(11): 76-82.
- [2] Hearn N. *Materials and Structures*[J], 1998, 31(8): 563-567.
- [3] Lv Z, Chen H. *Materials and Structure*[J], 2013, 46: 1881-1892.
- [4] Herbert E N, Li V C, et al. *Materials*[J], 2013, 6: 2831-2845.
- [5] Fang Yonghao(方永浩), Yu Tao(余 韬), Lv Zhenglong(吕正龙). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2012, 40(11): 1537-1543.

- [6] Liu Surui(刘素瑞), Yang Jiujun(杨久俊), Wang Zhanzhong(王战忠), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(8): 1083-1089.
- [7] Liu Surui(刘素瑞), Yang Jiujun(杨久俊), Wang Zhanzhong(王战忠), et al. *Concrete*(混凝土)[J], 2016, 315(1): 79-83.
- [8] Liu Surui(刘素瑞), Yang Jiujun(杨久俊), Wang Zhanzhong(王战忠), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015 (S2): 171-175.
- [9] Kan Lili(阚黎黎), Shi Huisheng(施惠生), Zhai Guangfei(翟广飞), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2011, 39(4): 682-689.
- [10] Liu Xiaoyan(刘小艳), Yao Wu(姚 武), Song Xiaofang(宋晓芳), et al. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报)[J], 2005, 8 (2): 184-188.
- [11] Li Houxiang(李厚祥), Tang Chunan(唐春安), Zeng Sanhai(曾三海), et al. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报)[J], 2004, 26(3): 27-29.
- [12] Yao Wu(姚 武), Zhong Wenhui(钟文慧). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2006, 20(1): 24-28.
- [13] Kan Lili(阚黎黎), Xu Chao(徐 超), Zhu Jin(朱 璠), et al. *Journal of Water Resources & Water Engineering*(水资源与水工程学报)[J], 2015, 26(6): 167-172.
- [14] Kan Lili(阚黎黎), Cao Hao(曹 号), Sheng Haoyu(盛昊煜), et al. *Journal of Materials Science & Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2016, 34(3): 394-399.
- [15] Kan Lili(阚黎黎), Shi Huisheng(施惠生), Qu Guangfei(瞿广飞), et al. *Journal of Tongji University(Natural Science)*(同济大学学报(自然科学版))[J], 2011, 37(10): 1517-1523.
- [16] Tomoya N, Sukumin K, Daisuke H, et al. *Materials*[J], 2014, 7: 2141-2154.
- [17] Yang Y Z, Yang E H, Li V C. *Cement and Concrete Research*[J], 2011, 41: 176-183.
- [18] Zeng Junjie(曾俊杰), Fan Hongzhi(范宏志), Xiong Jianbo(熊建波), et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2015, 34(10): 3052-3053.

(编辑 惠 琼)