

基于微生物-海藻酸钠的外修复材料及其协同修复裂缝效果

荣 辉^{1,2}, 陈禹廷¹, 张津瑞³, 张 磊¹, 刘德娥¹, 张 颖¹, 冯 阳¹, 王剑云⁴

(1. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384; 2. 天津城建大学, 天津市建筑绿色功能材料重点实验室, 天津 300384; 3. 天津大学, 水利工程仿真与安全国家重点实验室, 天津 300072; 4. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘 要: 针对当前基于微生物的外修复材料修复速率慢的技术难题, 通过在现有微生物外修复材料体系中加入不同浓度(0.0%、0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%)的海藻酸钠形成微生物-海藻酸钠体系的外修复材料, 并对其基本性质和协同外修复效果进行分析。结果表明: 随着海藻酸钠浓度的增加, 微生物-海藻酸钠体系的外修复材料的黏度和流动度表现不同规律, 其中黏度呈现出逐渐增大, 而流动度表现为逐渐降低的规律。微生物-海藻酸钠的外修复材料所形成修复产物呈白色, 具有一定弹性, 修复产物组成以碳酸钙为主, 同时形成的海藻酸钙凝胶填充在碳酸钙间的空隙中。对于不同宽度裂缝, 微生物-海藻酸钠的外修复材料所形成微生物海藻酸钙水凝胶均可以实现瞬时堵漏, 使得试样渗水系数减低, 抗压强度提高。尤其对于 1.0 mm 裂缝, 使用海藻酸钠浓度为 0.5% 时的修复效果最好, 保持水压为 1 kPa 作用下可以使渗水系数由 9.76 降至 0, 同时 7 d 时的强度恢复率可达到 22.7%。

关键词: 微生物; 海藻酸钠; 混凝土; 裂缝修复

中图分类号: TU528; X322

文献标志码: A

文章编号: 0454-5648(2022)08-2087-09

网络出版时间: 2022-07-04



Microbial-Sodium Alginate Based External Repair Materials and Their Synergistic Effect on Crack Repair

RONG Hui^{1,2}, CHEN Yuting¹, ZHANG Jinrui³, ZHANG Lei¹, LIU Dee¹, ZHANG Ying¹, FENG Yang¹, WANG Jianyun⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin ChengJian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation and Safety, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the technical challenge of the slow repair rate of microbial-based exo-remediation materials, microbial-sodium alginate exo-remediation materials were prepared by adding different concentrations (0.0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0%) of sodium alginate to the existing microbial exo-remediation material, and analyzed their properties and synergistic exo-remediation effect. The results show that the viscosity of the microbial-sodium alginate exo-remediation materials increases, while the flow rate decreases as sodium alginate concentration increases; the repair product formed by the microbial-sodium alginate external repair material is white in color and has a certain elasticity, and the composition of the repair product is mainly calcium carbonate, while the calcium alginate gel formed is filled in the gaps between calcium carbonate particles; and for different crack widths, the microbial calcium alginate hydrogel formed by microbial-sodium alginate external repair material can achieve instant plugging, resulting in a lower water penetration coefficient and a higher compressive strength. In particular, the optimum repair effect for 1.0 mm cracks can be achieved at a sodium alginate concentration of 0.5%, which reduces the water penetration coefficient from 9.76 to 0 under a maintained water pressure of 1 kPa, and achieves a strength recovery rate at 7 d of 22.7%.

Keywords: microorganism; sodium alginate; concrete; crack repair

收稿日期: 2021-10-04。 修订日期: 2021-11-24。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978439, 52078321, 52108238, 52178264); 天津市交通运输科技发展计划项目资助(2018-38); 天津市重点研发计划科技支撑计划重点项目(20YFZCSN00520); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JM-040)。

第一作者: 荣 辉(1983—), 男, 教授。

通信作者: 张津瑞(1989—), 男, 副教授。

Received date: 2021-10-04. Revised date: 2021-11-24.

First author: RONG Hui (1983—), male, Professor.

E-mail: hrong@tcu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Jinrui (1989—), male, Associate Professor.

E-mail: jinrui.zhang@tju.edu.cn

混凝土是目前应用最广泛的建筑材料,具有易于浇筑、抗压强度高、耐火性好、成本低等显著的优势,但是混凝土具有相对较低的抗拉强度,进而导致其容易开裂^[1-2]。混凝土形成裂缝的成因多种多样,例如拉力和压力、冻融循环和收缩,都会使混凝土生成裂缝。而裂缝的存在不仅降低了混凝土的强度,破坏材料的结构完整性,还为侵蚀性物质(如硫酸盐、碳酸盐和氯化物)提供了侵入通道,大大降低混凝土的耐久性,从而导致混凝土劣化和钢筋锈蚀。目前较为常用的混凝土裂缝处理方法有表面处理法、灌浆法、结构补强法等^[3]。但是上述方法均存在某些缺陷,如表面封闭法的修复物质无法进入混凝土裂缝深处;灌浆法选取的大多数有机材料与混凝土基材的相容性较差,易老化;结构补强法操作复杂,成本较高。因此,亟需寻找一种更加绿色环保的混凝土裂缝修复材料和新技术。

微生物诱导碳酸钙沉积技术为混凝土的裂缝修复提供了新的研究方向。起初,该技术率先应用在水泥基材料的表面缺陷修复,钱春香等^[4-6]采取菌液浸泡法使水泥石表面形成一层致密坚硬的碳酸钙薄膜,使吸水系数降低 20%~30%,同时具有一定的抗酸能力。另外,该课题组王瑞兴等^[7-8]、任立夫等^[9]则研究了表面涂刷法对砂浆表面覆膜防护效果。相比浸泡法,表面涂刷法可以在水泥石四周形成更加均匀的薄膜,使得水泥石试件表面毛细吸水系数降幅高达 90%。在这之后,混凝土贯通裂缝的修复研究则逐渐成为关注热点,贾强等^[10-11]利用巴氏芽孢杆菌产生的 CaCO_3 物质对混凝土竖向贯通裂缝进行封堵。探究了裂缝宽度、填充介质、钙源、灌菌量等对修复效果的影响,同时将其成功应用在济南伟东新都地下停车场。袁杰等^[12]使用微生物菌液与钙源对混凝土贯通裂缝进行加固,反复注入 12 次,每次间隔 4 h,使得吸水率大幅下降至趋近于无裂缝的混凝土,同时抗氯离子渗透性,抗冻性,抗硫酸盐侵蚀性均有所提高。练继建等^[13]将体积比 1:5 比例的菌液和胶结液匀速注入混凝土裂缝中,每次注射后静置 5 h,反复胶结 50 次以上,使混凝土的渗透性降低 4 个数量级(从 10^{-4} m/s 到 10^{-8} m/s)。综合上述研究发现,目前对混凝土贯通裂缝修复主要采取微生物灌浆的方法,但该方法无法将菌液及胶结液固定在裂缝处,大部分的微生物和胶结物质随溶液流出,只能通过大量反复灌注的方式在裂缝处获得更多的矿化产物,严重制约微生物修复材料在实际工程的应用。

利用海藻酸钠与胶结液中的钙离子结合后会瞬间生成海藻酸钙水凝胶,它可以吸收环境中的水分子发生膨胀^[14-15],从而固定在裂缝处,使得微生物和胶结液不再随溶液流出。基于此,探究了添加海藻酸钠后的黏度、流动度等参数对微生物-海藻酸钠修复材料性能的影响,同时对修复产物的宏微观结构和矿物组成进行分析。最后通过渗水系数和强度恢复率探究修复材料对不同裂缝宽度的混凝土修复效果的影响。

1 实验

1.1 微生物-海藻酸钠外修复材料

1.1.1 微生物-海藻酸钠外修复材料组成 组分 A (RCA): 由海藻酸钠和微生物组成。向 90 mL 蒸馏水中加入 10 mL 微生物菌液,混合均匀后再分别加入 0.0 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g、2.0 g 海藻酸钠,制备成海藻酸钠浓度分别为 0.0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的微生物混合溶液,分别记作 $\text{RCA}_{0.0}$ 、 $\text{RCA}_{0.5}$ 、 $\text{RCA}_{1.0}$ 、 $\text{RCA}_{1.5}$ 、 $\text{RCA}_{2.0}$ 。其中,采用上海麦克林生化科技有限公司生产的海藻酸钠,海藻酸钠中的 β -D-甘露糖醛酸(M 片段)和 α -L-古洛糖醛酸(G 片段)比例为 1:1(摩尔比)。

组分 B (RCB): 由乙酸钙、尿素和蒸馏水组成。向 100 mL 蒸馏水中加入 6.0 g 尿素和 15.8 g 乙酸钙,制备成浓度为 1 mol/L 的乙酸钙和尿素的混合溶液^[12]。

1.1.2 微生物及其培养方式 所采用的微生物为巴氏芽孢杆菌,其具体培养方式为^[16]: 首先向 1 L 去离子水中加入 5 g 蛋白胨和 3 g 牛肉膏,将其 pH 调至 7.0 后置于 121 °C、0.15 MPa 条件下的立式压力蒸汽灭菌锅(YXQ-LS-100S II, China)中灭菌 20 min。取出放置在无菌操作台(JB-CJ-1FX, China)中冷却至室温,然后将菌种按体积分数 2% 接种至液体培养基中,再将其放置在 35 °C、170 r/min 的恒温振荡箱中振荡培养 24 h。将培养 24 h 后的菌液使用离心机(TD25-WS, CENCE, China)在 5 000 r/min 转速下离心 20 min,再加入蒸馏水浓缩得到浓度约为 $1.26 \times 10^8 \sim 1.86 \times 10^8$ cells/mL 的菌液。

1.2 混凝土裂缝制作及修复工艺

1.2.1 原材料 水泥: 唐山市天路水泥有限公司 P·O 42.5 级普通硅酸盐水泥;粗骨料: 天津地区 5~25 mm 连续级配的碎石;细骨料: 天津地区二区河砂;减水剂: 天津市飞龙砼外加剂有限公司 TFL-2 型聚羧酸高性能减水剂。

1.2.2 裂缝制作 混凝土裂缝制作采用预埋钢片法制作,即在浇筑前将不同厚度的钢片插入混凝土裂缝中,在混凝土初凝后终凝前将钢片拔出,分别制作出宽为 1.0 mm、1.5 mm 和 2.0 mm,长和深均为 80 mm 和 100 mm 的 3 种不同宽度的贯穿裂缝,并用塑料薄膜覆盖,防止水分蒸发,24 h 后拆模放置于(20±2)℃、相对湿度≥95%条件下养护 28 d。其中,试验用混凝土的强度等级为 C30,尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体试件,其材料配合比见表 1,同时设置未有裂缝的混凝土试件为对照组。

表 1 混凝土配合比
Table 1 Mix ratio of Concrete kg/m³

Cement	Gravel	Sand	Water	Water reducing agent
370	1240	878	196	1.8

1.2.3 修复工艺 使用一次性防水胶带封住混凝土裂缝底部,再使用一次性医用注射器(20 mL, TWXZ)按体积比 1:1,根据裂缝体积,先将 RCA 均匀注入裂缝处,待 RCA 完全流入后,再将 RCB 注入裂缝中。

1.3 实验方案

1.3.1 微生物-海藻酸钠的外修复材料基本性能 首先探究组分 A 中海藻酸钠浓度(0.0%、0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%)对修复材料黏度和流动度的变化规律,以期为后续的渗水系数及强度恢复率奠定试验基础。然后将组分 A 和组分 B 按体积比 1:1 混合反应后得到修复产物—微生物-海藻酸钙凝胶,再分别针对微生物-海藻酸钙凝胶的宏观形貌、微观形貌和矿物组成进行分析。

1.3.2 外修复材料协同修复裂缝效果 分别将不同海藻酸钠浓度(0.0%、0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%)的组分 A 及组分 B 按体积比 1:1 比例注入不同宽度(1.0 mm、1.5 mm、2.0 mm)的混凝土裂缝中,再分别针对混凝土修复前后的渗水系数变化及强度恢复率进行分析。

1.4 方法

1.4.1 黏度 参考《胶黏剂黏度的测定—单圆筒旋转黏度计法》(GB/T 2794)进行测试,将 200 mL RCA 与 200 mL RCB 分别置于直径为 75 mm 烧杯中,采用数字旋转黏度计(NDJ-1, China),设置温度为 25℃,选取 2#转子,设置转速为 12 r/min,测试 RCA 与 RCB 的黏度。

1.4.2 流动度 为测试修复材料的流动度大小,参考文献[17]。管中初始修复材料体积 $v=20$ mL,采

取不同口径针头(1.0 mm、1.5 mm、2.0 mm)进行试验,拔掉针头上软塞,分别记录 1 min、2 min、3 min、5 min、10 min、20 min、30 min 修复材料流出体积 v' 和修复材料完全流出时间 t 。流动度计算公式如式(1)所示。

$$f=v'/v \quad (1)$$

其中: f 代表流动度; v 代表初始修复材料的体积,mL; v' 代表修复材料流出的体积,mL。

1.4.3 宏观形貌 使用数码单反相机(D750, Nikon, Japan)观察微生物-海藻酸钠凝胶的宏观形貌。

1.4.4 微观结构 使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F, Japan)观察微生物-海藻酸钠凝胶的微观结构。

1.4.5 矿物组成 使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku ultima-V1, Japan)分析微生物-海藻酸钠凝胶矿物组成,扫描范围为 5°–90°,扫描速率为 4(°)/min。

1.4.6 渗水系数 首先将混凝土上部裂缝使用钢片覆盖住,再将水加至水头高度 $h=10$ cm 处(水压为 1 kPa),再将钢片取下,水流从裂缝处流下,记录渗流开始到完成的时间,当 1 min 内无水流流出时为渗流结束,渗水系数计算式如式(2),若水流未流出,则渗水系数记为零。每次测试完成后继续将混凝土试样放回置温度为(20±2)℃、相对湿度≥95%条件下养护,保持其表面湿润状态。分别测试 6 h、12 h、18 h、24 h、3 d、6 d 的渗水系数。

$$\eta = \frac{h}{lwt} \quad (2)$$

其中: η 代表渗水系数; h 代表水头高度,cm; l 代表裂缝长度,cm; w 代表裂缝宽度,cm; t 代表修复材料完全流出时间,min。

1.4.7 强度恢复率 使用微生物-海藻酸钠修复材料注入开裂的混凝土试样后,将其放置于温度为(20±2)℃、相对湿度≥95%条件养护 7 d,确保微生物矿化反应完成,同时设置完好的混凝土试样、开裂未修复的混凝土试样作为对照组。再使用微机控制电液式压力试验机(YAW-2000J, China)分别测试其抗压强度,得出抗压强度恢复率。

2 结果与讨论

2.1 黏度与流动度

微生物-海藻酸钠修复材料中的组分 A 的黏度如图 1 所示。由图 1 可知,RCA_{0.0}、RCA_{0.5}、RCA_{1.0}、RCA_{1.5} 和 RCA_{2.0} 的黏度平均值分别为 8.67 mPa·s、

18.87 mPa·s、144.73 mPa·s、769.53 mPa·s、1 910.9 mPa·s。这表明随着海藻酸钠浓度的升高,修复材料中的组分 A 黏度值逐渐提高。造成上述规律的原因是因为海藻酸钠溶液浓度较低时,海藻酸钠分子链间的间距较大,其结构单元主要受分子链内部其他单元的吸引作用,而受分子链间的相互作用较小,从而使得分子链处于蜷缩状态,游离在溶液当中,进而导致其黏度较小。而随着海藻酸钠溶液浓度的增加,分子链间的距离减少。此时海藻酸钠分子更容易受到分子链间作用力的干扰而开始互相缠结,形成缠结点。当缠结点逐渐增多,溶液的黏度则会逐渐增大^[18]。

RCB 为只含有 1 mol/L 的尿素和乙酸钙的混合溶液,其黏度值平均值为 9.43 mPa·s,与 RCA_{0.0}即不添加海藻酸钠的微生物溶液的黏度相近。

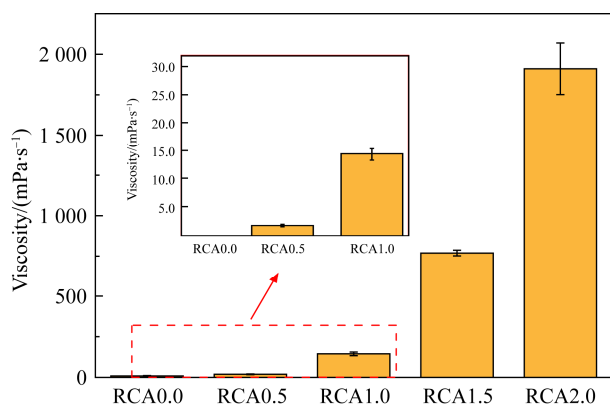


图1 RCA 的黏度
Fig. 1 Viscosity of RCA

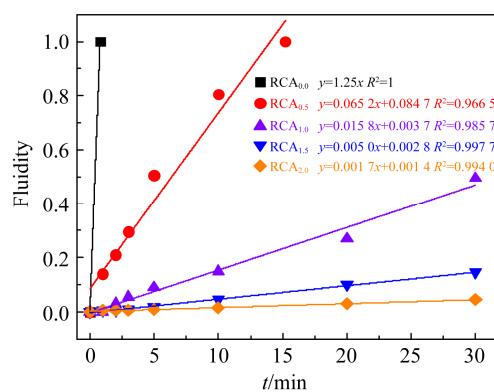
RCA 与 RCB 在模拟裂缝中完全流出时间 t 如表 2 所示。由表 2 可知,海藻酸钠浓度越高,模拟宽度越窄时,修复材料完全流出时间越长。当模拟宽度为 2.0 mm 时,未添加海藻酸钠的 RCA_{0.0} 和只含有尿素和乙酸钙的 RCB 仅需 0.13 min 就可以完全流出,而添加海藻酸钠的修复材料则分别需要 0.91 min (RCA_{0.5})、3.25 min (RCA_{1.0})、13.31 min (RCA_{1.5})、29.23 min (RCA_{2.0})。模拟裂缝宽度为 1.5 mm 和 1.0 mm 时均表现出类似的规律。产生上述现象的原因同样为海藻酸钠分子链间的相互缠结所致。当海藻酸钠浓度逐渐提高,海藻酸钠溶液的黏性逐渐增大,溶液与裂缝间的界面作用力也将逐渐增大,从而导致完全流出时间变长。

另外,根据修复材料单位时间流出体积计算出不同裂缝宽度下修复材料的流动度,以揭示不同裂缝宽度下修复材料 RCA 中不同海藻酸钠浓度与流

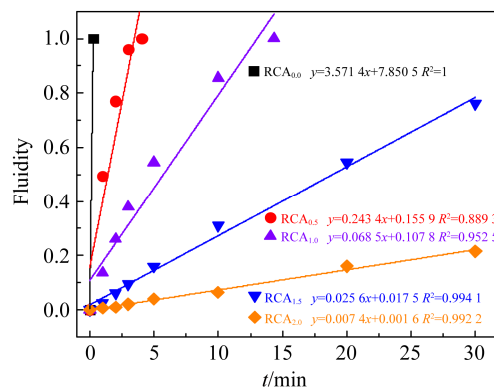
动度间的关系,并建立相应线性方程。为后续实际工程修复时,组分 A 的选取提供数据支撑。其中“ y ”代表流动度,“ x ”代表流动时间,斜率“ k ”代表流动系数,结果如图 2 所示。

表 2 修复材料完全流出时间

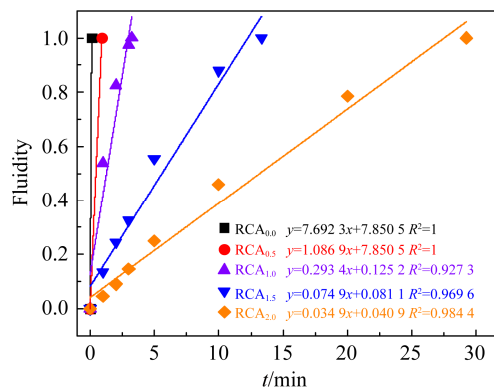
Fracture width/mm	RCA _{0.0}	RCA _{0.5}	RCA _{1.0}	RCA _{1.5}	RCA _{2.0}	RCB
2.0	0.13	0.91	3.25	13.31	29.23	0.13
1.5	0.29	4.05	14.33	48.83	107.26	0.28
1.0	0.81	15.21	61.26	221.68	525.37	0.83



(a) 1.0 mm



(b) 1.5 mm



(c) 2.0 mm

图2 不同裂缝宽度下 RCA 的流动度

Fig. 2 Fluidity of RCA with different fracture width

由图 2 可知,对于选取的所有宽度混凝土裂缝,修复材料 RCA 的流动度与时间呈线性关系,且随着时间的推移不断增大。当流动度达到 1 时,代表修复材料可以从混凝土裂缝中完全流出。但对于较窄裂缝,含有高浓度海藻酸钠的修复材料 RCA 流动度达到 1 往往需要较长时间,无法满足实际工程所需的快速修复目标。为实现裂缝的快速修复,根据不同裂缝宽度下 RCA 的流动度得出线性方程,建立流动度与时间之间的比例关系,记为流动系数 k 。选取当 $k > 0.033$ 时,此时的修复材料可以在 30 min 内流动度达到 1,从而实现快速修复。

由上述可知,针对不同宽度的裂缝,选取

RCA 中海藻酸钠浓度存在一定限制。同时修复工艺为先加入 RCA,等待修复材料完全流入裂缝后,再加入 RCB。所以为满足混凝土裂缝的快速修复的需求,在后续渗水试验与强度恢复率试验中对于 1.0 mm 裂缝,可选用 RCA_{0.0}、RCA_{0.5};对于 1.5 mm 裂缝,可选取 RCA_{0.0}、RCA_{0.5}、RCA_{1.0};对于 2.0 mm 裂缝,可选用 RCA_{0.0}、RCA_{0.5}、RCA_{1.0}、RCA_{1.5}、RCA_{2.0} 进行修复并分析。

2.2 宏观形貌

RCA 与 RCB 所形成修复产物(RCAB)宏观形貌如图 3 所示。其中,RCAB_{0.0}为白色片状晶体,质地较脆。而 RCAB_{0.5}、RCAB_{1.0}、RCAB_{1.5} 和 RCAB_{2.0} 呈白色凝胶状,并具有一定弹性。

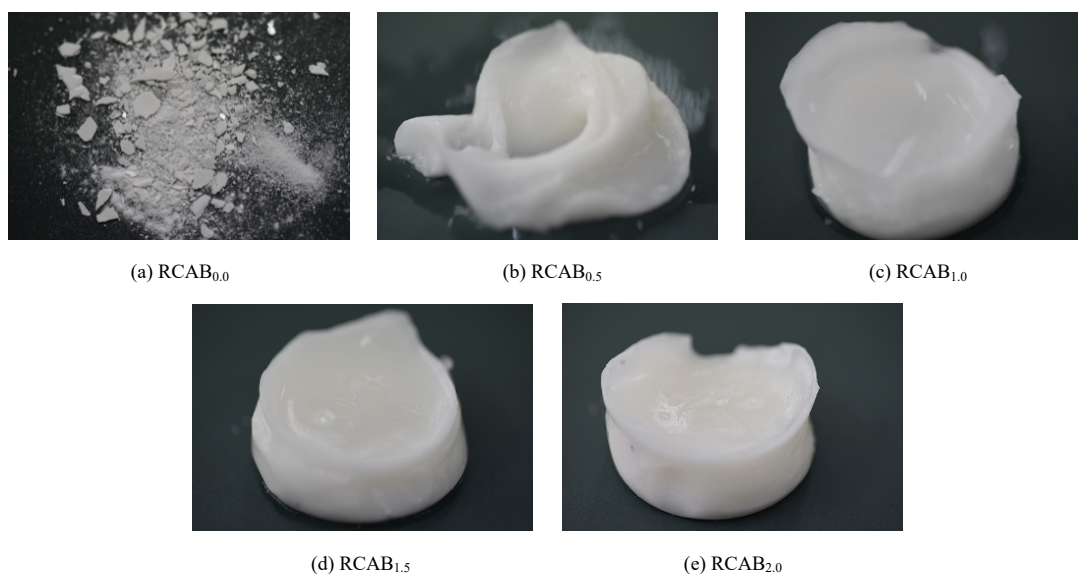


图 3 微生物-海藻酸钠修复材料修复产物宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic appearance of the restoration product of microbial-sodium alginate restorer

2.3 微观形貌和矿物组成

为进一步分析微生物-海藻酸钠外修复材料修复产物基本性质,研究了 RCAB 的矿物组成和微观形貌,结果如图 4、图 5 所示。

从图 4 可以看出,RCAB_{0.0}、RCAB_{0.5}、RCAB_{1.0}、RCAB_{1.5}、RCAB_{2.0} 均以方解石型碳酸钙和球霏石型碳酸钙为主,与 RCA_{0.0} 相比,RCAB_{0.5}、RCAB_{1.0}、RCAB_{1.5}、RCAB_{2.0} 中还含有未反应完全的乙酸钙晶体。

图 5 为 RCAB 的微观形貌 SEM 照片,其中 RCAB_{0.0} 为球状碳酸钙晶体,晶体尺寸大多为 5~10 μm 之间,晶体之间的空隙较大。RCAB_{0.5} 中晶体尺寸为 1~4 μm,晶体被海藻酸钙凝胶粘接到一起,多数呈现破碎状。RCAB_{1.0} 中晶体尺寸为 1~6 μm,晶体大多分布在海

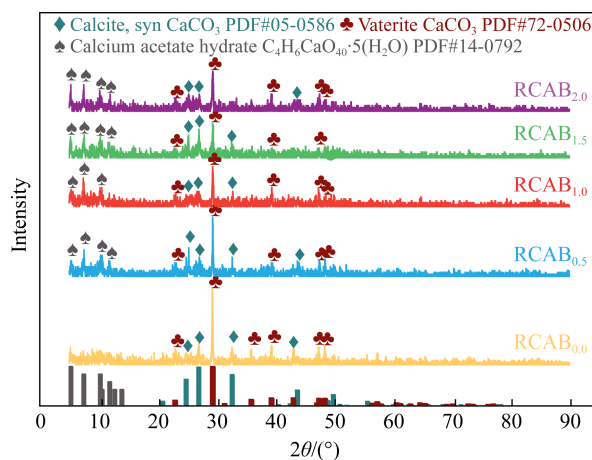


图 4 微生物-海藻酸钠修复材料修复产物的矿物分析

Fig. 4 Mineral analysis of restoration products from microbial-sodium alginate restoration materials

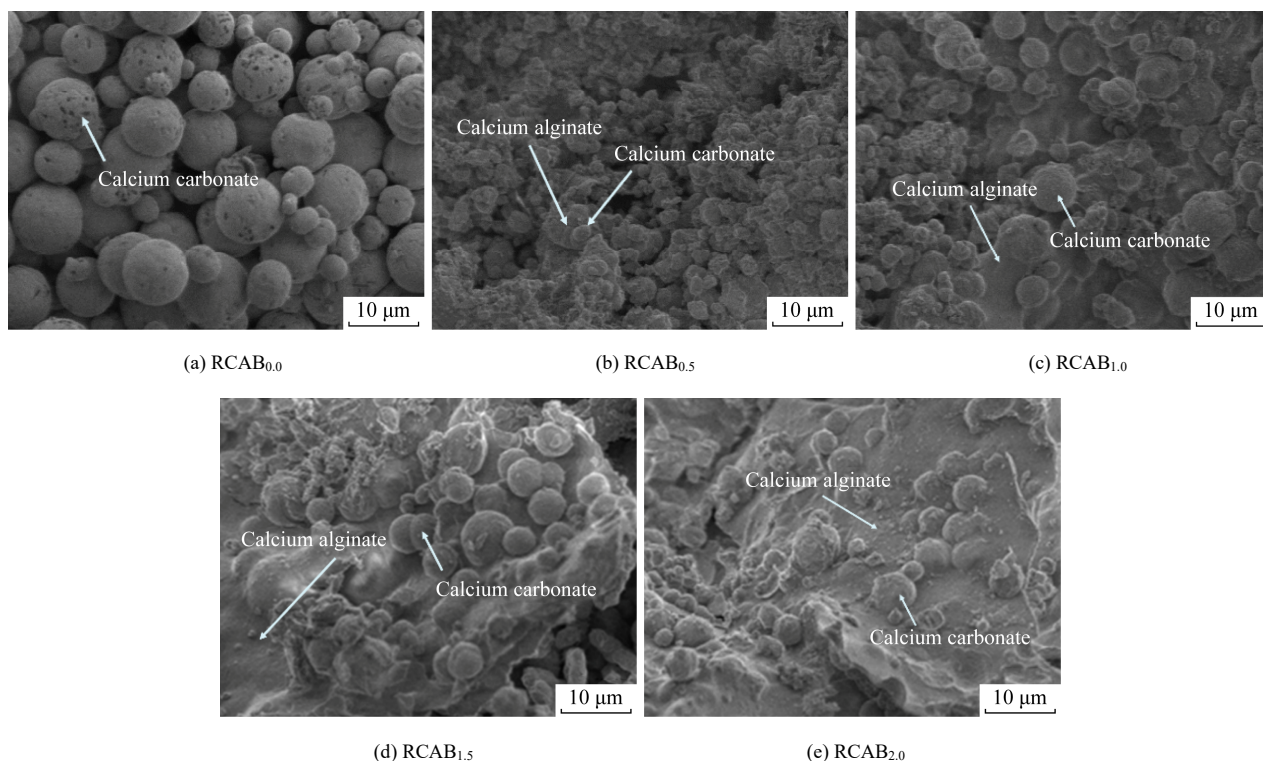


图 5 微生物-海藻酸钠修复材料修复产物微观形貌 SEM 照片
Fig. 5 Microbial-sodium alginate restoration material microscopic morphology of restoration products

藻酸钙凝胶上或被海藻酸钙凝胶包裹，分布较分散。RCAB_{1.5}中晶体尺寸为3~7 μm，晶体均匀分布在海藻酸钠凝胶中，但晶体间距较远。RCAB_{2.0}中晶体尺寸为3~7 μm，由于海藻酸钠凝胶的量逐渐增大，晶体间距更远，分布较杂乱。

试验表明海藻酸钙凝胶不会影响微生物矿化生成的物质种类，但是会对生成的碳酸钙形貌有一定影响，较未加入海藻酸钠的RCAB_{0.0}相比，加入海藻酸钠所形成的凝胶会减缓大粒径碳酸钙晶体生成，使得碳酸钙的晶体较小，同时海藻酸钙会填充晶体间的空隙，将碳酸钙晶体粘结成一个整体。

2.4 渗水系数

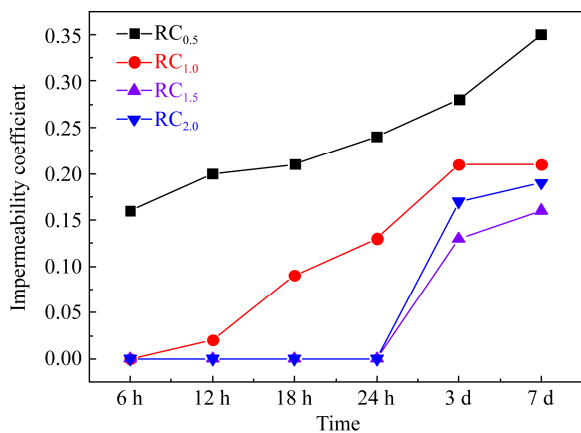
为更直观比较微生物-海藻酸钠外修复材料对混凝土不同裂缝宽度修复效果的影响，根据修复材料的流动度测试结果，使用修复材料进行修复，同时将修复完成后的混凝土试样分别记为RC_{0.0}、RC_{0.5}、RC_{1.0}、RC_{1.5}和RC_{2.0}。不同裂缝宽度(1.0、1.5、2.0 mm)的初始渗水系数分别为9.76、17.13和29.76，修复后渗水系数如图6所示。

当使用不添加海藻酸钠的修复材料进行修复，混凝土试样RC_{0.0}与未修复的混凝土试样相比，3种裂缝宽度下渗水系数几乎无任何变化。这是由于微生物矿化所生产的大部分沉淀聚集在裂缝底部防水

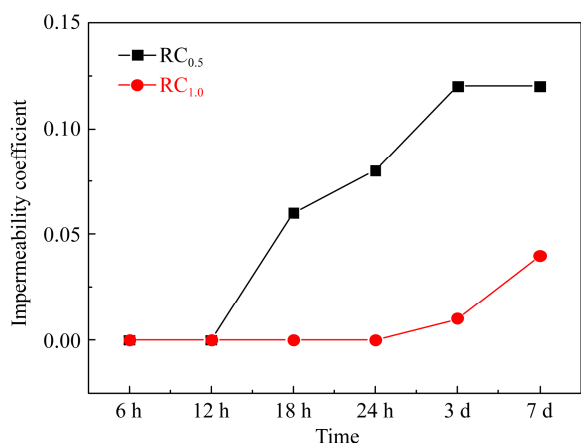
胶带上，少量灌注起不到堵漏作用。

使用添加海藻酸钠的修复材料进行修复，当混凝土裂缝宽度为2.0 mm时，RC_{0.5}修复后的渗水系数(0.16、0.20、0.21、0.24、0.28、0.35)与RC_{1.0}修复后的渗水系数(0、0.02、0.09、0.13、0.21、0.21)均在起始12 h内就呈现逐渐升高趋势。其原因为混凝土裂缝宽度较宽时，虽然海藻酸钠遇到钙离子后会瞬间形成海藻酸钙水凝胶堵住裂缝。但由于修复材料本身所含海藻酸钠浓度较低(0.5%、1.0%)，生成海藻酸钙凝胶的量较少，在裂缝中分布不均匀，导致微生物矿化产物也相对不均匀，所以不足以完全修复裂缝，进而导致渗水系数有所提高。而对于RC_{1.5}和RC_{2.0}，直至3 d时的渗水系数才由0提高至0.13和0.17，7 d时达到0.16和0.19。这是由于修复材料中的海藻酸钠浓度较高(1.5%、2.0%)，生成海藻酸钙凝胶的量也较多，完全填充了裂缝的空隙。但随着时间的推移，海藻酸钙凝胶表面及外围网络水分会挥发，凝胶内部的水分会向表面迁移，从而导致凝胶的网络结构产生收缩^[19]。微生物在凝胶中生成大量矿化产物，填补了收缩所产生的空隙。同时，凝胶也填充了矿化产物间的空隙，将其粘结成一个整体，二者协同作用完成对裂缝的修复。所以在前3 d时的修复后的混凝土渗水系数均

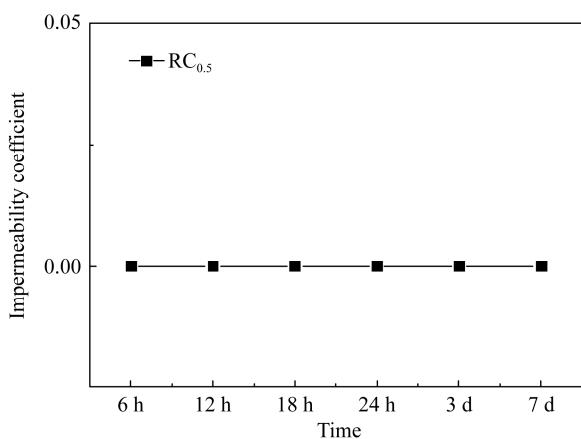
为 0。而 3 d 后, 微生物的矿化反应基本结束, 但由于海藻酸钙的浓度较大, 收缩还未结束, 所以此时的渗透系数会少量提高。



(a) 2.0 mm



(b) 1.5 mm



(c) 1.0 mm

图 6 混凝土试样修复后渗水系数

Fig. 6 Coefficient of water penetration after repair of concrete specimens

当混凝土裂缝宽度为 1.5 mm 时, RC_{0.5} 在 18 h 时渗水系数开始增大, 3 d 时达到最大值 0.12。而

RC_{1.0} 在 3 d 时渗水系数由 0 升高至 0.01, 直至 7 d 时的渗水系数达到 0.04。此时尽管待修复的混凝土裂缝宽度有所减小, 但浓度较低的修复材料还是无法完全修复裂缝, 同时海藻酸钙凝胶也会由于水分迁移挥发而产生少量收缩, 从而导致一定时间后渗水系数会有所提高, 但提高幅度较少。

当混凝土裂缝宽度为 1.0 mm 时, RC_{0.5} 持续到 7 d 时的渗水系数均为 0。其原因此时混凝土裂缝宽度已经较窄, 浓度较低的微生物-海藻酸钙凝胶就可以满足堵漏需求, 同时又由于海藻酸钙的量较少, 微生物矿化产物间的凝胶产生的收缩也较小, 从而使得持续到 7 d 时的渗水系数为 0。

2.5 强度恢复率

分别对完好的混凝土试样(SC)、开裂未修复的混凝土试验(UC)、开裂修复后的混凝土试样(RC)进行强度恢复率试验。结果如图 7 所示。

根据图 7 所示, 完好混凝土试样 SC 的强度为 36.3 MPa。当混凝土裂缝宽度为 2.0 mm 时, 修复后的混凝土试样 RC_{0.0}、RC_{0.5}、RC_{1.0}、RC_{1.5}、RC_{2.0} 强度分别为 14.7 MPa、15.1 MPa、15.1 MPa、18.8 MPa、16.3 MPa, 相对于未修复的混凝土试样强度 13.8 MPa, 分别提高了 6.5%、9.4%、9.4%、36.2%、18.1%, 其中 RC_{0.5}、RC_{1.0}、RC_{1.5} 和 RC_{2.0} 的强度恢复率较高, RC_{0.0} 提升效果不明显。当裂缝宽度为 1.5 mm 时, 未修复的混凝土强度为 16.3 MPa, 修复后的混凝土 RC_{0.0}、RC_{0.5}、RC_{1.0} 强度分别为 15.7 MPa、18.1 MPa、20.1 MPa, RC_{0.5} 与 RC_{1.0} 的强度恢复率为 11.0% 和 28.0%, RC_{0.0} 的强度反而降低了 0.6 MPa。当裂缝宽度为 1.0 mm 时, 未修复的混凝土抗压强度为 19.8 MPa, 修复后的混凝土 RC_{0.0}、RC_{0.5} 强度为 19.3 MPa 和 24.3 MPa。RC_{0.5} 的强度恢复率为 22.7%, 而 RC_{0.0} 的强度降低了 0.3 MPa。

造成上述混凝土强度提高或降低的原因同样是海藻酸钙水凝胶与微生物矿化产物的双重作用。当使用不添加海藻酸钠的微生物修复材料时, 混凝土不同宽度裂缝修复后强度呈现少量增长或者少量降低的现象, 这是由于此时的修复产物只有少量聚集在裂缝底部, 对强度恢复起不到决定性作用, 其强度的增减应属于混凝土本身强度的增减。

而使用添加海藻酸钠的微生物修复材料对混凝土裂缝进行修复时。首先, A 组分中的海藻酸钠与 B 组分中的 Ca²⁺ 结合生成海藻酸钙凝胶, 整体填充到裂缝中。既可以给 A 组分中的微生物提供良好的矿化环境, 又可以使微生物在裂缝中均匀分布。之

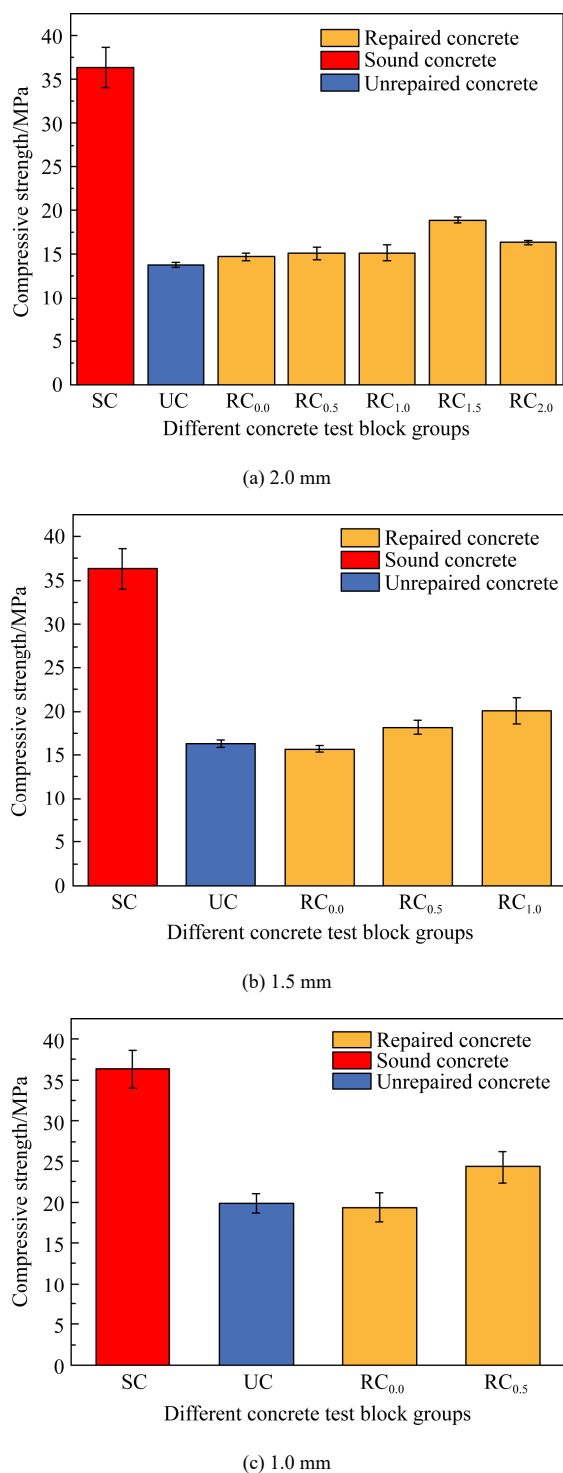


图7 混凝土试样修复前后抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of concrete specimens before and after repair

后,微生物将B组分中的尿素转化为 CO_3^{2-} 。 CO_3^{2-} 又与 Ca^{2+} 结合生成碳酸钙沉淀,均匀分布在裂缝中,且与混凝土基质有着较好的相容性。最后,海藻酸钙凝胶填充矿化产物间的空隙将其粘结成一个整体。二者通过协同作用将修复产物均匀分布在裂

缝位置处,完成对裂缝的修复,从而使得混凝土强度提高。

3 结论

1) 微生物-海藻酸钠外修复材料由组分A微生物-海藻酸钠溶液(RCA)和组分B乙酸钙-尿素溶液(RCB)组成,添加海藻酸钠后的RCA材料的黏度提高,流动度降低。同时针对1.0~2.0 mm裂缝,为满足快速修复的需求,应选取对应流动系数 $k>0.033$ 的微生物-海藻酸钠外修复材料。修复工艺应为先加入RCA,待RCA完全流入裂缝后,再加入RCB。

2) 通过对微生物-海藻酸钠外修复材料修复产物的分析,发现修复产物RCAB呈白色凝胶状,同时具有一定弹性,主要成分为碳酸钙和海藻酸钙,其中碳酸钙间的空隙会被形成的海藻酸钙凝胶所填充,从而使得碳酸钙在海藻酸钙凝胶中分布更加均匀。

3) 微生物-海藻酸钠修复材料协同修复混凝土试样,对抗渗水能力和强度恢复率均有很大提高,其中尤其对宽度为1.0 mm的裂缝,当使用海藻酸钠浓度为0.5%的修复材料进行修复时,在水压1 kPa作用下,持续到7 d时渗水系数仍为0,同时7 d的强度恢复率为22.7%。

参考文献:

- [1] VIRGINIE W, HENK M J. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2011, 33(7): 763–770.
- [2] WASIM K, MUHAMMAD B E. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 102: 349–357.
- [3] 李伟, 冯春花, 李东旭. 水工混凝土结构裂纹修补加固材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(7): 136–140.
LI Wei, FENG Chunhua, LI Dongxu. *Mater Rev (in Chinese)*, 2012, 26(7): 136–140.
- [4] QIAN C, WANG J, WANG R, et al. Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO_3 by *Bacillus pasteurii*[J]. *Mater Sc Eng C*, 2008, 29(4): 1273–1280.
- [5] 王瑞兴, 钱春香, 王剑云. 微生物沉积碳酸钙研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2005(S1): 191–195.
WANG Ruixing, QIAN Chunxiang, WANG Jianyun. *J Southeast Univ: Nat Sci Ed (in Chinese)*, 2005(S1): 191–195.
- [6] 王剑云, 钱春香, 王瑞兴, 等. 菌液浸泡法在水泥基材料表面覆膜研究[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(7): 1097–1102.
WANG Jianyun, QIAN Chunxiang, WANG Ruixing. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(7): 1097–1102.
- [7] 王瑞兴, 钱春香. 微生物沉积碳酸钙修复水泥基材料表面缺陷[J]. *硅酸盐学报*, 2008(4): 457–464.

- WANG Ruixing, QIAN Chunxiang. J Chin Ceram Soc, 2008(4): 457-464.
- [8] 王瑞兴, 钱春香, 王剑云, 等. 水泥石表面微生物沉积碳酸钙覆膜的不同工艺[J]. 硅酸盐学报, 2008(10): 1378-1384.
- WANG Ruixing, QIAN Chunxiang, WANG Jianyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2008(10): 1378-1384.
- [9] 任立夫, 钱春香. 碳酸酐酶微生物沉积碳酸钙修复水泥基材料表面裂缝[J]. 硅酸盐学报. 2014, 42(11): 1389-1395.
- REN Lifu, QIAN Chunxiang. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1389-1395.
- [10] 贾强, 姜欢, 张鑫. 微生物沉积碳酸钙封堵混凝土裂缝的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4): 663-666.
- JIA Qiang, JIANG Huan, ZHANG Xin. J Build Mater (in Chinese), 2018, 21(4): 663-666.
- [11] 贾强, 赵程程, 孙增斌. 微生物沉积碳酸钙修复混凝土裂缝抗渗性研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2017, 25(1): 141-148.
- JIA Qiang, ZHAO Chengcheng, SUN Zengbin. J Basic Sci Eng (in Chinese), 2017, 25(1): 141-148.
- [12] 袁杰, 陈歆, 何虹霖, 等. 微生物矿化作用下混凝土裂缝修复与性能补偿[J]. 吉林大学学报(工学版), 2020, 50(2): 641-647.
- YUAN Jie, CHEN Xin, HE Honglin, et al. J Jilin Univ: Techno Ed (in Chinese), 2020, 50(2): 641-647.
- [13] 练继建, 王昶力, 闫玥, 等. 微生物修复混凝土裂缝的试验观测[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2019, 52(7): 669-679.
- LIAN Jijian, WANG Changli, YAN Yue et al. J Tianjin Univ: Sci Technol (in Chinese), 2019, 52(07): 669-679.
- [14] WANG J Y, SNOECK D, VAN VLIERBERGHE S, et al. Application of hydrogel encapsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete[J]. Constr Build Mater, 2014, 68: 110-119.
- [15] GAO M, GUO J, CAO H, et al. Immobilized bacteria with pH-response hydrogel for self-healing of concrete[J]. J Environ Manag, 2020, 261: 110225.
- [16] RONG H, WEI G, MA G, et al. Influence of bacterial concentration on crack self-healing of cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 244: 118372.
- [17] 程培峰, 魏玉伟. 自修复混凝土中胶黏剂性能的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(17): 292-296.
- CHENG Peifeng, WEI Yuwei. Sci Technol Eng (in Chinese), 2017, 17(17): 292-296.
- [18] 王宗乾, 杨海伟. pH 值对海藻酸钠溶液黏度及体系中氢键的影响规律[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 1289-1292.
- WANG Zongqian, YANG Haiwei. Mater Rev (in Chinese), 2019, 33(8): 1289-1292.
- [19] 赵伟, 张英, 于炜婷, 等. 海藻酸钠-壳聚糖复合膜中溶氧扩散性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(3): 429-435.
- ZHAO Wei, ZHANG Ying, YU Weiting, et al. J Chem Eng Chin Univ (in Chinese), 2012, 26(3): 429-435.