DOI:10.11705/j.issn.1672-643X.2015.06.31

不同环境对超高韧性水泥基复合材料 裂缝自愈合的影响

阚黎黎1,徐超1,朱晋1,闫涛1,王明智2,曹号1

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院,上海 200093; 2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院,云南 昆明 650093)

摘 要:通过对超高韧性水泥基复合材料(ECC)预加不同程度拉伸应变产生裂缝,测定自愈合过程中的共振频率(*RF*),探究了干湿循环(C1)、湿热循环(C2)、水(C3)及空气(C4)等不同环境对 ECC 裂缝自愈合的影响,为其应用于实际工程中提供了依据。结果表明:水对裂缝的自愈合起到了至关重要的作用;不同环境中 *RF* 的增长主要发生在 3~7d 内;10 个自愈合循环后,由裂缝自愈合导致的 *RF* 的实际增长也高达近 70%;不同环境中 *RF* 增长的顺序为:C3 > C1 > C2 > C4;不同配比相比较,HFA - ECC 的 *RF* 恢复值高于 M45 - ECC。ECC 裂缝能发生明显的自愈合,具有较好的应用前景。

关键词:超高韧性水泥基复合材料(ECC);自愈合;裂缝;共振频率;环境 中图分类号:TV423 文献标识码:A 文章编号:1672-643X(2015)06-0167-06

Effect of different environments on crack self-healing engineered cementitious composite

KAN Lili¹, XU Chao¹, ZHU Jin¹, YAN Tao¹, WANG Mingzhi², CAO Hao¹

School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: By the tensile test of ECC at different pre-loading, the paper measured the resonant frequency (*RF*) in the process of self recovery, and studied the effect of different conditioning cycles including wet/dry (C1), water/hot air (C2), water (C3) and air (C4) on crack self-healing of ECC materials, thus provided the basis for the application of practical engineering. The results show that water plays a vital role for self-healing. The increase of *RF* under different conditioning cycles mainly occurrs within 3 to 7 days. After 10 cycles, the actual *RF* recovery due to self-healing is nearly 70%. The order of *RF* recovery under different conditioning cycles is C3 > C1 > C2 > C4. Compared to different ratio of ECC, HFA-ECC has higher *RF* recovery than that of M45-ECC. The crack of ECC can produce apparent self-healing. ECC has good application prospect.

Key words: engineered cementitious composite (ECC); self-healing; crack; resonant frequency; environment

1 研究背景

随着现代材料科学的不断进步,作为最主要建 筑材料之一的水泥基材料已逐渐向高强、高性能、多 功能和智能化方向发展,但水泥基材料的开裂仍是 建筑工程界不可避免并严重影响建筑物质量的关键 问题之一。因荷载、高温下的体积变化、徐变、收缩 以及冻融循环等因素^[1]导致的裂缝不仅影响了材料的力学性能,更为重要的是裂缝的存在为水分和 氯离子等有害介质的侵入提供了便捷通道,从而加 速了材料的破坏及钢筋的锈蚀,导致其耐久性劣化。 众所周知,所有的钢筋混凝土构件都不可避免地会 产生裂缝,传统混凝土结构毫米级以上的裂缝不仅 对耐久性的影响很大,而且对于裂缝自愈合的实现

收稿日期:2015-06-27; 修回日期:2015-08-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51508329); 云南省应用基础研究基金面上项目(2013FB023); 上海理工大学大学生 创新创业训练计划项目(XJ2015152)

作者简介: 阚黎黎(1980-), 女, 云南人, 博士, 副教授, 主要从事新型建筑材料研究。

也是非常困难的。因此,寻求一种既能最大程度地 降低裂缝宽度,又无需外界干扰的新型水泥基材料 变得极为迫切,这已成为混凝土耐久性研究中亟需 解决的重要课题,也是国内外最为关注的土木水利 工程的热点问题和重要工程问题。

裂缝自愈合指的是在无外界作用情况下,材料本身具有自我恢复、裂纹有愈合的能力。裂缝自愈合可以减小裂缝的宽度,从而使材料的耐久性及力学性能得以提高,这对于提高结构的安全性以及延长建筑工程的使用寿命至关重要。潮湿环境下混凝土细小裂缝的自愈合现象早在1836年就被发现^[2],裂缝处渗水量随时间的推移而减少的事实证实了自愈合现象的存在。目前,混凝土裂缝自愈合现象已被广泛研究,但有关超高韧性水泥基复合材料(Engineered Cementitious Composite, ECC)的自愈合研究却很少涉及。

基于细观与断裂力学原理对纤维、基体以及纤维-基体界面体系进行系统设计、调整和优化的 ECC





2 试 验

2.1 原材料

本试验采用 Holcim 公司生产的 P・I 普通硅酸盐 水泥、U.S. Silica 公司生产的 F110 铸砂(平均粒径为 110μm)、Boral 公司提供且满足 ASTM C 618 标准的 F 型普通粉煤灰、日本 Kuraray 公司生产的 Kuralon – Π 是一类在纤维掺量极低(通常体积分数≤2.0%)的情 况下实现多条微细裂缝平稳展开、呈现超高韧性的新 型纤维增强水泥基复合材料,其基本设计理念最早由 美国密歇根大学 Victor C Li 教授在 20 世纪 90 年代 提出。从受力开裂到极限破坏过程中 ECC 可产生多 条间距仅为1~2 mm 日宽度保持在 60 µm 以下的紧 密细小微裂缝(图1)^[3],表现出显著的应变硬化及裂 缝宽度可控性,其应变能力大于3.0%,是普通混凝土 的150~300倍,普通纤维混凝土的30~300倍^[4]。 ECC 所独具的这种对裂缝的自控能力以及较小的裂 缝宽度为裂缝的自愈合提供了有利条件,可以有效地 提高材料的使用性能和耐久性。大量的研究[5-10]已 经证实了传统混凝土材料裂缝的自愈合,然而有关 ECC 这一新型材料裂缝自愈合的研究却极其有限。 本文通过预加不同程度拉伸应变产生裂缝,模拟暴露 于不同室外环境条件下,对 ECC 材料裂缝自愈合的 性能进行了初步探索,为其应用于实际工程中提供一 定的理论基础和参考依据。



REC - 15型 PVA 纤维以及 Grace W R 公司生产的 AD-VA[®] Cast 530 高效减水剂用于 ECC 材料的制备。试验 用粉煤灰的化学组成及物理性质见表 1。PVA 纤维的 物理力学特性详见表 2。此外,由于 PVA 纤维具有强 烈的亲水特性,为了减少纤维与基体界面间的粘结作 用,对纤维表面进行了油剂处理(1.2% 重量百分 比)^[11]。ECC 材料的具体配合比设计见表 3。

王自远位	<i>J /// // // // // //</i>	-1 / T* 110		_L) µJ.	i tururon i	•		aa 1/1/1-	1472				$\zeta = 0$	
				表	1 粉煤灰的	的化学组	且成与物理性	生质						%
CaO	SiC) ₂	Al ₂ O ₃ F	'e ₂ O ₃	SO_3	K ₂ 0	Na ₂ O	烧约	走量	比重	45 重 	µm 術 節余量	帝 言	高水量
5.57	59.3	50 2	22.20	3.90	0.19	1.11	2.75	0.	21	2.1	8	9.6		93.4
	表 2	PVA ź	F维的物理力]学特性			表	3 M45	– E(CC 和 HI	FA – ECO	〕材料	和配比	
古亿/	上庄/	抗拉	家庄/	弹性	仲匕亥	-				重量百分	分比/%			
μm	mm	强度/ MPa	(kg・m ⁻³)	模量) GPa	仲氏平		试件	水泥	砂	粉煤灰	高性能 减水剂	水	纤维	水胶比
39	12	1600	1300	42.8	6.0		M45 – ECC	27	22	33	0.4	16	1.3	0.267

HFA – ECC

16

22

44

0.2

16

1.3 0.267

2.2 ECC 材料的制备

试验中,ECC 的制备过程为:将砂子、粉煤灰、 水泥称好后,倒入容量为 20L 的 Hobart 压力搅拌机 内搅拌 2 min,使原料充分混合均匀。先加水,然后 加入高效减水剂调节水泥砂浆的流动度,观察浆体 呈面团状时,再加入纤维,搅拌 3 ~ 5 min,搅拌时间 的终止以浆体中纤维不成团、结块为判断依据,这是 ECC 制备的关键。搅拌完成后,将搅拌均匀的拌和 物装入尺寸为 300 mm × 76.2 mm × 12.7 mm 的长方 体试模成型,振捣密实后置于标准实验室空气中养 护。养护过程中,试件上覆盖一层塑料薄膜,以防止 水分蒸发。养护 24h 后,脱模,置于温度为(20 ± 1)℃,湿度为(50±5)%的实验室空气中养护至 3 d 龄期。

2.3 试验设计

2.3.1 单轴直接拉伸试验 实验中,裂缝通过单轴 直接拉伸实验产生。拉伸实验前,将尺寸为300 mm ×76.2 mm×12.7 mm的ECC长条型试件左右各截 掉一部分,制成尺寸为:228.6 mm×76.2 mm×12.7 mm的长方体试件。为了降低试件在夹持部位发生 断裂的概率,拉伸实验前,对试件两端部正反面分别 用胶水粘贴尺寸为76.2 mm×50 mm(长×宽)的铝 片,以进行加固。采用MTS(型号810)万能试验机 进行拉伸实验。采用位移控制,加载速度为0.0025 mm/s。通过两个 LVDT(Linear Variable Displacement Transducers)测量拉伸长度变化,测量标距为 101.6 mm。

2.3.2 共振频率实验 近年来,超声检测技术因其 具有快速、简单、对被测物无损等优点,被许多研究者 用于裂缝自愈合表征中^[12-13]。本实验中,依据 ASTM - C215标准,通过共振频率测量仪(图2,型号 为Olson RT - 1)监测 M45 - ECC 以及 HFA - ECC 裂 缝在不同环境条件下自愈合过程中 RF 的变化情况。



图 2 共振频率试验装置

2.3.3 自愈合循环环境 考虑到材料在实际环境 使用过程中的气候变化情况,本实验中设计了以下 4 种不同的自愈合环境:

(1)干湿循环(C1)。将带有裂缝的试件置于水 中浸泡24h后,然后取出置于实验室空气中晾干24h,这定义为1个干湿循环,这是为了模拟实际环境 中下雨天和晴天的循环天气。

(2)湿热循环(C2)。将带有裂缝的试件置于水 中浸泡 24 h 后,然后置于 55℃烘箱中烘 22 h,之后 在实验室空气中放置 2 h,这定义为1 个湿热循环, 这是为了模拟实际环境中下雨之后紧接的高温晴天 天气。

(3)水中养护(C3)。将带有裂缝的试件一直置 于水中养护至设计时间测定,这是为了模拟实际工 程中材料用于一些水下环境中。

(4)空气中养护(C4)。将带有裂缝的试件一直 放置于实验室空气中养护至设定龄期。

为了确定合理的自愈合循环周期,本文试验中 选取对龄期为3d的M45-ECC在150d内RF的变 化值进行了监测,预加拉伸应变分别为0%(无裂缝 空白试件)、0.3%、0.5%、1.0%及2.0%。对于无 裂缝空白试件,纵坐标RF变化率(RF%)依据在 不同环境中的RF值和循环前的RF值相比计算得 到,因此RF%反映了不同的环境条件对无裂缝试 件RF的影响。对于其他预加拉伸应变的试件,纵 坐标ΔRF按公式(1)计算:

$$\Delta RF = \frac{RF_p}{RF_V} \times 100\% \tag{1}$$

式中: RF_p 指在不同程度拉伸应变破坏条件下的试 件在不同环境中的 RF 值; RF_v 为对比样(无裂缝试 件) 在经历同样的养护循环环境条件下的 RF 值。可 以看出,通过式(1) 所计算得到的 ΔRF 的变化移除 了由于基体的进一步水化及试件置于水中由于水分 的增加对 RF 的影响因素,若其值达到 100%,则说 明自愈合后 RF 的恢复达到 100%,裂缝达到完全的 自愈合效果。

3 结果与讨论

3.1 合理循环数目的选择

不同预加拉伸应变破坏下 ECC 试件在不同环 境中的 RF 值随时间的变化情况见图 3(a)~3(e)。

由图 3(a)~3(e)可以看出,除了 C4 以外,试件置于 C1、C2 以及 C3 环境条件下的 RF 值随着时间的延长均有一定程度的增长。在 C4 环境下,试件的 RF 值基本保持不变,这说明在空气中养护条件下,试件的自愈合几乎不能发生。对于无裂缝空

白试件,各种环境条件下 RF 值的增长顺序为:C2 > C3 > C1 > C4(见图 3(a))。除了潮湿环境下水分的 增加会导致 RF 值增长以外,无裂缝试件 RF 值增长 的另一个主要原因可能是由于试件中水泥基材料的 进一步水化所导致。C2 的湿热循环环境类似于实 际养护中的蒸汽养护环境,这一环境有利于胶凝材 料的水化,导致了 RF 值的增加。

对于其他裂缝试件,外部循环环境对 *RF* 值增 长的影响规律基本一致,均为:C3 > C1 > C2 > C4 (见图3(b)~3(e))。其中,大多数情况下,C3 和 C1 循环环境下, *RF* 值的增长都相差不多。这表明, C1 及 C3 环境最有利于 ECC 材料的自愈合。此外,还可以看出,无论何种程度预加拉伸应变破坏的试件,置于何种养护循环环境中(C4 除外), 3~7 d内 *RF* 值的增长最大, ΔRF 达60%以上,20 d之后增长变缓,大部分的增长都发生在14d之前。考虑到试验中时间的限制,以下试验中选取10个循环数目为研究对象,重点针对 0-10个循环条件内*RF*的变化情况对 ECC 材料的自愈合进行分析研究。



图 3 M45 - ECC 试件在不同环境中的 ΔRF 随时间的变化情况(不同预加拉伸应变)

0%

3.2 预加拉伸应变后试件 RF 减少量分析

表4列出了3d龄期M45-ECC和HFA-ECC 在不同程度预加拉伸应变产生裂缝后,试件的RF 变化情况。

表 4	3 d 龄期 M45 – ECC 及 HFA – ECC 预加
	拉伷应恋破坏后PF的恋化量

如仲应支破外山 加 的支化量 //							
盔加拉伸片亦体	RF /%						
顶加拉伸应受值—	M45 – ECC	HFA – ECC					
0.3	68 ~ 71	72 ~ 75					
0.5	59 ~ 61	61 ~ 65					
1.0	49 ~ 51	49 ~ 53					
2.0	40 ~ 42	39 ~ 42					
3.0	31 ~ 35	33 ~ 37					

注: $RF = RF_{拉伸后}/RF_{拉伸前}$ 。

从表 4 中可以看出, 无论是 M45 - ECC 还是

HFA - ECC,随着预加拉伸应变的增加, RF 也呈逐渐减少的趋势。例如,0.3%的预加拉伸应变产生裂缝下,M45 - ECC 试件的 RF 值占拉伸前的 68% ~ 71%,而3.0%的拉伸应变试件的 RF 值只占拉伸前的 31% ~ 35%。同时,还可以看出,与 M45 - ECC 相比,相同程度预加拉伸应变破坏下,HFA - ECC 的 RF 减少量较少,这可能是由于 HFA - ECC 产生的裂缝宽度较小导致的。

3.3 循环条件的影响

基于 3.1 试验确定选择 10 个循环后,图 4~图 5 考察了在 C1、C2、C3 及 C4 不同的循环条件下,由 于裂缝自愈合所导致的 *RF* 的恢复变化情况。为了 便于对比,列出了自愈合前后 ΔRF 增长的具体数值 (见图中的数字)。



图 4 M45 - ECC 在不同环境下自愈合前后 RF 值的真实变化情况

移除了基体水化以及湿度增加对 RF 增长的影响后,从图 4(a)~4(d)中可看出,在 C1、C2 及 C3 环境条件下,无论何种程度的预加拉伸应变试件,由于裂缝自愈合所导致的 RF 值的增长十分明显。以 0.3%和 0.5%预加拉伸应变为例,10个 C1和 C3 自愈合循环后,ΔRF 均超过 90% 以上;C2 环境中, ΔRF 超过 80% 以上;对于预加 3.0% 的高拉伸应变破坏试件,自愈合后 RF 的恢复非常显著,C1、C2、C3 环境下 RF 分别增长了 38%、31% 及 57%。C4



与 M45 - ECC 相类似,移除了其他因素的影响 后,由于自愈合原因导致的 RF 值增长趋势对于 HFA - ECC 材料也十分明显,自愈合后 RF 都有较 大幅度的增长(见图 5(a)~5(d))。以 3.0% 的高 预加单轴拉伸应变裂缝试件为例,经过 10 个 C1 和 C3 循环环境养护后,ΔRF 仍然可以达到 90% 以上, C2 中接近 80%, RF 增长的趋势对较大预加拉伸应 变破坏的裂缝试件尤为明显。



图 5 HFA - ECC 不同养护环境下自愈合前后 RF 值的真实变化情况

图 6(a)~6(b)为不同程度预加单轴拉伸应变破 坏后,在不同的养护环境中,由于自愈合原因导致的 M45-ECC及 HFA-ECC的 RF 值的真实变化情况。 从图中可以看出,较大预加单轴拉伸应变破坏产生裂 缝的试件,自愈合后,有较小的 ΔRF ,也就是说,预加应 变破坏程度越小,裂缝自愈合越容易发生。总的看来, 无论是 M45 – ECC 还是 HFA – ECC,不同养护条件下 ΔRF 都有一致的增长趋势:C3 > C1 > C2 > C4 。不同配 合比相比较, HFA – ECC 裂缝自愈合程度优于 M45 – ECC, 这主要是由于 HFA – ECC 中粉煤灰掺量的提高显著改善了纤维 – 基体界面间的粘结性能、缩小了各

断裂面间的结构差异、降低了基体的断裂韧性及提高 了纤维的增强效应,实现了更多微裂缝的展开,从而进 一步降低了裂缝的宽度所导致的^[14-15]。



图 6 不同程度应变破坏的 HFA - ECC 及 M45 - ECC 在不同养护环境中 RF 值变化比较

4 结 语

通过对裂缝自愈合过程中 RF 变化的表征分 析,研究了不同环境条件对裂缝自愈合的影响。 ECC 独特的裂缝宽度可控性及紧密细小的多裂缝 特性为良好自愈合性能的实现提供了极其有利的条 件;空气养护条件下,试件的自愈合现象几乎不能发 生;除 C4 外,其他环境下 3~7d 内 RF 的增长最大, ΔRF 可达 60% 以上, 20d 后增长变缓; 较高预加拉 伸应变的试件有较大的 RF 损失值且自愈合后,拥 有较低的 RF 恢复值,相对于 M45 - ECC, HFA -ECC的RF损失值较少;移除了基体水化及湿度增 加对 RF 增长的影响后,无论是 M45 - ECC 还是 HFA-ECC,10个自愈合循环后,即使在3.0%的高 预加拉伸应变下,由裂缝自愈合导致的 RF 的实际 增长也高达近70%,不同环境条件下的增长趋势 为:C3 > C1 > C2 > C4; RF 测试方法为方便、快速检 测 ECC 材料是否发生自愈合及愈合程度提供了有 利帮助,并且对材料无任何损伤。ECC 材料具有良 好的自愈合性能,具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Liu Lin, Chen Huisu, Sun Wei. Microstructure based modeling of the diffusivity of cement paste with micro cracks[J]. Construction and Building Materials, 2013,38
 (2):1107-1116.
- [2] 阚黎黎,王明智,史建武,等. 超高韧性水泥基复合材料 自愈合研究进展[J]. 功能材料, 2015,46(5):1-6.
- [3] Li V C. Tailoring ECC for special attributes: a review [J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2012,6(3):135 – 144.
- [4] 徐世烺,李贺东. 超高韧性水泥基复合材料研究进展及 其工程应用[J]. 土木工程学报, 2008,41(6):45-60.

- [5] Ismail M, Toumi A, Francois R. Effect of crack opening on the local diffusion of chloride in inert materials [J]. Cement and Concrete Research, 2004,34(4):711-716.
- [6] 李厚祥,唐春安,曾三海,等. 混凝土裂缝自愈合特性研 究[J]. 武汉理工大学学报, 2004,26(3):27-29.
- [7] Ter Heide N. Crack healing in hydrating concrete [D]. Delft: TU Delft, 2005.
- [8] Adam N. Autogenous healing: a concrete miracle? [J]. Concrete International, 2002,24(11):76-81.
- [9] Reinhardt HW, Jooss M. Permeability and self healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width [J]. Cement and Concrete Research, 2003,33(7): 981-985.
- [10] Termkhajornkit P, Nawa T, Yamashiro Y. Self healing ability of fly ash – cement systems [J]. Cement & Concrete Composites, 2009,31(3):195 – 203.
- [11] Li VC, Wu C, Wang S, et al. Interface tailoring for strain - hardening PVA - ECC [J]. ACI Materials Journal, 2002, 99(5):463-472.
- [12] Yang Y Z, Lepech M D, Li V C. Self healing of ECC under cyclic wetting and drying[C]//. Proceedings of International Workshop on Durability of Reinforced Concrete under Combined Mechanical and Climatic Loads. Qingdao, China, 2005.
- [13] Yang Yingzi, Yang Enhua, Li V C. Autogenous healing of engineered cementitious composites at early age [J]. Cement and Concrete Research, 2011,41(2):176-183.
- [14] Lepech M D, Li V C, Robertson RE, et al. Design of green Engineered Cementitious Composites for improved sustainability [J]. ACI Materials Journal, 2008, 105 (6):567-575.
- [15] Wang S, Li V C. Engineered Cementitious Composites with high volume fly ash [J]. ACI Materials Journal, 2007,104(3):233-241.