第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200767

固化海水离子裂缝自修复剂制备及其在硬化水泥浆体中的作用机理

黄浩良[1,2]，吴欣桐[1]，刘 昊[1]，彭楚汗[1]，胡 捷[1,2]，殷素红[1,2]，韦江雄[1,2]，余其俊[1,2]

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院，广州 510640；2. 广东省建筑材料低碳技术工程技术研究中心，广州 510640)

摘 要：设计了可固化海水腐蚀性离子并加速裂缝愈合的新型自修复剂，并用于制备自修复功能骨料，同时对其对混凝土中裂缝的修复机制进行探讨。结果表明：自修复剂对 400 μm 宽裂缝 24 h 的表面愈合率>80%，愈合速度提高 3 倍；在裂缝口处快速形成并使裂缝愈合的沉淀物主要为水镁石和方解石，在破裂功能骨料内部的自修复产物则为羟钙石、方解石、Friedel 盐的扩散速度和沉淀物热力学平衡常数共同决定了自修复产物矿相的空间分布和矿相演变。

关键词：裂缝自修复；离子固化；快速愈合；海洋环境；水泥混凝土
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1619–12
网络出版时间：2021–06–18

Seawater-ion-bound Self-healing Agents and the Working Mechanism in Cracked Hardened Cement Paste

HUANG Haoliang[1,2], *WU Xintong*[1], *LIU Hao*[1], *PENG Chuhan*[1], *HU Jie*[1,2], *YIN Suhong*[1,2], *WEI Jiangxiong*[1,2], *YU Qijun*[1,2]
(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangdong Low Carbon Technologies Engineering Centre for Building Materials, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A self-healing agent that can bind aggressive seawater ions and accelerate the healing process was developed, which was encapsulated as artificial aggregates. The closure ratio of a 400-μm-wide crack is 80% after self-healing for 24 h in seawater by using the self-healing agent, which is 4 times greater than that in referenced specimens. The reaction products formed at the crack mouth are mainly brucite and calcite, while in the aggregates intersected by the crack there are portlandite, calcite, Friedel's salt, ettringite and hydrotalcite, indicating that the aggressive ions can be bound by the self-healing agent. The mineralogy and distribution characteristic of the reaction products are dependent on the diffusion of the ions dissolving from the agents and the thermodynamic equilibrium constants of the reaction products.

Keywords: self-healing of cracks; ion binding; fast self-healing; marine environments; cement and concrete

为大规模开发利用海洋资源，促进海洋经济的发展，我国海洋构筑物的建设不断增长。具有抗压强度高、成本相对低廉、成型方便等优点的水泥混凝土是使用最广泛的建筑材料。然而混凝土是一种脆性材料，受到拉应力时容易开裂[1–2]。海洋环境对于钢筋混凝土而言是严酷的服役环境，Cl^-，SO_4^{2-}，Mg^{2+}等腐蚀性离子对钢筋混凝土有严重的危害作用[3]。在海洋环境中，混凝土一旦开裂则外部侵蚀性离子可通过裂缝快速进入混凝土内部[4–5]，从而加速混凝土基体的性能劣化且诱发钢筋锈蚀[6–7]，大幅缩短海洋混凝土结构的服役寿命。因此，若海工混凝土结构能对其裂缝进行主动诊断并具备自我修复

收稿日期：2020–10–14。　修订日期：2020–11–16。
基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFB030309904)；国家自然科学基金项目(51602050，51872097)；硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(SYSJJ2020-09)；先进土木工程材料教育部重点实验室(同济大学)开放基金(202005)。
第一作者：黄浩良(1983—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2020–10–14.　**Revised date:** 2020–11–16.
First author: HUANG Haoliang (1983–), male, Associate researcher.
E-mail: h.l.huang@msn.com

裂缝的能力，将大幅延长结构的服役寿命，提高海洋建设的经济效益、社会效益、环境效益。

已有的研究表明，自愈合是混凝土与生俱来的特性，裂缝在有充足水份的条件下能逐渐自生愈合，即为裂缝自愈合[8]，并不增加混凝土的造价。然而，水泥基材料自生愈合的过程比较缓慢，且只能使微小的裂缝局部填充[9–10]。为此，研究人员尝试向混凝土加入修复剂以提高其裂缝自修复的能力。这些自修复剂包括内置于玻璃纤维管或微胶囊的粘结剂[11–14]、矿物添加剂[15–18]、诱导碳酸钙沉积的微生物[19–22]、离子络合剂[23–24]等。通过掺入自修复剂，混凝土裂缝自修复效果在合适环境条件下可得到较大的提高[25–26]。然而，目前大部分针对裂缝自修复的研究都针对淡水条件[27–28]，而在海洋环境中服役的钢筋混凝土结构一旦开裂腐蚀离子便随海水进入裂缝内部并开始腐蚀钢筋和混凝土。另外，在裂缝完全愈合前，海水腐蚀离子仍能持续进入裂缝内部，从而大幅减弱裂缝自修复对混凝土结构寿命的延长作用。因此，在高盐的海水环境中要使自修复技术能有效提高开裂混凝土的耐久性，就必须使裂缝在短时间内实现完全愈合，同时尽可能减弱已进入裂缝内部的腐蚀离子的危害。本研究的前期工作根据化学热力学理论从固化海洋腐蚀离子的难溶沉积物 Friedel 盐、钙矾石和水镁石、水滑石等出发，通过结合 CaO 和 Al_2O_3 并调整其比例，逆向设计了具有化学固化海洋腐蚀离子的自修复剂[29]。在此基础上，本研究对含有此新型自修复剂的混凝土在海水环境下的裂缝自修复动力过程进行深入研究，对固化裂缝中腐蚀离子的效果进行分析，拟阐明此新型自修复技术的作用机理。

1 实验

1.1 原材料

配制的新型自修复剂的化学组成见表 1。其中，配制自修复剂所使用的偏高岭土的化学组分见表 2。水泥为广州市珠江水泥厂生产的 PⅡ 42.5R 硅酸盐水泥(其化学组成见表 3)。碳酸氢钠、二水氯化钙、六水氯化镁、结晶硫酸钠、氯化钾、氯化钠等化学试剂(分析纯)，用于配制模拟海水。模拟海水主要离子浓度见表 4。

1.2 自修复功能骨料的制备

将新型自修复剂装入压片模具中，利用手动液压压片机对模具加压至 500 psi (3.45 MPa)并保压 1 min，随后脱模得到直径 4 mm、高 4 mm 的圆柱体坯料。在坯料表面包裹浓度为 0.25 g/mL 的 PMMA/丙酮溶液，待丙酮完全挥发之后便会在坯料表面形成 1 层 PMMA 层。为了使自修复功能骨料与水泥基体有更好的黏结强度从而保证基体开裂时裂纹能贯穿自修复功能骨料，用水泥以及细砂对功能骨料表面进行改性，具体操作为：在最后一层丙酮完全挥发之前，在骨料表面包覆一层水泥粉或细砂，待丙酮完全挥发且 PMMA 层完全硬化后，可得到表面镶嵌水泥粉末或石英砂颗粒的自修复功能骨料。

表 1 新型自修复剂的化学组成

Table 1 Chemical compositions of the developed self-healing agents

Composition	Ca/Al molar ratio	Mass fraction *w*/%			
		CaO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
CaO-$NaAlO_2$I	3	62.24	0	20.38	17.38
CaO-$NaAlO_2$II	5	77.38	0	14.07	8.55
CaO-metakaolineI	3	60.23	21.52	18.25	0
CaO-metakaolineII	5	71.63	15.14	13.23	0

表 2 偏高岭土的化学组成

Table 2 Chemical compositions of metakaolin *w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	K_2O	LOI[a]	Total
50.75	44.35	0.71	0.08	0.20	0.58	2.67	99.34

表 3 PⅡ 42.5R 水泥的化学组成

Table 3 Chemical compositions of Portland cement (PⅡ 42.5R) *w*/%

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	LOI[a]	Total
60.21	19.15	6.43	3.55	0.95	2.35	0.69	3.03	99.36

[a]LOI is Loss on Ignition.

表 4 模拟海水的离子浓度[30]

Table 4 Ions concentrations in synthetic sea water[30] g/L

Cl^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Na^+	K^+
19.36	1.266	2.69	0.40	1.34	0.39

1.3 制备

制备水灰比为 0.4 的水泥浆体，在浆体搅拌过程中按体积比 5%掺入自修复功能骨料，以此成型尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 的立方体试样。试样成型时成型面上预制一凹槽。试样在相对湿度为 98%和温度为(20±1) ℃的养护箱中养护 24 h 时后脱模，继续在(20±1) ℃密封养护至 28 d，然后将试样劈分成两半，在断裂面上的边角处粘贴一定厚度的胶带，再将两半试块重新拼接，获得宽度为 400～450 μm 的裂缝。试样表面除在裂缝两侧 5 mm 的区域外均用环氧树脂进行密封。

1.4 开裂试样的自修复养护

配制模拟海水，将开裂试样泡入模拟海水中进

行裂缝自修复养护(裂缝面垂直海水面)，养护温度为(20±1) ℃，模拟海水与试样的体积比为 10:1，模拟海水每 2 周更换 1 次。

1.5　裂缝表面愈合率测试

用体视显微镜以 50 倍的放大系数观察裂缝在海水环境中自修复 12 h、1 d、3 d、7 d 后的愈合情况，并测量其表面宽度并用下式计算裂缝愈合率：

$$\tau = \frac{W_i - W_t}{W_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中：W_i 为初始裂缝宽度，μm；W_t 为经过 t 修复时间之后的裂缝宽度，μm；τ 为裂缝愈合率，%；

为了更全面反映裂缝愈合情况，观察每个试样同一裂缝上不同位置的愈合情况，试样的裂缝表面处取 7 条间距为 5 mm 的平行线，与裂缝交点处为宽度测量处。每组共 5 个试样，选定其中 60 个位置测量宽度。

1.6　裂缝自修复产物表征

对自修复养护 1 d 和 7 d 的试样注入低粘度环氧树脂，待树脂固化后垂直裂缝面将试样剖开，分别用砂纸和抛光液对剖开面进行打磨和抛光，用扫描电子显微镜(EVO18, Zeiss)在 20 kV 的加速电压下观察裂缝自修复产物的分布特征，测量剖面裂缝处自修复产物向裂缝内部生长的深度，并结合能谱(EDS)对在裂缝口处和破裂功能骨料内部形成的产物的元素进行分析。

另外，将自修复养护 7 d 的试样沿着原裂缝位置重新劈开，把裂缝面上的自修复产物和破裂功能骨料内部的反应产物取下，并分别研磨至过 200 目筛。采用 X 射线衍射(X'Pert Pro, PANalytical)确定固相产物中的主要物相组分。测试参数为：Cu 靶，超能探测器，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，测试步长为 0.033°，λ 为 0.15418 nm，扫描范围为 5°< 2θ <90°。

2　结果与讨论

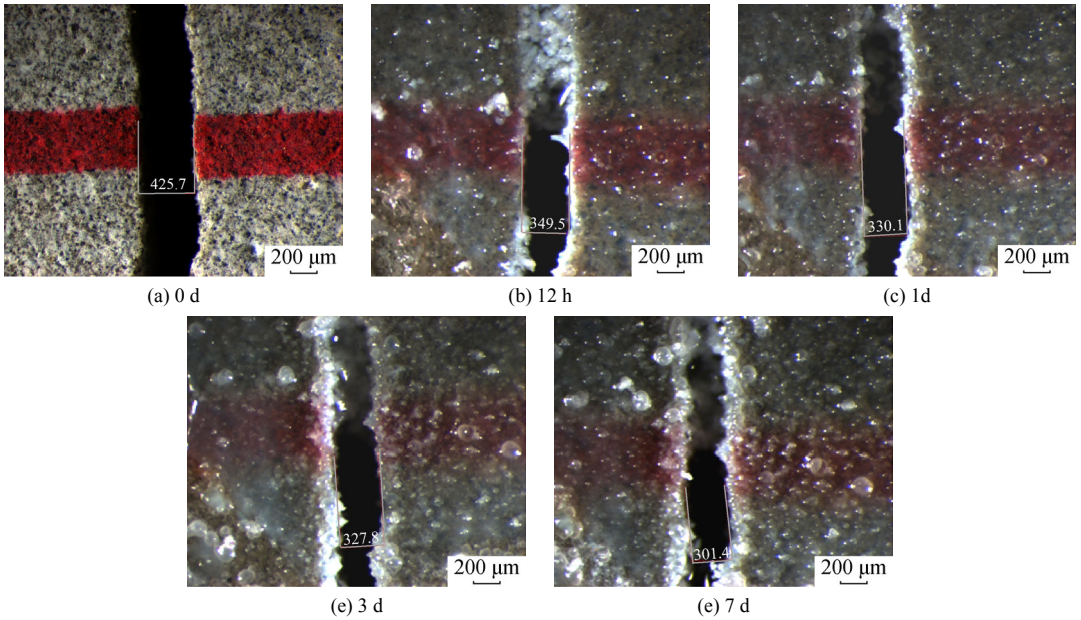
2.1　功能骨料对裂缝自修复的作用

如图 1 所示，不含自修复功能骨料的参比试样在海水下的裂缝愈合速度较缓慢，自修复 7 d 后裂缝表面宽度仍较大。

如图 2 所示，掺有钙铝比为 3 的 CaO-metakaolin 自修复剂对裂缝自愈合有一定的促进作用。在修复 12 h 后裂缝表面便有反应产物形成。但裂缝的愈合速度较慢，修复 7 d 后裂缝大部分位置仍未能愈合。

如图 3 所示，与钙铝比为 3 的情况相比钙铝比为 5 的 CaO-metakaolin 自修复剂对试样裂缝自愈合的促进能力大幅提高。修复 7 d 后裂缝表面宽度比掺有钙铝为 3 的自修复剂的试样小。

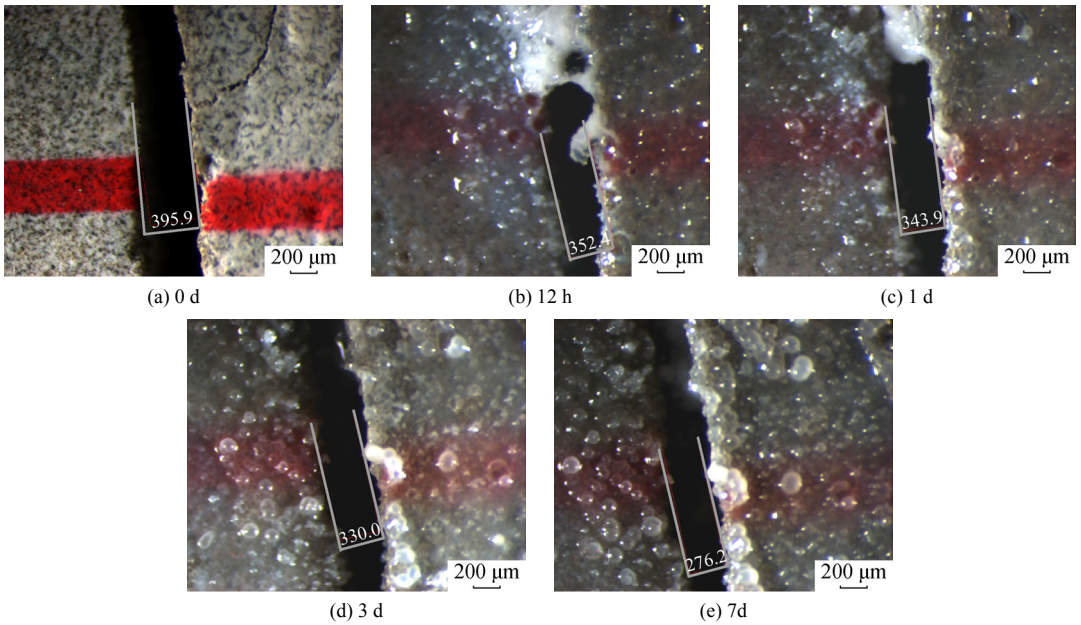
在掺有钙铝比为 3 的 CaO-$NaAlO_2$ 自修复功能骨料的试样表面，裂缝愈合情况如图 4 所示。在愈合 12 h 后，裂缝表面已形成一层白色修复产物。裂缝上个别位置已经愈合。随着自修复反应的进行，修复产物逐渐增多增厚。到修复 3 d 时裂缝大部分位置已愈合，并随着自修复时间增长，自修复产物继续累积。



(a) 0 d　(b) 12 h　(c) 1d　(e) 3 d　(e) 7 d

图 1　参比试样在海水中修复不同时间后裂缝表面照片

Fig. 1　Photos of crack surface of reference specimens at different periods

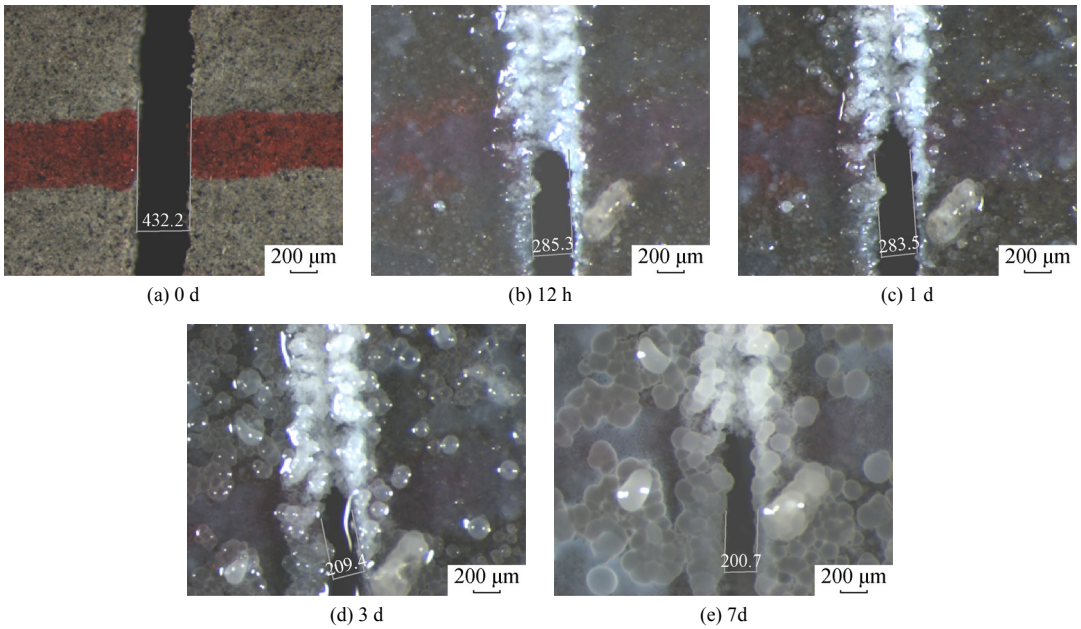


(a) 0 d (b) 12 h (c) 1 d

(d) 3 d (e) 7d

图 2 掺有钙铝比为 3 的 CaO-metakaolin 自修复剂试样在海水中修复不同时间后裂缝表面照片

Fig. 2 Photos of crack surface of specimens incorporated with CaO-metakaolin agent with a Ca/Al of 3 at different periods



(a) 0 d (b) 12 h (c) 1 d

(d) 3 d (e) 7d

图 3 掺有钙铝比为 5 的 CaO-metakaolin 自修复剂试样在海水中修复不同时间后裂缝表面照片

Fig. 3 Photos of crack surface of specimens incorporated with CaO-metakaolin agent with a Ca/Al ratio of 5 at different periods

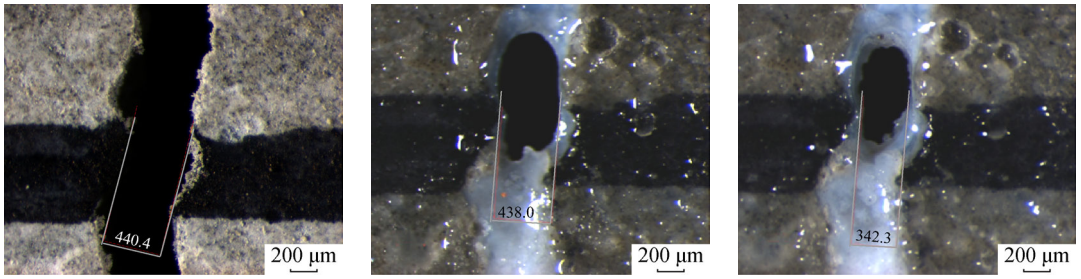
掺有钙铝比为 5 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复功能骨料的试样在海水修复不同时间后裂缝表面愈合情况如图 5 所示。试样修复 12 h 后裂缝大部分位置已经愈合，随后自修复产物不断生长累积，甚至在裂缝口附近的试样表面也有白色自修复产物形成。与钙铝比为 3 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂(图 4)相比，钙铝比为 5 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂进一步促进了裂缝表面愈合速度。

根据式 1 对掺有不同自修复功能骨料的试样在海水中修复不同时间后裂缝表面愈合率进行计算，结果如图 6 所示。对于掺有钙铝比为 3 的 CaO-metakaolin 自修复功能骨料的试样，其裂缝愈合率在自修复 12 h 后达到了 45%，而掺有钙铝比 3 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复功能骨料的试样则达到了 60%。对于掺有钙铝比为 5 的 CaO-metakaolin 自修复剂或钙铝比为 5 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂的试样，其裂缝自愈合率均高达 80%，是参比样的 5 倍；自修复养护 7 d 时，其裂缝愈合率均达到了 90%以上。掺有钙铝比为 5

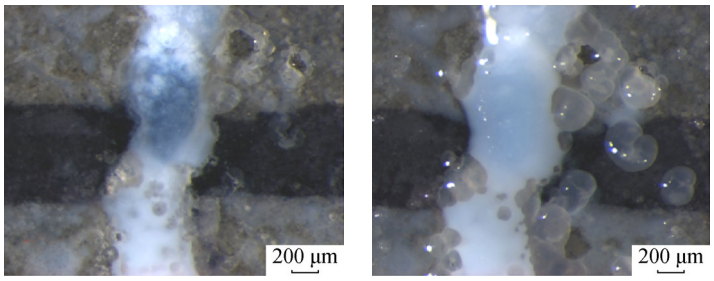
的 CaO-metakaolin 自修复剂试样的裂缝愈合率也达到了 88%。而参比样的裂缝愈合率增长缓慢，在海水环境中自修复 7 d 后愈合率仅达到约 40%。由此可见，新型自修复剂能有效加速裂缝自愈合过程，能在 1 d 内使裂缝基本愈合。

2.2　裂缝自修复产物的分布特点

利用 BSE/EDS 分析自修复产物的分布特征及其元素组成。如图 7a 所示，掺有钙铝比为 3 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复功能骨料的试样在海水中修复 7 d 后，在裂缝口处形成了一层约 450 μm 厚的自修复产物，并在裂缝内部的断裂面上也形成了约 40 μm 厚的产物层。对其元素进行分析发现，此自修复产物以 Mg 元素为主，局部区域富集 Ca 元素。图 7b 为破裂的骨料内形成的产物的 BSE 图像及元素分布。发现 Cl 元素与 Mg 元素只出现在骨料内部的局部位置，未现大面积的分布情况。



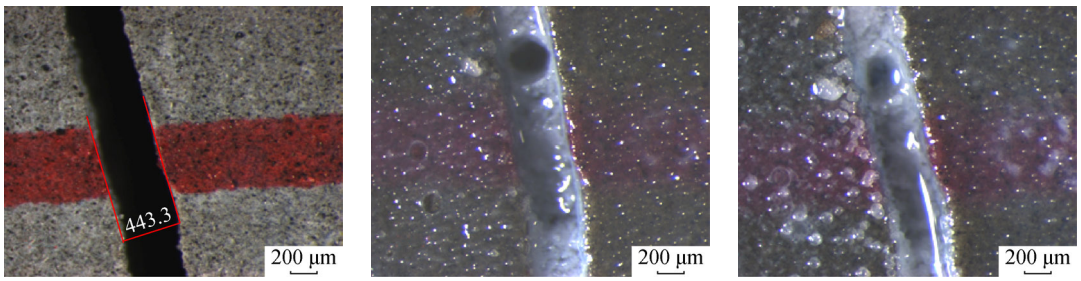
(a) 0 d　　(b) 12 h　　(c) 1 d



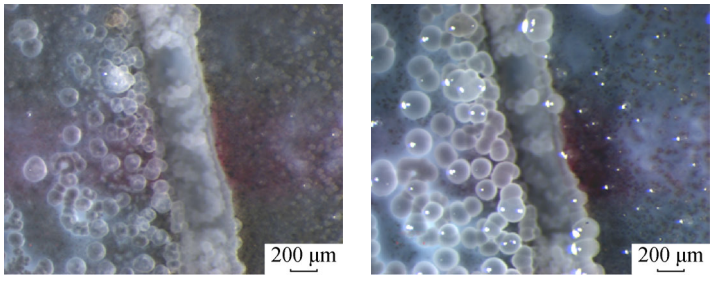
(d) 3 d　　(e) 7d

图 4　掺有钙铝比为 3 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂试样在海水中修复不同时间后裂缝表面照片

Fig. 4　Photos of crack surface of specimens incorporated with $CaO\text{-}NaAlO_2$ agent with a Ca/Al ratio of 3 at different periods



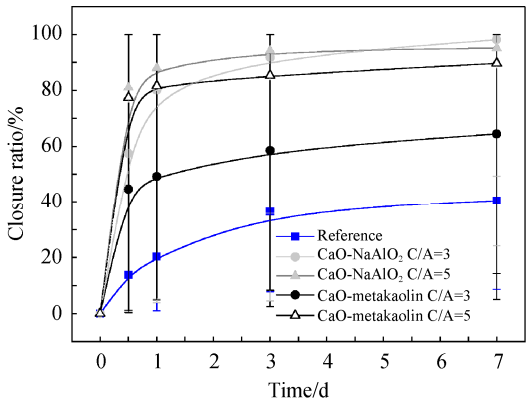
(a) 0 d　　(b) 12 h　　(c) 1 d



(d) 3 d　　(e) 7d

图 5　掺有钙铝比为 5 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂试样在海水中修复不同时间后裂缝表面照片

Fig. 5　Photos of crack surface of specimens incorporated with $CaO\text{-}NaAlO_2$ agent with a Ca/Al ratio of 5 at different periods



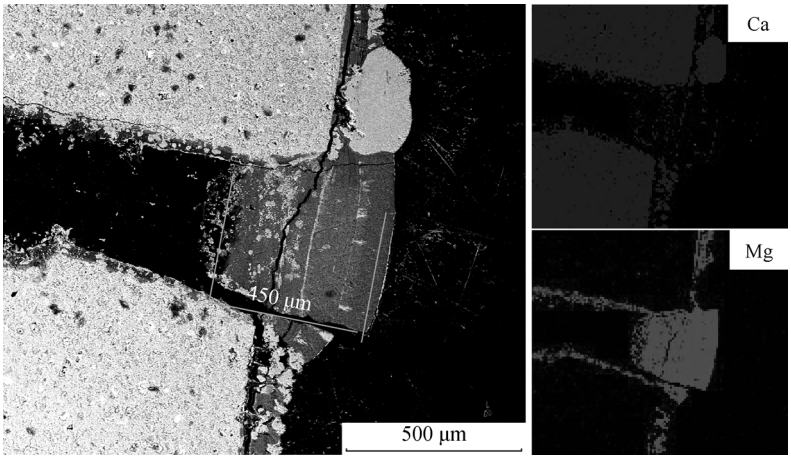
The initial crack width is 350–450 μm.

图 6 海水浸泡条件下试样的裂缝愈合率

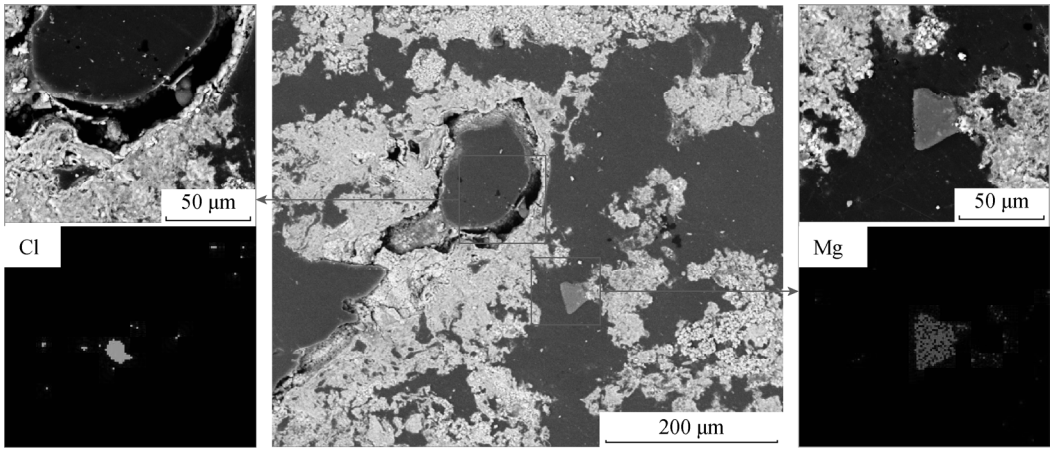
Fig. 6 Crack closure ratios as a function of healing time in specimens with various self-healing agents

图 8 与图 9 显示了掺有钙铝比为 5 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂试样在海水中修复 1 d 与 7 d 后形成的自修复产物及其主要元素分布。如图 8a 所示，试样在海水中修复 1 d 后，裂缝口处形成了约 250 μm 厚的富 Mg 产物层，而裂缝内部的断裂面上形成的产物层较薄。此外，在功能骨料内部形成的反应产物(图 8b)的局部位置发现 Cl 元素的分布，但并未发现 S 元素与 Mg 元素的分布。

相比之下，当试样在海水中修复 7 d 后，裂缝口处形成的富 Mg 产物层厚度明显增加，约 400 μm，且裂缝内部沿基体所形成的富 Mg 产物层也有所增厚。此外，在功能骨料内部所形成的产物中，局部位置有 Cl、S、Mg 元素的分布。通过对比不同修复时间的试样可知，试样修复初期，富 Mg 的自修复产物更易于在裂缝口处形成，使裂缝封闭，而含 Cl 产物则主要在功能骨料内部形成，反映了随海水进入裂缝内部的 Cl^- 主要被固化在功能骨料内部。



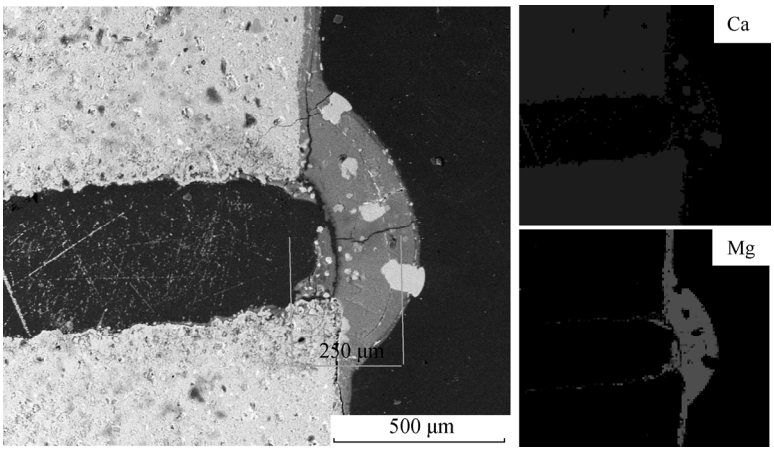
(a) Products formed on the cracks surface



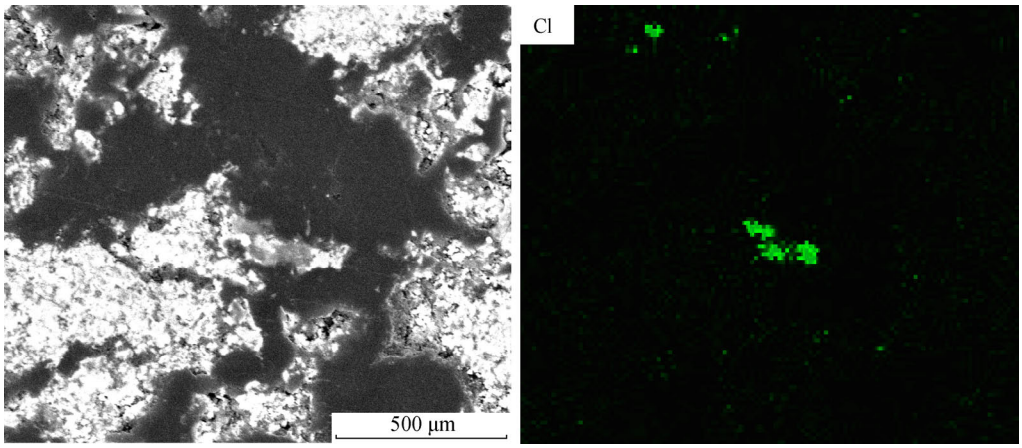
(b) Products formed inside the aritificial aggregates

图 7 掺有钙铝比为 3 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂试样在海水中修复 7 d 后自修复反应产物的 BSE 图像及元素分布

Fig. 7 BSE images and elemental distribution of self-healing products formed in the specimens incorporated with $CaO\text{-}NaAlO_2$ agent with a Ca/Al ratio of 3 after healing in sea water for 7 d



(a) Products formed on the cracks surface



(b) Products formed inside the aritificial aggregates

图 8　掺有钙铝比为 5 的 CaO-$NaAlO_2$ 自修复剂试样在海水中修复 1 d 后自修复反应产物的 BSE 图像及元素分布

Fig. 8　BSE images and elemental distribution of self-healing products formed in the specimens incorporated with CaO-$NaAlO_2$ agent with a Ca/Al ratio of 5 after healing in sea water for 1 d

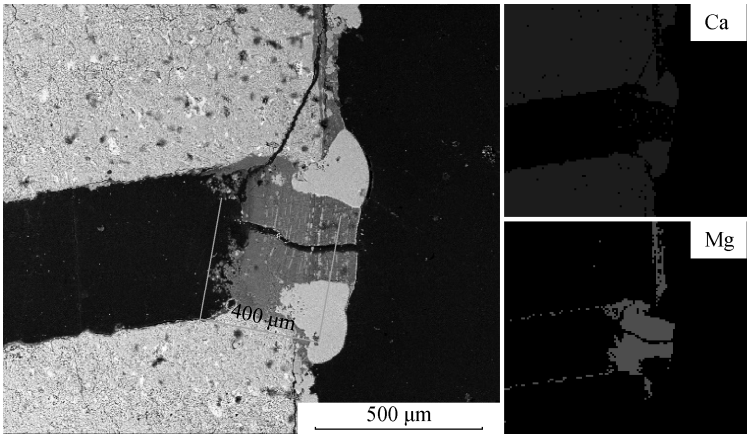
另外，随修复时间的延长裂缝内部断裂面上所形成的富 Mg 产物层增厚不明显。这可能由于裂缝口处被富 Mg 产物层封堵后外界海水中的 Mg^{2+}难以进一步进入裂缝内部，结合骨料中自修复剂的固化作用，裂缝内部 Mg^{2+}浓度下降，导致裂缝内部所形成的产物层较薄。

图 10 为掺有钙铝比为 5 的 CaO-metakaolin 自修复剂试样在海水中修复 7 d 后形成的自修复产物的 BSE 图与元素分布。从图 10a 可知，试样裂缝口处形成的自修复产物未能完全封堵裂缝，当海水进入裂缝后，功能骨料中的自修复剂能固化海水中侵蚀性离子，使得裂缝内侵蚀性离子浓度降低，与外界海水形成浓度差。由于裂缝未完全闭合，在浓度梯度的作用下，外界海水中的侵蚀性离子可继续进入裂缝。因此，裂缝内部沿断裂面形成的富 Mg 自修复产物较多，使裂缝宽度变窄，一定程度上可阻碍侵蚀性离子向基体内部入侵。

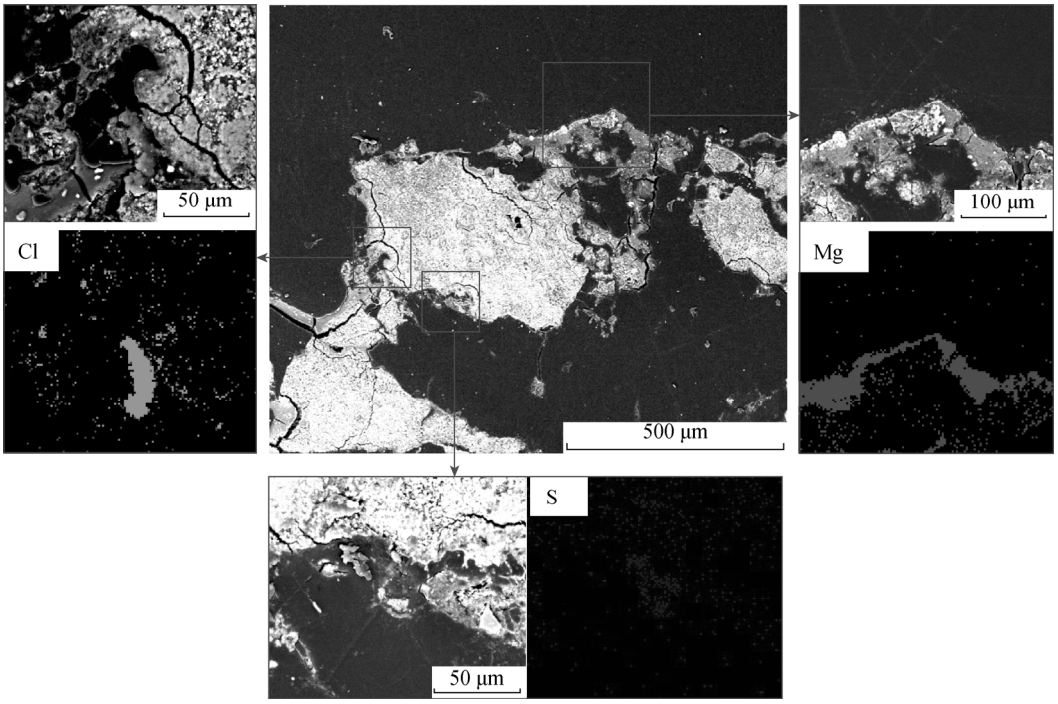
需要指出，图 7~图 10 所示功能骨料内部在反应后孔隙较多，显示骨料虽压制而成，但内部仍然存在较多孔隙；另一方面经过自修复反应后骨料中体积占比较多的 CaO 溶出而形成孔隙。

2.3　裂缝自修复产物矿相及腐蚀离子固化分析

对在海水中修复养护 7 d 的试样重新劈裂，分别取出裂缝面上及功能骨料内部的自修复反应产物，用 XRD 对其矿物组成进行表征，结果分别如图 11 和图 12 所示。对于不含自修复剂的参比试样，自修复产物主要为羟钙石与水镁石，其 XRD 谱中还出现了较弱的方解石衍射峰。相比之下，在掺有自修复剂试样的自修复产物主要为水镁石、方解石与文石，而无羟钙石。此外，对于掺有钙铝比为 5 的 CaO-$NaAlO_2$ 或 CaO-metakaolin 自修复剂的试样，其自修复产物 XRD 谱中文石的衍射峰较其他矿相的衍射峰更为尖锐，而其他试样的文石衍射峰强度均较弱。对于钙铝比为 5 的自修复剂中，其 CaO 的含量较钙铝比为 3 的自修复剂高，导致文石的衍射峰变化。



(a) Products formed on the cracks surface



(b) Products formed inside the aritificial aggregates

图 9 掺有钙铝比为 5 的 CaO-$NaAlO_2$ 自修复剂试样在海水中修复 7 d 后自修复反应产物的 BSE 图像及元素分布

Fig. 9 BSE images and elemental distribution of self-healing products formed in the specimens incorporated with CaO-$NaAlO_2$ agent with a Ca/Al ratio of 5 after healing in sea water for 7 d

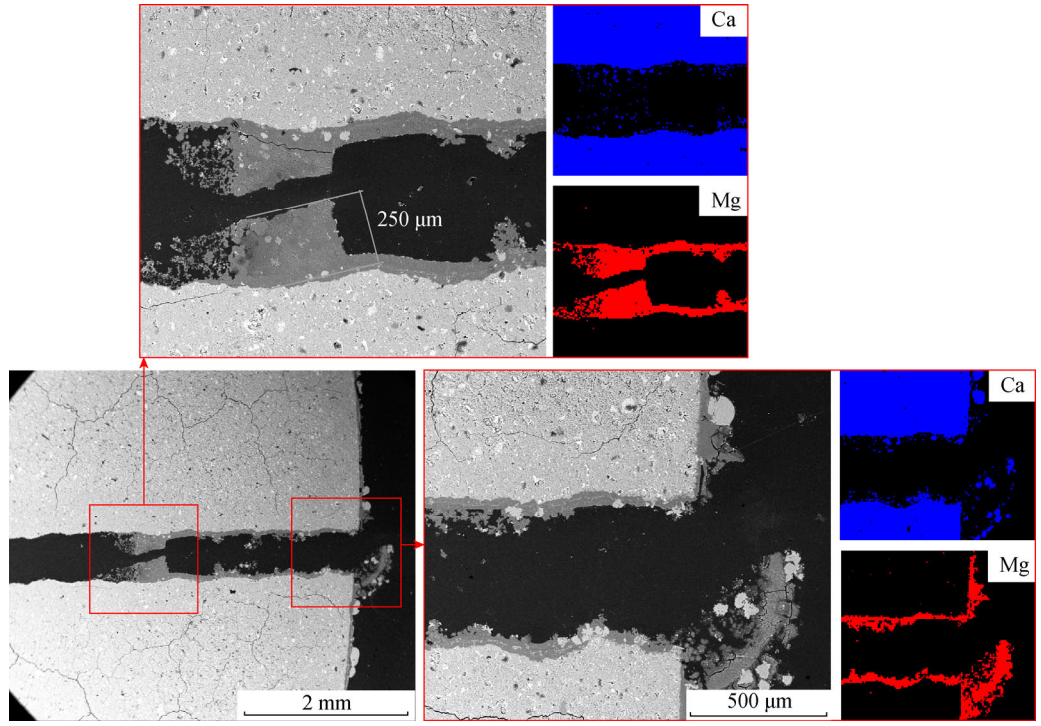
图 12 为在破裂的功能骨料中形成的反应产物 XRD 谱。功能骨料中的产物主要为 Friedel 盐、羟钙石和水滑石。在掺有 CaO-$NaAlO_2$ 自修复功能骨料内反应产物中还含有 C_3AH_6。此外，在掺有钙铝比为 5 的 CaO-$NaAlO_2$ 自修复剂或钙铝比为 3 的 CaO-metakaolin 自修复剂的骨料中，反应产物的 XRD 谱中还出现了钙矾石的最强峰。从上述分析可知，掺有自修复剂的试样能固化进入裂缝的侵蚀性离子，且固化产物主要在功能骨料内部形成。

2.4 新型自修复功能骨料的作用机理

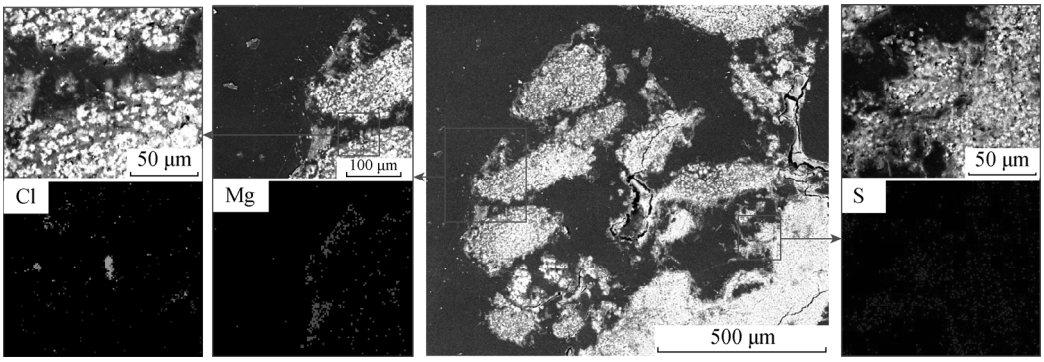
结合裂缝不同部位的自修复产物元素分布结果与自修复产物 XRD 结果可知，在裂缝口处以及在裂缝内部的断裂面上形成的富 Mg 自修复产物为 $Mg(OH)_2$，裂缝口处局部富 Ca 自修复产物为 $CaCO_3$。而破裂骨料内部形成的反应产物则为 $Ca(OH)_2$、Friedel 盐、水滑石以及方解石。结合表 2 给出的自修复剂的化学组成及表 4 海水离子组成，上述反应产物所对应的化学式见表 5。

从上述结果可知，在掺有功能骨料的试样中，其断裂面上的自修复产物与功能骨料内部的反应产物的矿相相差较大，说明裂缝处与功能骨料内部的化学环境并不相同，进行着不同的自修复反应。如

图 13 所示，掺有自修复剂的试样一旦出现裂缝，海水立即进入裂缝内部，与功能骨料内部的自修复剂接触并发生反应，随海水进入的 Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}会被自修复剂固化，自修复产物在功能骨料内部沉淀形成。裂缝内部的侵蚀性离子浓度降低，与外部海水形成浓度梯度。裂缝外部的侵蚀性离子在浓度梯度的驱使下，将继续进入裂缝内部。与此同时，功能骨料内部的 CaO 迅速水化，向裂缝溶液提供大量 Ca^{2+}和 OH^-，且该两种离子的迁移速度快，能迅速到达裂缝口处，与外部海水中的 Mg^{2+}与 CO_3^{2-}反应，从而在裂缝口处形成水镁石、方解石与文石沉淀。因此，本研究提出的自修复剂能显著提高表面裂缝的愈合率。随着裂缝口处自修复产物层的沉积变厚，Ca^{2+}和 OH^-难以进一步越过产物层，海水中的 Mg^{2+}与 CO_3^{2-}等离子也难以进一步进入裂缝内部，因此该产物层的厚度增长越来越缓慢。此时，Ca^{2+}和 OH^-在裂缝内部缓慢富集，并逐渐沉淀出羟钙石，但该过程非常缓慢，因此仅在个别试样中能检测出羟钙石。通过以上分析，可见愈合率的快慢以及愈合率的大小主要与水镁石、方解石与文石沉淀形成的快慢与数量有关。在 4 种固化侵蚀离子的自修复剂中，钙铝比为 5 的两种自修复剂的 CaO 含量较钙铝比为 3 的自修复剂多，形成较多的水镁石、方解石与文石沉淀，因此在 12 h 内有较大的裂缝愈合率。



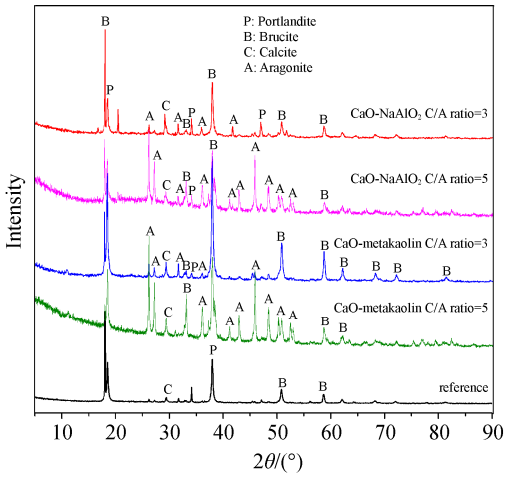
(a) Products formed on the cracks surface



(b) Products formed inside the aritificial aggregates

图 10　掺有钙铝比为 5 的 CaO-metakaolin 自修复剂试样在海水中修复 7 d 后自修复反应产物的 BSE 图像及元素分布

Fig. 10　BSE images and elemental distribution of self-healing products formed in the specimens incorporated with CaO-metakaolin agent with a Ca/Al ratio of 5 after healing in sea water for 7 d



C/A ratio refers to Ca/Al molar ratio.

图 11 海水环境下自修复 7 d 后裂缝面上的自修复产物 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of the self-healing products formed on the cracks surface after 7 d

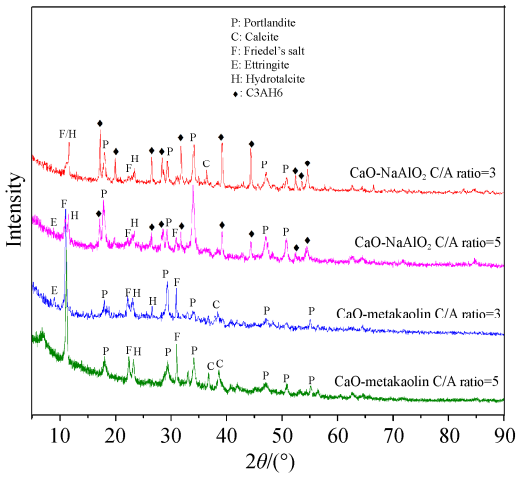


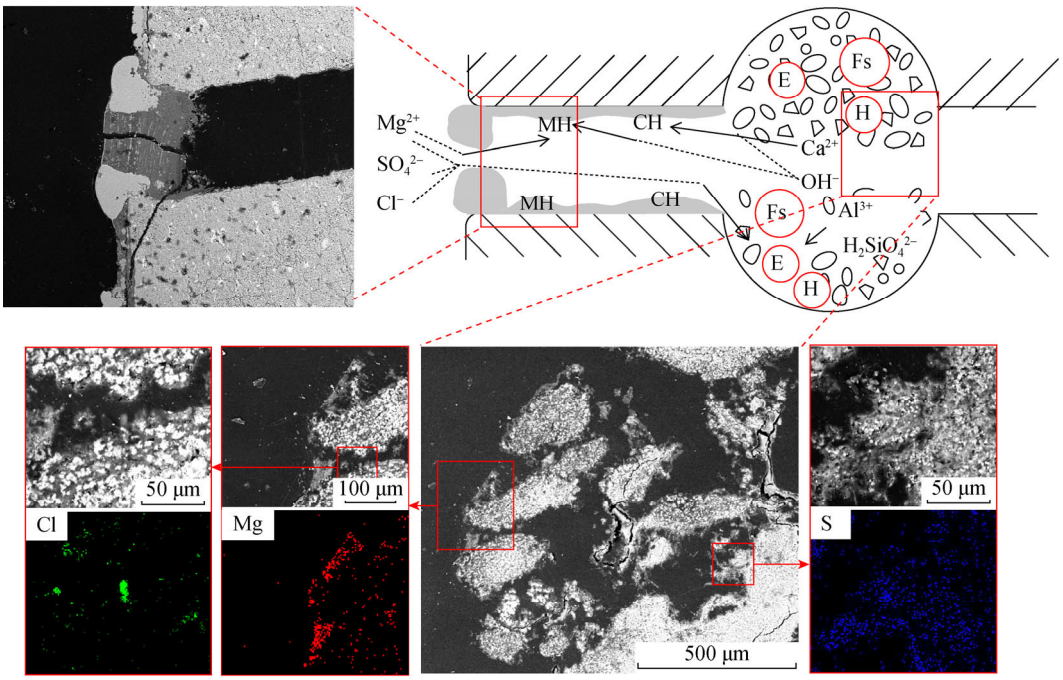
图 12 海水环境下自修复 7 d 后功能骨料内的反应产物 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of the self-healing products formed inside artificial aggregates after 7 d

表 5 相关自修复产物的化学平衡式

Table 5 Chemical equations for the relevant reaction products of self-healing

Minerals	Chemical equations
Ettringite	$6\ Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 4OH^- + 26H_2O \Leftrightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$
Friedel'sSalt	$4Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2Cl^- + 4OH^- + 3H_2O \Leftrightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$
Hydrotalcite	$2Al(OH)_4^- + 4Mg^{2+} + 6OH^- + 3H_2O \Leftrightarrow Mg_4Al_2(OH)_{14}{\cdot}3H_2O$
C_3ah_6	$3Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 4OH^- \Leftrightarrow Ca_3Al_2(OH)_{12}$
Natrolite	$2Na^+ + 2Al(OH)_4^- + 3SiO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow Na_2Al_2Si_3O_{10}{\cdot}2H_2O$
Brucite	$Mg^{2+} + 2OH^- \Leftrightarrow Mg(OH)_2$
Portlandite	$Ca^{2+} + 2OH^- \Leftrightarrow Ca(OH)_2$



MH refers to $Mg(OH)_2$. CH refers to $Ca(OH)_2$. E refers to ettringite. Fs refers to Friedel's salt. H refers to hydrotalcite.

图 13 掺有自修复剂的试样的裂缝自修复过程示意图

Fig. 13 Schematic diagram for self-healing of cracks in cement paste with artificial aggregates under synthetic sea water

此外，自修复剂溶出的 $Al(OH)_4^-$与 Ca^{2+}和 OH^-相比其迁移速度非常小，同时也小于随海水进入裂缝内部的 Cl^-、SO_4^{2-}，因此溶解度极低的 Friedel 盐、水滑石都趋向于在功能骨料内部形成。而且，由于裂缝口被自修复产物迅速封堵，海水中的 Cl^-、SO_4^{2-}难以进一步进入裂缝内部。因此，EDS 元素分析显示在骨料内部 Cl、S 等元素只分布在功能骨料内的局部位置，未出现大面积的分布情况。由此可见，本研究提出的自修复剂一方面能快速实现裂缝封堵，阻碍侵蚀性离子进一步进入裂缝内部，同时已进入裂缝内部的 Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}侵蚀性离子实现有效的化学固化，从而构建对外部侵蚀性离子的“阻隔”和“固化”双重防御机制。

3　结论

1) 掺量为 5%的自修复功能骨料能使裂缝在海水环境下能实现快速愈合。其中，掺有钙铝比为 5 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂以及掺有钙铝比为 5 的 CaO-metakaolin 自修复剂试样，其裂缝自愈合率在修复 12 h 后均高达 80%，是参比样的 5 倍。对于掺有钙铝比为 3 的 $CaO\text{-}NaAlO_2$ 自修复剂试样，其裂缝愈合率在修复 12 h 后达到了 60%，而掺有钙铝比为 3 的 CaO-metakaolin 自修复剂的试样则达到了 45%，均明显高于不含自修复剂的参比样。

2) 自修复反应产物主要在裂缝口处和破裂骨料内部形成。自修复 1 d 后，在掺有自修复剂的试样裂缝口处有厚度约为 250 μm 的水镁石层形成，局部镶嵌方解石；在自修复 7 d 后，此产物层生长至 400 μm 厚，生长速度明显下降。但裂缝内部没有被完全填充，只在局部断裂面上有不足 100 μm 的产物层。随着裂缝口处自修复产物层的沉积变厚，裂缝内部与海水间的离子交换越发缓慢，因此该产物层的厚度增长越发缓慢，裂缝内部也难以快速形成填充产物。

3) 在骨料内部形成的反应产物主要为 Friedel 盐和水滑石，证实了进入到裂缝内部的海水腐蚀离子能被有效地固化到骨料内部。然而与自修复剂和海水混合后的反应产物相比，Friedel 盐和水滑石的占比明显减小。在裂缝自修复过程中，破裂的功能骨料向裂缝溶液提供的 Ca^{2+}和 OH^-可迅速迁移至裂缝口处并与外部海水中的 Mg^{2+}和 CO_3^{2-}形成水镁石、方解石与文石。由于 $Al(OH)_4^-$离子迁移速率远慢于体系中的其他离子，进入裂缝的 Cl^-、SO_4^{2-}需进入功能骨料中与 $Al(OH)_4^-$、Ca^{2+}等离子结合形成固化产物。由于裂缝口处被产物层封堵，海水中的腐蚀离子难以进一步进入裂缝内部，在破裂功能骨料内反应产物中的 Friedel 盐与水滑石占比明显小于自修复剂直接与海水混合后的反应产物。

4) 本研究提出的自修复剂一方面能快速实现裂缝封堵，阻碍侵蚀性离子进一步进入裂缝内部，同时已进入裂缝内部的 Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}侵蚀性离子能有效地被化学固化，从而针对在严酷海洋环境下服役的开裂混凝土构建了对外部侵蚀性离子的“阻隔”和“固化”双重防御的裂缝自修复技术。

参考文献：

[1] 蒋正武. 国外混凝土裂缝的自修复技术[J]. 建筑技术, 2003(4): 261–262.
JIANG Zhengwu. J Arch Techno (in Chinese), 2003(4): 261–262.

[2] 张鹏, 冯竟竟, 陈伟, 等. 混凝土损伤自修复技术的研究与进展[J]. 材料导报, 2018, 32(19): 3375–3386.
ZHANG Peng, FENG Jingjing, CHEN Wei, et al. Mater Rev (in Chinese), 2018, 32(19): 3375–3386.

[3] 王晓冬, 张鹏, 赵铁军. 混凝土氯离子渗透性试验方法综述[J]. 工程设计与建设, 2005, 37(5): 25–29.
WANG Xiaodong, ZHANG Peng, ZHAO Tiejun. J Eng Constr (in Chinese), 2005, 37(5): 25–29.

[4] SNOECK D, De SCHRYVER T, De BELIE N. Enhanced impact energy absorption in self-healing strain-hardening cementitious materials with superabsorbent polymers[J]. Constr Build Mater, 2018, 191: 13–22.

[5] ZHANG P, DAI Y, DING X, ZHOU C, et al. Self-healing behaviour of multiple microcracks of strain hardening cementitious composites (SHCC) [J]. Constr Build Mater, 2018, 169: 705–715.

[6] ZHAO K Y, QIAO Y, ZHANG P, et al. Experimental and numerical study on chloride transport in cement mortar during drying process[J]. Constr Build Mate,2020, 258: 119–655.

[7] MIGNON A, SNOECK D, SCHAUBROECK D, et al. pH-responsive superabsorbent polymers: A pathway to self-healing of mortar[J]. React Funct Polym, 2015, 93: 68–76.

[8] HEARN N. Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: what is the difference?[J]. Mater Struct, 1998, 31(8): 563–567.

[9] HUANG H, YE G, DAMIDOT D. Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2014, 60: 68–82.

[10] 刘素瑞, 杨久俊, 王战忠, 等. 混凝土自愈合能力环境影响因素研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(10): 2851–2856.
LIU Surui, YANG Jiujun, WANG Zhanzhong, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(10): 2851–2856.

[11] HILLOULIN B, TITTELBOOM K V, GRUYAERT E, et al. Design of polymeric capsules for self-healing concrete[J]. Cem Concr Compos, 2015, 55: 298–307.

[12] WU M, JOHANNESSON B, GEIKER M. A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material[J]. Constr Build Mater, 2012, 28: 571–583.

[13] 董必钦, 王琰帅, 丁蔚健, 等. 水泥基化学自修复微胶囊系统[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(8): 1168–1173.

DONG Biqin, WANG Yan, Ding Weijian, et al. J B Univ Technol (in Chinese), 2014, 40(8): 1168–1173.

[14] 李文婷, 蒋正武, 朱旭晶. 侵蚀环境下微胶囊自修复水泥基材料的修复效果评价[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(6): 988–992.
LI Wenting, Jiang Zhengwu, Zhu Xujing. J Build Mater (in Chinese), 2016, 19(6): 988–992.

[15] LEE H X D, WONG H S, BUENFELD N R. Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete[J]. Adv Appl Ceram, 2010, 109(5): 296–302.

[16] JIANG Z, LI W, YUAN Z. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials[J]. Cem Concr Compos, 2015, 57: 116–127.

[17] SHERIR M A A, HOSSAIN K M A, LACHEMI M. Development and recovery of mechanical properties of self-healing cementitious composites with MgO expansive agent[J]. Constr Build Mater, 2017, 148: 789–810.

[18] 冯竟竟, 张鹏, 陈伟, 等. 氧化镁膨胀剂对混凝土早期裂缝自愈合性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4): 656–662.
FENG Jingjing, ZHANG Peng, CHEN Wei, et al. J Build Mater (in Chinese), 2018, 21(4): 656–662.

[19] 钱春香, 任立夫, 罗勉. 基于微生物诱导矿化的混凝土表面缺陷及裂缝修复技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 619–631.
QIAN Chunxiang, REN Lifu, LUO Mian. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(5): 619–631.

[20] WANG J, DEWANCKELE J, CNUDDE V, et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete[J]. Cem Concr Compos, 2014, 53: 289–304.

[21] 徐晶, 王先志. 低碱胶凝材料负载微生物应用于混凝土的开裂自修复[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2019, 59(8): 601–606.
XU Jing, WANG Xianzhi. J TsingHua Univ (Nat Sci Ed, in Chinese), 2019, 59(8): 601–606.

[22] 徐晶, 王彬彬, 陶粒负载微生物的混凝土开裂自修复研究[J]. 材料导报, 2017, 31(14): 127–131.
XU Jing, WANG Binbin. Mater Rev (in Chinese), 2017, 31(14): 127–131.

[23] 刘昊. 基于离子络合剂的裂缝自修复技术在海工混凝土中的作用及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
LIU Hao. Self-healing of cracks based on ions chelating agent in marine concrete structures:efficiency and mechnism(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

[24] 陈光耀, 水泥基渗透结晶型防水剂及其裂缝自修复性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
CHEN Guangyao. Studies on cementitious capillary crystalline waterproofing agent and its self-healing function for cracks(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2010.

[25] WANG J Y, SOENS H, VERSTRAETE W, et al. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores[J]. Cem Concr Res, 2014, 56: 139–152.

[26] HUNG C C, SU Y F, SU Y M. Mechanical properties and self-healing evaluation of strain-hardening cementitious composites with high volumes of hybrid pozzolan materials[J]. Compos Part B: Eng, 2018, 133: 15–25.

[27] 李海川, 荣辉, 杨久俊. 水泥砂浆裂缝在不同养护条件下的自愈合效果[J]. 铁道建筑, 2016(7): 143–146.
LI Haichuan, RONG Hui, YANG Jiujun. J Rail Constr (in Chinese), 2016(7): 143–146.

[28] 张鹏, 戴雨晴, 高凯凯, 等. 养护环境对掺有氧化镁膨胀剂的应变硬化水泥基复合材料裂缝自愈合的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1527–1537.
ZHANG Peng, DAI Yuqing, GAO Kaikai, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1527–1537.

[29] WU X T, HUANG H L, LIU H, et al. Artificial aggregates for self-healing of cement paste and chemical binding of aggressive ions from sea water[J]. Compos Part B: Eng, 2020, 182: 107605.

[30] PALIN D, WIKTOR V, JONKERS H. Autogenous healing of marine exposed concrete: characterization and quantification through visual crack closure[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 17–24.