

# 基于微生物的水泥基材料裂缝自修复技术研究进展

王海良<sup>1</sup>, 陈仓<sup>1</sup>, 荣辉<sup>2,3</sup>, 李莹<sup>2</sup>, 陈禹廷<sup>2</sup>, 张颖<sup>2</sup>, 张津瑞<sup>4\*</sup>, 王剑云<sup>5</sup>

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

**摘要** 微生物自修复水泥基材料裂缝因具有较大的修复潜力和环境友好等特点而受到广泛关注。从微生物自修复水泥基材料裂缝发展历程、微生物诱导矿化沉淀结晶机理、微生物诱导矿化产率及影响因素、微生物的固载及固载后矿化活性的测定、裂缝制作方法及修复养护条件、修复效果表征方法、裂缝自修复效果和微生物自修复剂对水泥基材料自身性能的影响方面, 综述了其研究进展, 并指出了目前微生物自修复水泥基材料研究中主要存在的问题。

**关键词** 水泥基材料; 裂缝; 微生物; 自修复

混凝土具有抗压强度高、耐久性好、成本低廉等优点, 被广泛应用于高层建筑、核电工程、桥梁工程、海港工程等众多领域, 是目前用量最多、应用最广的建筑材料, 中国每年混凝土的用量约为 10 亿 m<sup>3</sup>, 居世界前列<sup>[1-2]</sup>。根据华经产业研究院数据, 2019 年全国商品混凝土总产量达到 25.5 亿 m<sup>3</sup>, 居世界首位。然而, 由于组成材料的各向异性, 混凝土在具有优异性能的同时, 也具有脆性大和抗拉强

度低等缺点。受材料变形、物理收缩、温度变化、湿度变化、不均匀沉降及外部载荷等环境因素的影响<sup>[3-4]</sup>, 混凝土在服役过程中不可避免地会产生裂缝。随着混凝土材料的广泛使用, 混凝土裂缝已成为工程界和学术界关注的焦点。研究表明, 当裂缝宽度小于 0.05 mm 时, 不会对结构的使用造成不良影响<sup>[5]</sup>。但是, 根据格里菲斯微裂缝理论<sup>[6]</sup>, 如果材料中存在微裂缝, 当材料承受外部荷载作用、微裂

收稿日期: 2020-06-11; 修回日期: 2021-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978439); 天津市交通运输科技发展计划项目(2018-38); 中国博士后科学基金项目(2019M651000)

作者简介: 王海良, 教授, 研究方向为土木工程材料, 电子信箱: whl@tcu.edu.cn; 张津瑞(通信作者), 副教授, 研究方向为混凝土耐久性, 电子信箱: jinrui.zhang@tju.edu.cn

引用格式: 王海良, 陈仓, 荣辉, 等. 基于微生物的水泥基材料裂缝自修复技术研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(15): 90-103; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.15.009

缝尖端的应力增大至极限荷载时,微裂缝会扩张成为更大尺寸的裂缝,导致材料强度降低,甚至出现脆性断裂,可能造成灾难性事故。同时,裂缝的存在又为外界有害离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 等)进入混凝土结构内部造成侵蚀提供了便捷<sup>[7]</sup>,从而使得混凝土力学性能和耐久性能大幅降低,危害结构安全。另外,在缩短其使用寿命的同时,对人们的生命财产安全造成一定的威胁。因此,混凝土裂缝的修复至关重要。

传统的水泥基材料裂缝修复方法主要包括表面涂覆法、灌浆堵漏法、填充法、结构补强法和混凝土置换法<sup>[5,8]</sup>,但各有缺点。其中,表面涂覆法只能修复表面裂缝而无法对裂缝内部进行修复<sup>[9]</sup>;灌浆堵漏法对所用材料要求较高,该方法所使用的环氧树脂和聚氨酯等有机材料与无机混凝土基材兼容性较差,且一般都具有一定的毒性,对环境产生不利影响<sup>[4,10-11]</sup>;填充法适用范围较小,且容易对混凝土结构造成损伤<sup>[5]</sup>;结构补强法操作复杂,成本较高<sup>[12]</sup>;混凝土置换法施工工艺复杂,周期较长<sup>[5]</sup>。这些传统的修复方法需要在混凝土结构开裂后人人为地进行监测和修复,不仅耗费大量的人力和物力,同时也很难保证一些难以用肉眼观察到的或人力难以到达的裂缝得到及时地修复,从而造成一定的安全隐患。据报道,英国每年将45%的建筑成本用于现有混凝土结构的维护<sup>[13]</sup>。

针对上述传统混凝土裂缝修复存在的问题,同时受仿生学领域自愈合现象的启发<sup>[14]</sup>,国内外学者开始对混凝土裂缝自修复技术进行研究,使得混凝土本身具有自我监测、自我修复功能。与传统的被动修复方法相比,裂缝自修复技术在提高混凝土力学性能和耐久性能的同时,节约了大量的人力和物力,大幅降低了维修成本,并且在一定程度上避免了因不能被及时检测或人力难以到达而造成的裂缝不能得到及时修复的问题。近年来,基于微生物的水泥基材料裂缝自修复因具有较大的修复潜力和环境友好等特点,受到研究者广泛关注。本文从微生物自修复水泥基材料裂缝发展历程、微生物诱导矿化沉淀结晶机理、微生物诱导矿化产率及影响因素等方面进行系统的介绍,并提出目前微生物自

修复水泥基材料研究中主要存在的问题,以期为后续研究者开展相关研究提供帮助。

## 1 微生物自修复水泥基材料裂缝发展历程

1973年,Boquet等<sup>[15]</sup>发现自然界中许多微生物在适宜条件下能够通过自身生命活动生成矿物沉淀。随后,微生物的这种矿化作用被广泛应用于砂土固结、多孔材料改性、裂缝表面修复、土壤重金属处理等领域。Bantosh等<sup>[16]</sup>于2001年将这种微生物诱导碳酸钙沉淀(microbial induced calcium carbonate precipitation, MICP)技术应用在混凝土裂缝修复中。他们筛选出一种微生物,并将其和砂子混合后作为修复材料填充至裂缝处。通过在裂缝处添加反应所需底物溶液(尿素和钙源),细菌沉积矿化碳酸钙沉淀,从而对裂缝进行封堵。但该裂缝修复方法需消耗大量的裂缝监测及维修成本,仍属于被动修复范畴。因此,在前人研究的基础上,Jonkers等<sup>[17]</sup>于2007年提出了基于MICP技术的微生物自修复混凝土设计理念。该理念创新性地在于混凝土搅拌过程中将菌和底物所组成的微生物自修复剂加入其中,在混凝土开裂后成功实现自我修复。此后,研究者对基于微生物的混凝土裂缝自修复进行了大量的研究。

## 2 微生物诱导矿化沉淀结晶机理

### 2.1 脲酶作用下尿素分解

Bantosh等<sup>[16]</sup>提出的基于微生物的混凝土裂缝修复理念虽然仍属于被动修复范畴,但其所用的微生物巴氏芽孢杆菌(*Bacillus pasteurii*, 兼性厌氧型)的确具有非常大的自修复潜力。在受Jonkers等自修复理念的启发下,该菌被广泛应用于混凝土裂缝的自修复研究当中(图1)<sup>[18]</sup>。该菌以尿素和钙源溶液为矿化所需底物,其体内含有一种脲酶,能够将尿素分解为 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ , $\text{NH}_3$ 极易溶于水并生成 $\text{OH}^-$ 促进了 $\text{CO}_2$ 向 $\text{CO}_3^{2-}$ 的转化。同时,细菌表面带有负电荷,不断地与溶液中的阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ )结合,并以

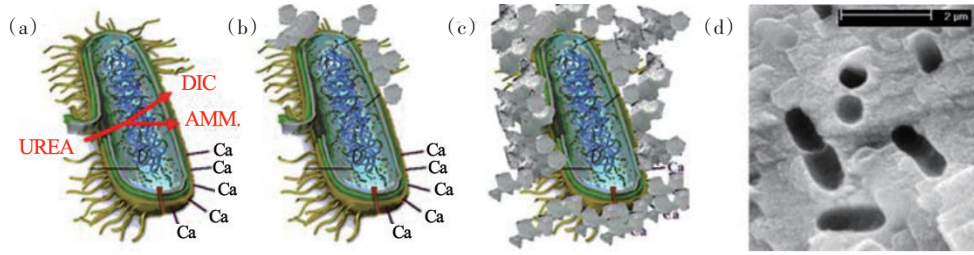
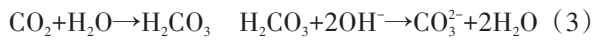
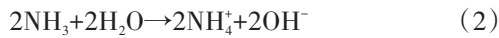


图1 脲酶菌诱导矿化沉淀机理

自身为成核位点与  $\text{CO}_3^{2-}$  反应生成碳酸钙晶体。其矿化反应方程式和矿化机理如下:



上述利用脲酶菌分解尿素并与钙源反应生成碳酸钙沉淀的微生物自修复方法是目前在微生物岩土与材料工程领域应用最为广泛的一种方式。其沉淀生成量大、速率高,但不足之处是该过程产生的  $\text{NH}_3$  会对环境造成一定的负担。

## 2.2 细菌有氧呼吸分解有机酸钙

Jonkers 等在提出微生物自修复混凝土理念的同时,使用一种嗜碱性芽孢杆菌 (*Bacillus alkalinitilicus*, 好氧菌) 并以乳酸钙为底物组成微生物自修复剂进行修复研究(图2)<sup>[18-19]</sup>。

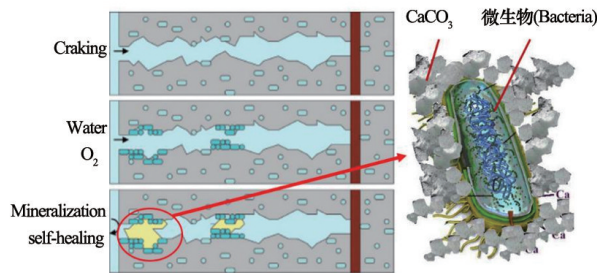


图2 微生物自修复混凝土裂缝机理

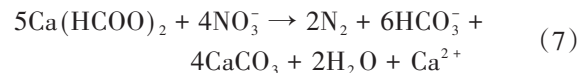
该菌的作用机理为混凝土开裂后,水和氧气进入混凝土内部,细菌开始苏醒并通过自身呼吸作用将有机酸钙分解为  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CO}_2$ ,生成的  $\text{CO}_2$  继续和水泥水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ 。其反应方程式和作用机理如下:



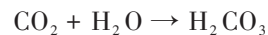
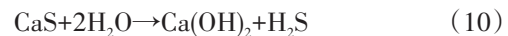
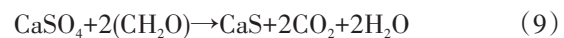
该途径对环境几乎没有不利影响。但相比于脲酶菌的酶促反应,这种依靠细菌自身有氧呼吸作用产生沉淀的过程缓慢,且该过程需要氧气的参与。而裂缝深处氧气含量较低,细菌有氧呼吸作用大幅下降,沉淀生成量也将大幅减少,从而降低了可修复裂缝的深度<sup>[20]</sup>。

## 2.3 细菌无氧呼吸分解有机碳

与 Jonkers 等利用细菌有氧呼吸分解有机酸钙生成碳酸钙沉淀不同,Tziviloglou 等<sup>[21]</sup>利用细菌无氧呼吸分解有机碳源生成碳酸钙沉淀。其所用的硝酸盐还原菌能够通过自身无氧呼吸作用将有机碳源分解为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$ ,进而与  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成碳酸钙沉淀。其反应方程式如下:



此外,与 Tziviloglou 等利用硝酸盐还原菌的无氧呼吸作用理念相同,Ehrlich 等<sup>[22]</sup>利用硫酸盐还原菌的无氧呼吸作用生成碳酸钙沉淀,其反应方程式如下:

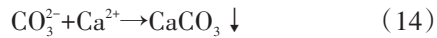
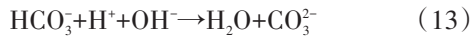
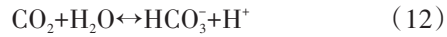


该方法与有氧呼吸作用方式一样,生成沉淀修复裂缝过程同样缓慢,且在裂缝表面附近很难保证无氧环境,无法满足其矿化所需条件。因此,利用细菌无氧呼吸分解有机碳的研究较少。

## 2.4 碳酸酐酶促进 $\text{CO}_2$ 水化

以上所述矿化途径均属于异养途径,都需要额外加入微生物矿化所需底物(碳源或钙源)。而底物的掺入在提高混凝土成本的同时,又会对混凝土

自身性能产生一定的影响。为解决上述问题,钱春香课题组<sup>[23-24]</sup>提出了一种自养型 MICP 途径,研究人员筛选出一种内含有一种碳酸酐酶的细菌,能够大幅提高 CO<sub>2</sub> 的水解速率,在碱性环境下促进 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成,从而与周围游离的 Ca<sup>2+</sup> 反应生成碳酸钙沉淀。其反应方程式如下:



该过程以空气中 CO<sub>2</sub> 为碳源,混凝土中 Ca<sup>2+</sup> 为

钙源,不需额外加入底物,方法简单,成本低廉,且不用考虑底物对混凝土性能的影响。但是,提高环境中尤其是裂缝深处 CO<sub>2</sub> 的含量是保证修复效果的前提。

综上,尽管微生物自修复混凝土裂缝机理不同,但可以看出,其本质都是微生物参与诱导矿化过程并最终生成碳酸钙沉淀以实现裂缝的封堵。

表 1 对上述几种不同矿化机理所用的典型微生物、所需反应底物以及各自特点进行了概括。

表 1 微生物矿化机理

MICP 机理	典型微生物	反应底物	特点
脲酶作用下尿素分解	巴氏芽孢杆菌 ( <i>Bacillus pasteurii</i> )	尿素、钙源(氯化钙、	沉淀生成量大、矿化速率快,但反应过程中会产生 NH <sub>3</sub> , 污染环境
	球形芽孢杆菌 ( <i>Bacillus sphaericus</i> ) 巴氏芽孢八叠球菌 ( <i>Sporosarcina pasteurii</i> )	乳酸钙、硝酸钙、醋酸钙、乙酸钙等)	
有机酸钙有氧氧化	科氏芽孢杆菌 ( <i>Bacillus cohnii</i> ) 枯草芽孢杆菌 ( <i>Bacillus subtilis</i> ) 假坚强芽孢杆菌 ( <i>Bacillus pseudofirmus</i> )	乳酸钙、硝酸钙、醋酸钙、乙酸钙	对环境几乎没有负担,但相比于酶促反应,呼吸作用较为缓慢,且裂缝深处氧气含量较少使得修复深度较浅
	有机酸钙无氧氧化	硝酸盐还原菌 ( <i>Diaphorobacter nitroreducens</i> ) 硫酸盐还原菌 ( <i>Sulphate reducing bacteria</i> )	乳酸钙、硝酸钙、醋酸钙、乙酸钙 很难保证无氧环境
碳酸酐酶 促进 CO <sub>2</sub> 水化	胶冻样类芽孢杆菌	—	酶促反应较快,无需额外添加底物,不用考虑底物对水泥基材料自身性能的影响,且方法简单,成本较低,但如何提高修复环境中的 CO <sub>2</sub> 含量成为难点

### 3 微生物诱导矿化产率及影响因素

碳酸钙本身存在多种晶型,且不同晶型间微观形貌结构存在较大差异。传统的化学方法生成的碳酸钙一般为稳定的方解石,其微观形貌多呈斜方体或棱柱体结构,而微生物诱导矿化生成的生物碳酸钙可为方解石、文石和球霏石,其微观形貌也多种多样<sup>[25]</sup>。这是因为微生物矿化过程中,晶体的成核与生长除了受到传统因素的影响外,还受其他多种复杂因素的调控。微生物新陈代谢过程中会产生水可溶有机质(SM)和不可溶有机质(IM),它们能够诱导晶核形成、抑制晶体生长并调节晶体形貌。SM 可有选择地吸附在方解石晶体的特定晶面

上,改变该晶面的相对生长速率,导致与化学法相比晶体形貌发生改变<sup>[26-28]</sup>。自然条件下,文石和球霏石不稳定,在环境的影响下会逐渐向最为稳定的方解石转化<sup>[29-30]</sup>,而微生物的协同作用可以对这种转化起到一定的抑制作用<sup>[31]</sup>。因此,试验过程中除了方解石外往往还检测出其他晶型。

微生物具有调控碳酸钙晶型的作用,但水泥基材料裂缝自修复效果跟微生物矿化生成的碳酸钙晶型无关,主要跟碳酸钙的沉积量有关。因此,对微生物诱导矿化碳酸钙产率及影响因素的研究显得尤为重要。钱春香等<sup>[32-33]</sup>通过设立正交试验,对不同培养基浓度、底物浓度、细菌接种量和成核剂条件下脲酶菌沉积方解石产率进行了研究。结果

表明,底物浓度对碳酸钙生成量和单位体积产率的影响最大,且当底物浓度为8%时,100 mL液相中碳酸钙生成量和单位体积产率最大可达15.46 g和28.7%。徐晶等<sup>[25]</sup>对微生物有氧呼吸作用下碳酸钙沉积量进行了研究。结果表明,降低 $\text{Ca}^{2+}$ 初始浓度(0.2 mol/L $\rightarrow$ 0.1 mol/L $\rightarrow$ 0.05 mol/L)有利于提高对有机钙源的转化率,且钙源种类对碳酸钙沉积的动力学过程有着显著影响,表现为谷氨酸钙中碳酸钙早期沉积速率更大,而乳酸钙中最终碳酸钙总体转化率更高。王绪民等<sup>[34]</sup>利用脲酶菌进行砂样胶结试验,并研究不同底物浓度(0.3、0.5和0.7 mol/L)下碳酸钙生成量,结果表明,相同的反应时间、相同的体积底物溶液条件下,底物浓度越大,碳酸钙生成量越多。彭劫等<sup>[35]</sup>通过研究不同温度(10~25℃)下微生物诱导生成碳酸钙的特性及其对混凝土的加固效果,发现温度对碳酸钙生成速率有着明显的影响,且温度越高碳酸钙生成量越多。Wang等<sup>[36]</sup>对不同pH值下经硅藻土固载和未经固载的细菌的脲酶活性进行了研究,结果表明,低碱环境下(pH=9.1时),未经固载的细菌尿素分解量大于硅藻土固载后的,但两者尿素分解量相差不大,而高碱环境下,固载后细菌仍具有较高脲酶活性,没有固载的细菌几乎没有脲酶活性,且整个试验过程中,尿素的分解量随着尿素浓度的增加而增加。此外,该试验还发现,营养物质(酵母浸粉)对提高脲酶活性有着积极的作用。

综上,对于已给的一定量的某种细菌,其诱导碳酸钙矿化产率主要跟底物种类和浓度、反应温度和环境pH值有关。上述研究大都是基于实验室环境条件下进行的,当微生物自修复剂加入混凝土中后,底物的种类和环境中的pH值是无法改变的,且底物浓度会被大幅度降低。此时若想提高矿化产率从而提高裂缝修复效果可以依靠以下3种方法:(1)提前根据细菌种类选择合适的底物种类,并在不影响水泥基材料自身性能的同时尽可能增加底物掺量;(2)尽可能控制水泥基材料修复时所处环境为细菌矿化所需最适环境(温度、氧气含量、水等);(3)对细菌采取一定的保护措施,从而降低pH值对细菌生物活性剂矿化产率的影响。其中,

由于前2种方法的可研究性不强,目前的研究大都聚焦于如何提高对微生物的保护。

#### 4 微生物的固载及固载后矿化活性的测定

水泥基材料内部细菌生物活性及矿化产率会降低,这主要与混凝土内部高碱性环境(pH=11~13)以及水泥水化使得其内部孔隙细化导致细菌的生存空间缩小或消失<sup>[37]</sup>有关。对此,为了对细菌起到一定的保护作用,提高其矿化产量从而提高其自修复效果,往往预先对细菌或修复剂进行处理,然后再与混凝土材料一起搅拌。

最为简单的处理方法是直接将细菌孢子悬浮液与具有保护功能的材料混合搅拌。Xu等<sup>[38]</sup>将硫酸铝水泥(一种低碱水泥)、硅灰及细菌孢子悬浮液以一定比例混合并制备成样品,之后将样品烘干、粉碎并研磨从而得到含有细菌的微颗粒,最后再将其加入砂浆中。这种方法虽然能够在一定程度上减轻高碱性环境对细菌的危害,但却不能为细菌生长和存活提供一定的空间。为提供良好的保护效果和生长存活空间,目前的研究大都选用多孔材料(如陶粒、膨胀黏土颗粒、膨胀珍珠岩、硅藻土等)对微生物修复剂进行固载。其固载方法通常是将一定量的多孔材料浸泡于一定体积及一定浓度的细菌孢子悬浮液中,振荡一定时间后取出烘干<sup>[39]</sup>。为尽可能多地提高细菌吸附数量,也可采用真空吸附法,在负压条件下对细菌进行固载<sup>[40]</sup>。尽管按照此方法处理后细菌矿化产量得到了提高,但由于未对固载细菌后的多孔载体进行进一步处理,在混凝土搅拌过程中,在拌和用水的作用下,部分载体内吸附的细菌会释放到外界,同时水泥浆也会进入到载体孔隙中与细菌直接接触,这都会降低载体对细菌的保护效果。对此,可以进一步对固载有自修复剂的载体进行包裹处理。为保证处理后的载体与混凝土基材有良好的黏结性,一般将硅酸钠、偏高岭土和水以一定比例混合,对载体进行浸泡或喷洒处理,在载体外部形成一道保护层<sup>[40-41]</sup>。同样基于包裹理念,但与利用多孔材料作为载体不

同的是,一些研究者采用聚氨酯所形成的泡沫<sup>[42]</sup>和微胶囊<sup>[43-44]</sup>等有机材料对细菌或自修复剂进行包裹从而达到保护的效果。该方法虽然既能对细菌起到保护作用,又能为其提供生长空间,但相比于

多孔载体固载法来讲,其制备工艺复杂,成本较高,且同样存在前述问题。表2对几种不同固载方法所用的微生物载体、载体特点、固载方法以及各自的方法评价进行了概括。

表2 微生物固载方法

微生物载体	载体特点	固载方法	方法评价
硫铝酸钙水泥和硅灰 <sup>[38]</sup>	低碱性胶凝材料,可以避免普通水泥高碱性对细菌的危害	细菌孢子液与低碱胶凝材料混合,搅拌均匀后成型,养护3 d后粉碎、研磨,得到尺寸小于80 μm的含有生物孢子的胶凝材料颗粒	方法简单,但粉碎和研磨过程会杀死部分细菌,且低碱胶凝材料水化后内部结构同样致密,不利于细菌生存。
轻骨料(陶粒)		将陶粒浸泡于营养液及微生物孢子溶液中,震荡2 h后取出并于40 °C下烘干,如此重复循环多次,直至陶粒质量不再发生变化	可有效对细菌进行吸附,并为其生存提供足够的空间。真空吸附法的使用可以提高细菌吸附量。但由于其大都非连通孔,使得一定体积颗粒只有表面较浅层的孔中吸附有细菌,而内部很大体积中都是无菌的,而且开裂后只有部分细菌能够释放出来,限制了裂缝修复效果。若最终不对固载有细菌的多孔材料进行包裹处理,混凝土搅拌过程中部分细菌会丢失,且水泥仍会通过多孔材料表面的孔渗入内部,对细菌仍有危害作用
多孔材料	膨胀黏土颗粒 <sup>[45]</sup> 材料表面和内部多孔、性质稳定	采用真空吸附法,将黏土颗粒浸泡于微生物孢子溶液中对微生物进行固载	
	膨胀珍珠岩 <sup>[41]</sup>	采用真空吸附法(-0.06 MPa条件下)将生物孢子固载进珍珠岩颗粒内部,并于45 °C下烘干至恒重,最后将硅酸钠、偏高岭土和水按一定比例混合,对珍珠岩颗粒表面进行包裹	
	硅藻土 <sup>[36]</sup>	将硅藻土浸泡于孢子溶液中进行吸附固载	
石墨纳米片 <sup>[47]</sup>	具有多孔结构的同时,可以阻止裂纹的形成和扩展;尺寸合适,可填充混凝土内部孔隙,减少界面过渡区的形成	直接将石墨纳米片浸泡于含有强塑剂(保证石墨纳米片在水泥基材料中分布均匀)的菌液中,直至饱和	—
微胶囊 <sup>[43]</sup>	高湿度下具有很大弹性,低湿度下呈脆性	以微生物孢子为芯材,环氧树脂和聚氨酯等为壁材,通过聚合反应生成内部包裹有微生物的微胶囊(2~5 μm)	
水凝胶 <sup>[48]</sup>	高吸水率,可促进水泥水化以及细菌矿化	先将营养物质、底物和聚合物溶液混合均匀,随后加入生物孢子悬浮液和引发剂并搅拌均匀,然后进行脱气、紫外线照射、冷冻、研磨、干燥处理,最终得到尺寸小于500 μm的凝胶颗粒	能够对细菌起到良好的保护作用,但在与混凝土材料搅拌过程中易发生破损,有机载体与混凝土界面过渡区成为薄弱环节,且由于掺量不宜过多,无法保证与裂缝位置的匹配性
聚氨酯 <sup>[42]</sup>	—	将聚氨酯预聚物(PU-A)、促进剂(PU-B)和细菌(10 <sup>9</sup> cell/mL)以5:0.5:1的比例混合,15 min后形成聚氨酯泡沫,将细菌固载进此泡沫中	
海藻酸钠 <sup>[49]</sup>	具有良好的生物相容性和传质性,常被用作微生物和酶的载体;与Ca <sup>2+</sup> 反应会形成内部为多孔网状结构的凝胶;性质稳定	将微生物孢子加入海藻酸钠溶液中,随后滴入钙盐溶液	

大量研究表明,载体固载后细菌的生存能力、矿化活性及修复效果得到了显著的提升。Xu等<sup>[38,46]</sup>以10:1的水灰比将水和水泥混合,模拟混凝土内部孔隙溶液环境,通过加入营养物质(牛肉膏、蛋白胨)及作用底物(尿素),并以尿素分解量作为评估孢子活力的指数,来研究固载后细菌矿化活性的变化。结果表明,在混凝土内部高碱性溶液中,细菌分解尿素活性大幅降低,而陶粒和低碱胶凝材料固载后的细菌仍具有很大活性。相比而言,陶粒为细菌孢子抵抗外部环境起到了良好的保护作用。Wang等<sup>[36,42-43,45]</sup>同样以尿素分解量为评判细菌活性的标准,分别对经硅藻土、硅胶、聚氨酯、微胶囊和水凝胶固载后的细菌活性进行研究。结果证明固载后细菌仍具有良好的活性,且相比于未固载的对照组,裂缝自修复效果得到了很大的提高。

## 5 裂缝制作方法及修复养护条件

压制法制作裂缝是当前使用最为普遍的裂缝制作方法。即利用压力试验机,控制荷载速率,对样品进行压制。这期间可通过线性可变差动变压器(liner variable differential transformer, LVDT)对裂缝张开宽度进行监测,在接近试验所需宽度时立即停止荷载。然而,尽管控制了荷载速率,但裂纹的扩展具有突变性且不可控。因此,加载过程中出现的裂缝宽度和长度都是随机的,这其实是不利于实验研究的。

为解决这一问题,可采用内嵌法和拼接法对裂缝进行处理。所谓内嵌法,是先在试块表面压制出微裂纹后立即停止荷载,然后将一定宽度的刚性物质(如钢钉等)嵌入裂缝两端,将微裂纹撑开,从而制作出试验所需且便于研究的宽度均匀的裂缝。内嵌法不仅可以准确地制作出所需宽度的裂缝,而且所制裂缝形貌与真实裂缝相符。与内嵌法相类似,拼接法则是在将样品完全折断后,利用胶带或橡胶圈等将断裂的试块缠绕拼接起来,同时在断面中间放入一定宽度的刚性物质控制裂缝宽度。该方法尤其适用于贯穿裂缝的制作。

实际工程中,混凝土在使用过程中即使没有力学荷载的情况下也会出现各种收缩(如温度收缩、

体积收缩等),从而产生裂缝,可根据此原理进行裂缝的制作。该方法产生的裂缝可看作是自然状态下非力学荷载作用下所形成的裂缝。然而,与压制法相比,该裂缝制作方法较为复杂,因此在目前的研究中鲜有使用。

为保证修复效果,样品开裂后的养护至关重要。目前存在的养护方式主要分为5种:(1)适宜温度(20~30°C),较大相对湿度(>90% RH)下养护;(2)适宜温度的水中浸泡;(3)适宜温度的营养溶液(包含细菌生长及矿化反应所需物质)中浸泡;(4)以水为介质进行湿干循环;(5)以营养溶液为介质进行湿干循环。其中,每一次湿干循环过程中,将样品浸泡在水中或底物溶液中一定时间,然后暴露在空气中,循环往复。根据所选细菌的矿化机理,可选用相应合适的修复养护方式<sup>[50]</sup>。

## 6 修复效果表征方法

### 6.1 裂缝面积修复率

裂缝面积修复率是最为直观的修复效果表征方式。利用光学显微镜对裂缝位置拍照,同时利用图像处理软件(如Image-Pro plus、Image J或Leica image analysis program等)对图像进行二值化处理,通过设定阈值和灰度值可以将裂缝区域和非裂缝区域区分开,从而单独获得裂缝区域的像素点个数,计算出裂缝面积。裂缝面积修复率 $= (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ ,其中 $A_0$ 是裂缝初始面积, $A_t$ 是修复 $t$ 天后裂缝面积<sup>[51]</sup>。

### 6.2 强度恢复率

微生物对裂缝的修复效果不应只体现在对裂缝的封堵上,还应对混凝土结构力学性能有一定的恢复,强度恢复率是一种很好的力学性能修复效果表征方法。采用压制法制作裂缝,利用压力试验机对样品进行破坏处理,记录最大峰值荷载 $L_0$ ,之后将样品置于适宜条件下修复养护,一定时间后取出,再次利用压力试验机对其进行处理,期间保持荷载速率与初始相同,记录试样破坏后最大峰值荷载 $L_1$ ,强度恢复率 $= L_1 / L_0 \times 100\%$ 。

### 6.3 抗渗性

混凝土结构耐久性与其抗渗性有关,抗渗性越强,抵御外界有害物质侵蚀作用越强,耐久性越好,

因此,非常有必要对修复后裂缝处的抗渗性进行研究。对于贯穿裂缝,试件开裂后,水可以通过裂缝穿过试件,且渗水能力随着裂缝宽度的增大而增强。试件被修复后,裂缝宽度会减小,其渗水能力将降低。因此,抗渗水率可以作为一种很好的表征裂缝自修复效果的方法<sup>[52]</sup>。为进一步表征裂缝修复后抗渗性,也可参考《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》,利用混凝土电通量测定仪对水泥基材料裂缝修复前后的抗氯离子渗透性进行测试<sup>[53-54]</sup>。

#### 6.4 无损检测

为了解裂缝内部修复状况,获得裂缝区域矿化沉积物的分布情况,往往需要对试件进行破坏,而这将会造成裂缝处填充物脱落损失,无法观察到裂缝2个截面之间碳酸钙的分布以及搭接情况。为避免对试件破坏,还原真实的裂缝内部修复效果,可采用超声波无损检测法对混凝土的裂缝进行检测与分析<sup>[55-57]</sup>。超声脉冲波在经过混凝土内部缺陷时,其波幅会显著减小、声时会发生变化、信号频率会显著降低、接收信号的波形会发生改变<sup>[58-59]</sup>。裂缝经微生物矿化作用修复后,必然会引起超声波传播速度加快,通过对比超声波声速和波形的变化可以间接反映出混凝土裂缝内部修复情况。

与超声波检测方法一样,X射线计算机断层扫描(X-CT)技术也可以对裂缝内部修复效果进行无损检测。单一轴面的X射线穿透被测混凝土试件,试件内各部分对射线的吸收、透过率不同,计算机采集透过射线获得二维断层扫描图像,并通过三维重构成立体图像。该方法可以将被测物体所检测断层孤立出来成像,能够清晰、准确地展示被测物体内部不同部位的结构关系、物质组成及缺陷状况,具有无损探测、高分辨率、数字化等优点<sup>[60]</sup>,逐渐地被用来表征裂缝自修复效果<sup>[61-62]</sup>。

## 7 微生物自修复裂缝效果

混凝土内部严苛的环境是影响细菌自修复裂缝效果的最主要因素。当前的研究也大都聚焦在载体的选择以及固载方法的提升方面,以期更好地

对细菌进行保护,提高其在混凝土内部的矿化活性,从而提高修复效果。表3中总结了经不同载体固载后,细菌修复裂缝的效果。

由表3可知,一般来说微生物可以对0.5 mm宽度以内的裂缝达到良好的闭合效果,且经修复后,样品的强度可以得到一定的恢复,抗渗透性得到了降低。同时结合表2还可以看出,通过筛选载体种类及提高固载方法,微生物所能修复的最大裂缝宽度可达1.24 mm。对于宽度较大的裂缝微生物效果不佳,被认为是较大宽度容易使得细菌、底物以及矿化生成的碳酸钙流失到外界水环境中,从而降低了修复效果。

除载体外,研究表明开裂龄期对裂缝自修复效果的影响也较大。Khaliq等<sup>[47]</sup>以*Bacillus subtilis*和乳酸钙为修复剂,分别以轻骨料和石墨纳米片为载体对其固载,试件成型后分别养护3、7、14和28 d后制作不同龄期的裂缝,结果表明,裂缝修复宽度随着开裂龄期的延长而降低,其中以石墨纳米片为载体时,3和7 d开裂的裂缝修复效果较好,28 d后可修复裂缝的最大宽度超过0.8 mm;而对于14和28 d开裂的裂缝,28 d后最大可修复裂缝宽度约为0.4 mm。以轻骨料为载体时,3、7 d和14 d开裂的裂缝,28 d后可修复裂缝宽度约为0.6 mm,28 d开裂的裂缝修复宽度约为0.5 mm。细菌未经固载直接加入的试样在不同开裂龄期下28 d后可修复裂缝宽度分别为0.37、0.36、0.21、0.16 mm。Stuckrath等<sup>[65]</sup>利用*Bacillus pseudofirmus*和乳酸钙进行试验,在养护56 d后制作裂缝,结果表明,100 d后可修复80~220 μm宽的裂缝。Luo等<sup>[50]</sup>指出,微生物自修复混凝土成型60 d后制作裂缝,此时几乎没有修复效果。由以上研究可以看出,随着裂缝制作龄期的延长,自修复效果降低。这主要是因为混凝土内部环境苛刻,不利于细菌生长存活。

目前修复效果大都主要关注裂缝表面的闭合,而对于修复深度的研究则较少。钱春香课题组<sup>[51]</sup>利用X-CT技术对裂缝自修复效果进一步表征,结果发现,碳酸钙沉积现象只发生在距裂缝表面较近区域,随着距离裂缝表面深度增加,未发现有碳酸钙沉积。认为是裂缝表面附近氧气含量较多,细菌

表3 微生物自修复裂缝效果

载体	微生物自修复剂			自修复效果
	细菌	底物	营养源	
生物炭 (占水泥质量的2%,其中每15 g生物炭浸泡于30 mL菌液中) <sup>[63]</sup>	<i>Bacillus sphaericus</i> (每1 kg水泥中含有250 mL浓度为 $10^{10}$ cell/mL的菌)	尿素、硝酸钙 (分别占水泥质量的4%、8%)	酵母浸粉 (占水泥质量的0.85%)	能完全封闭700 $\mu\text{m}$ 裂缝。与直接添加孢子相比,强度提高38%,渗水性和吸水性降低65%和70%
石墨纳米片 (菌液中浸泡24 h) <sup>[47]</sup>	<i>Bacillus subtilis</i> (浓度: $2.8 \times 10^8$ cell/cm <sup>3</sup> ; 含量:6.33 L/m <sup>3</sup> 混凝土)	乳酸钙 (18 kg/m <sup>3</sup> 混凝土)	—	28 d后,最大可修复宽度为0.81 mm,抗压强度提高9.8%
陶粒 (55%等体积取代细骨料) <sup>[39]</sup>	<i>Sporosarcina pasteurii</i> ( $10^9$ cell/mL)	尿素:占水泥质量的1% 硝酸钙:占水泥质量的0.6%	蛋白胨:5 g/L去离子水; 牛肉膏:3 g/L去离子水	28 d后,最大可修复宽度为0.51 mm的裂缝,抗压强度恢复率接近63%,吸水率明显低于基准组
膨胀珍珠岩 (0.5 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 混凝土) <sup>[41]</sup>	<i>Bacillus cohnii</i> ( $3.9 \times 10^9$ cell/cm <sup>3</sup> )	乳酸钙 (20.8 g/L)	酵母浸粉:1.5 g/L Inosine:2.68 g/L	28 d后,1.24 mm宽度的裂缝几乎完全修复,抗渗水性得到大幅提高
膨胀黏土 <sup>[46]</sup> (占水泥质量的76%)	<i>Bacillus alkalinitrilicus</i>	乳酸钙:80 g/L 去离子水	酵母浸粉:1 g/L去离子水	最大可修复0.46 mm宽度裂缝
低碱胶凝材料 <sup>[38]</sup> (占水泥质量的5%)	<i>Sporosarcina pasteurii</i> ( $10^9$ cell/mL)	尿素:占水泥质量的1% 硝酸钙:占水泥质量的0.6%	蛋白胨、牛肉膏(分别占低碱胶凝材料质量的55%和33%)	28 d后,417 $\mu\text{m}$ 宽度的裂缝几乎完全修复,强度和 watertightness 相比于基准组分别提高130%和50%
硅藻土 (占水泥质量的5%) <sup>[36]</sup>	<i>Bacillus Sphaericus</i> (225 mL $10^9$ cell/mL浓度的菌液)	尿素、硝酸钙 (分别占水泥质量的25%和5%)	酵母浸粉:占水泥质量的0.25%	水中修复:0.15~0.17 mm宽的裂缝可部分填充,吸水率下降50%;底物溶液中修复:0.15~0.17 mm宽的裂缝完全修复,吸水率下降70%
橡胶颗粒 (33 kg/m <sup>3</sup> 混凝土) <sup>[64]</sup>	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	尿素:7 kg/m <sup>3</sup> 醋酸钙:7 kg/m <sup>3</sup>	酵母浸粉:1.4 kg/m <sup>3</sup> 硫酸铵:0.7 kg/m <sup>3</sup>	28 d后可完全修复宽度为0.86 mm的裂缝
水凝胶 (占水泥质量的2%) <sup>[48]</sup>	<i>Bacillus sphaericus</i> ( $10^9$ spores/mL)	尿素、硝酸钙	酵母浸粉	最大可修复裂缝宽度为0.5 mm,与基准组相比渗水性下降68%
微胶囊 (占水泥质量的5%) <sup>[43]</sup>	<i>Bacillus sphaericus</i>	尿素、硝酸钙 (分别占水泥质量的4%和8%)	酵母浸粉:占水泥质量的0.85%	修复宽度是基准组的4倍,最大可修复0.97 mm宽度,渗水性降低10倍

矿化能力较强,对于距离裂缝表面较深位置(尤其是在裂缝表面得到一定程度的修复后),氧气含量非常低,无法满足细菌正常矿化需要,所以没有发现碳酸钙沉积。同时,X-CT结果还表明,虽然在裂

缝表面附近发生碳酸钙沉积,但从灰度值反映出碳酸钙堆积填充得较为疏松,这使得其修复后强度恢复率不是很大。为进一步研究裂缝自修复深度,钱春香等<sup>[20]</sup>利用SEM对沿裂缝深度方向上碳酸钙沉

积状况进行了观测,发现当裂缝深度超过 10 mm 时几乎没有发现碳酸钙的生成。Wang 等<sup>[66]</sup>按照距离试件裂缝表面 500、3500 和 7000  $\mu\text{m}$  位置处由浅及深的划分为 3 个区域,并利用 X-CT 技术对不同区域内碳酸钙晶体的分布进行了研究,结果发现这 3 个不同区域内沉淀物的体积占总体积的比值分别为 8.04%, 3.30% 和 0.61%。

综上,对于宽度为 0.5 mm 以内的裂缝,微生物可以达到良好的修复效果,且经修复后,混凝土结构强度得到一定的恢复,自身抗渗透性、抗侵蚀性以及耐久性得到了提高。但自修复混凝土已经进入瓶颈期,目前已知的微生物可自修复最大裂缝修复宽度为 1.24 mm,只是其修复率较差,且裂缝修复深度非常浅。如今的研究多集中于选择更优的载体及固载方法来提高修复效果,并没有较大的创新,如果不能从根本上对细菌在混凝土环境中的矿化机理以及影响因素进行深入研究,很难取得实质性的突破。

## 8 微生物自修复剂对水泥基材料自身性能的影响

微生物自修复剂包括多种组分,不同组分对水泥基材料性能有着不同的影响。一般来说,细菌的加入不会延迟或加速水泥基材料的凝结时间,会提高水泥基材料的抗压强度<sup>[67]</sup>。细菌种类不同、浓度不同,强度提升效果也不同。Ghosh 等<sup>[68]</sup>采用  $10^1 \sim 10^7$  cells/mL 的 *Shewanella bacteria* 进行试验,结果发现,加菌后的水泥砂浆强度均得到了提升。认为是由于微生物的加入填充了砂浆内部孔隙,使得结构密实,而且细菌可以作为有机纤维,提高强度,但细菌浓度为  $10^5$  cells/mL 时强度提升最大(28 d 强度提升了近 25%)。研究也证实了在只掺细菌的情况下,当细菌浓度为  $10^5$  cells/mL 数量级时对水泥基材料强度提升最大,当细菌浓度过高后反而会起到不利的作用<sup>[69-71]</sup>。然而,并不是所有细菌都有提升强度的作用,少数细菌如 *Escherichia coli*,其对强度几乎没有提升或降低的作用<sup>[68]</sup>。

细菌要想完成矿化修复过程,还需加入底物

(主要为尿素和钙源)。目前试验所用钙源主要有氯化钙、乳酸钙(*calcium lactate*)、硝酸钙(*calcium nitrate*)、醋酸钙、乙酸钙。底物种类不同,其对水泥基材料性能的影响也不同。尿素和硝酸钙对混凝土的影响不大,以乳酸钙为底物时,混凝土 28 d 抗压强度得到增强,以醋酸钙为底物时 28 d 强度下降了近一半<sup>[17,72]</sup>。且乳酸钙的加入会引起缓凝,甲酸钙(*calcium formate*)和硝酸钙则会起到促凝作用<sup>[73-74]</sup>。以醋酸钙为钙源的自修复水泥砂浆比硝酸钙和氯化钙内部孔径分布更加均匀,单轴抗压强度更高(比硝酸钙和氯化钙的高 2 倍)<sup>[74]</sup>。因此,需要提前选择好底物种类,并合理控制其掺量。

为提高细菌生存能力,往往加入少量的营养物质(牛肉膏、蛋白胨、酵母浸粉等),并利用载体进行固载保护。营养物质的加入往往会延缓水泥水化、增加其拌合物的流动性<sup>[75]</sup>,同时造成混凝土强度的降低<sup>[37]</sup>。而对于载体来说,使用载体不同,对水泥基材料性能影响也不同。当使用硅灰、粉煤灰等矿物掺合料为载体时,会提高性能,当使用一些多孔材料如陶粒、硅藻土、膨胀珍珠岩、微胶囊等作为载体时,由于材料自身性能及掺量的影响,会提高或降低强度。徐晶等<sup>[39]</sup>的研究表明,自修复剂中牛肉膏和蛋白胨对混凝土有负面影响,会降低其强度。

综合分析,微生物自修复剂各组分的加入势必会对水泥基材料自身性能(工作性能、力学性能、微观性能、化学组成和耐久性能)产生影响,通过对所用细菌、底物、载体的种类进行筛选,并调整其掺量在合理范围内,从而在保证较好修复效果的同时,使得微生物自修复剂对水泥基材料的不利影响降到最低。目前的研究主要针对其力学性能和耐久性的影响,而耐久性主要通过吸水性、渗透性进行侧面表征,吸水性和渗透性越低,则证明其抗外界物质侵蚀能力越强,耐久性越好。

对于普通混凝土来说,忽略载体本身对其强度的影响,适宜掺量的微生物自修复剂的加入,可以有效愈合混凝土裂缝。混凝土材料内部的孔隙会被微生物矿化生成的碳酸钙晶体填充。此时,有利因素掩盖了修复剂中部分组分的不利影响,因此,混凝土材料的强度得到了提高,水泥基材料自身的

吸水性、渗透性会有所降低,这大大增加了混凝土结构的耐久性。值得注意的是,虽然微生物自修复剂起着良好的提高性能作用,但并不是微生物浓度越高,越有助于性能的提高。Mondal等<sup>[76]</sup>通过研究指出,掺入微生物自修复剂后,细菌会在水泥基材料表面矿化生成碳酸钙,起到一定表面包裹作用,细菌浓度越高,保护层越厚,结构越致密,这将不利于外界水分及氧气进入混凝土内部,不利于水泥水化以及内部细菌的矿化反应,从而使得强度降低。只考虑修复剂对强度的影响,细菌最佳浓度为 $10^5$  cells/mL。当然,若采用载体对细菌或修复剂进行固载,情况将不同。

## 9 存在的问题

基于微生物的水泥基材料自修复研究已有很多,并且也取得了一定的进展,但目前主要存在以下几个问题:

1) 实验室中混凝土裂缝的制作大都在混凝土养护 28 d 之前,对于经几年后制作的裂缝的修复效果很少有相关报道。细菌经几年后是否仍旧存活或仍旧具有矿化修复能力有待研究。

2) 现有的研究都是在没有外力荷载的实验室条件下进行的,且为保证修复效果,尽量提供最适宜的修复环境。但对于受荷载(静力荷载、动力荷载)作用下或在恶劣环境(多雨、干旱、盐渍等)下的修复效果研究较少。

3) 应建立微生物自修复剂的掺量与裂缝修复效果之间的完整对照体系,以方便参考,并能了解到不同种类、不同掺量的微生物自修复剂所能达到的修复效果。

4) 由于混凝土内部环境苛刻,细菌的生长存活能力以及矿化能力大幅下降,尽管研究者们一直寻找合适的载体及方法对细菌进行保护,但最终细菌修复裂缝的效果仍难以取得突破。目前所能修复的最大裂缝宽度为 1.24 mm,但修复率较差,可修复裂缝深度非常浅。因此,如何提高裂缝修复宽度尤其是修复深度,是目前所面临的关键问题。

5) 目前对裂缝修复效果的研究只停留在修复时裂缝处的短期力学性能及耐久性,几乎没有对修复后裂缝处长期耐久性的研究报道。并且,暴露在自然环境中经受风吹雨淋、四季交替的混凝土结构经微生物修复后的耐久性也有待研究。

微生物自修复水泥基材料具有较大的修复潜力,但发展历程尚短,若能解决上述问题,相信其将会得到广泛的应用,带来一定的社会和经济价值。

## 参考文献(References)

- [1] 刘小艳, 姚武, 郑晓芳, 等. 混凝土损伤自愈合性能的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(2): 184-188.
- [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(10): 3375-3386.
- [3] 程东辉, 潘洪涛. 混凝土裂缝自动愈合机理研究[J]. 森林工程, 2005, 21(3): 53-54.
- [4] 李军, 吕子义, 邓初晴. 水下混凝土裂缝修补技术的进展[J]. 新型建筑材料, 2007(10): 9-12.
- [5] 黄微波, 李晶, 高金岗. 混凝土结构裂缝修复技术研究进展[J]. 工业建筑, 2014, 44(增刊 1): 934-937.
- [6] 石晓东, 何欢, 梁瑞华, 等. 不同条件下的水泥基材料自然自愈合性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2019(6): 5-8, 28.
- [7] 吕忠, 陈惠苏. 水泥基材料裂缝自主愈合研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(2): 156-168.
- [8] 练继建, 高毛毛, 闫玥, 等. 基于 MICP 技术的自修复混凝土研究进展[J]. 南水北调与水利科技, 2019, 17(1): 164-176.
- [9] 王焱, 李振国, 罗兴国. 混凝土裂缝的修复技术简述[J]. 混凝土, 2006(3): 91-93.
- [10] 唐禄博, 张华玮, 赵慷慨, 等. 一种包含微生物胶囊能够持续自修复的地铁工程混凝土: 106746942A[P]. 2017-05-31.
- [11] 祁红梅, 朱丽娟, 姚博. 混凝土裂缝修复技术探析[J]. 徐州建筑职业技术学院学报, 2009, 9(4): 33-35.
- [12] 蒋元驹, 韩素芳. 混凝土工程病害与修补加固[M]. 北京: 海洋出版社, 1996: 454-493.
- [13] Rooij M D, Tittelboom K V, Belie N D, et al. Self-healing phenomena in cement-based materials[C]. Draft of State-of-the-Art report of RILEM Technical Committee, 2011.
- [14] 匡亚川, 欧进萍. 混凝土裂缝的仿生自修复研究与进

- 展[J]. 力学进展, 2006, 36(3): 406-414.
- [15] Boquet E, Boronat A, Ramos C A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a common phenomenon[J]. *Nature*, 1973, 45: 527.
- [16] Santosh K, Ramachandran S K, Ramakrishnan V, et al. Remediation of concrete using microorganisms[J]. *Journal of the American Concrete Institute*, 2001, 98: 3-9.
- [17] Jonkers H M, Schlangen E. Crack repair by concrete-immobilized bacteria[C]//Proceedings of the First International Conference on Self-healing Materials. Berlin: Springer, 2007: 18-20.
- [18] Muynck W D, Belie N D, Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2):118-136.
- [19] Jonkers H M. Self healing concrete: A biological approach[C]//van der Zwaag S. Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science. Dordrecht: Springer, 2007: 195-204.
- [20] 钱春香, 李瑞阳, 潘庆峰, 等. 混凝土裂缝的微生物自修复效果[J]. 东南大学学报, 2013, 43(2): 360-364.
- [21] Tziviloglou E, Tittelboom K V, Palin D, et al. Bio-based self-healing concrete: From research to field application [M]//Hager M D, van der Zwaag S, Schubert U S. Advances in polymer science. Dordrecht: Springer, 2016: 345-385.
- [22] Ehrlich H L, Newman D K, Kappler A. Geomicrobiology [M]. New York: CRC Press, 2015.
- [23] 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.
- [24] Qian C, Chen H, Ren L, et al. Self-healing of early age cracks in cement-based materials by mineralization of carbonic anhydrase microorganism[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 314.
- [25] 徐晶, 姚武. 微生物非脲解作用诱导碳酸钙沉积研究[J]. 同济大学学报, 2013, 41(10): 1543-1545.
- [26] Miller A. Collagen: The organic matrix of bone[J]. *Philosophical Transactions Royal Society Biological Sciences*, 1984, 304: 455-477.
- [27] Mana S. Biomineralization: Principles and concepts in bioinorganic materials chemistry[M]. UK: Oxford University Press, 2001.
- [28] Willem D M, Nele D B, Willy V. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36: 118-136.
- [29] Plummer L N, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46(6):1011.
- [30] Spanos N, Koutsoukos P G. The transformation of vaterite to calcite: Effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 191(4):783.
- [31] Rodriguez-Navarro C, Jimenez-Lopez C, Rodriguez-Navarro A, et al. Bacterially mediated mineralization of vaterite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(5): 1197.
- [32] 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, 2005, 35: 192-195.
- [33] 钱春香, 王剑云, 王瑞兴, 等. 微生物沉积方解石的产率[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 619-621.
- [34] 王绪民, 郭伟, 余飞, 等. 营养盐浓度对胶结砂试样物理力学特性试验研究[J]. 岩土力学, 2016, 37: 364-374.
- [35] 彭劫, 冯清鹏, 孙益成. 温度对微生物诱导碳酸钙沉积加固砂土的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(6): 1049-1055.
- [36] Wang J Y, De B N, Verstraete W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2012, 39: 567-577.
- [37] Jonkers H M, Thijssen A, Muyzer G, et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 230-235.
- [38] Xu J, Wang X. Self-healing of concrete cracks by use of bacteria-containing low alkali cementitious material[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167(10): 1-14.
- [39] 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(7): 127-131.
- [40] 李珠, 冯涛, 周梦君, 等. 基于科式芽孢杆菌矿化沉积的混凝土裂缝自修复性能试验研究[J]. 混凝土, 2017, 6: 5-8.
- [41] Alazhari M, Sharma T, Heath A, et al. Application of expanded perlite encapsulated bacteria and growth media for self-healing concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160(30): 610-619.
- [42] Wang J, van Tittelboom K, de Belie 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.
- [43] Wang J Y, Soens H, Verstraete W, et al. Self-healing

- concrete by use of microencapsulated bacterial spores[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 56: 139–152.
- [44] Dong B, Wang Y, Fang G, et al. Smart releasing behavior of a chemical self-healing microcapsule in the stimulated concrete pore solution[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 56: 46–50.
- [45] Wikor V, Jonkers H M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33: 763–770.
- [46] Xu J, Wang X, Zuo J, et al. Self-healing of concrete cracks by ceramsite-loaded microorganisms[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018: 5153041.
- [47] Khaliq W, Ehsan M B. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 102: 349–357.
- [48] Wang J Y, Snoeck D S, Van Vlierberghe S V, et al. Application of hydrogel encapsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 68: 110–119.
- [49] 王剑云, 钱春香, 王瑞兴, 等. 海藻酸钠固载菌株在水泥基材料表面防护中的应用研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(2): 348–351.
- [50] Luo M, Qian C X, Li R Y. Factors affecting crack repairing capacity of bacteria-based self-healing concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 87: 1–7.
- [51] 李瑞阳. 微生物修复混凝土裂缝的影响因素及机理[D]. 南京: 东南大学, 2014.
- [52] Van Tittelboom K, De Belie N, De Muynck W, et al. Use of bacteria to repair cracks in concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(1): 157–166.
- [53] Siddique R, Singh K, Kunal V, et al. Properties of bacterial rice husk ash concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 121: 112–119.
- [54] Chahal N, Siddique R, Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of concrete incorporating silica fume[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 37: 645–651.
- [55] Aggelis D G, Leonidou E, Matikas T E. Subsurface crack determination by one-sided ultrasonic measurements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 34(2): 140–146.
- [56] 李俊如, 高建光, 王耀辉. 超声波检测混凝土裂缝及裂缝成因分析[J]. *岩土力学*, 2001, 22(3): 291–293.
- [57] 窦继民. 大体积混凝土结构裂缝检测与分析[D]. 南京: 河海大学, 2005.
- [58] 姚武, 钟文慧. 混凝土损伤自愈的机理[J]. *材料研究学报*, 2006, 20(1): 24–28.
- [59] 张科强, 杨波. 混凝土的无损检测方法及其新发展[J]. *混凝土*, 2007(5): 99–101.
- [60] Cnudde V, Masschaele B, Dierick M, et al. Recent progress in X-ray CT as a geosciences tool[J]. *Applied Geochemistry*, 2006(21): 826–832.
- [61] 朱红光, 谢和平, 易成, 等. 岩石材料微裂隙演化的CT识别[J]. *岩石力学与工程学报*, 2011, 30(6): 1230–1238.
- [62] 江洎洎, 项伟, 张雪杨, 等. 基于CT扫描和仿真试验研究黄土坡滑坡原状滑带土力学参数[J]. *岩石力学与工程学报*, 2011, 30(5): 1025–1033.
- [63] Gupta S, Kua H W, Dai Pang S. 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.
- [64] Xu H Y, Lian J J, Gao M M, et al. Self-healing concrete using rubber particles to immobilize bacterial spores[J]. *Mater*, 2019, 12(14): 2313.
- [65] Stuckrath C, Serpell R, Valenzuela L M, et al. Quantification of chemical and biological calcium carbonate precipitation: Performance of self-healing in reinforced mortar containing chemical admixtures[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 50:10–15.
- [66] Wang J Y, Dewanckele J, Cnudde V, et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 53: 289–304.
- [67] Kunamineni V, Murmu M, Shirish V, et al. Bacterite based self-healing concrete: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 152: 1008–1014.
- [68] Ghosh P, Mandal S, Chattopadhyay B D, et al. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(10): 1980–1983.
- [69] Andalib R, Majid M Z A, Hussin M W, et al. Optimum concentration of *Bacillus megaterium* for strengthening structural concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 118: 180–193.
- [70] Chahal N, Siddique R, Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28: 351–356.

- [71] Sarkar M, Adak D, Tamang A, et al. Genetically-enriched microbe-facilitated self-healing concrete—a sustainable material for a new generation of construction technology[J]. RSC Advances, 2015, 5: 105363–105371.
- [72] Jonkers H M, Schlangen E. A two component bacteria-based self-healing concrete[M]//Concrete repair, rehabilitation and retrofitting II. Boca Raton: CRC Press, 2008: 137–138.
- [73] Luo M, Qian C. Influences of bacteria-based self-healing agents on cementitious materials hydration kinetics and compressive strength[J]. Construction and Building Materials, 2016, 121: 659–663.
- [74] Zhang Y, Guo H X, Chen X H. Role of calcium sources in the strength and microstructure of microbial mortar[J]. Construction and Building Materials, 2015, 77: 160–167.
- [75] Tziviloglou E, Wiktor V, Jonkers H M, et al. Bacteria-based self-healing concrete to increase liquid tightness of cracks[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122: 118–125.
- [76] Mondal S, Ghosh A. Investigation into the optimal bacterial concentration for compressive strength enhancement of microbial concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 183: 202–214.

## Research progress on crack self-healing technology of cement-based materials based on microorganism

WANG Hailiang<sup>1</sup>, CHEN Cang<sup>1</sup>, RONG Hui<sup>2,3</sup>, LI Ying<sup>2</sup>, CHEN Yuting<sup>2</sup>, ZHANG Ying, ZHANG Jinrui<sup>4\*</sup>, WANG Jianyun<sup>5</sup>

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

**Abstract** Microbial self-healing of cement-based material cracks has gained extensive attention due to its great healing potential and environmental-friendly characteristics. In this paper, we systematically introduce the development of crack self-healing of cement-based materials based on microorganism, the mechanism of microbial induced mineralization precipitation crystallization, induced mineralization yield and its influencing factors, immobilization of microorganism and determination of mineralization activity after immobilization, crack making method and self-healing condition, characterization method of self-healing effect, crack self-healing effect, and the performance of microbial self-healing agent on cement-based materials. Meanwhile, we point out some main problems in the research of microbial self-healing cement-based materials and prospect its future, so as to provide reference for subsequent researchers to carry out related research.

**Keywords** cement-based materials; crack; microorganism; self-healing ●



(责任编辑 徐丽娇)