

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, 朱璠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

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. 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 occurs 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)

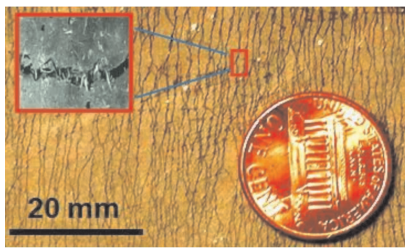
作者简介:阚黎黎(1980-),女,云南人,博士,副教授,主要从事新型建筑材料研究。

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。

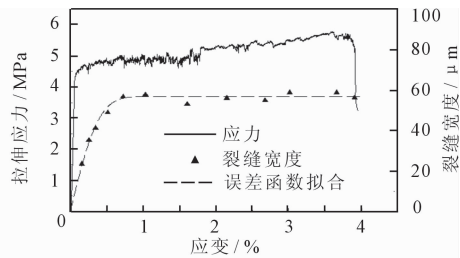
裂缝自愈合指的是在无外界作用情况下,材料本身具有自我恢复、裂纹有愈合的能力。裂缝自愈合可以减小裂缝的宽度,从而使材料的耐久性及力学性能得以提高,这对于提高结构的安全性以及延长建筑工程的使用寿命至关重要。潮湿环境下混凝土细小裂缝的自愈合现象早在 1836 年就被发现^[2],裂缝处渗水量随时间的推移而减少的事实证实了自愈合现象的存在。目前,混凝土裂缝自愈合现象已被广泛研究,但有关超高韧性水泥基复合材料(Engineered Cementitious Composite, ECC)的自愈合研究却很少涉及。

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

是一类在纤维掺量极低(通常体积分数 $\leq 2.0\%$)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 且宽度保持在 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。



(a) ECC多裂缝开裂示意图



(b) 典型的拉伸应力-应变曲线

图 1 ECC 多裂缝开裂示意图及典型的拉伸应力-应变曲线^[3]

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 110 μm)、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-II

REC-15 型 PVA 纤维以及 Grace W R 公司生产的 ADVA[®] 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。

表 1 粉煤灰的化学组成与物理性质

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量	比重	45 μm 筛筛余量	需水量
5.57	59.50	22.20	3.90	0.19	1.11	2.75	0.21	2.18	9.6	93.4

表 2 PVA 纤维的物理力学特性

直径/ μm	长度/ mm	抗拉 强度/ MPa	密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	弹性 模量 GPa	伸长率 %
39	12	1600	1300	42.8	6.0

表 3 M45-ECC 和 HFA-ECC 材料配比

试件	重量百分比/%						水胶比
	水泥	砂	粉煤灰	高性能 减水剂	水	纤维	
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 试验中,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 24 h 后,然后取出置于实验室空气中晾干 24 h,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 150 d 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:

$$\Delta RF = \frac{RF_p}{RF_v} \times 100\% \quad (1)$$

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), $3 \sim 7$ d 内 RF 值的生长最大, 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。

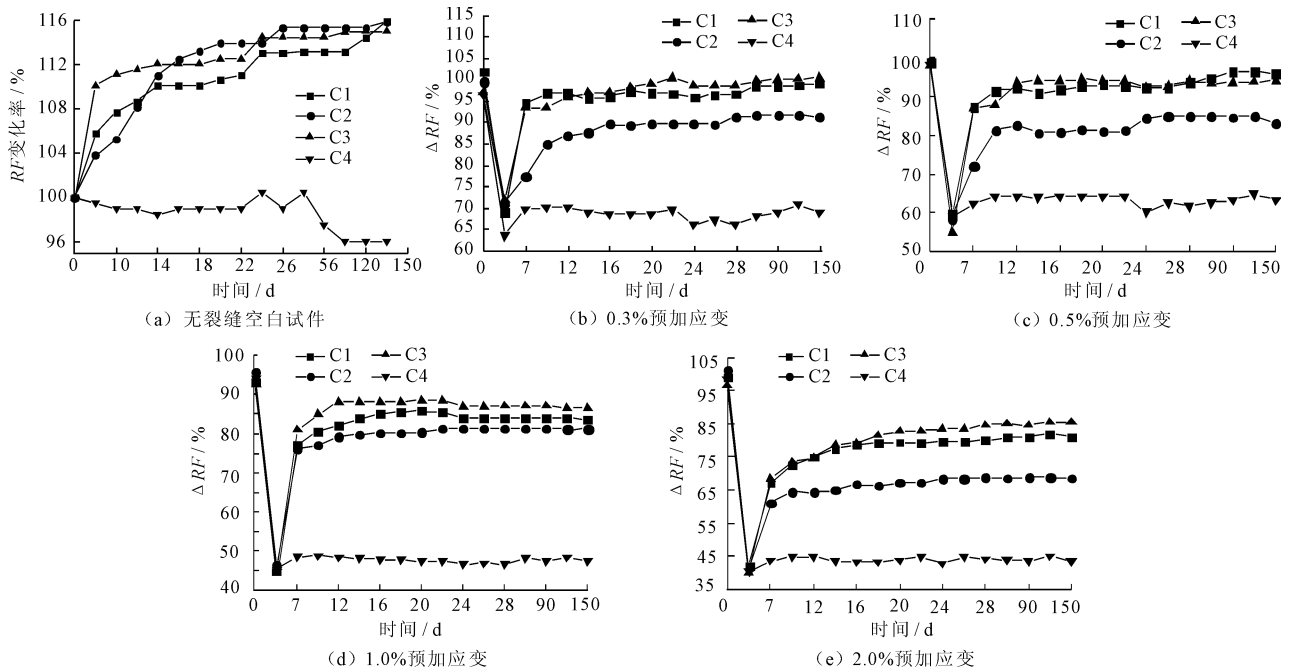


图3 M45-ECC 试件在不同环境中的 ΔRF 随时间的变化情况(不同预加拉伸应变)

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 3d 龄期 M45-ECC 及 HFA-ECC 预加拉伸应变破坏后 RF 的变化量 %

预加拉伸应变值	RF / %	
	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: $RF = RF_{\text{拉伸后}} / RF_{\text{拉伸前}}$ 。

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)。

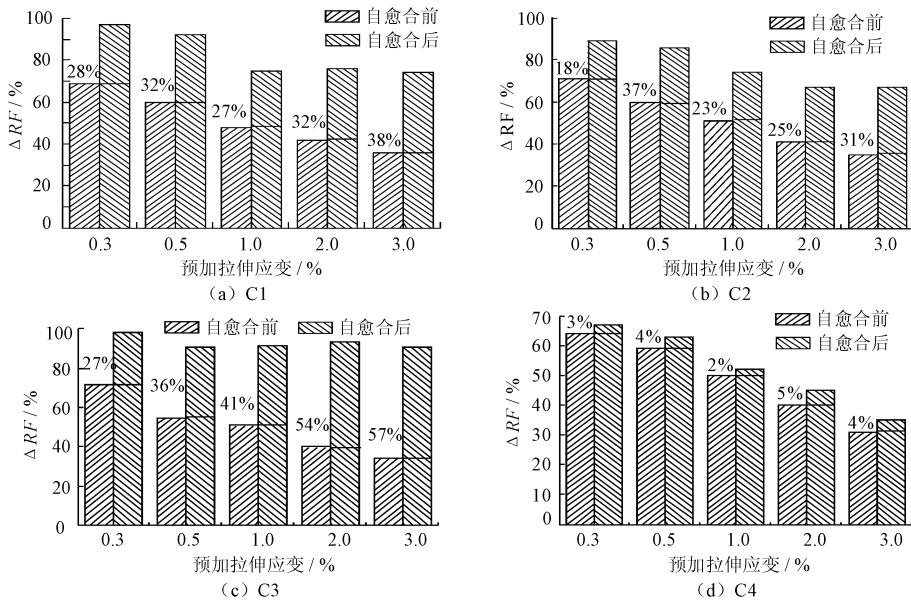


图 4 M45 - ECC 在不同环境下自愈合前后 RF 值的真实变化情况

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

环境下, ΔRF 基本无明显变化。

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。

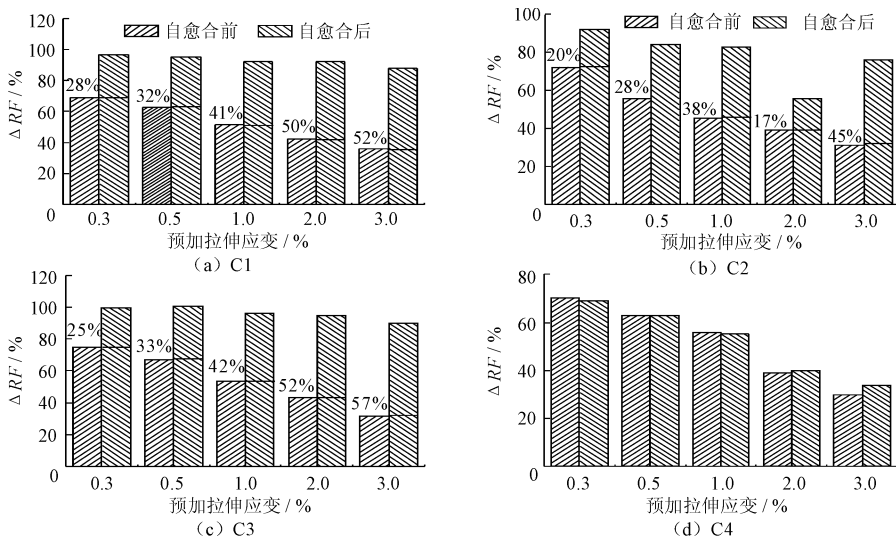


图 5 HFA - ECC 不同养护环境下自愈合前后 RF 值的真实变化情况

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]。

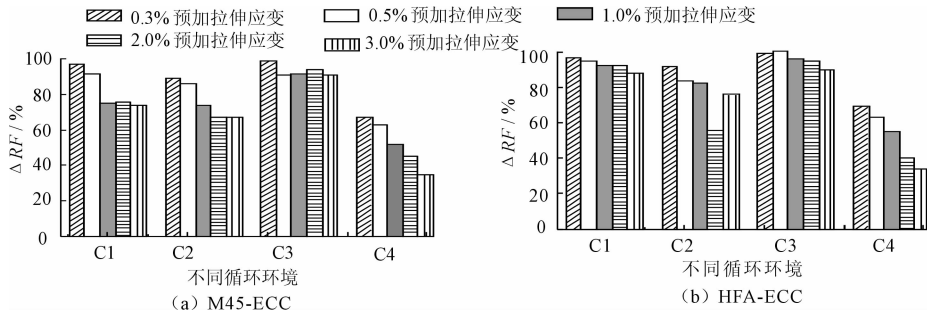


图6 不同程度应变破坏的 HFA - ECC 及 M45 - ECC 在不同养护环境中 RF 值变化比较

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] 徐世焱,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,曾三世,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.