

开裂龄期对超高韧性纯粉煤灰基地聚合物自愈合性能的影响

熊归砚¹, 李舒玥¹, 郭晓璐^{1,2}

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 同济大学, 上海 201804)

摘 要: 结合裂缝特征、拉伸性能及吸水性能多层面评价不同开裂龄期(3、7、14 d 和 28 d)对超高韧性纯粉煤灰基地聚合物(FA-EGC)自愈合性能的影响, 同时采用红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜-能谱分析对 FA-EGC 裂缝自愈合产物组成及形貌进行了研究。结果表明: 开裂龄期为 7 d 的 FA-EGC 试样的自愈合效果最好, 其裂缝宽度减小幅度最大、极限强度恢复效果较好、平均吸水率下降得最多, 经过 28 d 自愈合后, 裂缝宽度从 42 μm 减小至 15 μm , 平均吸水率下降了 29.5%。FA-EGC 的自愈合产物为持续的地聚合反应生成的地聚合物凝胶以及 CaCO_3 。

关键词: 超高韧性地聚合物; 粉煤灰; 开裂龄期; 自愈合

中图分类号: X773 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2868-09
网络出版时间: 2022-09-30



Effect of Cracking Ages on Self-Healing of Pure Fly Ash-Based Engineered Geopolymer Composite

XIONG Guiyan¹, LI Shuyue¹, GUO Xiaolu^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The effect of cracking ages (*i.e.*, 3, 7, 14 d and 28 d) on the self-healing of pure fly ash-based engineered geopolymer composite (FA-EGC) was evaluated by crack characteristics, tensile properties and water absorption. The components and microstructure of self-healing products of FA-EGC were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. The results show that there is an optimum self-healing effect of FA-EGC samples when cracking age is 7 d, a better recovery of ultimate tensile strength and a reduction in average water absorption rate can be obtained at the maximum decrease in crack width. The self-healing products of FA-EGC are the geopolymer gel generated by ongoing geopolymerization reaction and CaCO_3 .

Keywords: engineered geopolymer composite; fly ash; cracking age; self-healing

自愈合是指在不通过任何外界干预的条件下材料自身对裂缝的修复能力, 这种自愈合能力源自材料本身的性质, 是一个自然的修复过程。裂缝自愈合可以使材料的耐久性及其力学性能得以提高, 这对于提高建筑结构的安全性以及延长建筑工程的使用寿命至关重要^[1]。但是由于混凝土材料存在高脆性、低抗拉强度的缺点, 其开裂后毫米级的裂缝是无法仅仅依靠自身愈合的^[2], 而近年来兴起的超高韧性

水泥基材料(ECC)因其自身对裂缝宽度的可控性及紧密细小的多缝开裂特性^[3], 展现了良好的自愈合性能, 为以上问题提供了有效解决方案。然而, 由于 ECC 中未使用粗骨料, 其高水泥用量不仅大大提高了成本, 同时也给生态环境带来了一定的压力。地聚合物是硅铝质原料(天然或固体废弃物)在较低温度条件下, 通过矿物缩聚作用, 生成的以硅氧四面体和铝氧四面体以角顶相连而形成的具有非晶体

收稿日期: 2022-03-19。 修订日期: 2022-04-07。

基金项目: 国家自然科学基金(52178241); 国家重点研发计划专项(2019YFE0112600, 2021YFB3802001)。

第一作者: 熊归砚(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 郭晓璐(1980—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-19. Revised date: 2022-04-07.

First author: XIONG Guiyan (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: xionguiyan@tongji.edu.cn

Correspondent author: GUO Xiaolu (1980—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: guoxiaolu@tongji.edu.cn

态和半晶体特征的三维网络状固体材料，其兼具有机高聚物、陶瓷、水泥的性能^[4-7]。因此，采用地聚合物代替 ECC 中水泥研制超高韧性地聚合物基复合材料(EGC)，不仅降低了硅酸盐水泥的使用，且自愈合研究有利于提升 EGC 服役性能，这对推进低碳可持续发展具有一定的生态环保意义^[8-10]。

Wang 等^[11]认为普通混凝土裂缝自愈合原因和机理可以概括为：1) 裂缝两侧混凝土材料的膨胀；2) 未水化水泥颗粒的进一步水化；3) CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成；4) 裂缝两侧的松散颗粒或水中的固体物质堵塞裂缝。Schlangen 等^[12]的研究发现，第 1 条裂缝出现的时间(开裂龄期)越晚，试样的强度恢复率越低，这主要与试样开裂时的水化程度相关。Dhir 等^[13]研究了开裂龄期对混凝土自愈合性能的影响，发现裂缝自愈合速率随着开裂龄期的增加而降低。Huang 等^[14]表明，对于开裂龄期较短的水泥试样，较大含量的未水化水泥颗粒可以提高其自愈合过程中的填充量，但是，无论开裂龄期短或长，其自愈合效果在 300 h 后显著降低。由此可见，开裂龄期不同，体系未水化水泥颗粒量不同，从而影响了水泥基材料自愈合效果，然而，目前鲜有研究关注开裂龄期对 EGC 材料自愈合性能的影响，尤其是超高韧性纯粉煤灰基地聚合物(FA-EGC)。同时，由于地聚合反应机理与水化机理不同，地聚合物自愈合机制及产物与水泥基材料不尽相同，因此，研究

开裂龄期对 EGC 自愈合性能的影响对于理解其自愈合机制十分重要。

本工作基于研制的 FA-EGC 复合材料^[8]，利用其多缝开裂的特性，采用预拉的方法来预制裂缝，预制裂缝时的试样龄期定义为“开裂龄期”，以自愈合过程中裂缝特征、拉伸性能、吸水性能的变化作为自愈合效果联合评价指标，并通过红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)表征 FA-EGC 的自愈合产物，研究开裂龄期对 FA-EGC 自愈合效果及产物的影响，并基于此探索其自愈合机制。

1 实验

1.1 原材料

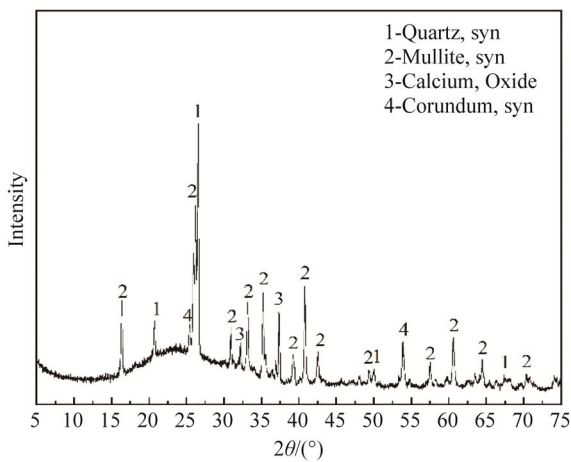
原材料粉煤灰主要化学组成为 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等(见表 1)，主要的物相成分为石英(SiO_2)、莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)、氧化钙(CaO)和刚玉(Al_2O_3) (见图 1a)，粉煤灰粒径主要分布在 1~100 μm (见图 1b)。采用日本可乐丽聚乙烯醇纤维(PVA)。用于制备复合激发剂的水玻璃固含量为 42.7% (质量分数)，初始模数 2.25，使用 NaOH 调节水玻璃，配制模数为 1.5 的复合碱激发剂。

基于 FA-EGC 前期研究^[8]，配合比优选如下：复合碱激发剂掺量为 6% (以 Na_2O 质量分数计算)，水灰比为 0.35，纤维掺量为 1% (体积分数)。

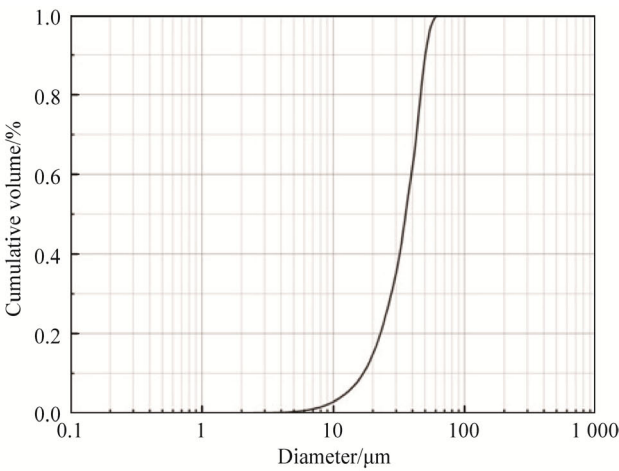
表 1 粉煤灰的化学成分
Table 1 Chemical compositions of fly ash

									w/%
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	Others
0.45	0.85	22.40	40.70	2.17	5.34	0.69	9.46	1.16	15.78

w—Mass fraction.



(a) XRD pattern



(b) Particle size distribution

图 1 粉煤灰的 XRD 谱和粒径分布
Fig. 1 XRD pattern and particle size distribution of fly ash

1.2 方法

1.2.1 FA-EGC 试样的制备 FA-EGC 试样的制备工艺参照水泥砂浆的制备流程。为使纤维有良好的分散性,将称量好的纤维和粉煤灰倒入搅拌锅中进行预搅拌 60 s,拌合均匀后加入水和复合碱激发剂,在水泥砂浆搅拌机中充分拌合。将拌合好的浆体倒入模具中,在振实台上振实,将“狗骨形”试样在标准环境中养护 24 h 后拆模,然后仍放于标准环境中养护至相应龄期。对标准养护至不同龄期(3、7、14 d 和 28 d)的 FA-EGC 试样以 2.0% 的应变单轴拉伸预制裂缝后,置于 40 °C 水的环境中进行自愈合,试样在自愈合 0、14 d 及 28 d 后通过裂缝特征、拉伸性能及吸水性能来综合评价其自愈合效果。将不同开裂龄期的试样命名为 A-day,而后经历了不同自愈合时间的试样命名为 A-day-S-day。例如, A3d-S28d 表示该试样于标准养护 3 d 后预制裂缝,而后经历了 28 d 自愈合; A28d-S28d-Re 表示该试样于标准养护 28 d 后预制裂缝,经历 28 d 自愈合后进行了二次拉伸试验。

1.2.2 FA-EGC 自愈合效果评价 1) 裂缝特征: 对比 FA-EGC 试样自愈合前后的裂缝特征变化来衡量自愈合效果。采用数字显微镜对每一个试样上裂缝的基本特征进行观察统计。观察统计内容包括: 总裂缝数量(在试样平行于拉伸方向的中央位置画一条直线,位于该直线上的裂缝数即为总裂缝数量)、每条裂缝的宽度、最大裂缝宽度。

2) 拉伸性能: 对比 FA-EGC 试样经自愈合养护后二次拉伸的拉伸性能来评价开裂龄期对 FA-EGC 自愈合效果的影响。采用 CMT (型号 4204) 万能试验机,参照 GB/T 228—2002 《金属材料室温拉伸试验方法》对试样进行单轴拉伸试验得到拉伸曲线,控制拉伸速率为 0.4 mm/min。试样预制裂缝时,加载至 2.0% 应变时停止加载,得到预拉曲线(Pre);自愈合后的试样二次拉伸时,加载至裂缝急剧扩展破坏时停止加载,得到二次拉伸曲线(Re)。

3) 吸水性能: 对比 FA-EGC 试样自愈合前后的吸水率来衡量自愈合效果。试样预制裂缝完成后,测定其质量 M_i ; 自愈合一段时间后,进行吸水率测试,测定试样吸水测定试样吸水前(M_{i1})与吸水后的质量(M_{i2}),通过公式(1)计算吸水率 a_i :

$$a_i = \frac{M_{i2} - M_{i1}}{M_i} \times 100\% \quad (1)$$

具体测试过程为: 试样吸水测试前,提前 1 h 将其放置于通风处,而后称量质量;随后将试样完

全浸没于水箱中,水箱中水位为 10 cm,试样吸水 15 min 后,将其取出,将其擦至表干后进行称重,每个吸水率数据取 3 个平行样的平均值。

1.2.3 FA-EGC 自愈合产物分析 沿着裂缝壁小心地刮下并收集裂缝壁处物质,对此物质进行官能团及矿物组成分析。采用 FTIR 对裂缝处试样的官能团进行分析,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,3 次扫描,分辨率 4 cm^{-1} 。采用 XRD 对裂缝处试样的矿物组成进行定性分析,扫描范围为 5°~75°,扫描速率为 10 (°)/min。采用 SEM-EDS 对裂缝处形貌进行观测、对裂缝壁处及自愈合产物进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 开裂龄期对 FA-EGC 自愈合性能的影响

2.1.1 裂缝特征 在之前的研究中^[10],统计了不同开裂龄期的试样在自愈合 0、14 d 与 28 d 后的裂缝宽度。基于前期试样的裂缝特征数据,对不同裂缝宽度的分段概率进行统计分析,每个区间段的裂缝条数除以裂缝的总条数即为该区间段的裂缝宽度概率,得到图 2。

对比图 2a~图 2d 可以发现,开裂龄期为 3 d 和 7 d 试样的趋势曲线较为平缓,峰宽较宽,而开裂龄期为 14 d 和 28 d 试样的趋势曲线更为尖锐,峰宽较窄,这表明 A3d 和 A7d 试样的裂缝宽度分布相对零散,而 A14d 和 A28d 试样的裂缝宽度分布更为集中。并且,仅有开裂龄期为 3 d 试样即使经历了 28 d 自愈合仍存在宽度大于 70 μm 的裂缝,这表明 3 d 龄期相对较短,试样基体与纤维间的黏结强度相对较低,从而预裂产生的裂缝宽度较大。同时,从图 2 可以观察到,各开裂龄期试样的趋势曲线随自愈合时间的延长沿 x 轴向左移动,这表明随自愈合时间的延长,所有试样的裂缝宽度均减小,可以推出所有试样均发生了自愈合。

为了进一步分析开裂龄期对裂缝自愈合程度的影响,选取各开裂龄期试样 40 μm 左右的裂缝自愈合过程用作典型对比分析,如图 3 所示。由图 3 可以看出,开裂龄期为 3 d 的试样在自愈合 14 d 时,裂缝宽度的减小不太明显,且裂缝内并未观察到明显的白色物质;当自愈合时间达到 28 d 时,裂缝表面覆盖了一些白色物质,裂缝宽度减小较为明显。开裂龄期为 7 d 的试样在自愈合 14 d 时,裂缝内即可明显看到较多的白色物质填充,裂缝周围和试样表面也被一些白色纤维状物质附着,裂缝的宽度也有了明显减小;当自愈合时间到达 28 d 时,裂缝内

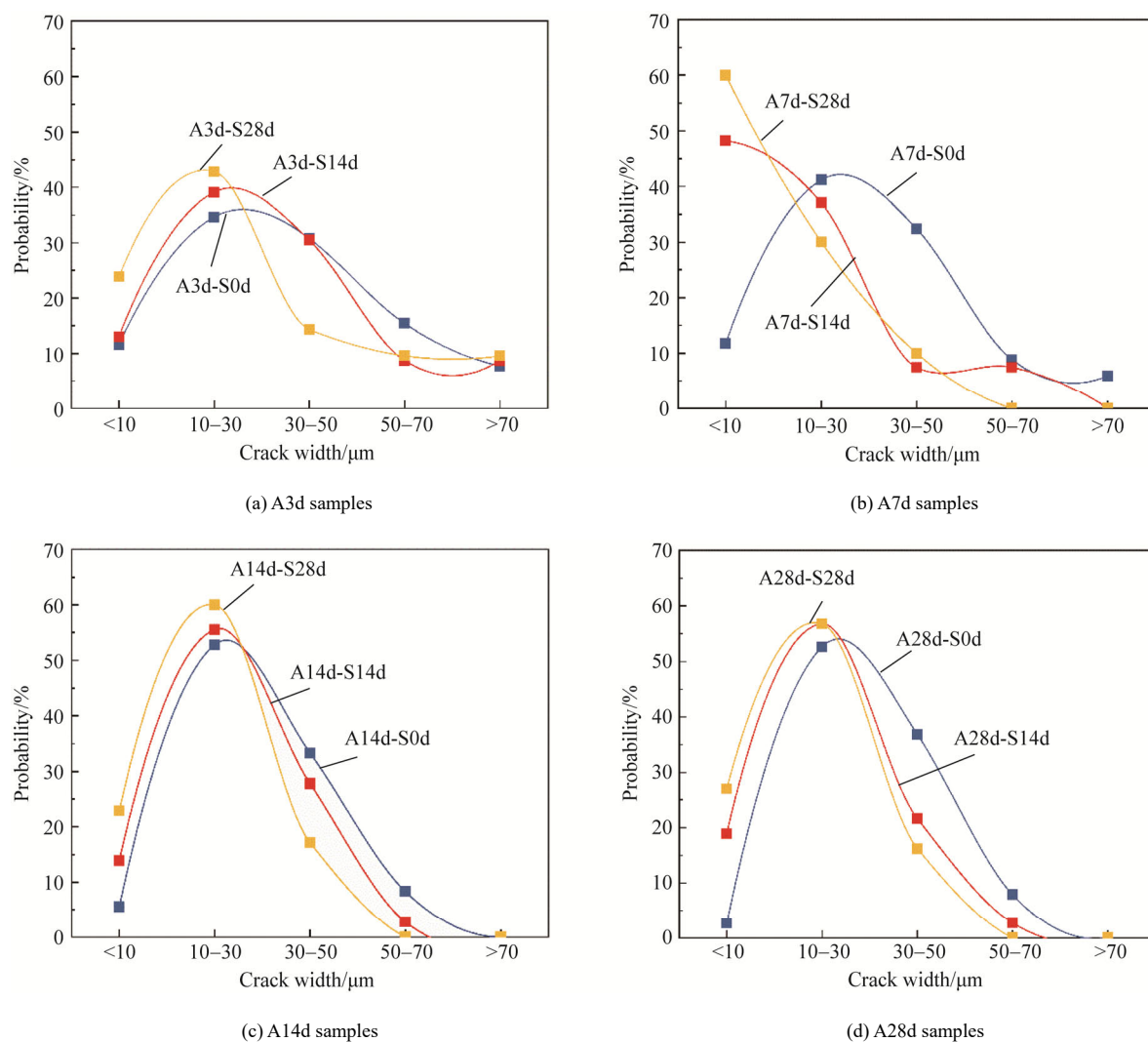


图 2 FA-EGC 裂缝宽度的分段概率分布统计

Fig. 2 Probability distribution of crack widths of FA-EGC samples

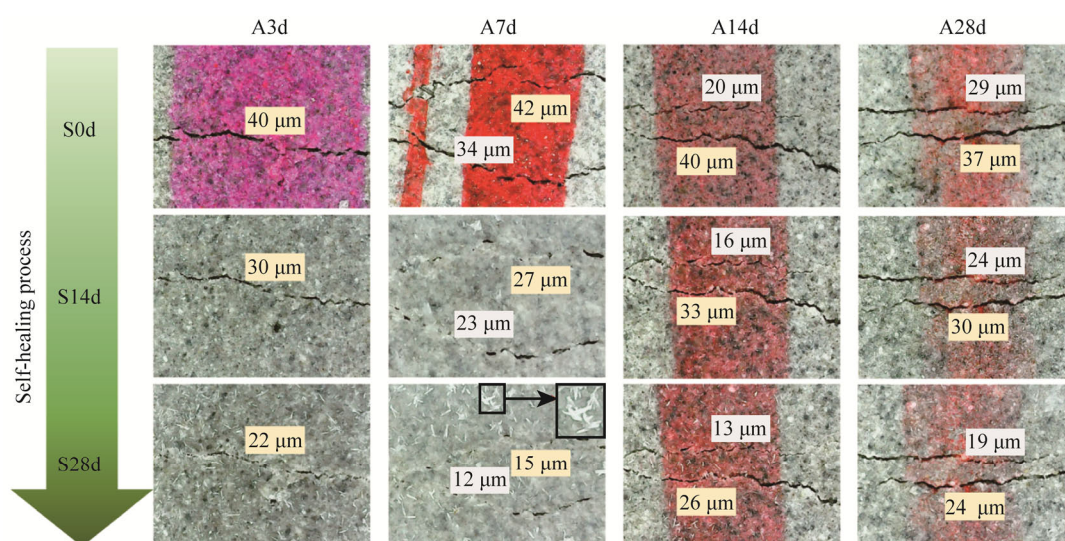


图 3 裂缝自愈合过程

Fig. 3 Self-healing process of cracks

填充的白色物质、跨裂缝处和试样表面出现的白色纤维状物质(实线框处)均明显增多,且相互搭接。开裂龄期为 14 d 和 28 d 的试样即使在自愈合时间达到 28 d 后,裂缝宽度的减小仍不明显,即使裂缝内部也有少量白色物质生成,但是大多数裂缝仅有两端由白色长条状物质作为搭接,但是由于生成量明显较少,不足以填充裂缝。由此可以得出,裂缝自愈合的实现主要是通过 FA-EGC 在自愈合过程中生成的愈合产物填充裂缝、相互搭接使裂缝逐步闭合。

观察各试样自愈合前后裂缝的宽度变化(图 3),可以得出,开裂龄期为 7 d 的试样经历 28 d 自愈合后,裂缝宽度由 $42\ \mu\text{m}$ 减小至 $15\ \mu\text{m}$,裂缝宽度减小幅度最大,裂缝自愈合程度最高,并且宽度较小的裂缝已基本完全愈合;而开裂龄期为 28 d 的试样经历 28 d 自愈合后,裂缝宽度由 $37\ \mu\text{m}$ 减小至 $24\ \mu\text{m}$,裂缝宽度减小幅度最小,裂缝自愈合程度最低。这表明 FA-EGC 试样的自愈合程度与其开裂龄期密切相关,开裂龄期越短,试样中未反应颗粒越

多,在自愈合过程中持续地聚合反应生成的愈合产物越多。以裂缝特征的变化情况来看,开裂龄期为 7 d 时最有利于 FA-EGC 的自愈合,既可以保证在预制裂缝时有良好的细密多缝开裂行为,又有较多的未反应颗粒生成充足的自愈合产物。

2.1.2 拉伸性能 带有裂缝的 FA-EGC 试样自愈合后二次拉伸的应力-应变曲线如图 4 所示。由图 4 可以发现,所有试样二次加载至断裂的应力-应变曲线均呈现出良好的应变硬化行为,随着应变的增加,应力在缓慢爬升的趋势下伴有小幅度上下波动。而且,随着自愈合时间从 14 d 延长至 28 d,试样二次拉伸的应力水平随之提高,但极限应变值却随之降低,这一现象对于不同开裂龄期的试样均适用,这是因为随着自愈合时间的增加,带有裂缝的试样的硬化程度提高,导致其强度不断提高而韧性不断降低^[3]。由图 4a 和图 4b 可看出,开裂龄期较短的 A3d 和 A7d 试样二次拉伸时的应力水平明显高于预拉时的应力水平,且随着自愈合时间的延长,应力水平

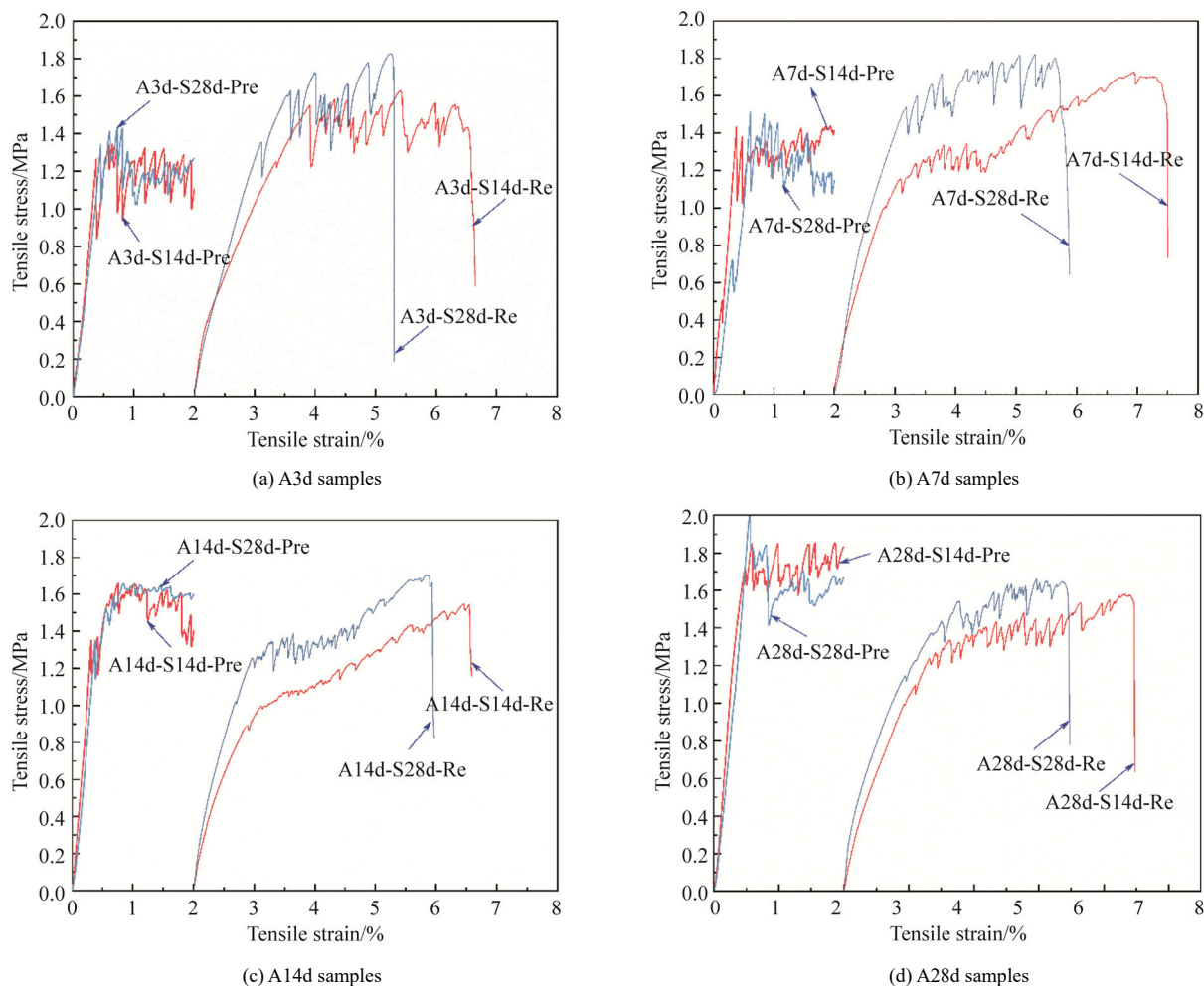


图 4 FA-EGC 预拉及自愈合后二次拉伸的应力-应变曲线(Pre: 预拉曲线; Re: 二次拉伸)

Fig. 4 Pre-cracking and re-loading stress-strain curves of FA-EGC (Pre: pre-drawn curve; Re: succeeding stretch)

相也随之提高。而图 4c 和图 4d 中 A14d 和 A28d 试样自愈合后的应力水平较预拉时的应力水平存在明显差距, 即使经过 28 d 的自愈合后也仍低于预拉时的应力水平。

研究表明, 相较于空白样(未预制裂缝, 与实验样相同养护环境、相同龄期), 开裂龄期为 3 d 和 7 d 试样自愈合 14 d 后的极限强度就已超过了空白样, 而开裂龄期为 14 d 和 28 d 的试样即使自愈合了 28 d 也无法恢复至空白样的极限强度水平^[10]。若以 FA-EGC 试样拉伸性能的恢复来评价其自愈合效果, 则可以得出, 开裂龄期为 3 d 和 7 d 试样的自愈合潜能大于开裂龄期为 14 d 和 28 d 试样。

2.1.3 吸水率 图 5 是不同开裂龄期 FA-EGC 试样自愈合至不同时间(0、14 d 和 28 d)后的吸水率变化。由图 5 可知, 不同开裂龄期试样的平均吸水率均随自愈合时间的延长以不同程度在减小, 说明裂缝在不断被自愈合产物填充, 呈现出有效自愈合的状态。经过 14 d 和 28 d 的自愈合过程, A3d 试样的平均吸水率比刚开裂时下降了 13.6% 和 23.8%, A7d 试样的平均吸水率比刚开裂时下降了 16.6% 和 29.5%, A14d 试样的平均吸水率比刚开裂时下降了 9.4% 和 16.0%, A28d 试样的平均吸水率比刚开裂时下降了 7.7% 和 13.0%。另外, 7 d 龄期试样的平均吸水率-自愈合时间折线倾斜程度最大, 说明其平均吸水率减小得最快, 而 A14d 和 A28d 试样的平均吸水率减小趋势较小且基本相似。以自愈合过程中吸水率的减少趋势来看, A7d 试样在自愈合不同时间后的平均吸水率在所有试样中下降最多且最快, 因此开裂龄期为 7 d 的试样的自愈合效果最好。

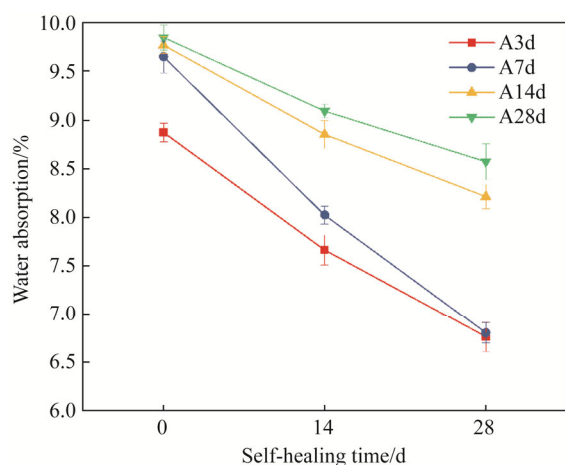


图 5 不同开裂龄期 FA-EGC 自愈合过程中的平均吸水率
Fig. 5 Average water absorption of FA-EGC samples with different cracking ages during their self-healing process

综合 FA-EGC 试样自愈合过程中裂缝特征、拉伸性能及吸水性能的变化, 可以得出, 开裂龄期为 7 d 试样的自愈合效果最好, 其裂缝宽度减小幅度最大、极限强度恢复效果较好、平均吸水率下降得最多。前期研究了不同龄期 FA-EGC 拉伸性能, 龄期为 3、7 d 和 14 d 试样的极限拉伸强度分别为 28 d 试样的 61.9%、74.7% 和 85.1%, 这从极限拉伸强度发展的角度反映了体系各龄期反应程度差异。因此, 推测 FA-EGC 开裂龄期对其自愈合效果影响的原因是: 当开裂龄期较长时(14、28 d), 试样本身的反应程度较高, 因而其在自愈合过程中可利用的未反应颗粒较少, 生成的愈合产物较少, 故其自愈合效果一般; 而当开裂龄期较短时(3、7 d), 试样中残余的未反应颗粒比例较高, 因而其在自愈合过程中能生成更多的自愈合产物, 自愈合效果较好。但是, 由于本工作采用预拉的方式来预制裂缝, 当开裂龄期过短(3 d), 基体与纤维的黏结强度较低使其预制的裂缝宽度较大, 因此, 即使其在后期自愈合过程中能生成更多的自愈合产物, 但因裂缝宽度过大而无法完全填充裂缝。为了进一步研究开裂龄期对自愈合产物的影响, 本工作研究了不同开裂龄期试样自愈合 28 d 后自愈合产物的组成和形貌。

2.2 FA-EGC 自愈合产物分析

2.2.1 FTIR 分析 取不同龄期 FA-EGC 试样自愈合 28 d 后裂缝处产物进行 FTIR 分析, 其 FTIR 谱如图 6 所示。在 $1\ 010\sim1\ 030\text{cm}^{-1}$ 范围内和 738cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—O—T (T: Si 或 Al) 键的非对称伸缩振动峰; 在 455cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—O—Si 键的弯曲振动峰。其中, Si—O—T (T: Si 或 Al)

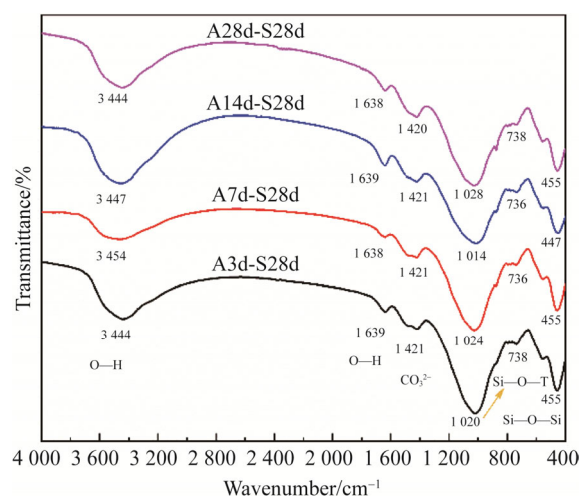


图 6 不同开裂龄期 FA-EGC 自愈合 28 d 的 FTIR 谱
Fig. 6 FTIR spectrums of FA-EGC samples with different cracking ages after self-healing for 28 d

键和 Si—O—Si 键对应的振动峰与粉煤灰基聚合物中凝胶相的结构密切相关。相关文献^[15–16]表明, 无定型碱铝硅酸盐(N-A-S-H)凝胶中的 Si—O—T 的非对称伸缩振动峰一般位于 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 附近。而从图 6 可知, 4 种不同开裂龄期试样中的 Si—O—T 非对称伸缩振动均在 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 说明 4 种试样裂缝处均有地聚合物凝胶的生成。另外, 在 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰主要由碳酸根(CO_3^{2-})中的 O—C—O 键引起, 说明 FA-EGC 的愈合产物中含有碳酸盐产物。

2.2.2 XRD 分析 取不同开裂龄期 FA-EGC 试样自愈合 28 d 后裂缝处产物进行 XRD 分析, 其矿物组成如图 7 所示。由图 7 可发现, 4 种开裂龄期试样自愈合产物的矿物组成均包含莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)和石英(SiO_2), 在 $20^\circ\sim 40^\circ$ 处出现了非晶相 N-A-S-H 凝胶和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的弥散峰, 其中, N-A-S-H 凝胶为地聚合反应的主要产物之一, 这表明不同龄期试样在自愈合过程中均发生了持续的地聚合反应。A7d、A14d 和 A28d 的试样中出现了硅线石矿物(Al_2SiO_5)的衍射峰。同时, 在所有试样中均发现了碳酸钙(CaCO_3), 这表明 FA-EGC 的主要愈

合产物包括地聚合物凝胶和碳酸钙^[17–18]。

2.2.3 SEM-EDS 分析 将不同龄期 FA-EGC 试样自愈合 28 d 后裂缝壁的微观形貌及裂缝处自愈合产物的组成元素通过 SEM-EDS 进行分析, 结果如图 8 所示。

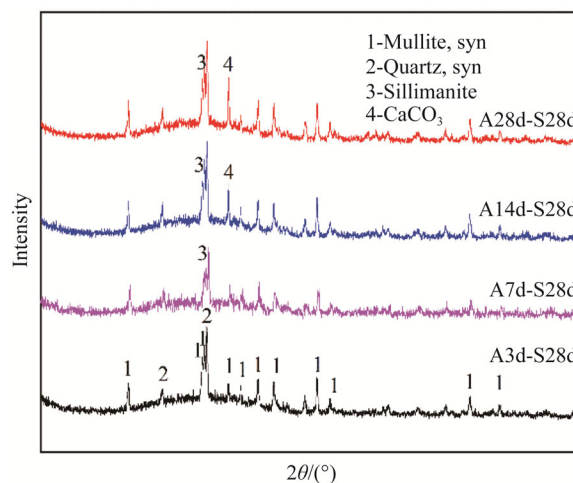


图 7 不同开裂龄期 FA-EGC 自愈合 28 d 的 XRD 谱
Fig. 7 XRD spectrums of FA-EGC samples with different cracking ages after self-healing for 28 d

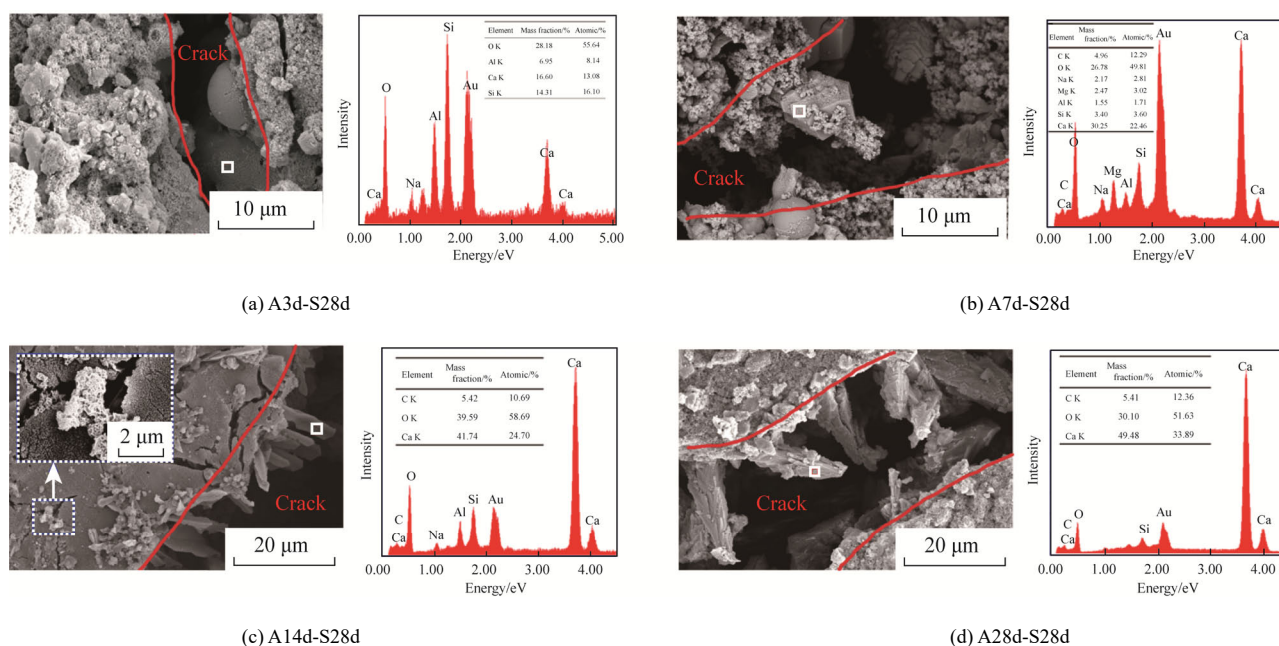


图 8 不同开裂龄期 FA-EGC 自愈合 28 d 后的微观形貌
Fig. 8 Microstructures of FA-EGC samples with different cracking ages after self-healing for 28 d

图 8a 为 A3d 试样自愈合 28 d 后裂缝处的微观形貌, 未反应粉煤灰颗粒清晰可见, 其裂缝壁处附着了许多短纤维薄片状物质(实线框处), 这些物质搭接在一起逐渐形成整体团块状, 并由裂缝两侧逐

渐向裂缝中间延伸生长。由 EDS 结果可知, 该物质的组成的主要构成元素为 Ca、Al、Si、O, 且 Ca/Si 原子比=0.81, Al/Si 原子比=0.5, 因此极有可能为 C-A-S-H 凝胶。张建明^[19]在研究铝掺量对 C-S-H

形貌的影响时发现, 相同钙硅比的 C-S-H 随铝掺量的增大(Al/Si 由 0.1 增大到 0.4) 结构逐渐呈现致密趋势, 变化趋势由薄片状或纤维状到整体团块状, 表明 Al^{3+} 进入到 C-S-H 结构中形成 C-A-S-H 凝胶并使得结构更加致密。当 Al/Si 增大到 0.4 时, 其微观结构的 SEM 照片与图 8a 中裂缝两侧的形貌相似, 都有未反应的粉煤灰颗粒, 且都生成了团块状物质。图 8b 为 A7d 试样自愈合 28 d 后裂缝处的微观形貌, 可以发现, 裂缝处延伸出层状方片状物质, 其上有一团团絮状小颗粒, 推测絮状颗粒可能为地聚合物凝胶, 对片状物质进行 EDS 分析, 元素主要包含 Ca、C 和 O, 推测此物质可能为 CaCO_3 。图 8c 为 A14d 试样自愈合 28 d 后裂缝处的微观形貌, 试样大裂缝周围宽度较小的裂缝处产生的小颗粒状或蜂巢状凝胶物质(虚线框处), 推测其为地聚合物凝胶。同时, 在裂缝边缘的基体上, 长出了一些规则柱状条, 对其进行 EDS 分析, 元素主要包含 Ca、C 和 O, 结合 XRD 和 FTIR 分析结果, 推测这些条状规则物质主要为 CaCO_3 。图 8d 为 A28d 试样自愈合 28 d 后裂缝处的微观形貌, 和 A14d 试样的微观形貌相似, 在裂缝两侧均延伸出条状规则物质, 结合 EDS 分析为 CaCO_3 , 同时, 在裂缝两侧边缘均出现了一些蜂窝状絮凝物质, 推测其为地聚合物凝胶。

综合 FTIR、XRD 及 SEM-EDS 结果可以得出, 地聚合物的自愈合机制为持续的地聚合反应生成的地聚合物凝胶以及 CaCO_3 , 这些物质共同组成了地聚合物的自愈合产物, 它们相互搭接、连接裂缝并且填充裂缝, 从而实现了裂缝弥合的自愈合过程。对于 A3d 和 A7d 试样, 由于其未反应颗粒较多, 因此, 其自愈合产物主要是地聚合物凝胶; 对于 A14d 和 A28d 试样, 由于其未反应颗粒相对较少, 进一步的聚合反应生成的地聚合物凝胶更少。这可能是不同开裂龄期试样自愈合效果不同的原因。

3 结论

结合自愈合过程中拉伸性能、裂缝特征、吸水性能的变化情况研究了不同开裂龄期对 FA-EGC 自愈合性能的影响, 同时, 联合 FTIR、XRD 和 SEM-EDS 手段探索了开裂龄期对自愈合产物的影响, 并基于此对于 FA-EGC 的自愈合机理完成了初探。结论如下:

1) 开裂龄期为 7 d 试样的自愈合效果最好, 其裂缝宽度减小幅度最大、极限强度恢复效果较好、

平均吸水率下降得最多。这是由于当开裂龄期较长时(14、28 d), 试样在自愈合过程中可利用的未反应颗粒较少, 生成的愈合产物较少; 而当开裂龄期较短时(3、7 d), 试样中残余的未反应颗粒比例较高, 因而其在自愈合过程中能生成更多的自愈合产物, 自愈合效果较好。

2) 地聚合物的自愈合产物为持续的地聚合反应生成的地聚合物凝胶以及碳酸钙(CaCO_3)。当开裂龄期较短时(3、7 d), 由于其未反应颗粒较多, 因此, 其自愈合产物主要是地聚合物凝胶; 当开裂龄期较长时(14、28 d), 由于其未反应颗粒相对较少, 进一步的聚合反应生成的地聚合物凝胶更少, 这是其自愈合效果不同的原因。

参考文献:

- [1] 孙道胜, 陈远远, 王爱国, 等. 自愈合和自修复混凝土的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 132-136.
SUN Daosheng, CHEN Yuanyuan, WANG Aiguo, et al. Mater Rev (in Chinese), 2014, 28(11): 132-136.
- [2] GAGNE R, ARGOUGES M. A study of the natural self-healing of mortars using air-flow measurements[J]. Mater Struct, 2012, 45(11): 1625-1638.
- [3] 阚黎黎, 施惠生, 翟广飞, 等. 高延展性纤维增强水泥基复合材料自愈合行为[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 682-689.
KAN Lili, SHI Huisheng, ZHAI Guangfei, et al. Self-healing J Chin Ceram Soc, 2011, 39(4): 682-689.
- [4] 郭晓璐, 徐玲琳, 吴凯. 水泥基材料结构与性能[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2020.
- [5] DAVIDOVITS J. Geopolymer Chemistry and Applications[M]. France: Saint-Quentin, 2008.
- [6] HUANG X, HUANG T, LI S, et al. Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer[J]. Ceram Int, 2016, 42(8): 9538-9549.
- [7] 杜保聪, 张鸣, 杨鼎宜, 等. 地聚合物材料研究与应用现状[J]. 四川建材, 2018, 44(12): 38-41.
DU Baocong, ZHANG Ming, YANG Dingyi, et al. Sichuan Build Mater (in Chinese), 2018, 44(12): 38-41.
- [8] 郭晓璐, 熊归砚. 超高韧性粉煤灰基地聚合物的研制及性能[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(6): 949-956.
GUO Xiaolu, XIONG Guiyan. P J Build Mater (in Chinese), 2019, 22(6): 949-956.
- [9] 阚黎黎, 段贝贝, 闫涛. 高延性纤维增强偏高岭土-粉煤灰基地聚合物在不同环境下的自愈合性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(10): 2841-2850.
KAN Lili, DUAN Beibei, YAN Tao. Acta Mater Compositae Sin(in Chinese), 2018, 35(10): 2841-2850.
- [10] GUO X, XIONG G, ZHANG H. In-situ evaluation of self-healing performance of Engineered Geopolymer Composites (EGC) by ultrasonic method[J]. Mater Lett, 2020, 280(1): 128546.
- [11] WANG X F, YANG Z H, FANG C, et al. Evaluation of the mechanical

- performance recovery of self-healing cementitious materials - its methods and future development: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 212(7): 400–421.
- [12] SCHLANGEN E, HEIDE N T, BREUGEL K V. Crack healing of early age cracks in concrete[C]//KONSTA-GDOUTOS M S. *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006: 273–284.
- [13] DHIR R K, SANGHA C M, MUNDAY J G L. Strength and deformation properties of autogenously healed mortars[J]. *J Am Concr Inst*, 1973, 70(3): 231–236.
- [14] HUANG H, YE G, DAMIDOT D. Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 52: 71–81.
- [15] ASLANI F. Thermal performance modeling of geopolymer concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 2016, 28(1): 0401506.
- [16] NEVILLE A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(8): 1275–1296.
- [17] MAZEN ALSHAAER. Synthesis and characterization of self-healing geopolymer composite[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 245(10): 118432.
- [18] ULUGL H, MF GÜNAL, YAMAN S Z, et al. Effects of self-healing on the microstructure, transport, and electrical properties of 100% construction- and demolition-waste-based geopolymer composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 121(1): 104081.
- [19] 张建明. 铝掺杂的水化硅酸钙结构及微观形貌研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- ZHANG Jianming. Structure and morphology of aluminum substituted calcium silicate hydrate (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.