

气体环境对自修复封孔材料裂隙愈合及修复机制的影响

司磊磊^{1,2}, 赵桐宇^{1,2}, 魏建平^{1,2}, 刘正东³, 华明国⁴, 詹平⁵, 姚邦华^{1,2}

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 河南理工大学 瓦斯地质与瓦斯治理国家重点实验室培育基地, 河南 焦作 454003; 3. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 4. 山西潞安环保能源开发股份有限公司 地质办, 山西 长治 046000; 5. 山西潞安集团 司马煤业有限公司, 山西 长治 046000)

摘要: 注浆封孔是最常用的抽采钻孔封孔措施, 受应力扰动等影响, 注浆封堵的裂隙很容易开裂形成次生漏气通道。因此提出研发可使再生裂隙自愈的注浆封孔材料, 然而井下空气环境复杂, 特别是封孔材料的裂隙愈合性能取决于其与空气环境产生物质交换后所生成的自修复产物, 因此深入研究不同气体环境对封孔材料裂隙愈合性能的影响, 对于改进封孔材料配比, 实现抽采钻孔长效密封具有重要意义。研究了自修复封孔材料分别在真空环境、CO₂ 环境及空气环境下的裂隙自愈及修复产物生成规律。结果发现, 在空气环境下封孔材料在 6 d 内可实现宽度为 1.82 mm 的裂隙自愈, 在 CO₂ 环境下封孔材料在 8 d 内可实现 1.51 mm 的裂隙自愈, 而真空环境下封孔材料在 15 d 内仅能使裂隙宽度减小 0.1 mm, 无法实现完全愈合。不同环境下封孔材料与外界的物质交换规律不同, 其质量变化存在较大差异, 其中空气环境下可分为失水减重阶段、动态增重阶段、二次失水减重阶段和稳定阶段; CO₂ 环境下分为迅速碳化增重阶段、缓速增重阶段和平衡阶段; 而真空环境下试件质量几乎保持稳定。结合碳化作用和水分蒸发作用分析了不同环境下封孔材料质量变化的内在规律。自愈产物粗糙度测试结果表明, 空气环境下自愈产物粗糙度最大, 真空环境次之, CO₂ 环境最小。微观测试结果表明, CO₂ 不会改变封孔材料的主体结构, 仅能够略微提升封孔材料水化产物中 CaCO₃ 的含量, 并造成基体孔隙减小; 但 CO₂ 可明显提升自修复产物中 CaCO₃ 的占比, 并对促进自修复产物粒径大小有显著作用。不同气体环境条件下自修复产物的生成原理具有较大差异, 真空环境下自修复产物的生成在于多孔结构导致的析出作用; CO₂ 环境下自修复产物生成以碳化作用产生的碳酸盐为主, 析出作用为辅; 二次水化作用生成的硅酸盐在空气环境下自修复产物的占比最大, 碳化作用产生的碳酸盐次之, 析出作用贡献最小。适度提高养护环境的 CO₂ 浓度及湿度对裂隙自愈的效率具有促进作用。研究结果对于实现抽采钻孔长效密封具有重要意义。

关键词: 封孔材料; 自修复; 裂隙愈合; 气体养护环境; 水化产物

中图分类号: TD712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)02-0990-13

Influence of gas environment on the fracture healing and repair mechanism of self-healing sealing materials

SI Leilei^{1,2}, ZHAO Tongyu^{1,2}, WEI Jianping^{1,2}, LIU Zhengdong³, HUA Mingguo⁴, ZHAN Ping⁵, YAO Banghua^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geo-

收稿日期: 2024-11-26 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.XH24.1465

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2023YFC3009002-11); 国家自然科学基金面上资助项目 (52374194); 河南优秀青年科学基金资助项目 (242300421071)

作者简介: 司磊磊 (1991—), 男, 河南博爱人, 教授, 博士。E-mail: si_leilei@hpu.edu.cn

引用格式: 司磊磊, 赵桐宇, 魏建平, 等. 气体环境对自修复封孔材料裂隙愈合及修复机制的影响[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 990-1002.

SI Leilei, ZHAO Tongyu, WEI Jianping, et al. Influence of gas environment on the fracture healing and repair mechanism of self-healing sealing materials[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 990-1002.



移动阅读

logy and Gas Control, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 3. Center for Rock Instability and Seismicity Research, School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 4. Geological Office, Shanxi Lu'an Environmental EnergyDev. Co.Ltd, Changzhi 046000, China; 5. Sima Coal Co. Ltd., Shanxi Lu'an Mining Group, Changzhi 046000, China)

Abstract: Grouting sealing is the most commonly used sealing measure of extraction borehole. Under the influence of stress disturbance, the cracks sealed by grouting are easy to crack and form secondary air leakage channels. Therefore, it is proposed to develop grouting sealing materials that can make regenerated cracks self-healing. However, the underground air environment is complex, especially the crack healing performance of the hole sealing materials depends on the self-healing products generated after the exchange of materials with the air environment. Therefore, in-depth research on the influence of different gas environments on the crack healing performance of the hole sealing materials is necessary to improve the ratio of hole sealing materials. It is of great significance to realize long-term sealing of extraction borehole. In this paper, the fracture self-healing and the generation of repair products of self-healing sealing materials in vacuum, CO₂ and air environment were studied. The results showed that the hole sealing material could realize the self-healing of cracks with a width of 1.82mm in the air environment within 6 days, and the hole sealing material could realize the self-healing of cracks with a width of 1.51mm in the CO₂ environment within 8 days, while the hole sealing material could only reduce the crack width by 0.1mm in the vacuum environment within 15 days, and could not achieve complete healing. Under different environment, the material exchange law of sealing material is different from the outside world, and its mass change is quite different. In air environment, it can be divided into water loss weight loss stage, dynamic weight gain stage, secondary water loss weight loss stage and stable stage. Under CO₂ environment, it can be divided into rapid carbonization weight gain stage, slow weight gain stage and equilibrium stage. Under vacuum, the quality of the specimen is almost stable. Combined with carbonization and water evaporation, the internal law of quality change of sealing materials under different environments was analyzed. The results show that the roughness of self-healing products is the highest in air environment, the second in vacuum environment, and the least in CO₂ environment. The microscopic test results show that CO₂ does not change the main structure of the sealing material, but can only slightly increase the content of CaCO₃ in the hydration products of the sealing material, and cause the matrix porosity to decrease. However, CO₂ can significantly increase the proportion of CaCO₃ in self-healing products, and has a significant effect on promoting the particle size of self-healing products. The formation principle of self-healing products in different gas environments is quite different. The formation of self-healing products in vacuum environment lies in the precipitation caused by porous structure. In the CO₂ environment, the self-repairing products are mainly formed by carbonation, and precipitation is auxiliary. Silicate produced by secondary hydration has the largest proportion of self-repairing products in air environment, followed by carbonate produced by carbonization, and the contribution of precipitation is the least. Moderate increase of CO₂ concentration and humidity in the curing environment can promote the efficiency of self-healing of cracks. The research results are of great significance for realizing long-term sealing of extraction boreholes.

Key words: pore sealing materials; self-healing; fracture healing; gas conservation environment; hydration products

0 引 言

煤炭是我国的兜底能源^[1], 近年来, 尽管可再生能源得到大力发展, 但由于能源需求的快速增长, 在未来很长一段时间内煤炭的需求量仍然会处于高位, 煤炭作为我国能源安全保障的“压舱石”, 其地位不会动摇^[2]。

瓦斯灾害严重制约了煤炭的高效开采^[3], 通过钻孔预抽煤层瓦斯是瓦斯治理的重要手段。注浆封孔是最常用的封孔措施之一^[4], 目前封孔材料按照物质种类可以分为无机材料、有机材料和复合材料 3 大类。

其中复合材料由于其复配难度大且成本较高^[5], 应用范围相对有限。有机材料主要包括聚氨酯^[6]、有机发泡材料^[7-8]和吸水树脂材料^[9]等, 其中以抗压强度大、绝热性能良好的聚氨酯最具代表, 但聚氨酯发泡速率相对较快, 因此更适用于浅层钻孔的密封, 且材料本身具有易燃性, 具有一定的安全隐患^[10]。无机材料由于其来源广泛且价格便宜, 在封孔中的应用十分广泛, 其中黏土类材料最早应用于钻孔封孔中, 但由于其强度低的原因, 如今已经很少应用^[11]。取而代之的是水泥基材料, 作为一种价格低廉、来源广泛、施工方便的工程材料^[12], 水泥浆在注浆封孔工艺上被广泛应用。

但水泥基材料也面临着一系列难题,如浆液失水收缩、应力扰动等导致已经密封好的裂隙重新开裂^[13],从而导致钻孔漏气造成抽采钻孔气体浓度衰减等。因此,研发具备再生裂隙自愈合功能的封孔材料,使其在裂隙开裂后可以自行修复,对于解决抽采钻孔高效密封的难题具有重要意义。

在混凝土领域,已有学者针对自愈合混凝土开展了相关研究^[14-16],不过混凝土的构成主要以沙石为基料,其流动性能难以达到注浆要求^[17],并且大多数自愈合混凝土能够修复的宽度也仅在微米级别^[18],虽然其能够在建筑等领域发挥作用,但无法满足矿井瓦斯抽采钻孔密封的需求。其中外加掺合料型自修复混凝土由于其操作简便^[19],只需在混凝土制备阶段将掺合料与水泥混合即可,有望在矿井注浆封孔领域得到应用。外加掺合料型自修复水泥中所加入的外加剂种类繁多,自修复机制也有较大差异,但普遍认为碳化作用在其中起到至关重要的作用,即外加掺合料主要以催化剂的形式存在于混凝土中,当混凝土开裂后,外加掺合料可以促使空气中的 CO₂ 与混凝土中未水化钙离子发生碳化反应,生成沉淀以修复裂隙。但其碳化作用相对有限,能够修复的裂隙宽度也有限。如 SNOECK^[20]在混凝土中掺入 1% 吸水树脂 (SAP) 和粉煤灰通过干湿循环 (1 h 水/23 h 空气) 的养护方式,经过 28 d 成功对 100 μm 的裂隙实现了修复,其中修复产物以碳化结晶生成的 CaCO₃ 为主。MAES^[21]以外掺高炉矿渣的形式制备水泥砂浆,并通过 NaCl 溶液与空气环境循环养护 100 d,使得最大 105 μm 的裂隙实现修复,并认为自修复产物依靠水化作用产生。QURESHI^[22]通过掺入 MgO、膨润土和生石灰并以 0.35 水灰比制备水泥基材料,成功对水化 7 d 开裂的 230 μm 裂隙完成了修复,并发现水泥开裂龄期越晚,自愈合性能越差。SULEIMAN^[23]通过在硅酸盐水泥中掺入 20% 粉煤灰制备自愈合水泥,对 28 d 开裂 300 μm 的试样分别在浸水条件、循环温度条件及相对湿度条件养护 60 d,最终仅有浸水条件下的试件实现了裂隙修复,认为裂隙中 CaCO₃ 由碳化作用生成,而水化作用的贡献可忽略不计。但上述研究均面临以下几个问题:① 修复的时间较长,基本在 1 个月以上才能对裂隙实现修复;② 单一的碳化作用并不能实现大裂隙的自愈合,而完全依赖水化作用并不能保证材料长期具备裂隙自愈合能力。③ 裂隙的愈合较为依赖养护条件,在实际应用时具有局限性。

综上,笔者提出研发一种具备自愈合能力的封孔材料^[24],在空气环境下无需人为干预,对较大裂隙的修复也可取得良好效果,进而实现抽采钻孔长效密封。

然而空气中的组分相对复杂,能够影响自愈合产物生成的因素较多,为此,笔者在之前研究的基础上,进一步对自修复封孔材料配比进行改进,同时设计不同的气体养护环境(空气环境、CO₂ 环境及真空环境),分析气体环境对自修复封孔材料水化产物及自修复产物的影响,揭示气体环境对封孔材料自愈合能力的影响机制,为自修复封孔材料研发提供理论指导。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料配比及制样

实验采用 PO42.5 级普通硅酸盐水泥为基料,掺合料中除金属络合剂(分析纯)外,还包括结晶剂(分析纯)、硅酸钠(分析纯)以及碱激发剂 β(分析纯),实验配比见表 1。其中金属络合剂的作用在于为络合-沉淀反应的进行提供有力支持,其余 3 种掺合料中结晶剂可促进自修复产物中碳酸盐的生成。硅酸钠通过与水泥基质中容易获得的氢氧化钙和铝酸钙反应以提取钙或铝离子,从而形成硅酸钙凝胶 (C-S-H) 以及铝硅酸钙凝胶 (C-A-S-H),进而对裂隙愈合起到作用。碱激发剂 β 可加速 CO₂ 的吸收形成碳酸根离子,从而加速碳酸钙的形成。

表 1 掺合料种类及比例
Table 1 Types and proportions of admixtures

组分	金属 络合剂	结晶剂	硅酸钠	碱激发剂β
质量分数/%	39.1	26.1	26.1	8.7

试件制备:将外加剂混合后制成掺合料,按照其质量的 1.3 倍加入水泥充分混合后,加水制备浆液(水灰比为 0.8 : 1),实验用水为常规自来水。待浆液配置完成后,浇筑进 φ50 mm×25 mm 的可拆卸模具中(每个试件封孔材料用量约为 50 g),并刮平表面,然后用保鲜膜覆盖紧贴浆液表面。将样品编号后分别放置于空气环境、CO₂ 环境以及真空环境 3 种气体环境中,并于 21 d 后脱模,用于裂隙自修复等后续实验。

气体环境:实验分别设置空气环境、CO₂ 环境以及真空环境。空气环境是指在实验室环境下正常放置于空气环境中;CO₂ 环境的营造则借助真空箱,利用真空泵将箱体内气体排出使之形成真空,利用气样袋从实验室气路中获取 CO₂ 气体,随后将真空干燥箱与气样带连接,利用箱体内负压将气样袋中的 CO₂ 气体吸入,从而实现浓度 100% 的 CO₂ 常压环境;真空环境的营造与 CO₂ 环境类似,但仅需排出箱内气体即可。

劈裂与自愈合:将养护 21 d 后的试件脱模后通过巴西劈裂的方法,将试件完全劈开。然后用扎带将劈

裂的试件重新捆绑, 在 2 部分中间存在 1~2 mm 的裂隙, 随后再次将其放置于不同气体环境中养护, 用于

裂隙自愈合实验。定期利用裂隙测宽仪记录不同环境下的裂隙愈合情况。实验流程如图 1 所示。

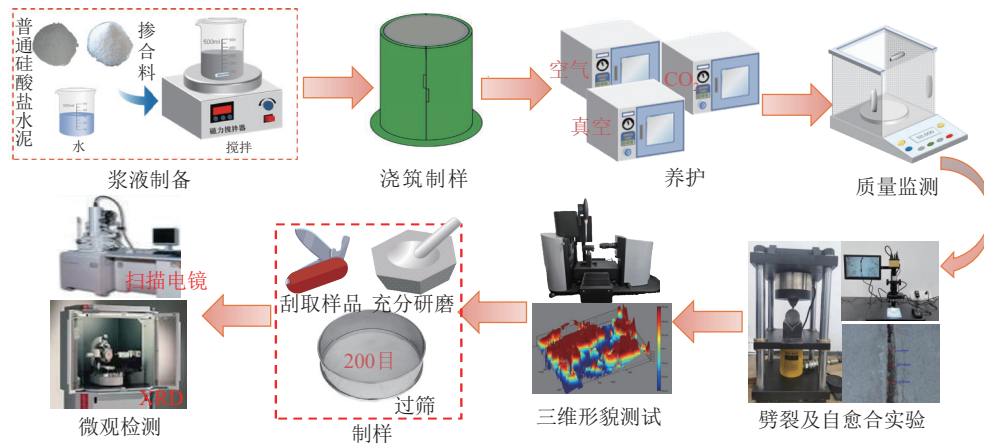


图 1 实验流程

Fig.1 Flow chart of the experiment

1.2 环境对封孔材料质量变化的影响实验

水泥基材料在养护过程会有质量的变化, 试件质量的增减变化可以反映出养护过程中封孔材料与外界环境是否有物质交换, 进而可以判断封孔材料在水化过程以及自修复产物生成的过程中所需的物质条件。同时对不同环境下封孔材料表面的自修复产物生成情况拍照记录, 以监测不同环境下封孔材料表面的自修复产物生成情况, 判断养护环境对封孔材料的影响。

1.3 三维形貌测试

三维形貌测试作为一种表征物体表面粗糙度的测试手段, 具有非接触、测量速度快、不损伤物体表面等优点。通过对不同环境下封孔材料表面形貌检测, 可以直观反映不同环境下自修复产物的形态, 观测出不同环境下自修复产物最终形貌的差异, 为分析自修复产物的生成规律及生长模式提供依据。

1.4 SEM-MAPPING 实验

SEM 是最常见的观察材料微观形貌的方法, 同时搭配能谱仪, 可以直观反映被测样品的表面元素组成及比例, 对于分析水化产物以及自修复产物的组成成分起到了至关重要的作用。采用 SEM-MAPPING 的实验方法对封孔材料进行微观形貌观察以及元素组成的测试。实验所用仪器为日本日立生产的 Regulus 8100 型超高分辨冷场发射扫描电子显微镜。具体方法为, 刮取封孔材料水化产物和自修复产物适量, 充分研磨成粉末状后过 200 目标标准检验筛, 然后制样并进行 SEM-MAPPING 测试。

1.5 XRD 实验

多晶 X 射线衍射 (XRD) 测试被广泛应用于水泥

基材料的物相检测, 可以定性分析产物的种类以及组成, 实验使用德国 Bruker 公司所生产的 D8 ADVANCE 型测试设备, 测试角度 (2θ) 为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $6^\circ/\text{min}$, 分别对水化产物以及自修复产物进行物相检索和分析。

2 结果与分析

2.1 不同气体环境下封孔材料质量变化及自修复产物生成规律

图 2 展示了封孔材料在不同环境条件下的自修复产物生成情况及其质量变化, 仅从最终自修复产物生成量的角度来看, 空气环境下自修复产物的生成量最多, CO_2 环境次之, 真空环境下最少。在自修复产物的最初生成阶段, CO_2 环境下的自修复产物生成速率最快, 但到中期阶段自修复产物的生成量有所减少, 并逐渐被空气环境所超越。封孔材料从浆液到固化直至水化完全的过程中会一直失水, 这是一个减重的过程, 封孔材料若从外界环境中获取了一定量的物质, 则会呈现出增重的现象。封孔材料在不同环境下的质量变化呈现出完全不同的表现形式, 在空气环境下, 试件的质量整体呈前期略有提升然后逐渐下降的趋势, 并在最终趋于平缓。 CO_2 环境下养护的试件质量整体上呈现出一个增速逐渐减小的恒增状态。然而在真空环境下养护过程中试件质量变化仅有 0.05%, 质量变化极小。

进一步分析发现, 对于空气环境下的封孔材料, 质量的变化起伏较大, 整体上可以分为 4 个阶段, 分别为失水减重阶段、动态增重阶段、二次失水减重阶段和稳定阶段。其中失水减重阶段: 出现在最初期,

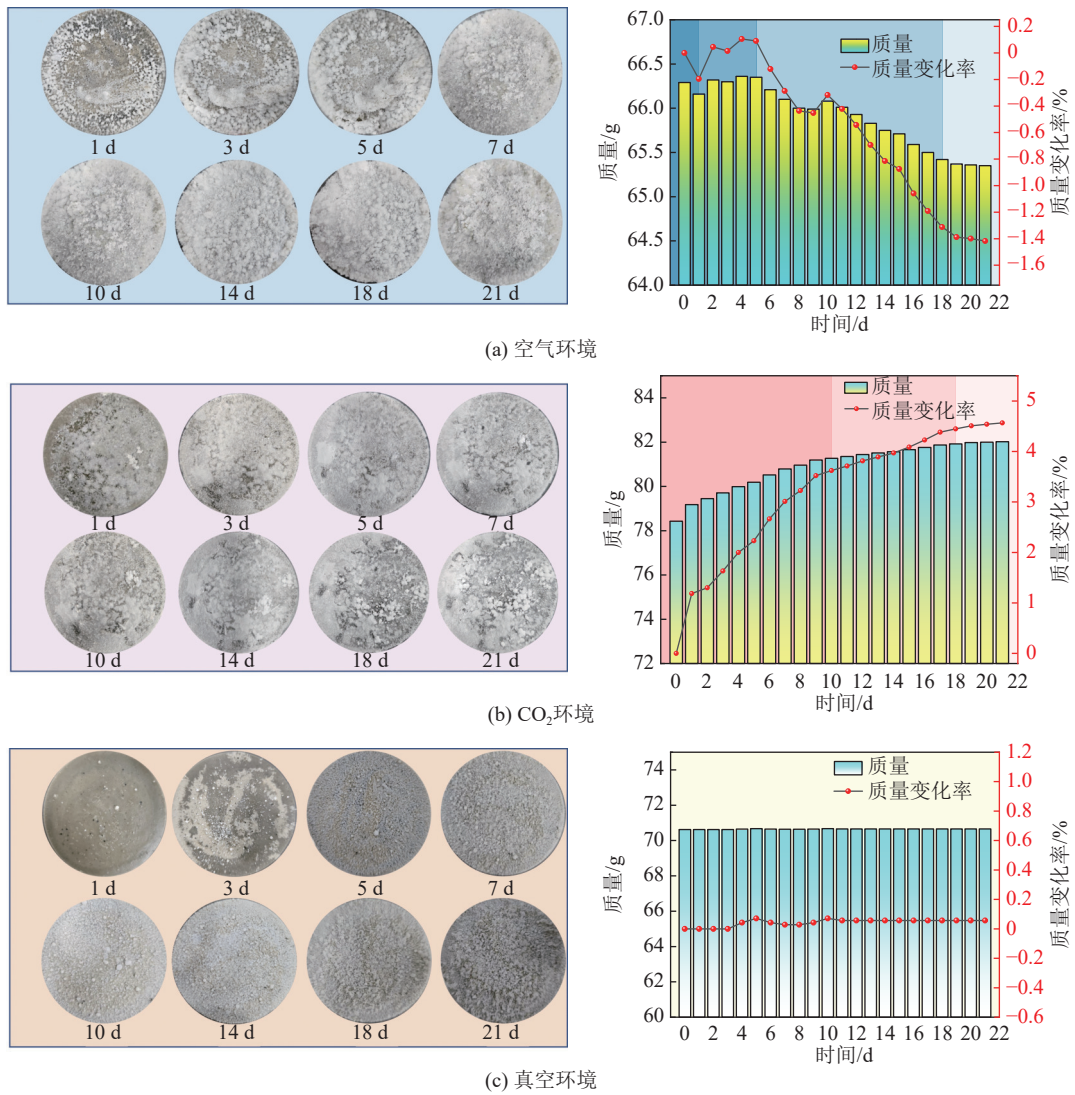


图 2 不同气体环境下封孔材料质量变化及自修复产物生成规律

Fig.2 Quality change of sealing material and generation law of self-repair products under different gas environments

由于基体含水量较高,因此样品急速失水,表现为质量的急速减小。动态增重阶段:试件由于整体呈碱性,会从空气中吸收 CO₂ 并发生碳化反应,表现为增重,而失水仍然在继续,表现为减重,因此整体呈现为二者相互影响的动态增重。二次失水减重阶段:由于碳化作用的减少以及水分的持续蒸发,表现为再次失水减重。稳定阶段:空气的湿度与基体中的剩余含水量基本一致,水分蒸发量大大减少,封孔材料质量基本稳定。CO₂ 环境下的封孔材料表现为质量持续增重,根据增重的速率将其分为 3 个阶段:迅速碳化增重阶段、缓速增重阶段和平衡阶段。其中迅速碳化增重阶段:出现在最初期的时间段,封孔材料由于含水量较高,因此能够与 CO₂ 生成碳酸并与金属离子结合形成碳酸盐。缓速增重阶段:处于进程的中期,一方面基体中水分参与水化及散失导致碳化反应速率有所降低,其次部分离子已经碳化,因此缺少了一定量的碳

化对象,呈现出质量增速降低的现象。平衡阶段:由于水化进程进行到中后期,封孔材料表面已经基本碳化完成,因此对 CO₂ 的需求大大减少,质量增速进一步降低并逐渐趋于平稳。真空环境下的封孔材料,由于没有外界气体环境的存在,与外界物质交换的量极少,其基体中的水分绝大部分都参与到水化进程中,因此该条件下封孔材料的质量浮动极小。

2.2 不同气体环境下裂隙自愈合结果

将封孔材料劈裂后,进行裂隙自愈合实验。如图 3 所示,空气环境下裂隙自愈合的速度最快,能够在 6 d 时间内使 1.82 mm 的裂隙实现自愈合;CO₂ 环境下其修复速度略低于空气环境,在 8 d 时间内使 1.51 mm 的裂隙实现自愈合;而真空环境下的修复速度则相对较低,历时 15 d 仅能够使裂隙宽度减少 0.1 mm,没能成功对预制裂隙完成修复。基于此,从裂隙自愈合速度来看,空气环境下愈合速度高于其他

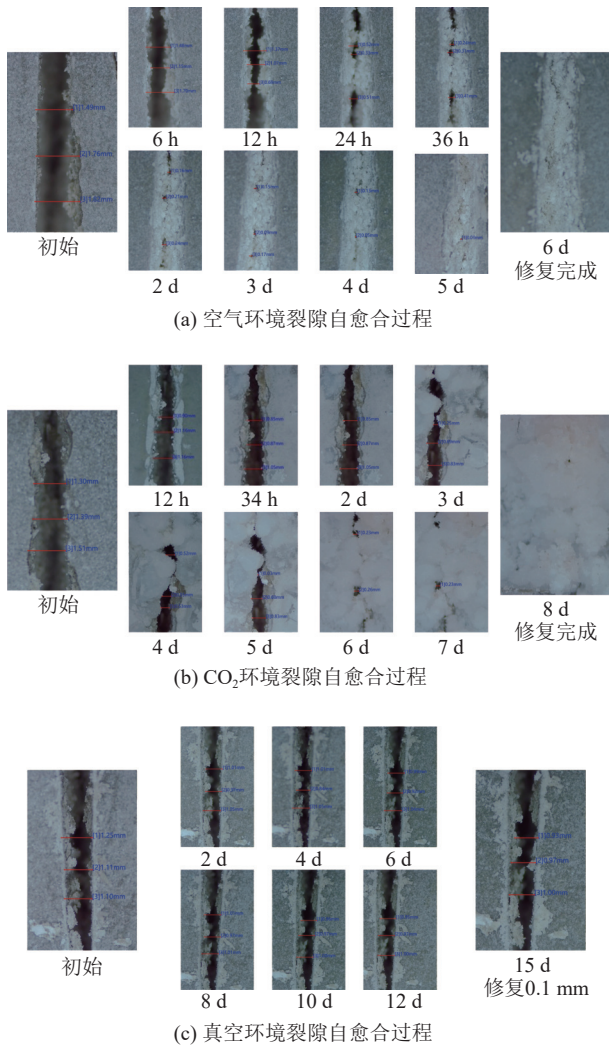


图 3 不同气体环境裂隙自愈实验结果

Fig.3 Experimental results of fissure self-healing in different gas environments

2 种环境, 而真空环境下裂隙自愈速度最慢。通过

观察各环境下的修复过程可以发现, 3 种环境下的修复方式差异较大, 其中真空环境下完成水化后基体含水量的减少且外界环境并不能提供任何水分, 因此毛细现象也相对减弱, 进而导致裂隙的修复能力最差。对比空气环境及 CO_2 环境下自修复产物的生成过程可以发现, 空气环境下自修复产物由裂隙的两侧逐渐生成并向裂隙中间延展, 最终两侧修复产物交汇后实现裂隙的自愈合。 CO_2 环境下的自修复产物则是生长于封孔材料基体的表面, 以扩大自修复产物表面积的方式对裂隙进行覆盖, 实现对裂隙的修复, 并且在裂隙自愈合后封孔材料裂隙的周围也同样覆盖了较厚的自修复产物。因此, 封孔材料在水化的后期及水化完成后, 环境对于裂隙自愈合产物的生成方式具有较大的影响。

2.3 不同气体环境下自修复产物三维形貌测试结果

图 4 为 3 种气体环境下封孔材料表面自修复产物生成后的三维形貌。可以看出空气环境下的自修复产物三维形貌的起伏程度最大, 真空环境次之, CO_2 环境最小。 CO_2 环境下的自修复产物相对平整的表面意味着存在微小裂隙及孔隙的可能性更低, 对于提升封孔材料自修复产物的耐久性更有利。真空环境下自修复产物的起伏程度低于空气环境的原因在于自修复产物的生成量较低, 所以相对更加平整。据此, 从自修复产物致密性来看, CO_2 环境下的自修复产物最为致密; 空气环境下自修复产物相较于 CO_2 环境略为松散, 致密性略低; 真空环境下, 无论是自修复产物的生成量还是自修复产物的致密性均逊色于其他 2 种环境。然而三维形貌测试主要在于观测表面的存在形式及粗糙程度, 对于封孔材料的水化产物

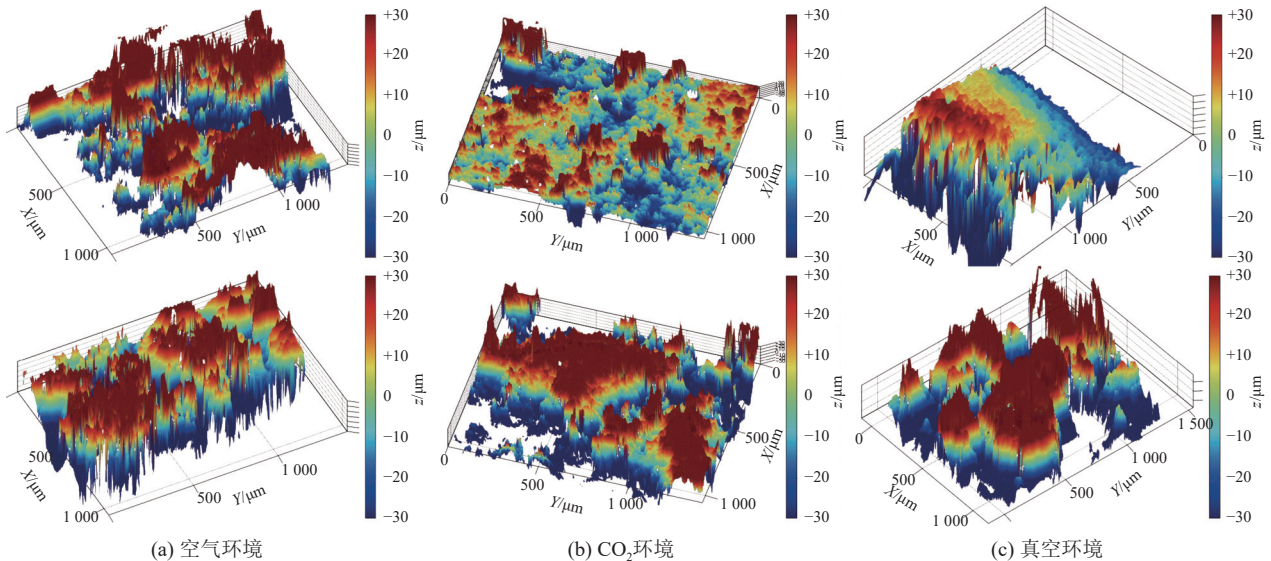


图 4 不同气体环境下封孔材料自修复产物表面三维形貌

Fig.4 Three-dimensional morphology of the surface of self-healing products of sealing materials under different gas environments

及自修复产物的晶体形貌尚不能给予呈现,因此需要借助其他测试手段表征封孔材料更多的微观结构信息。

2.4 不同气体环境下水化产物测试结果

水化产物是分析水泥基材料性能的重要指标之一,通过对空气环境和 CO_2 环境下水化产物的分析,可以进一步研究环境对自愈合封孔材料基体的影响。分别对在空气环境和 CO_2 环境下养护 21 d 的自愈合封孔材料的水化产物进行 SEM-MAPPING 和 XRD 测试,据此推断养护环境对水化产物的影响。

2.4.1 不同气体环境下水化产物 SEM-MAPPING

图 5a 为空气环境下养护 21 d 后的封孔材料水化产物在不同尺度下的 SEM 及孔径分布拟合图。可以看出,水化产物的晶体形状大多为多边形鳞片状以及针形,各晶体之间相互堆叠形成多孔的网状结构。这

些网状结构所形成的孔隙大小各异,从测量和拟合结果来看绝大部分的孔隙在 300 nm 以下,并且主要集中在 100~200 nm,且大小在 300 nm 以上的孔隙较少。图 5b 是 CO_2 环境下封孔材料水化产物的 SEM 图及孔径分布拟合图,水化产物的主体形貌并没有很大改变,依然是网状的堆叠结构,但是从 1 万放大倍数的形貌可以看到, CO_2 环境下的水化产物堆叠相比于空气环境稍加致密。并且在放大 5 万倍数的图像中也可以发现 CO_2 环境下水化产物的晶体颗粒更大。从孔径分布的拟合图中可以看到,其大部分孔径在 270 nm 以下,并且主要分布在 75~175 nm,只有极少部分的孔径在 300 nm 以上。 CO_2 环境下孔径的平均值在整体上略小于空气环境下的。据此推测 CO_2 环境对于该材料在结构上能够起到使晶体体积增大、孔隙减小的作用,但是并没有从根本上改变其内部结构。

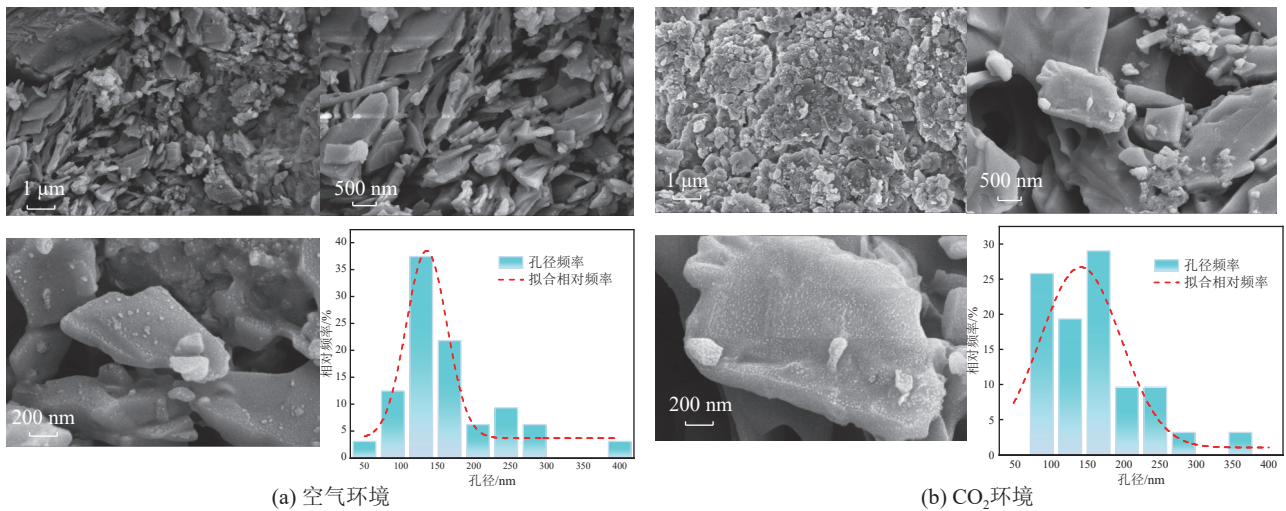


图 5 不同环境水化产物微观形貌及孔径分布

Fig.5 Microscopic morphology and pore size distribution of hydration products in different environments

如图 6 所示,结合扫描电镜的结果,随机选取一定区域范围,对该区域内的所有裸露晶体进行标记。图 6a 为空气环境下水化产物的 MAPPING 能谱图结果,封孔材料在空气环境下的水化产物主要以 O、C、Ca、Na、Si 元素为主,据此推测水化产物应由碳酸盐和硅酸盐作为主要水化产物,并且伴随着少量的铝酸盐和铝硅酸盐。图 6b 为 CO_2 环境下的水化产物 MAPPING 能谱,从元素组成来看,其与空气环境下水化产物相同。但 CO_2 环境下水化产物的钙硅比远高于空气环境,推测其原因在于 CO_2 的存在能够取代部分硅酸根离子与 Ca^{2+} 发生反应,所以呈现出钙硅比更高的情况。然而钙硅比越大,会导致封孔材料早期强度的提升。因此 CO_2 的存在虽然不能改变水化产物的物质种类,但是对于提升基体的力学强度有所帮助。

2.4.2 不同气体环境下水化产物 XRD

通过能谱中所检测到的元素种类,并结合 XRD 测试结果,得到了如图 7 所示的不同环境自愈合封孔材料水化产物的 XRD 图谱。图 7a 表示空气环境下水化产物的 XRD,从组成成分来看,部分水化产物与常规的普通硅酸盐水泥保持一致,包括硅酸钙、硅酸二钙、硅酸三钙,同时包含部分的铝硅酸盐以及碳酸盐,从峰面积看 CaCO_3 的比重略高于其他碳酸盐类产物,并且大多数以 CaCO_3 和 Na_2CO_3 混合物的形式存在。这与上文中 MAPPING 能谱中所显示的元素占比结果基本保持一致。再次证明了外加剂的加入对水泥的水化产物确有改变,出现了大量的 CaCO_3 和 Na_2CO_3 等非常规水化产物。

图 7b 为 CO_2 环境下水化产物的 XRD 图,虽然 2 种环境下的 XRD 图具有明显的差异,但是从物质的

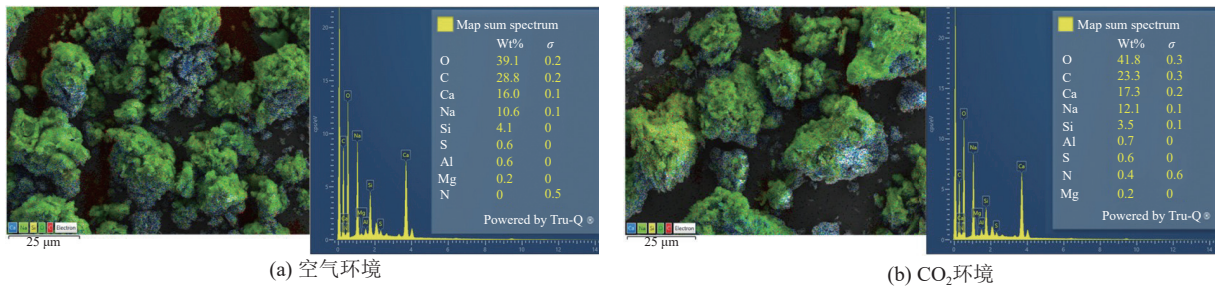


图 6 不同气体环境下水化产物 Mapping 能谱图
Fig.6 Mapping energy spectra of hydration products in different gas environments

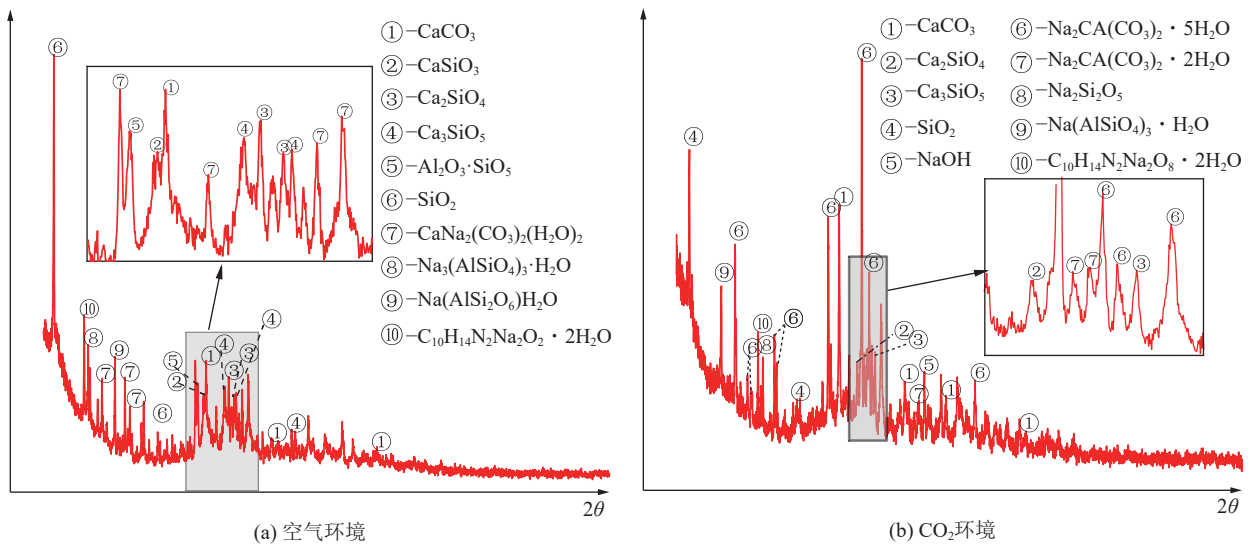


图 7 不同气体环境下水化产物 XRD 图
Fig.7 XRD diagrams of hydration products in different gas environments

种类来看,与空气环境下的自修复产物几乎没有差别。不过图谱中 CO₂ 环境下无论是峰位的数量还是峰面积的总量,都要远高于空气环境下的。其中硅酸二钙和硅酸三钙等物质占比明显有所减少。通过对比两图中峰的数量及峰面积也可以观测到 CO₂ 环境下的水化产物中碳酸盐的占比明显高于空气条件下的。并且碳酸盐的形式依然以 CaCO₃ 和 Na₂CO₃ 的混合存在为主。

上述测试结果说明,CO₂ 环境对水化产物的影响在于使得晶体的体积略有提升,且排列更加致密,造成孔隙尺寸有所降低。此外,CO₂ 的存在对于提升碳酸盐在水化产物中的占比有着较好的促进作用,因此 CO₂ 的存在能够在一定程度上使封孔材料的主体更为致密,降低材料漏气通道生成的潜在风险。

2.5 不同气体环境下自修复产物测试结果

自修复产物是封孔材料能够实现裂隙自愈的关键,通过对比不同环境下自修复产物的差异,可以更好地掌握气体环境对自修复产物生成的影响,以及进一步了解自修复产物生成的最佳外界气体环境条件。

2.5.1 不同气体环境下自修复产物 SEM-MAPPING

图 8a 为空气环境下自修复产物的扫描电镜图,从图中可以明显看到除了与水化产物类似的鳞片状堆积结构外,增加了很大一部分的块状堆叠结构,并且晶体的形状也更为规整。由于在扫描电镜图所示的孔隙较少,因此对晶体的粒径进行测量,借此对比 2 种环境下的细微差异。从粒径分布图及拟合结果来看,空气环境下自修复产物的粒径绝大多数分布在 0.8~1.2 μm,并且粒径均不超过 1.9 μm,粒径的大小较为平均,各粒子之间的差异性较小。将同期龄的 CO₂ 环境下自修复产物进行分析,并与空气环境下的结果进行对比。如图 8b 所示,相较于空气环境下,CO₂ 环境下的自修复产物粒径更大且自修复产物粒径主要集中在 1.0~2.0 μm,并且有少部分的粒径在 2.5 μm 以上。由于 CO₂ 环境有利于碳化作用的进行,对碳酸盐晶体的体积增大更加有利。因此,自修复产物的晶体大小与 CO₂ 的作用有关,与水化产物的结果类似,CO₂ 浓度的提高对自修复产物的晶体大小起促进作用。

图 9 为不同气体环境下自修复产物 Mapping 能

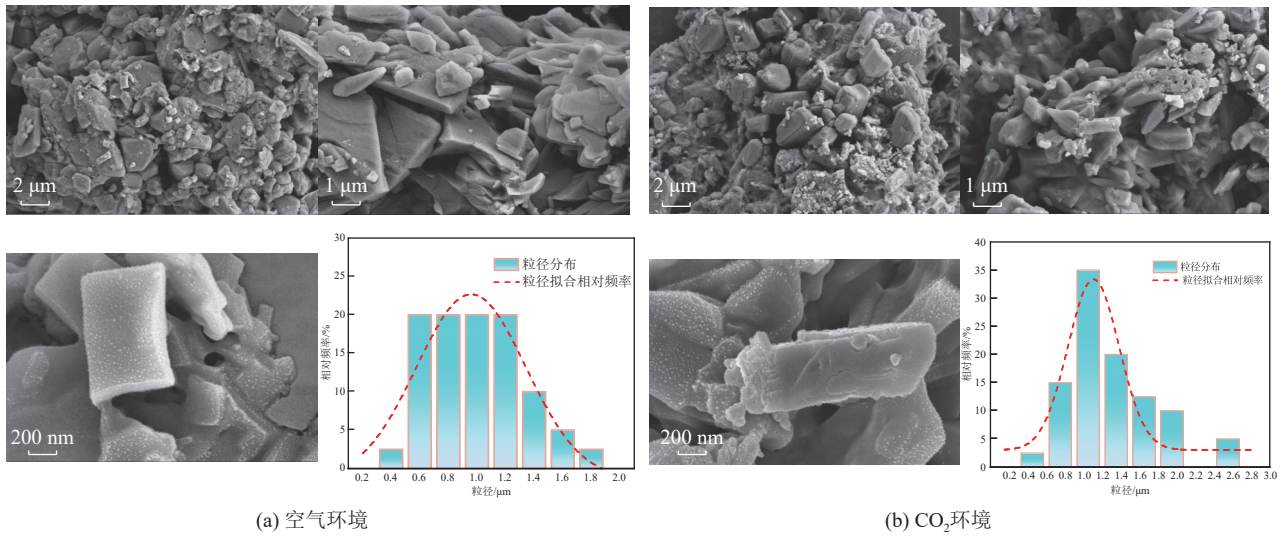


图 8 不同气体环境下自修复产物微观形貌及粒径分布

Fig.8 Microscopic morphology and particle size distribution of self-healing products in different gas environments

谱,从元素的组成来看与水化产物的组成元素完全一致。其中空气环境下金属元素依然以 Na 和 Ca 为主,原子数之比约为 3.9 : 1,说明自修复产物主要以钠盐和钙盐为主。图 9b 为 CO₂ 环境下自修复产物的 MAPPING 能谱,与空气环境下的自修复产物相比,C 元素的占比变化较为明显,空气条件下的修复产物中 C 元素占比明显低于 CO₂ 环境,主要原因在于空气中 CO₂ 含量不高,封孔材料无法充分获取 C 元素形成碳

酸盐,不过 C 元素的占比差距并没有很大,也印证了自修复产物的生成对 CO₂ 的需求量是有限的,在达到饱和后就会大大减少需求。因此,CO₂ 环境下的 C 元素占比高于空气条件下的,且 Na 元素与 Ca 元素的比例约为 3.6 : 1,据此可以推断 CO₂ 环境下所生成的修复产物中 CaCO₃ 的占比会略高于空气条件下的。同时可以推测该条件下生成的自修复产物硬度将会更高。

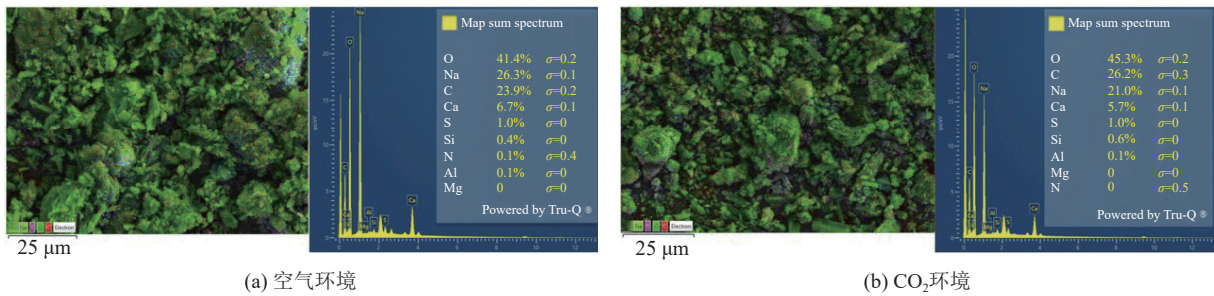


图 9 不同气体环境下自修复产物 Mapping 能谱图

Fig.9 Mapping energy spectra of self-repair products in different gas environments

2.5.2 不同气体环境下自修复产物 XRD

图 10a 中所展示的是空气条件下自修复产物的 XRD 测试结果,从物质的组成来看,与 MAPPING 能谱中所检测到的结果保持一致,自修复产物以钙盐和钠盐为主。其中钙盐以硅酸盐为主、碳酸盐为辅助,而钠盐以铝硅酸盐为主,以碳酸盐、碳酸氢盐为辅。图 10b 为 CO₂ 环境下自修复产物的 XRD 图,首先自修复产物的种类除硅酸盐外,几乎没有变化,但是以 CaCO₃ 和 Na₂CO₃ 混合物存在形式的峰位数量明显增多,说明碳酸盐在自修复产物中的占比有所增加,这与前文中能谱所反映的数据能够对应。此外,值得被

注意的是在检测中发现了一定量的碳酸氢三钠 (Na₃H(CO₃)₂ · H₂O),这是一种 Na₂CO₃ 与 NaHCO₃ 的混合物,对于 NaHCO₃,在空气环境下虽然也存在于自修复产物中,但是在图谱中无论是峰位的数量还是峰面积都远远小于 CO₂ 环境下的。导致 CO₂ 环境下自修复产物中出现较多的 NaHCO₃ 的原因就在于 Na₂CO₃ 的进一步碳化,即根本原因在于 CO₂ 浓度的影响,因此在裂隙自愈的过程中,适当浓度的 CO₂ 对于自愈产物的生成是有利的。

从 2 种环境下自修复产物的差异来看,CO₂ 环境虽然没有对自修复产物的物质种类造成很大影响,但

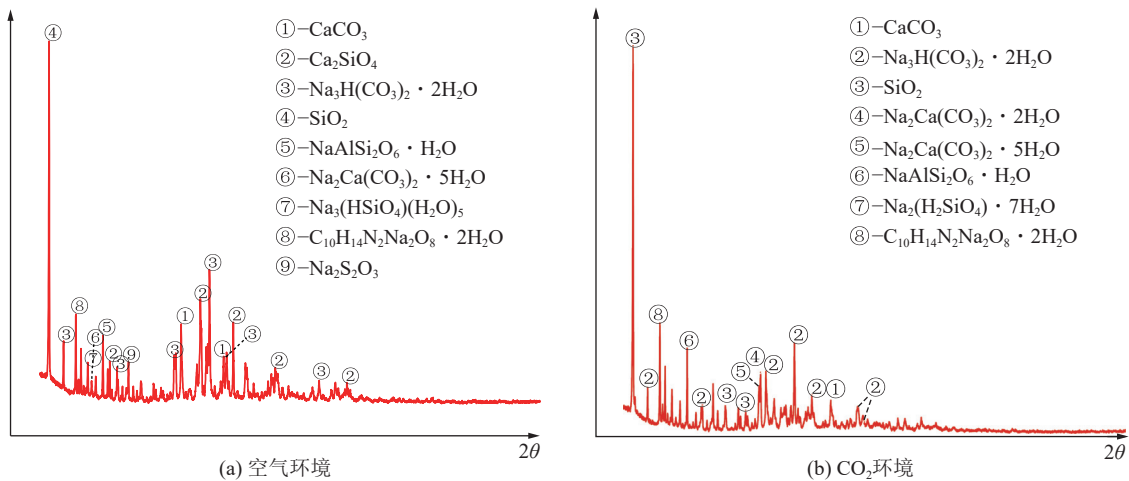


图 10 不同气体环境自修复产物 XRD 图

Fig.10 XRD diagrams of self-healing products in different gas environments

是对于增加 CaCO_3 的占比具有促进作用,同时其他离子形式的碳酸盐也有所增加,且 CO_2 环境下自修复产物中没有检测到硅酸钙的相关成分。由于在自修复产物和水化产物中检测到的络合剂的分子形态均没有发生改变,但事实证明络合剂的加入确实发挥了作用,因此认为络合剂起到催化剂的作用,在结合金属离子发生螯合作用后又将其释放,进而恢复到原有的形态,并在有需要时再一次发挥作用,即络合剂符合络合-沉淀反应原理。如图 11 所示,虽然 Ca^{2+} 和 Na^+ 均没有空的 d 轨道或 f 轨道可供络合剂的配位原子形成配位键,但是金属络合剂与钙离子接触时,其配位原子中存在的孤对电子依然能够与 Ca^{2+} 的空轨道形

成配位键,进而生成络合物。因此络合作用的对象主要为 Ca^{2+} ,络合剂在其中起到转运作用。 Na^+ 虽然不能与络合剂发生络合作用,不过由于离子交换作用,络合剂依然能够对部分 Na^+ 起到转运的作用。

3 讨 论

根据试验结果分析发现,自修复封孔材料的修复性能与现有自愈合水泥基材料的裂隙修复能力相比,其大大降低了裂隙自愈合的时间,且将裂隙的愈合宽度从普遍的 $100\sim 300\ \mu\text{m}$ ^[25-26] 提升到了毫米级别。出现这一现象的原因在于对封孔材料的改进,使自修复产物的生成并非由单一的碳化作用所致,而是由二次水化作用、碳化作用以及析出作用 3 类反应共同影响(图 12),其中以二次水化作用及碳化作用为主导,而析出作用在自修复产物生成中所起到的贡献相对较小,并且析出作用更多地发生于封孔材料的不完全水化阶段。碳化作用所生成的产物以 CaCO_3 为主,因此生成相对缓慢,但无论是平整度还是晶体的体积均大于其他反应所生成的物质。二次水化作用的生成产物以 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{S})$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{C}_3\text{S})$ 和 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 为主,同时包含少量的其他类型硅酸盐,该反应所生成自修复产物的量以及种类在各种反应结果中最多,同时部分水化产物也为碳化反应提供了原料^[27]。

通过对上述结果的总结,可以发现虽然不同环境下所生成自修复产物的物质类别基本一致,但是其占比及所呈现出的宏观形态差异明显,且不同环境下封孔材料裂隙自愈合的能力有较大差别。这主要是因为不同气体环境下,自修复产物的生成机理及主导作用存在较大差异。下面分别对 3 种环境下自修复产物的生成原理进行讨论。

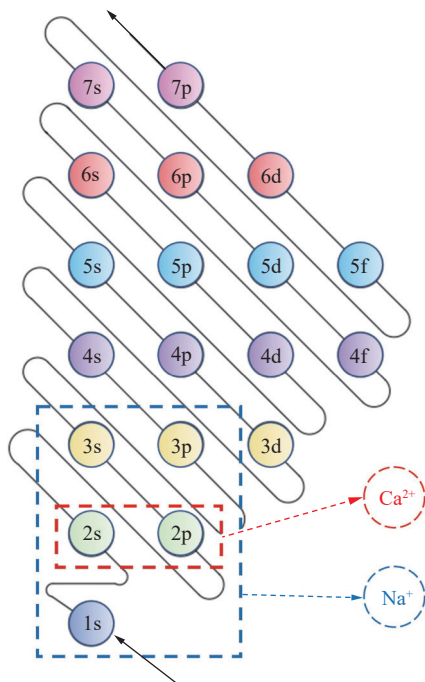


图 11 离子核外电子排布轨道

Fig.11 Electron arrangement orbitals outside the nucleus of ions

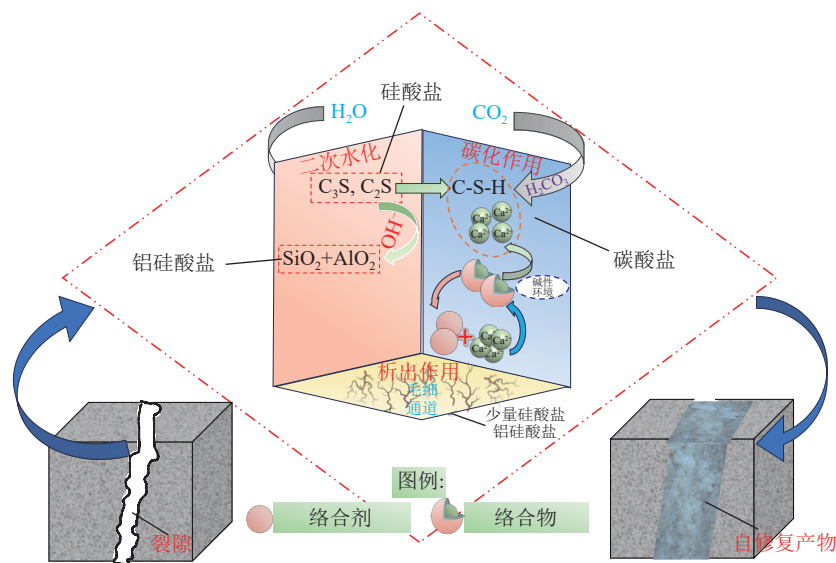


图 12 自修复产物生成原理

Fig.12 Principle of self-repair product generation

3.1 真空环境

真空环境是所有环境中最为单一的条件,在该环境中,由于没有外界气体环境,基体与外界环境之间的物质交换较少,绝大多数自修复产物的生成依赖于材料本身性质。从结果来看,即使在真空环境中仍然有少部分的自修复产物生成并覆盖在材料的表面,主要呈现小颗粒状,且分布相对均匀。真空环境下自修复封孔材料的质量几乎没有波动,说明封孔材料与该气体环境之间的物质交换很少,自愈合产物的生成全部依靠封孔材料本身的性质。封孔材料作为多孔介质^[28],其基体中存在着许多细小的毛细管通道,为基体中固有的自由水携带着自修复产物粒子实现毛细运动提供了运输通道。分析认为,真空环境下自修复产物的生成原因在于封孔材料中自由水的毛细运动,进而呈现出自修复产物在封孔材料表面析出。基体中自由水的含量影响自修复封孔材料的析出速率,在实际应用中的注浆初期阶段,当封孔材料与煤层之间出现细微裂隙时,基体中自由水含量较高,即使完全不依赖外界气体环境,依然能够生成一定量的自修复产物用于浆-煤之间漏气通道的修复。

3.2 CO₂ 环境

真空环境中所存在的析出作用依然存在于 CO₂ 环境中。在 CO₂ 环境中,自修复产物的生成速率和产量都有明显的提升。CO₂ 的存在被普遍认为是自修复产物生成的重要因素之一^[29],其作用在于为自修复产物中的碳酸盐的生成提供良好的物质基础。由于 CO₂ 并不能直接与 Ca²⁺ 反应^[30],而是需要溶解到水中并形成 CO₃²⁻,才能与 Ca²⁺ 反应生成沉淀。基于此,发生碳化反应的过程中应有水的参与,但是在实验所设

置的 CO₂ 环境中并没有加入额外的任何形式水分,所以该气体环境下的碳化反应中的水应全部来自基体中本身所含有水。在进行碳化作用的同时,封孔材料依然存在着一一定量的水分蒸发,基体中水分的减少导致 CO₂ 的溶解量降低。因此,封孔材料试件质量呈增速逐渐减小的递增状态。同时,由于基体无法从外界环境中获取二次水化所需要的水分,所以无法进行二次水化作用,由 CO₂ 环境中所生成的自修复产物没有硅酸盐且大部分为碳酸盐可以证明这一观点。

综上,CO₂ 环境下自修复产物的生成原因除了析出作用外,大部分原因在于 CO₂ 溶于材料中的自由水,并与材料中的金属离子发生碳化反应形成碳酸盐。因此适度提升 CO₂ 的浓度以及保持相对适宜的湿度环境,对于自修复产物中碳酸盐的形成具有促进作用。在实际应用中,由于矿井环境中 CO₂ 的浓度相对较高,并且由于煤层注水等工艺的存在,钻孔中的环境能够保持相对的湿润状态,这对于碳酸盐的生成较为有利。

3.3 空气环境

空气环境所含有气体种类更加复杂。在该环境下封孔材料的自愈合能力最佳。由于空气环境下依然有一定量的 CO₂ 存在,因此上述 CO₂ 环境中所存在的碳化反应也会发生。然而,空气环境下 CO₂ 的浓度仅占 0.03%,碳化作用的程度应远低于 CO₂ 环境下的,这从空气环境下自愈合产物中碳酸盐的占比远低于 CO₂ 环境也可证明这一观点。但自愈合的能力却呈现出相反的结果,原因在于空气环境下自修复产物中存在着较大比例的硅酸盐成分(如 Ca₂SiO₄),而这应归结于湿度的作用。一方面,基体可以从外界环

境的水蒸气中获取水分; 另外一方面, 适宜的湿度环境能够减少封孔材料中水分的蒸发, 保持材料主体湿度。这对于水泥的二次水化作用提供了适宜的环境条件。通过封孔材料质量的不断变化可以看出, 该环境下封孔材料与气体环境之间的物质交换最为频繁, 其中水分在物质交换中占据很大比例。另外, 由于二次水化作用及碳化作用对水分的消耗, 相对应的该环境下封孔材料基体中所含水分略有降低, 而部分修复产物为 Na 盐, 该类物质对水的溶解性相对较高, 因此含水量过高也不利于自修复产物的累积。

综上所述, 空气环境下自修复产物的生成包括上述原理中的析出作用、碳化作用以及二次水化作用, 其中二次水化作用所生成的硅酸盐占据主导地位, 碳化作用所生成的碳酸盐起到辅助作用, 析出作用贡献最小。出现这一现象的主要原因在于空气中水蒸气对封孔材料二次水化作用中水分的补充, 以及空气中 CO₂ 的浓度相对较低。

4 结 论

1) 封孔材料在空气环境下能够使得 1.82 mm 裂隙在 6 d 实现自愈, CO₂ 环境下 1.51 mm 的裂隙在 8 d 实现自愈, 而真空环境下历经 15 d 仅能使得裂隙宽度减小 0.1 mm, 无法完成裂隙自愈。且各环境下自修复产物的粗糙度差异较为明显, 空气环境自修复产物最为粗糙, 真空环境起伏略小, CO₂ 环境最为平整。在裂隙自愈速度上空气环境最快, CO₂ 次之, 真空环境最差; 从裂隙修复产物的致密性来看, CO₂ 环境最佳, 空气环境次之, 真空环境最差。不同环境下封孔材料质量呈现不同的变化趋势, 其中空气环境下质量波动最大, 分为失水减重阶段、动态增重阶段、二次失水减重阶段和稳定阶段; CO₂ 环境下封孔材料质量呈上升趋势, 分为迅速碳化增重阶段、缓速增重阶段和平衡阶段, 真空环境下封孔材料无明显质量变化。

2) 发现了 CO₂ 的存在使得封孔材料水化产物晶体积略有增加, 且可以有效降低封孔材料主体的孔隙率。因此井下气体环境中, CO₂ 浓度相对较高, 有利于自修复产物的生成, 同时对于增强封孔材料基体致密性、减小孔隙直径, 有效减少漏气通道具有积极作用。

3) 从析出作用、二次水化作用和碳化作用分别对自修复产物的生成机制进行分析, 不同环境下主要裂隙自愈的机理有所差异: 析出作用生成自修复产物发生在所有环境之中, 并在真空环境中发挥主要作用; 碳化作用生成碳酸盐发生于空气环境和 CO₂ 环境中,

并在 CO₂ 环境中占据主导地位; 二次水化作用所生成的以硅酸盐为主的自修产物种类最为广泛, 且主要发生在空气环境中, 并占据主导地位。

参考文献(References):

- [1] 乔伟, 刘梦楠, 孟祥胜, 等. 煤矿采动覆岩离层水害致灾因素勘查与预测评价[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 2031–2044.
QIAO Wei, LIU Mengnan, MENG Xiangsheng, et al. Exploration and prediction evaluation on causative factors of water inrush from separation layers of mining overburden in coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 2031–2044.
- [2] 吴强, 张保勇. 煤体中瓦斯水合固化的力学作用研究进展[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 720–738.
WU Qiang, ZHANG Baoyong, Progress in the mechanical effects of gas solidification by hydrate in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 720–738.
- [3] 李泉新, 许超, 刘建林, 等. 煤矿井下全域化瓦斯抽采定向钻进关键技术与实践[J]. 煤炭学报, 2022, 47(8): 3108–3116.
LI Quanxin, XU Chao, LIU Jianlin, et al. Key technology and practice of directional drilling for gas drainage in all the mining time and space in underground coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(8): 3108–3116.
- [4] 赵光明, 王艳芬, 艾洁, 等. 矿用水泥基注浆材料的发展及展望[J]. 中国矿业大学学报, 2024, 53(1): 1–22.
ZHAO Guangming, WANG Yanfen, AI Jie, et al. Development and prospect of cement-based grouting materials for coal mine[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024, 53(1): 1–22.
- [5] QI N, ZHOU S M, LIU Z Y, et al. Evaluation of inorganic and organic composite plugging materials with high performance and adaptive fracture scale[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 243: 213371.
- [6] SUN X Y, LI K, WANG X. Capsule-bag-type sealing technology for gas drainage boreholes and its application[J]. *Geofluids*, 2022, 2022: 1671859.
- [7] DESAI A, AUAD M L, SHEN H B, et al. Mechanical behavior of hybrid composite phenolic foam[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2008, 44(1): 15–36.
- [8] 曹晨明, 冯志强. 低黏度脲醛注浆加固材料的研制及应用[J]. 煤炭学报, 2009, 34(4): 482–486.
CAO Chenming, FENG Zhiqiang. Development and application of low viscosity urea-formaldehyde resin grouting material[J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(4): 482–486.
- [9] LI W Q, JIANG G C, NI X X, et al. Styrene butadiene resin/nano-SiO₂ composite as a water-and-oil-dispersible plugging agent for oil-based drilling fluid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 606: 125245.
- [10] MASUDA G, AKUTA S, WANG W Q, et al. Study on fast liquefaction and characterization of produced polyurethane foam materials from moso bamboo[J]. *Materials*, 2024, 17(15): 3751.
- [11] YE Q, JIA Z Z, PI Y, et al. Analysis on sealing method and sealing materials of gas drainage borehole[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 716: 485–489.

- [12] 熊路长. 填埋灰基碱激发复合水泥水化机理及其泡沫混凝土矿井应用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
XIONG Luchang. Study on hydration mechanism of composite cement stimulated by lime-based alkali in landfill and application of foamed concrete in mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [13] CHEN X M, ZHENG D T, JIAO H Z, et al. Study on the strength influence mechanism and cracking mechanism of stone powder-cement floor grouting materials[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 25850.
- [14] ANAND K, GOYAL S, REDDY M S. Development of biocementitious grout using a silica fume-based bacterial agent for remediation of cracks in concrete structures[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2024, 36(10): 04024304.
- [15] WANG R Y, YU J Y, LIU Q T, et al. Influence of inorganic compounds on self-repairing capability and frost resistance of concrete incorporating ion chelating agent[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 91: 109754.
- [16] CAPPELLESSO V, FERRARA L, GRUYAERT E, et al. Resilient crystalline admixture in ultra-high performance self-healing concrete under cyclic freeze-thaw with de-icing salts[J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 181: 107524.
- [17] CHENG Z H, CONG S Y, NAN J M, et al. Analyzing the macroscopic/mesoscopic mechanical properties and fatigue damage of graphene oxide/microcapsule self-healing concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 80: 107891.
- [18] 石达, 史才军, 吴泽媚, 等. 基于水泥基材料组分的自愈合研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(7): 7096–7106.
SHI Da, SHI Caijun, WU Zemei, et al. , Advances in autogenous self-healing of cementitious materials[J]. *Materials Review*, 2021, 35(7): 7096–7106.
- [19] 姚嘉诚, 延永东, 徐鹏飞, 等. 水泥基渗透结晶型防水材料 and 纳米二氧化硅改性混凝土自修复性能的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(6): 1772–1777.
YAO Jiacheng, YAN Yongdong, XU Pengfei, et al. Self-healing properties of concrete modified by cementitious capillary crystalline waterproofing and nano-silica[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(6): 1772–1777.
- [20] SNOECK D, DEWANCKELE J, CNUUDE V, et al. X-ray computed microtomography to study autogenous healing of cementitious materials promoted by superabsorbent polymers[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 65: 83–93.
- [21] MAES M, SNOECK D, DE BELIE N. Chloride penetration in cracked mortar and the influence of autogenous crack healing[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115: 114–124.
- [22] QURESHI T, KANELLOPOULOS A, AL-TABBAA A. Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-II: Impact of age and the role of optimised expansive minerals in healing performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 194: 266–275.
- [23] SULEIMAN A R, NEHDI M L. Effect of environmental exposure on autogenous self-healing of cracked cement-based materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 111: 197–208.
- [24] 司磊磊, 师伟峰, 魏建平, 等. 基于自修复效应的封孔材料裂隙自愈合特性[J/OL]. *煤炭学报*, 2023; 1–14. (2023–05–19). [http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx? filename=MTXB20230517001 &dbname=CJFD&dbcode=CJFQ](http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=MTXB20230517001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ).
SI Leilei, SHI Weifeng, WEI Jianping, et al. Self-healing characteristics of cracks in sealing materials based on self-healing effect[J/OL]. *China Industrial Economics*, 2023: 1–14. (2023–05–19). [http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx? filename=MTXB20230517001 &dbname=CJFD&dbcode=CJFQ](http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=MTXB20230517001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ).
- [25] ROIG-FLORES M, PIRRITANO F, SERNA P, et al. Effect of crystalline admixtures on the self-healing capability of early-age concrete studied by means of permeability and crack closing tests[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114: 447–457.
- [26] YILDİRİM G, KHAIVI A H, YEŞİLMEN S, et al. Self-healing performance of aged cementitious composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 87: 172–186.
- [27] 钟旷楠, 刘志超, 王发洲. 碳化养护制备钢渣粉 3D 打印材料及其性能研究[J]. *材料导报*, 2024, 38(14): 169–176.
ZHONG Kuangnan, LIU Zhichao, WANG Fazhou. Preparation and properties of CO₂ curable steel slag powder 3D printing material[J]. *Materials Reports*, 2024, 38(14): 169–176.
- [28] HAN B, CHEN X M, PAN Y H, et al. Diffusion model of cement slurry in porous media considering porosity variation and percolation effect[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(3): 1919.
- [29] HU X, HE P P, SHI C J. Carbonate binders: Historic developments and perspectives[J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 175: 107352.
- [30] SHI C J, WANG D H, HE F Q, et al. Weathering properties of CO₂-cured concrete blocks[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 65: 11–17.