

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbtdqk.2019.0023

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):164-177. LIAN J J,GAO M M,YAN Y,et al. Research progress of self-healing concrete based on MICP technology[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology,2019,17(1):164-177. (in Chinese)

基于 MICP 技术的自修复混凝土研究进展

练继建^{1,2},高毛毛^{1,2},闫玥^{1,2},付登锋^{1,2},徐宏殷^{1,2}

(1. 天津大学 水利工程仿真与安全国家重点实验室,天津 300072;2. 天津大学 建筑工程学院,天津 300072)

摘要:混凝土是一种应用广泛的建筑材料,但在使用过程中,极易出现裂缝,尤其在水利工程中。混凝土裂缝不仅影响建筑的美观,而且会对结构的安全性产生不利影响。利用微生物诱导产生碳酸盐晶体(MICP)的技术可以制成自修复混凝土,这种混凝土能够在其自身出现裂缝时实现自我修复,从而提高混凝土材料的耐久性能,节约维修成本。对国内外文献中自修复混凝土的工作原理、制备方法、材料特性以及影响自修复效果的因素进行了总结分析。从工作原理上主要介绍了矿化微生物的选择和矿化过程;从制备方法上主要汇总了自修复混凝土采用的细菌固载方法;从材料性能上主要分析了自修复混凝土的微观性能和宏观性能;从修复效果上主要总结了修复剂成分、养护条件以及裂缝特征等因素的影响。根据梳理,自修复混凝土目前所能修复的最大裂缝宽度为0.97 mm,最大深度为27.2 mm,仍有大的发展潜力。基于目前的研究现状,文章提出了自修复混凝土进一步的研究方向,旨在为该项技术的发展起到一定的推动作用。

关键词:自修复混凝土;微生物诱导碳酸盐沉淀;工作原理;性能;影响因素

中图分类号:TU528.59 文献标志码:A 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research progress of self-healing concrete based on MICP technology

LIAN Jijian^{1,2},GAO Maomao^{1,2},YAN Yue^{1,2},FU Dengfeng^{1,2},XU Hongyin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation and Safety, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Concrete is a widely-used building material, but it is prone to cracking during its service life, especially in water conservancy projects. The cracks not only affect the look of buildings, but also adversely affect the security of the structure. The technology of microbial induced carbonate precipitation (MICP) can be used to fabricate self-healing concrete. This concrete can self-heal when it has micro-cracks, and thus has better durability and saves maintenance costs. This paper summarizes and analyzes domestic and foreign literature on the working mechanism of the self-healing concrete, the preparation methods, the characteristics of self-healing concrete, and the affecting factors of self-healing effect. Regarding the mechanism, it mainly introduces the selection of self-repairing microorganisms and the mineralization processes. Regarding the preparation, it mainly summarizes the bacterial immobilization methods used in self-healing concrete. Regarding the performance, it mainly analyzes the microscopic properties and macroscopic properties of self-healing concrete. Regarding the healing effect, it mainly summarizes three influencing factors including repairing agent compositions, curing conditions, and cracks characteristics. According to the literature review, the maximum width of cracks that can be healed for self-healing concrete is 0.97mm and the maximum depth is 27.2 mm.

收稿日期:2018-09-03 修回日期:2018-11-26 网络出版时间:2018-12-04

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20181130.1120.008.html>

基金项目:国家重点研发计划(2016YFC0401900);高等学校学科创新引智计划(B14012)

作者简介:练继建(1965—),男,福建南平人,教授,博士,主要从事水利工程微生物矿化方面研究。E-mail:jjlian@tju.edu.cn

通信作者:闫玥(1983—),女,天津人,讲师,博士,主要从事水利工程微生物矿化方面研究。E-mail:yue.yan@tju.edu.cn

The self-healing concrete still has great development potential. Based on the current research progress, this paper points out the further research directions of self-healing concrete. It is aimed to push forward the development of this technology.

Key words: self-healing concrete; microbial induced carbonate precipitation; working mechanism; properties; affecting factors

混凝土的抗压性能和耐久性能优良,是一种应用广泛的建筑材料^[1]。但混凝土的抗拉强度低,抵抗变形的能力较差,在受到温度和湿度波动的影响以及外力荷载的作用下,容易产生裂缝^[2]。这些裂缝不仅影响混凝土建筑物的完整性,而且会使水和化学物质通过裂缝渗透至混凝土内部,腐蚀混凝土基质,引发钢筋锈蚀,加速结构的老龄化,缩短服役寿命^[3]。

目前用于混凝土裂缝修复的方法主要包括表面处理法^[4-7]、堵漏法^[4]、填充法^[5-6]、灌浆法^[5-7]、结构补强法^[4-8]等。这些方法均能在一定条件下实现混凝土裂缝的修复,但都存在各自的缺点。表面处理法只能修复裂缝的表层,修复效果较差,且价格一般较贵^[6];堵漏法常用环氧树脂、聚氨酯等化学材料,这些材料与水泥基材料的热膨胀系数不同,相容性较差,且一部分化学类材料具有一定的环境污染性^[4];填充法对结构有损伤,不适用于混凝土受力构件^[5];灌浆法工艺要求较高,整体强度低^[7];结构补强加固法操作复杂,成本较高^[8]。所以仍需要寻找更加优良的混凝土裂缝修复方法。

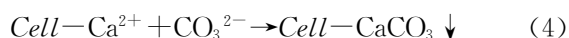
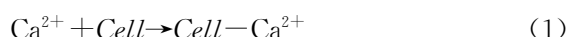
随着微生物诱导产生碳酸盐沉淀(microbial induced carbonate precipitation, MICP)技术的研究和发展,一种新型的混凝土裂缝修复理念应运而生。微生物诱导碳酸盐沉淀技术是利用微生物自身的新陈代谢形成碳酸根离子,在环境中存在钙离子的情况下,析出碳酸钙结晶的生物矿化机制^[9]。Bang 等人^[10]首先将这项技术应用于混凝土裂缝的修复,他们将一种固载于聚氨酯泡沫中的细菌修复剂从外施加于混凝土裂缝处,发现混凝土的裂缝被碳酸钙晶体所填充。之后,不同学者对这项技术进行了改进。Van Tittelboom 等人^[11]将凝胶固载的细菌悬浮液注射到混凝土裂缝中,改良了裂缝的修复效果;Wang 等人^[12]将高浓缩菌株、尿素和钙盐溶液与砂基材混合后填充于混凝土裂缝,提高了开裂混凝土的力学性能。然而,以上所有方法都是在混凝土出现裂缝后进行被动式的修复,这种方法具有操作复杂、人力消耗大、后续维修成本高等不足^[13]。为改善这些缺点,国内外学者^[3,13-18]提出了自修复混凝土的概念,旨在研发一种能够自行修复裂缝的智能混凝土。这种智能混凝土,可以使微裂缝在形成初期便自行有效地修复,且修复材料为碳酸钙晶体,与

原混凝土基体有良好的相容性。

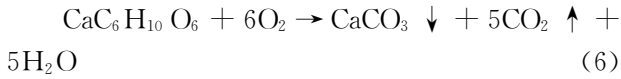
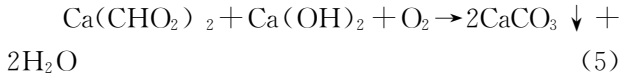
在水利工程中,混凝土结构由于受到水的浸泡、冲刷、干湿循环等恶劣条件的影响,更易出现裂缝,自修复混凝土在水利工程中有更大的应用空间。并且,水利工程中的混凝土结构有很大一部分处于水下,这为混凝土裂缝的被动修复制造了很大的阻碍。将自修复混凝土应用于水利工程中能够大大节约混凝土裂缝修复的成本。为了促进自修复混凝土技术的推广与发展,本文系统条理地总结了国内外自修复混凝土技术的相关研究,主要从四个方面展示了自修复混凝土技术的研究成果,包括自修复混凝土的工作原理、自修复混凝土的制备方法、自修复混凝土的自身性能以及影响自修复效果的因素。结合此项技术目前的研究现状,本文提出了自修复混凝土技术需要进一步研究的方向,希望能为这项技术的发展提供一定的建议和指导。

1 自修复混凝土的工作原理

自修复混凝土是基于微生物诱导碳酸盐沉淀技术发展而来的。目前用于自修复混凝土的微生物诱导碳酸盐沉淀的方式主要为细菌水解尿素,这种方式反应过程简单可控,并且矿化结晶的效率较高^[9,14]。它是利用某些细菌(以巴氏芽孢杆菌为代表)所产生的脲酶将尿素分解为氨气和二氧化碳,二氧化碳在碱性环境下溶于水形成碳酸根离子,碳酸根离子与混凝土本身或修复剂中的钙离子结合生成碳酸钙晶体。过程中细菌的作用不仅仅是生成脲酶,而且为碳酸钙的沉积提供成核位点,且其新陈代谢过程能为碳酸钙的形成提供碱性环境^[30-32]。上述过程中所发生的复杂的化学反应^[20]可以表示为



由于尿素代谢过程产生氨气对环境不利,一些学者尝试利用另一些细菌(以科氏芽孢杆菌为代表)的呼吸作用诱导产生碳酸钙晶体来修复混凝土裂缝。这种方式将甲酸钙或乳酸钙作为沉积前体,利用细菌的催化作用,反应生成碳酸钙。反应方程式^[21]如下:



自修复混凝土就是利用上述过程在裂缝中产生碳酸钙晶体,从而填充裂缝,实现裂缝的自修复。为了在混凝土内部实现上述过程,首先需要将能够矿化产生碳酸钙晶体的细菌加入到混凝土材料内部。

但加入混凝土内部的并非细菌细胞本身,而是相对应的细菌芽孢。这是因为混凝土内部环境恶劣,其 pH 值高达 13 左右^[18],不适宜细菌细胞的生存。而细菌芽孢是细菌适应不良环境的产物,壁厚,含水量低,具有很强的抗逆性,能够抵御混凝土内恶劣的环境。图 1 展示了科氏芽孢杆菌的营养细胞和内生芽孢的微观视图,可以看到细菌芽孢形成于细胞内部,形状为球形或椭球形,直径约 1 μm^[14]。

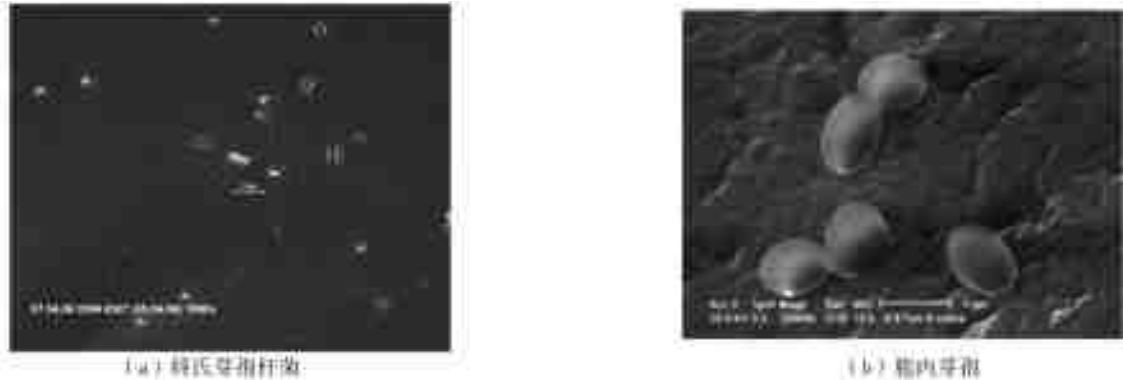


图 1 科氏芽孢杆菌的营养细胞(杆状)及其胞内芽孢(明球)的光学显微照片(1 000 倍放大率)(a)和分离芽孢的电镜扫描照片(15 000 倍放大率)(b)^[14]

Fig. 1 Optical micrographs (1 000 magnifications) of *B. cohnii*'s vegetative cells (rods) and intracellular spores (spheres) (a) and electron micrographs of isolated spores (15 000 magnifications) (b) ^[14]

当周围的环境不适于生存时,细菌芽孢会一直在休眠状态,没有明显的代谢活动,只保持潜在的萌发力。一旦环境条件合适,芽孢便会萌发成营养细胞,进行正常的新陈代谢活动^[19,22,34]。当自修复混凝土开裂后,外界的氧气和水分等物质会渗入裂缝,激活内部的细菌芽孢,使其变为营养细胞,不断在裂缝内部形成碳酸钙结晶,修复混凝土裂缝。整个自修复混凝土的工作原理见图 2。

养护而得的。自修复混凝土是在传统混凝土拌和的过程中加入细菌芽孢、钙盐等修复剂。其核心在于是否需要固载芽孢以及固载芽孢的方法。

Wang 等^[13]研究发现,将细菌芽孢置于中性(pH=7)或者弱碱性(pH=9.1)环境时,尿素分解率达到 90%以上,而在强碱环境(pH=12.5)下,仅为 5%。可见,细菌芽孢在高碱环境下萌发的能力较弱,即细菌芽孢转化为具有矿化能力的营养细胞需要一定的环境条件。

为了解决混凝土内部高碱环境对矿化细菌的影响,国内外的学者主要采用了 2 种解决方案。一是降低混凝土本身的碱度,如加入硅灰、粉煤灰等矿物掺合料^[35]。二是将细菌芽孢置于特殊的保护载体中,为细菌的萌发生长提供一个适宜的小环境。研究发现,采用保护载体的方法能更有效地对细菌起到保护作用,因为保护载体不仅能够避免细菌细胞与混凝土碱性环境的直接接触,而且可以减小在混凝土搅拌过程中强烈的机械力对细菌细胞的伤害^[30],同时还能为细菌营养细胞的生长与繁殖提供足够的空间^[36]。Jonkers 等^[14]发现,将细菌芽孢直接裸露地加入到水泥浆混合物中,4 个月后,细菌芽孢数量减少。分析原因认为,后期养护时,水泥石样品中 0.8~1 μm(细菌芽孢的典型大小等级)的孔减少,使部分裸露的芽孢因生存空间不足而死亡。可

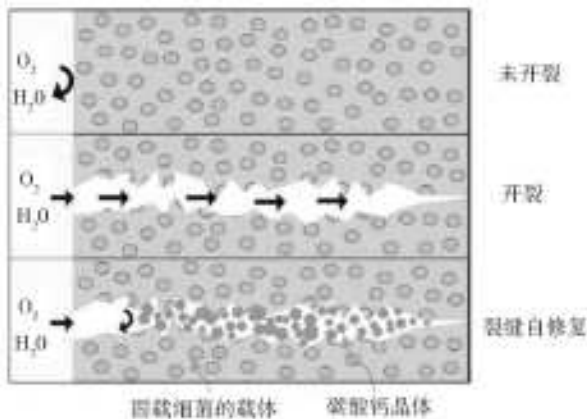


图 2 自修复混凝土的工作原理图^[33]

Fig. 2 Working mechanism of self-healing concrete^[33]

2 自修复混凝土的制备方法

普通混凝土的制备通常是用水泥做胶凝材料,砂、石作集料,与水按一定比例混合,经搅拌、成型、

见,为矿化细菌提供足够的生长繁殖空间是十分有必要的。

表 1 归纳了目前国内外学者所采用的细菌芽孢的保护载体,可以看出,载体一般为一些多孔性的材料,具有较大的比表面积,且具有一定的机械强度,性质稳定,能够较好的保护细菌芽孢。此外,一些载体还具有一些特殊的作用。比如,硅藻土、硅胶可以促使细菌可逆休眠;水凝胶可以做细菌

的储水器;微胶囊能够随着混凝土的开裂而开裂,使内部芽孢与空气和水分接触,同时还能在湿润状态下具有一定的弹性,保护细菌细胞的生长代谢;石墨纳米片本身能够预防混凝土开裂;膨胀珍珠岩价格低廉且有助于修复剂的均匀分布。将细菌芽孢固载于载体的技术手段也各不相同,有物理方式(直接浸渍、真空浸渍),也有化学方式(引发脱气、缩聚反应、置换反应)。

表 1 细菌芽孢保护载体汇总
Tab.1 Protective carriers of bacterial spores

保护载体	优势	固载方法	引用
多孔膨胀黏土颗粒	1. 细菌保持活性的时间延长。	将芽孢以真空浸渍的方式掺入多孔膨胀黏土颗粒。	[3]
硅藻土	1. 硅藻土多孔、比表面积大(表面可以吸附细菌;内部可以容纳细菌); 2. 性质稳定; 3. 强碱环境下固载于硅藻土中的细菌,尿素分解率更高; 4. 在密闭环境中硅藻土可以促使细菌可逆休眠。	将芽孢溶液直接浸渍硅藻土。	[13][37]
水凝胶	1. 水凝胶可以保护细菌; 2. 水凝胶吸水膨胀、失水皱缩、可以反复利用(凝胶能够在水泥浆中吸水膨胀,随浆液固化后,吸收的水慢慢放出,用于水泥水化,凝胶随之变得皱缩;裂缝产生后,凝胶遇水会再次吸水膨胀,为活化芽孢和活化后的生理代谢提供水分,做细菌的储水器)。	将引发剂加入到先混合有芽孢的聚合物溶液中,然后脱气、紫外线照射、冷冻、研磨、干燥,制成凝胶粉末(尺寸小于 500 μm)。	[16][29]
微胶囊	1. 微胶囊在高湿度下,弹性很大;而在低湿度下,又会呈现脆性(凭借高湿度下的高弹性,微胶囊能够抵御混凝土搅拌过程中的强大机械应力;混凝土固化干燥后,微胶囊变得很脆,一旦裂缝出现,微胶囊就会破裂,其中的细菌遇合适条件开始矿化)。	利用缩聚反应,将芽孢固载到大小为 2~5 μm、基于三聚氰胺的微胶囊中(含量为 10 ⁹ cells/g)。	[10][18][74][75][76]
硅胶	1. 硅胶是微生物的常用载体,且能够使固载后的芽孢保持萌发能力; 2. 机械性能好; 3. 性质稳定; 4. 孔隙度合适。	将细菌、聚氨酯或硅胶、尿素、硝酸钙、营养物质等分隔在不同的玻璃管中,将玻璃管在混凝土成型时加入。裂缝一旦出现,玻璃管破碎,各种修复剂流出到裂缝,相互接触,细菌被聚氨酯或硅胶固载,然后矿化。	[17][38]
聚氨酯	1. 聚氨酯多孔、比表面积大; 2. 促进细菌的矿化反应。		[17][10]
膨胀珍珠岩	1. 膨胀珍珠岩表面为开放孔、内部为蜂窝状结构,具有较大的比表面积; 2. 价格低廉; 3. 可以均匀地分布在混凝土中; 4. 高吸水率。	利用真空浸渍法,使芽孢溶液在 0.06 MPa 压力下吸附到膨胀珍珠岩颗粒内部,然后在 45 °C 条件下烘干至恒重,最后对膨胀珍珠岩颗粒表面进行包裹。	[33]
海藻酸钠	1. 海藻酸钠性质稳定; 2. 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; 3. 可以形成内部为多孔网络结构的凝胶(海藻酸钠经 Ca ²⁺ 溶液钙化后形成固定化凝胶)。	将细菌芽孢加入海藻酸钠溶液中,再滴入钙盐溶液。	[39]
石墨纳米片	1. 石墨纳米片尺寸适合,可做填充材料; 2. 能确保其携带的芽孢能够均匀地散布在混凝土中; 3. 可以阻止裂纹的形成和传播; 4. 可以在混凝土中弱界面过渡区内填充孔隙而减少过渡区的形成。	将石墨纳米片在含强塑剂(确保石墨纳米片在混凝土中均匀分布)的细菌溶液中浸泡,直至饱和。	[40][41]
轻骨料	1. 轻骨料在混凝土搅拌阶段为细菌提供保护; 2. 能够抵挡住混凝土孔隙变小所带给细菌的压力。	将轻骨料在细菌溶液中浸泡,直至饱和。	[40]
陶粒	1. 陶粒多孔; 2. 表面相对致密,能够抵御高碱环境对细菌的侵害作用。	将陶粒浸泡于含芽孢及其营养物的溶液中,2 h 后取出,再 40 °C 烘干 2 h,重复数次进行浸烘循环,直至陶粒质量不再变化。	[42][43]

3 自修复混凝土的性能

自修复混凝土在拌和的过程中,除了要加入传统混凝土所需的水泥、石子、砂子等材料,还需要加入细菌芽孢(包括载体)和钙盐等组成的修复剂,这些新材料的加入,势必对混凝土的细观和宏观性能产生影响。

3.1 细观性能

在混凝土内部加入细菌芽孢后,一部分芽孢能够在水泥凝固初期利用混凝土内部的水分进行矿化结晶,形成碳酸钙晶体,造成混凝土内部结构形态的差异。

3.1.1 晶体形态

细菌在混凝土内部形成的晶体形态各异,扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)的结果显示,自修复混凝土试件中生成的晶体有“变形”片状菱面体、针状簇集成的哑铃形、粒状花形、立方形、矩形、三角形和球形等^[15,16,29,30,53],这些晶体的直径大约为 20~80 μm ^[14],且能在一部分晶体表面看到长约 2 μm 的细菌凹痕。通过散能分光计(energy dispersive spectrometer, EDS)的元素分析、热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)、和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析等手段发现,这些不同形态的晶体主要含有三种类型的碳酸钙结晶,包括方解石、文石和球霏石^[15-16,26,23,30,54-56]。

自修复混凝土内部的晶体形态受细菌种类、钙源种类和诱导速率的影响。首先,细菌 *sporosarcina pasteurii* 矿化生成的晶体多为球形或者半球形,细菌 *bacillus sphaericus* 产生的晶体呈麻子形,而细菌 *bacillus sp.* CT-5 诱导生成的晶体有着鲜明而锐利的边缘^[24,54]。其次,当钙源为氯化钙、硝酸钙以及乳酸钙时,生成的晶体大多为六面体形的方解石;当钙源为甲酸钙时,生成方解石和球状球霏石的混合晶体;当钙源为醋酸钙时,生成的晶体中新发现了针形的文石^[24-25,57]。Qiu 等人^[58]在研究矿化机理时发现,微生物诱导碳酸盐沉淀物的矿物类型很大程度上取决于诱导的速率:当速率较高时,形成的晶体尺寸小,接近球霏石;当速率较低时,形成的晶体尺寸较大,接近方解石或者文石。

3.1.2 孔隙率

自修复混凝土的孔隙率较普通混凝土低,这是因为矿化生成的碳酸钙晶体能够填充于内部空隙中,使混凝土基质更加密实,最高可以使混凝土的孔

隙度降低 55%^[25-27]。而晶体对混凝土内部空隙的填充是随着混凝土的水化过程逐渐增加的。Jonkers 等人^[14]采用压汞仪法(mercury intrusion porosimetry, MIP)分析显示,相比于 3 d 和 7 d 龄期的混凝土,28 d 龄期的自修复混凝土,空隙有很大程度减少。Siddique 等人^[23]也发现,包含细菌 AKKR5 的自修复混凝土,其 28 d 的孔隙率为 28%,而 56 d 时降低为 2.44%。

3.2 宏观性能

3.2.1 拌合物性能

在混凝土拌合物中加入自修复材料后,会对混凝土的流变性和凝结时间产生影响。其中,乳酸钙、酵母提取物、尿素等成分可以延缓水泥的水化,从而导致混凝土拌合物的流动性增强^[2,18];而甲酸钙、硝酸钙等其他成分可以加速水泥的水化,降低凝结时间^[59]。

3.2.2 力学性能

目前,在自修复混凝土的力学性能方面,国内外学者主要对其抗压强度进行了研究。现有的研究表明,矿化细菌的加入会提升水泥基材料的抗压强度,提升的幅度在 10%~40%^[24,27-28,56,60-62]。这是因为矿化细菌能够在水泥基材料内部生成 CaCO_3 晶体,这些晶体能够填充于水泥基材料内部的孔隙中,提高材料的密实性,且能够作为胶结物质,将内部的颗粒粘合在一起^[23,61]。而修复剂中的其他成分可能会导致水泥基材料强度的下降。

表 2 归纳了目前国内外学者所研究的修复剂对混凝土 28 d 抗压强度的影响情况。从表中可以看出,不同类型的细菌对混凝土的抗压强度产生了不同的提升效果。其中,对混凝土抗压强度的最大提升幅度为 40%,采用的细菌型号为 *bacillus sp.* CT-5^[67]。相反地,也有一些研究发现细菌的加入削弱了混凝土的强度^[14],原因可能与细菌的浓度过大有关。Andalib 等^[64]也发现,采用浓度为 10^5 cfu/mL 的菌液比采用浓度为 10^7 cfu/mL 的菌液对混凝土的强度提升更加有效。对于修复剂中的其他成分,粉煤灰等矿物掺合料的加入会提高混凝土的抗压强度^[28],而微胶囊载体却成为了混凝土内部的薄弱点,削弱了混凝土的强度^[18]。不同钙盐之间的对比发现,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两倍多)^[25]。此外,细菌的营养物质(如酵母提取物、蛋白胨)的加入也会造成混凝土强度的降低^[14]。

表 2 自修复混凝土 28 d 抗压强度

Tab. 2 The compressive strength of 28d self-healing concrete

序号	细菌类型	细菌浓度数量级	细菌保护形式	钙盐	对 28 天混凝土抗压强度的影响	引用
1	<i>Bacillus pasteurii</i>	10 ³ cells/ml	无	未添加	提高 18%	[66]
2	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	10 ⁵ cells/ml	无	未添加	提高 35%	[68]
3	<i>Shewanella species</i>	10 ⁵ cells/ml	无	未添加	提高 25%	[65]
4	<i>Bacillus aerius</i>	10 ⁵ cells/ml	10%谷壳灰	未添加	提高 11.8%	[56]
5	AKKR5	10 ⁵ cells/ml	10%水泥袋式灰尘过滤	未添加	提高 7.5%	[23]
6	AKKR5	10 ⁵ cfu/ml	硅灰	未添加	提高 10%~12%	[26]
7	<i>Bacillus licheniformis</i>	10 ⁵ cells/ml	无	未添加	提高 10.6%	[61]
8	<i>Bacillus megaterium</i>	10 ⁵ cfu/ml	无	未添加	提高 24%	[64]
9	<i>Bacillus megaterium</i>	10 ⁵ cells/ml	无	未添加	提高 16.1%	[61]
10	<i>E. Coli</i>	10 ⁵ cells/ml	无	未添加	提高 2%	[65]
11	<i>Bacillus megaterium</i>	10 ⁷ cfu/ml	10%粉煤灰	未添加	提高约 19%	[28]
12	<i>Bacillus sp. CT-5</i>	OD ₆₀₀ = 1.0	无	未添加	提高 36%	[24]
13	<i>Bacillus sp. CT-5</i>	OD ₆₀₀ = 1.0	无	未添加	提高 40%	[67]
14	<i>Bacillus subtilis</i>	10 ⁸ cells/ml	轻质集料	乳酸钙	提高 12%	[40]
15	<i>Bacillus pseudofirmus</i>	10 ⁸ cells/ml	无	无	降低 10%	[14]
16	无	0	无	乳酸钙	提高 10%	[14]
17	无	0	无	醋酸钙	降低 50%	[14]
18	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	OD ₆₀₀ ≈ 3	无	氯化钙、硝酸钙、乙酸钙	乙酸钙型强度值最高	[25]
19	<i>Bacillus sphaericus</i>	10 ⁹ cells/g	1%微胶囊	无	降低 15%	[18]

注:表中细菌浓度采用了 cells/ml、cfu/ml 和 OD600 三种表示方法,其中 cells/ml 表示每毫升菌液中细菌的数目,一般通过显微镜计数法获得;cfu/ml 表示采用平板计数法培养时所形成的菌落数目;OD600 表示菌液采用紫外线分光光度计检测时在 600 nm 波长下的吸光度。三者均能表示菌液的浓度,但并不完全相等。所以,表中保留了原文献中所采用的单位。

其他研究还发现,水泥基材料的龄期越长,在材料内部生成的晶体数量越多,其强度提高的幅度越大。Siddique 等^[56]分别检测了 7 d、28 d、56 d 的自修复混凝土的强度,其较普通混凝土的强度分别提高了 10.2%、11.8%、14.7%。Nosouhian 等^[27]也观察到相似的现象,含有细菌 *sporosarcina pasteurii* 和 *Bacillus subtilis* 的试件,28 d 和 270 d 的抗压强度分别比基准试件强度高出约 16.2%和 20.8%。从混凝土强度等级上分析,细菌的加入对较高强度等级的混凝土强度提升作用更明显。Andalib 等人^[63-64]实验得出,50 MPa 和 30 MPa 强度等级的自修复混凝土的强度较普通混凝土分别提高了 24%和 12.8%。

3.2.3 耐久性能

对自修复混凝土耐久性能的研究主要包括抗渗性、耐磨性和抗侵蚀性三个方面。

将自修复剂加入混凝土内部,能够显著改善混凝土的密实性,从而提高混凝土材料的抗渗性。这是因为矿化细菌生成的碳酸钙晶体能够填充于混凝土材料的内部孔隙中,同时还能够在骨料和水泥基之间形成坚硬的过度界面区。混凝土结构密实度的提升,能够降低各种液体和气体在材料内部的传输

能力,直观的表现则为抗吸水性和抗氯离子渗透性的增强^[27,28,35]。在抗吸水性方面,Nosouhian 等^[27]试验发现,龄期为 28 d 和 270 d 的自修复混凝土,其平均吸水率分别下降了 7.1%和 11.7%。Siddique 等^[56]研究发现,加入浓度为 10⁵ cfu/mL 的细菌使硅灰混凝土的吸水率降低了 48%~55%。更有研究表明,硅胶固载细菌的混凝土试样,其透水性比普通混凝土下降了两个数量级^[17]。Chahal 等人^[69]认为混凝土的吸水率与细菌浓度有关,他们试验发现当细菌 *sporosarcina pasteurii* 浓度介于 0~10⁵ cells/mL 时,粉煤灰混凝土的 7 天吸水率随细菌浓度的增加而减少;当细菌浓度继续增加,达到 10⁷ cells/mL 时,吸水率反而有所上升。出现以上现象的原因可能是更多的细菌细胞意味着可以水解更多的尿素,为 CaCO₃ 的结晶提供更多的成核位点,因而能够增加 CaCO₃ 晶体的数量;但如果细菌过量,相互之间的竞争变得极为激烈,就会影响细菌自身的矿化作用^[58,64]。在抗氯离子渗透方面,Siddique 等^[56]用龄期为 56 d 的混凝土进行抗氯离子试验,发现通过自修复混凝土的总电荷比通过普通混凝土的减少了约 10%。其他学者的研究成果也表明,自修复混凝土

的抗氯离子能力比普通混凝土更高^[23,27,56]。

除了渗透性改善外,细菌的加入还增强了混凝土的耐磨性。细菌 *bacterium bacillus aerius* 使掺有 10% 谷壳灰的混凝土在 7 d、28 d 和 56 d 时,磨损深度分别减小了 0.079、0.084 和 0.091 mm^[56]。

除此以外,矿化细菌的加入对混凝土结构抗酸性条件的侵蚀性也有积极作用。Andalib 等人^[63]将混凝土浸没在盐酸和硫酸中,发现自修复混凝土的重量和强度损失比普通混凝土小,特别是高强度等级的自修复混凝土。从细菌类型上分析,在提高混凝土试样抵抗硫酸盐侵蚀方面,同时使用细菌 *sporosarcina pasteurii* 和 *bacillus subtilis* 可以最大程度地发挥作用,其次是单独添加细菌 *bacillus subtilis*,最后是单独添加细菌 *sporosarcina pasteurii*^[27]。

4 混凝土自修复效果的影响因素

混凝土自修复的效果受裂缝内碳酸钙晶体的生成量和生成位置影响。衡量混凝土自修复效果的指标有修复后的渗透系数、裂缝愈合百分比、裂缝愈合最大宽度、强度恢复率、尿素分解量等。通过对这些指标的检测,国内外的学者们研究了众多因素对混凝土自修复效果的影响,包括修复剂成分、养护条件和裂缝特征。

4.1 修复剂成分对修复效果的影响

自修复混凝土中起主要作用的是自修复剂成分,包括细菌、细菌载体和钙盐等。国内外的学者采用了不同的自修复剂配制自修复混凝土,得到了不同的修复效果。

自修复混凝土的工作原理是利用矿化细菌诱导生成碳酸钙晶体修补裂缝,所以细菌矿化能力的高低是影响修复效果的一个重要因素,而矿化细菌的钙沉淀能力(calcium precipitation activity, CPA)是评价细菌矿化能力的重要指标^[77-80]。Zhang 等人^[77]比较不同菌株的 CPA,发现这些菌株即使来自相同的区域,但也表现出不同的钙沉淀能力。其中,菌株 H4、H3 和 M29 的 CPA 明显高于其他菌株。对于 CPA 最高的菌株 H4,如果初始芽孢浓度低于 1.0×10^7 spores/mL,则 CPA 小于 40%;当芽孢浓度增加到 4.0×10^7 spores/mL 时,CPA 增加至 76%。

表 3 展示了国内外学者研究的不同修复剂成分对混凝土裂缝自修复效果的影响。可以看出,目前裂缝所能修复的最大宽度为 0.97 mm,所采用的载体为微胶囊。从钙盐种类上分析,目前普遍采用的是硝酸钙和乳酸钙。不采用氯化钙的原因是为了防止氯离子对钢筋混凝土产生侵蚀作用。其中钙盐的浓度不宜过高,否则会影响细菌的 CPA^[77]。

表 3 修复剂成分及相应的裂缝自修复效果汇总

Tab. 3 Healing agent composition and the corresponding self-healing effect

菌种及浓度	细菌载体	钙盐及浓度	自修复效果	引用
<i>bacillus cohnii</i> ; OD ₆₀₀ =0.4	膨胀珍珠岩颗粒	乳酸钙 2% 水泥	水中养护 28 d 后,裂缝最大修复宽度达 0.56 mm。	[33]
<i>sporosarcina pasteurii</i> ; 10 ⁸ cells/mL	陶粒	硝酸钙 0.025 mol/L	开裂试件养护 28 d 后,抗压强度恢复率接近 63%;吸水率显著低于普通混凝土;裂缝被细菌矿化形成的方解石型碳酸钙沉淀填充;裂缝最大修复宽度约为 0.51 mm。	[42]
<i>bacillus sphaericus</i> ; 10 ⁹ cells/mL	聚安亚酯	硝酸钙 79 g/L	CaCO ₃ 沉淀能力提升 11%;修复后强度恢复 60%;吸水率也有降低。	[17]
<i>bacillus sphaericus</i> ; 10 ⁹ spores/mL	凝胶	硝酸钙 0.2 g/L	裂缝完全修复宽度最高达 0.5 mm;渗透性平均降低了 68%;诱导碳酸钙的总体积率比仅含凝胶的试件高出 60%。	[16][29]
<i>bacillus sphaericus</i> ; 10 ⁹ cells/mL	硅胶	硝酸钙 79 g/L	CaCO ₃ 沉淀能力提升 25%;修复后强度恢复 5%;吸水率也有降低。	[17]
<i>bacillus sphaericus</i> ; 10 ⁹ cells/mL	硅藻土	硝酸钙 11 kg/t	裂缝修复宽度为 0.15~0.17 mm;尿素分解能力比直接掺入细菌的试件高 12~17 倍;吸水率下降 70%。	[13]
<i>bacillus sphaericus</i> ; 10 ⁹ cells/g	微胶囊	硝酸钙 0.2 mol/L	裂缝修复宽度高达 0.97 mm;裂缝修复率达 80%;裂缝愈合面积为 80 mm ² ;吸水率降低 48%。	[18]
<i>bacillus subtilis</i> ; 2.8×10 ⁸ cells/mL	石墨纳米片	乳酸钙 18 kg/m ³	养护 28 d 后,裂缝愈合 0.81 mm;抗压强度增加 9.8%;短期(3d 或 7d 预裂)修复效果尤其好。	[40]
<i>bacillus subtilis</i> ; 2.8×10 ⁸ cells/mL	轻骨料	乳酸钙 18 kg/m ³	28 d 后,裂纹最高愈合 0.61 mm;抗压强度提高了 12%;长期(14d 或 28d 预裂)修复效果尤其好。	[40]
<i>bacillus pseudofirmus</i> ; <i>bacillus cohnii</i> ; 1.7×10 ⁵ cells/g	多孔膨胀黏土颗粒	乳酸钙 80 g/L	裂缝修复宽度达 0.46 mm,比直接掺入芽孢的试件高 80 倍;裂缝渗透性降低了 2/3。	[3][15]

4.2 养护条件对修复效果的影响

当混凝土开裂后,提供适宜细菌矿化的外部环境是裂缝修复的必要条件。Wang 等^[18,29]将自修复混凝土置于相对湿度为 60%或 95%或高于 95%的环境中培养,裂缝均无任何愈合效果,而在水中培养时,裂缝中有碳酸钙生成,这说明液态水在裂缝修复过程中的重要作用。但完全置于水中养护的自修复效果,不如干湿循环养护(放在水中中和空气中各一段时间)的效果。分析认为,在干湿循环过程中,混凝土既可以吸收足够的水分,使基质处于湿润状态,满足细菌对水分的需要,又可以保证好氧型细菌接触氧气,提高其活性,还可以避免过度浸泡导致的营养物质泄漏及细菌逸出^[18,53]。但也有学者利用厌氧型细菌,得出了不同的结论。Luo 等^[52]采用水养护、干湿养护、湿汽养护三种不同的方法养护开裂后的混凝土,发现水养护条件的修复效果最好。同样地,Roig-Flores 等^[70]也发现,浸入水中的混凝土样品比干湿循环的样品透水性减少更多,表明修复效果更好。

除了在水中养护开裂的混凝土外,国内外的学者还尝试了在一些营养液中养护混凝土。Nosouhian 等^[27]的研究结果表明,在尿素和氯化钙的混合溶液中养护开裂后的混凝土,相比在水中养护时抗压强度更高。Wang 等^[17]对比了自修复混凝土在水中养护和在含硝酸钙、尿素的营养液中养护的情况,发现后者产生的碳酸钙数量更多,裂缝的修复效果更好。分析原因认为外部的营养液能够为细菌的矿化提供更加充足的尿素和钙盐。但营养液中的钙离子浓度需要适当,过高反倒不利于混凝土的自修复^[18,71-72]。当钙离子的浓度超过 0.02 mol/L 时,过高的钙离子浓度会通过氢氧化钙的电离平衡移动,促使混凝土基质 pH 降低,不利于碳酸钙沉积。另外,过高的钙离子浓度对芽孢萌发和营养细胞的脲酶活性有消极影响。

除此之外,外部的养护温度同样会影响裂缝的修复效果。Qiu 等^[58]的研究发现,相较于 25 ℃,35 ℃的温度更有利于碳酸钙沉淀的速率和生成的总量。原因可能是 35 ℃的温度下细菌的酶活性更高。

4.3 裂缝特征对修复效果的影响

水泥基材料的裂缝形态和开裂时间同样会影响自修复的效果。

裂缝的形态特征包括裂缝宽度、裂缝深度等,这些特征给细菌提供不同的矿化环境,对裂缝的修复效果产生重要的影响。就裂缝宽度而言,Luo 等^[52]

发现当裂宽大于 0.8 mm 时,裂缝愈合率低于 30%。这是因为裂缝较宽时,修复剂易流失到侵入水中,从而使碳酸钙晶体不能沉淀于裂缝内部,造成愈合率较低^[15,29]。就裂缝深度而言,Wang 等^[29]应用 X 射线计算机断层成像技术量化验证了诱导晶体的分布,他们按照距离试件表面 500、3 500 和 7 000 μm 的位置将其由浅到深划分为三个区域,发现这三个区域产生晶体的体积占相应区域总体积的比值依次为 8.04%、3.30%和 0.61%。Achal 等^[73]也通过实验发现,采用细菌 *bacillus sp.* CT-5 分别修复深度为 13.4 mm 和 27.2 mm 的裂缝时,较浅的裂缝其强度恢复率更高。裂缝越深,碳酸钙晶体沉积量越少,裂缝修复效果越差。

裂缝的开裂时间也会影响水泥基材料裂缝的修复效果。当自修复混凝土制备完成后,裂缝开裂的越早,其自修复的效果越好。Luo 等^[52]指出,当自修复混凝土放置 60 d 后再制作裂缝,几乎没有自修复的效果。Khaliq 等^[40]也发现,龄期为 7 d 和 14 d 的自修复混凝土,其裂缝的愈合宽度从 0.37 mm 降至 0.21 mm。这种现象可能是因为随着混凝土龄期的发展,其内部不断进行的水化反应使其内部的空间越来越少,从而使细菌因失去生存空间而死亡。

5 自修复混凝土的工程应用

经过十多年的发展,自修复混凝土的研究已经取得了一定的成果,并被尝试解决一些工程问题。如在厄瓜多尔地区,由于气温变化较大,导致灌溉水渠的混凝土衬砌经常开裂。于是,研究人员采用轻质材料 LWA 固载细菌芽孢配制自修复混凝土,并浇筑了 3 m 长的灌渠衬砌(见图 3(a))。应用结果显示,普通混凝土衬砌在不到一年的时间就开始开裂,而自修复混凝土修筑的衬砌一直保持较好的完整性^[83]。说明自修复混凝土能够在裂缝开裂初期自行修复微裂缝,从而提高混凝土的耐久性。此外,Kishi 等^[84]采用自修复混凝土浇筑了一个体积为 1.6 m×1.35 m×1.2 m 的储水器(见图 3(b)),在成型几个月后,利用液压千斤顶在侧壁中心处诱导产生宽度为 0.2 mm 的裂缝,然后向容器中注水,并观测漏水量随时间的变化。结果显示,储水器的裂缝被产生的晶体逐渐封堵,最后储水器恢复了良好的密封性。

自修复混凝土在一些工程应用中得到了有效的尝试,但目前的研究大部分仍停留在试验室阶段。所以,自修复混凝土在工程应用中的有效性仍需要进一步探索。



图 3 (a) 自修复混凝土浇筑的灌渠衬砌^[83], (b) 自修复混凝土浇筑的大型储水器^[84]
 Fig. 3 (a) Canal lining built with self-healing concrete^[83], (b) Large water reservoir built with self-healing concrete^[84]

6 研究前景

虽然自修复混凝土的研究已经经历了十多年的发展,也在实际工程中进行了尝试,但其仍存在巨大

的进步空间。图 4 总结了国内外学者对自修复混凝土的研究进展状况。可以看到,自修复混凝土的研究已经取得了一定的成果,但仍存在以下几个问题和挑战需要进一步研究。

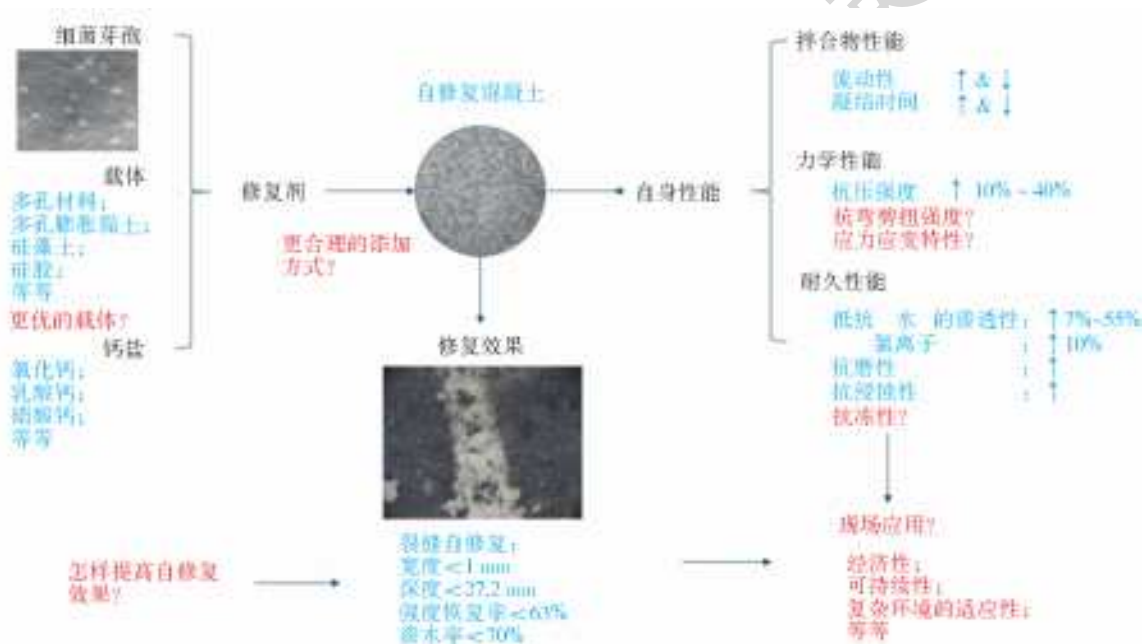


图 4 自修复混凝土研究的进展总结图(蓝字部分代表已研究的内容;红字部分代表待研究的内容)

Fig. 4 Summary of self-healing concrete research progress (the blue part represents the content studied; the red part represents the content to be studied)

(1) 细菌保护载体的研究。混凝土搅拌和硬化的过程中,细菌载体需要保证细菌在混凝土中不受恶劣环境的影响。许多科研工作者不断尝试各种保护载体,试图寻找最优的“携菌者”,现已小有成果,但仍有很大的上升空间。比如用玻璃管做保护载体时,由于其脆性太大,在混凝土搅拌过程中很容易破碎,可以采用天然纤维、明胶胶囊、石蜡、陶瓷等替代。寻找更科学更合理的细菌保护载体依旧是未来研究的重点。

(2) 修复剂的添加方式研究。修复剂在混凝土搅拌时加入,与其他普通混凝土成分混合均匀,这种方式构成的自修复混凝土整体性质均匀,对极易出

现裂缝的部位针对性不强,导致部分掺入的自修复剂有浪费的可能。所以,需要对修复剂的添加方式进行更合理的优化。

(3) 自修复混凝土的性能研究。在力学性能方面,学者们现在主要研究了自修复混凝土的抗压强度,而抗弯剪扭的性能以及应力应变特性等其他关键指标并没有涉及;在耐久性能方面,抗渗透性、抗磨性和抗侵蚀性被研究较多,但抗冻性等其他性质也缺乏实验数据的支持。因此,自修复混凝土的性能研究有待扩展范围。

(4) 混凝土自修复效果的提升研究。目前自修复混凝土所能达到的最大修复宽度为 0.97 mm,最

大修复深度为 27.2 mm,显然还不能满足工程的需要,所以仍需不断改进技术,以提高自修复混凝土的修复效果。

(5)自修复混凝土应对复杂环境的研究。在实验室研究中,可以为自修复混凝土的裂缝修复提供合适的外部条件,但在实际工程中,自修复混凝土需要面临复杂的温度、湿度、盐度条件等,这些都需要进行进一步的研究。另外,仍需开发自修复混凝土的原位检测评估方法,探讨自修复混凝土应用的工程成本等,为此项技术的工程应用提供理论基础。

7 结 语

(1)利用 MICP 技术能够配制自修复混凝土。当出现裂缝时,“预埋”在混凝土内部的矿化细菌芽孢能够被激活,并利用环境条件矿化产生碳酸钙晶体,修复裂缝。

(2)矿化细菌芽孢在加入混凝土的过程中需要采用合适的载体进行保护,这些载体一般具有较大的表面积,并且具有一定的机械强度,能够避免细菌芽孢受到外部恶劣环境的干扰,并能够为芽孢的萌发代谢提供合适的场所。

(3)自修复材料的加入会对混凝土本身的性能产生影响。矿化细菌在混凝土内部生成的碳酸钙晶体会增强混凝土的密实性,从而提高其抗压强度、抗渗性、耐磨性、抗侵蚀性。但钙盐和一些营养物质的加入会改变水泥的水化速率,一些细菌载体的加入甚至形成混凝土内部的强度薄弱点。

(4)自修复混凝土目前所能达到的最大修复宽度为 0.97 mm,最大修复深度为 27.2 mm。自修复剂的成分、外界养护条件以及裂缝的特征均会影响裂缝修复的效果。

可以看到,目前自修复混凝土的修复效果仍然有限,不能满足工程的需要,但其巨大的发展潜力与应用价值值得更加深入的研究。尤其在水利工程中,充足的水源为自修复混凝土提供了巨大的应用空间。所以,有必要积极开展相关课题的研究,以促进此项技术的发展与应用。

参考文献(References):

[1] JONKERS H M. Self healing concrete: a biological approach[M]. Dordrecht: Self Healing Materials, Springer, 2007.

[2] 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. DOI: 10. 1016/j. constrbuildmat. 2016. 06. 080.

- [3] JONKERS H M. Bacteria-based self-healing concrete[J]. Heron, 2011, 56 (1/2).
- [4] 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: ZL201611006062. 9 [P]. 2017-05-31. (TANG L B, ZHANG H W, ZHAO K K, et al. A subway engineering concrete containing microbial capsules that can be continuously self-repaired; China, ZL201611006062. 9 [P]. 2017-05-31. (in Chinese))
- [5] 黄微波,李晶,伯忠维,等. 混凝土结构裂缝修复技术研究进展[J]. 新型建筑材料, 2014, 41 (6): 80-83. (HUANG W B, LI J, BO Z W, et al. Research progress of fractures repair technology in concrete structures [J]. New Building Materials, 2014, 41 (6): 80-83. (in Chinese)) DOI: 10. 3969/j. issn. 1001-702X. 2014. 06. 020.
- [6] 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. (WANG Y, LI Z G, LUO X G. Concrete cracks repair technology [J]. Concrete, 2006(3): 91-93. (in Chinese)) DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-3550. 2006. 03. 024.
- [7] 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. (QI H M, ZHU L J, YAO B. Analysis of concrete fractures repair technique [J]. Journal of Xuzhou Institute of Architectural Technology, 2009, 9 (4): 33-35. (in Chinese)) DOI: 10. 3969/j. issn. 2095-3550. 2009. 04. 010.
- [8] 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: 1-65. (JIANG Y J, HAN S F. Concrete engineering disease and repair reinforcement [M]. Beijing: Ocean Press, 1996: 1-65. (in Chinese))
- [9] WANG Z Y, ZHANG N, CAI G J, et al. Review of ground improvement using microbial induced carbonate precipitation (MICP) [J]. Marine Georesources & Geotechnology, 2017: 1-12. DOI: 10. 1080/1064119X. 2017. 1297877.
- [10] BANG S S, GALINAT J K, RAMAKRISHNAN V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized bacillus pasteurii [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2001, 28 (4): 404-409. DOI: 10. 1016/S0141-0229(00)00348-3.
- [11] 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. DOI: 10. 1016/j. cemconres. 2009. 08. 025.
- [12] 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, 36 (4): 457-464.

- (WANG R X; QIAN C X. Microbial calcium carbonate deposition to repair surface defects of cement-based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(4): 457-464. (in Chinese)) DOI: 10. 3321/j. issn:0454-5648. 2008. 04. 006.
- [13] WANG J Y, DE BELIE N, VERSTRAETE W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2012, 39(4): 567-577. DOI: 10. 1007/s10295-011-1037-1.
- [14] JONKERS H M, THIJSSSEN 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. DOI: 10. 1016/j. ecoleng. 2008. 12. 036.
- [15] WIKTOR V, JONKERS H M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(7): 763-770. DOI: 10. 1016/j. cemconcomp. 2011. 03. 012.
- [16] WANG J Y, SNOECK D, VAN VLIJBERGHE S, 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. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2014. 06. 018.
- [17] WANG J Y, 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. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2011. 06. 054.
- [18] 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. DOI: 10. 1016/j. cemconres. 2013. 11. 009.
- [19] SETLOW P. Mechanisms which contribute to the long-term survival of spores of bacillus species[J]. Journal of Applied Microbiology, 1994, 76(S23).
- [20] 袁雄洲, 孙伟, 陈惠苏. 水泥基材料裂缝微生物修复技术的研究与进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 160-170. (YUAN X Z, SUN W, CHEN H S. The research and development of microbial cracks repair technique in cement-based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(1): 160-170. (in Chinese)) DOI: 10. 3321/j. issn:0454-5648. 2009. 01. 030.
- [21] 徐晶. 基于微生物矿化沉积的混凝土裂缝修复研究进展[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2012, 46(11): 2020-2027. (XU J. Research progress of concrete fractures repair based on microbial mineralized deposition[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2012, 46(11): 2020-2027. (in Chinese)) DOI: 10. 3785/j. issn. 1008-973X. 2012. 11. 013.
- [22] SETLOW P. Resistance of bacterial spores[M]. Bacterial Stress Responses (Second Edition): American Society of Microbiology, 2011.
- [23] SIDDIQUE R, NANDA V, KADRI E H, et al. Influence of bacteria on compressive strength and permeation properties of concrete made with cement bag house filter dust[J]. Construction and Building Materials, 2016, 106: 461-469.
- [24] ACHAL V, MUKHERJEE A, REDDY M S. Microbial concrete: way to enhance the durability of building structures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(6): 730-734.
- [25] ZHANG Y, GUO H X, CHENG X H. Role of calcium sources in the strength and microstructure of microbial mortar[J]. Construction and Building Materials, 2015, 77: 160-167. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2014. 12. 040.
- [26] SIDDIQUE R, JAMEEL A, SINGH M, et al. Effect of bacteria on strength, permeation characteristics and micro-structure of silica fume concrete[J]. Construction and Building Materials, 2017, 142: 92-100. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2017. 03. 057.
- [27] NOSOUHIAN F, MOSTOFINEJAD D, HASHEMI-NEJAD H. Concrete durability improvement in a sulfate environment using bacteria[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 28(1): 04015064. DOI: 10. 1061/(ASCE)MT. 1943-5533. 0001337.
- [28] ACHAL V, PAN X, ÖZYURT N. Improved strength and durability of fly ash-amended concrete by microbial calcite precipitation[J]. Ecological Engineering, 2011, 37(4): 554-559. DOI: 10. 1016/j. ecoleng. 2010. 11. 009.
- [29] WANG J Y, DEWANCKELE J, CNUUDE V, et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53: 289-304. DOI: 10. 1016/j. cemconcomp. 2014. 07. 014.
- [30] RODRIGUEZ-NAVARRO C, RODRIGUEZ-GALLEGO M, CHEKROUN K B, et al. Conservation of ornamental stone by myxococcus xanthus-induced carbonate biomineralization[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(4): 2182-2193. DOI: 10. 1128/AEM. 69. 4. 2182-2193. 2003.
- [31] LIAN B, HU Q N, CHEN J, et al. Carbonate biomineralization induced by soil bacterium bacillus megaterium[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70

- (22):5522-5535. DOI:10.1016/j.gca.2006.08.044.
- [32] WARREN L A, MAURICE P A, PARMAR N, et al. Microbially mediated calcium carbonate precipitation; implications for interpreting calcite precipitation and for solid-phase capture of inorganic contaminants[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2001, 18(1):93-115.
- [33] 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. (LI Z, FENG T, ZHOU M J, et al. Experimental study on the self-repairing performance of concrete cracks based on the mineral deposition of bacillus cohnii[J]. *Concrete*, 2017(6):5-8. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2017.06.002.
- [34] RUSSELL A D. Bacterial spores and chemical sporicidal agents[J]. *Clinical Microbiology Reviews*, 1990, 3(2):99-119. DOI:10.1128/CMR.3.2.99.
- [35] DAY J L, RAMAKRISHNAN V, BANG S S. Microbiologically induced sealant for concrete crack remediation[C]// *Proceedings of the 16th ASCE Engineering Mechanics Conference*, Seattle (USA): University of Washington, 2003:93-111.
- [36] RATHORE S, HENG P W S, CHAN L W. Feasibility study on microencapsulation of anaerobic clostridium acetobutylicum ATCC 824 by emulsification method for application in biobutanol production[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2014, 31(5):469-478.
- [37] LA VERNE A H. Method of preparing stowable, dormant bacteria; U. S. Patent 3,898,132[P]. 1975-8-5.
- [38] SOLTMANN U, RAFF J, SELENSKA-POBELL S, et al. Biosorption of heavy metals by sol-gel immobilized bacillus sphaericus cells, spores and S-layers[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26(1-3):1209-1212.
- [39] 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. (WANG J Y, QIAN C X, WANG R X, et al. Application of bacteria immobilized by sodium alginate in surface protection of cement-based materials[J]. *Functional Materials*, 2009, 40(2):348-351. (in Chinese)) DOI: 10.3321/j.issn:1001-9731.2009.02.050.
- [40] 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. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.11.006.
- [41] HUANG S X. Multifunctional graphite nanoplatelets reinforced cementitious composites[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [42] 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(14):127-131. (XU J, WANG B B. Research on the self-repair of concrete cracks containing bacteria immobilized by ceramics[J]. *Materials Guide*, 2017, 31(14):127-131. (in Chinese)) DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.014.027.
- [43] 潘庆峰. 混凝土裂缝的微生物自修复机理及自修复剂研究[D]. 南京:东南大学, 2012. (PAN Q F. Self-repairing mechanism and self-repairing agents of concrete cracks by bacteria[D]. Nanjing: Southeast University, 2012. (in Chinese))
- [44] MARSAVINA L, AUDENAERT K, DE SCHUTTER G, et al. Experimental and numerical determination of the chloride penetration in cracked concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(1):264-274. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2007.12.015.
- [45] 延永东,金伟良,王海龙. 饱和状态下开裂混凝土内的氯离子输运[J]. *浙江大学学报:工学版*, 2011, 45(12):2127-2133. (YAN Y D, JIN W L, WANG H L. Chlorine ion transport in cracked concrete under saturated condition[J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Edition*, 2011, 45(12):2127-2133. (in Chinese)) DOI:10.3785/j.issn.1008-973X.2011.12.010.
- [46] WANG K J, JANSEN D C, SHAH S P, et al. Permeability study of cracked concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(3):381-393. DOI:10.1016/S0008-8846(97)00031-8.
- [47] DJERBI A, BONNET S, KHELIDJ A, et al. Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6):877-883. DOI:10.1016/j.cemconres.2007.10.007.
- [48] JAFFER S J, HANSSON C M. The influence of cracks on chloride-induced corrosion of steel in ordinary portland cement and high performance concretes subjected to different loading conditions[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(12):3343-3355. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.09.018.
- [49] WITTMANN F H, ZHAO T J, GUO P G, et al. Penetration of chloride into cracked concrete[C]// *International Conference on Durability of Concrete Structures*. Hangzhou, 2008:172-181.
- [50] WIN P P, WATANABE M, MACHIDA A. Penetration profile of chloride ion in cracked reinforced concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(7):1073-1079. DOI:10.1016/j.cemconres.2003.11.020.

- [51] 付传清,金南国,金贤玉,等. 混凝土试件自然裂缝产生装置研制及应用[J]. 实验技术与管理, 2014, 31(5):75-79. (FU C Q, JIN N G, JIN X Y, et al. Development and application of the equipment to create natural fractures on concrete specimens[J]. Experimental Technology and Management, 2014, 31(5):75-79. (in Chinese)) DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-4956. 2014. 05. 020.
- [52] 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. DOI:10. 1016/j. conbuildmat. 2015. 03. 117.
- [53] 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. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2016. 06. 080.
- [54] KIM H K, PARK S J, HAN J I, et al. Microbially mediated calcium carbonate precipitation on normal and lightweight concrete [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 1073-1082. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2012. 07. 040.
- [55] RAO M S, REDDY V S, HAFSA M, et al. Bioengineered concrete-a sustainable self-healing construction material [J]. Research Journal of Engineering Sciences, 2013, 2(6): 45-51.
- [56] SIDDIQUE R, SINGH K, KUNAL, et al. Properties of bacterial rice husk ash concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 121: 112-119. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2016. 05. 146.
- [57] LUO M, QIAN C X. Performance of two bacteria-based additives used for self-healing concrete [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(12): 04016151. DOI: 10. 1061/(ASCE)MT. 1943-5533. 0001673.
- [58] QIU J S, TNG D Q S, YANG E H. Surface treatment of recycled concrete aggregates through microbial carbonate precipitation [J]. Construction and Building Materials, 2014, 57: 144-150. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2014. 01. 085.
- [59] LUO M, QIAN C X. Influences of bacteria-based self-healing agents on cementitious materials hydration kinetics and compressive strength [J]. Construction and Building Materials, 2016, 121: 659-663. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2016. 06. 075.
- [60] WANG K J, JANSEN D C, SHAH S P, et al. Permeability study of cracked concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(3): 381-393. DOI: 10. 1016/S0008-8846(97)00031-8.
- [61] KRISHNAPRIYA S, BABU D L V, PRINCE ARUL-RAJ G. Isolation and identification of bacteria to improve the strength of concrete [J]. Microbiological Research, 2015, 174: 48-55. DOI: 10. 1016/j. micros. 2015. 03. 009.
- [62] PEI R T, LIU J, WANG S S, et al. Use of bacterial cell walls to improve the mechanical performance of concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 39:122-130.
- [63] ANDALIB R, MAJID M Z A, KEYVANFAR A, et al. Durability improvement assessment in different high strength bacterial structural concrete grades against different types of acids [J]. Sadhana Acad. Proc. Eng. Sci. , 2014, 39(6): 1509-1522. DOI: 10. 1007/s12046-014-0283-0.
- [64] 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. DOI 10. 1016/j. conbuildmat. 2016. 04. 142.
- [65] 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. DOI: 10. 1016/j. cemconres. 2005. 03. 005.
- [66] RAMACHANDRAN S K, RAMAKRISHNAN V, BANG S S. Remediation of concrete using microorganisms [J]. ACI Materials Journal-American Concrete Institute, 2001, 98(1): 3-9.
- [67] ACHAL V, MUKERJEE A, REDDY M S. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 1-5. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2013. 06. 061.
- [68] 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(1): 645-651. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2012. 07. 029.
- [69] 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(1): 351-356. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2011. 07. 042.
- [70] ROIG-FLORES M, PIRRITANO F, SERNA P, et al. Study of the self-healing behavior of early-age cracks in concrete with crystalline admixtures under six envi-

- ronmental exposures [C]//5th International Conference on Self-healing Materials, 2015:1-4.
- [71] ARAN N. The effect of calcium and sodium lactates on growth from spores of bacillus cereus and clostridium perfringens in a 'sous-vide' beef goulash under temperature abuse [J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 63(1-2): 117-123. DOI: 10. 1016/S0168-1605(00)00412-8.
- [72] QIAN C X, WANG J Y, WANG R X, et al. Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO₃ by bacillus pasteurii [J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(4): 1273-1280.
- [73] ACHAL V, MUKERJEE A, REDDY M S. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 1-5. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2013. 06. 061.
- [74] 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 & Concrete Composites, 2015, 56: 46-50. DOI: 10. 1016/j. cemconcomp. 2014. 10. 006.
- [75] DONG B, WANG Y, DING W, et al. Electrochemical impedance study on steel corrosion in the simulated concrete system with a novel self-healing microcapsule [J]. Construction & Building Materials, 2014, 56(3): 1-6. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2014. 01. 070.
- [76] SHUAI Z, ZHU H, YAN Z, et al. Self-healing micro-mechanical model of microcapsule-enabled self-healing concrete in underground structures [J]. Journal of Tongji University, 2014, 42(10): 1467-1472.
- [77] ZHANG J L, WU R S, LI Y M, et al. Screening of bacteria for self-healing of concrete cracks and optimization of the microbial calcium precipitation process [J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2016, 100(15): 6661-6670.
- [78] LIU B, DENG X, HAN N, et al. Investigation of self-healing by using ethyl cellulose encapsulated bacterium in cementitious materials [C]// International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, 2016. DOI: 10. 21012/FC9. 084.
- [79] LIU B, DONG B, HAN N, et al. The Feasibility of water-proof microcapsule system for bacteria-based self-healing cementitious material [C]// International Conference on the Durability of Concrete Structures, 2016. DOI: 10. 5703/1288284316141.
- [80] LIU B, ZHANG J L, KE J L, et al. Trigger of self-healing process induced by EC encapsulated mineralization bacterium and healing efficiency in cement paste specimens [C]// International Conference on the Durability of Concrete Structures, 2016.
- [81] MORS R M, JONKERS H M. Practical approach for production of bacteria-based agent-contained light weight aggregates to make concrete self-healing [J]. Magnel Laboratory for Concrete Research, 2013.
- [82] WIKTOR V, JONKERS H M. Practical applications of bacteria-based protective systems: self-healing concrete and repair systems [J]. Magnel Laboratory for Concrete Research, 2013.
- [83] SIERRA-BELTRAN M G, JONKERS H M, MERA-ORTIZ W. Field application of self-healing concrete with natural fibres as linings for irrigation canals in Ecuador [J]. Doklady Earth Sciences, 2015, 426(1): 665-668.
- [84] KISHI T, AHN T H, MORITA M, et al. Field test of self-healing concrete on the recovery of water tightness to leakage through cracks [J]. 3rd International Conference on Self-healing Materials Bath, 2011, 27-29.