

工程水泥基复合材料自愈合过程与产物

阚黎黎^{1,2}, 施惠生¹, 瞿广飞², 宁平²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092;

2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 借助环境扫描电镜(ESEM)对纤维表面以及15, 30, 50 μm 不同宽度裂缝自愈合产物的生长过程进行了连续观察, 结合EDS(energy dispersive spectroscopy)、TEM(transmission electron microscopy, 透射电镜)、XRD(X-ray diffraction)及FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)等先进研究手段, 对工程水泥基复合材料(ECC)裂缝自愈合产物的化学特性进行了分析. 结果表明, 体系中水泥基材料的进一步水化及C-S-H凝胶和 CaCO_3 晶体的生成是裂缝自愈合的主要原因. 宽度15 μm 裂缝的自愈合产物主要为C-S-H凝胶; 宽度30 μm 裂缝的自愈合产物主要为C-S-H凝胶和 CaCO_3 ; 观察周期内, 宽度50 μm 形成的自愈合产物量无法填满裂缝. 从微观层次上看, 宽度30 μm 以下的裂缝几乎都能完全自愈合. 同时, ECC材料中的PVA(聚乙烯醇)纤维有亲水特性, 为自愈合产物的形成提供了成核点, 有助于ECC材料自愈合产物的形成和生长.

关键词: 工程水泥基复合材料; 自愈合; 过程; 产物

中图分类号: TU 528

文献标识码: A

Self-healing Processes and Products of Engineered Cementitious Composites Materials

KAN Lili^{1,2}, SHI Huisheng¹, QU Guangfei², NING Ping²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The growth processes of self-healing products on 15 μm , 30 μm , and 50 μm cracks as well as on fiber surfaces were displayed by means of ESEM. The chemical characterizations of healing products were reported by applying many advanced research technologies such as EDS, TEM, XRD and FTIR. These results suggest that further hydration of cementitious materials and the formation of C-S-H

gel and CaCO_3 crystals are the main reasons for the self-healing phenomena. C-S-H is the main self-healing product for crack widths of 15 μm , and C-S-H and CaCO_3 are the main self-healing products for crack widths of 30 μm . Self-healing products couldn't fill in the crack widths of 50 μm within observation period. At the micro-level, cracks below 30 μm in width can be almost totally healed. Meanwhile, PVA fibers with hydrophilic nature in ECC provide nucleation sites for healing products that may aid in the self-healing of ECC.

Key words: engineered cementitious composites(ECC); self-healing; process; product

因荷载、高温下的体积变化、徐变、收缩以及冻融循环等因素导致的水泥基材料开裂一直是建筑工程界不可避免的问题^[1], 开裂不仅影响了材料的力学性能, 更为重要的是裂缝为腐蚀性介质的侵入提供了通道, 由此加速了水泥基材料的破坏及钢筋的锈蚀, 从而影响了水泥基材料的耐久性. 因此, 寻找一种无需外界干扰自身就能够愈合裂缝的新型水泥基材料变得极为迫切.

在无外界作用情况下, 材料本身具有自我恢复, 令裂纹愈合的能力, 称为自愈合. 1836年, 法国科学院(Academy of Science)发现了潮湿环境下混凝土细小裂缝的自愈合现象^[2]. 试验结果证实^[3-5], 由于裂缝的自愈合导致了裂缝处渗水量的减少. 裂缝自愈合减少了裂缝的宽度, 从而提高了材料的耐久性以及力学性能, 这对于防水结构以及延长基础设施的使用年限至关重要. 目前, 虽然自愈合现象已被广泛研究, 但有关自愈合过程以及自愈合产物的研究却很少涉及.

基于微观力学设计的工程水泥基复合材料(ECC)

收稿日期: 2010-07-06

基金项目: 美国国家自然科学基金(CMMI 0700219)

第一作者: 阚黎黎(1980—), 女, 讲师, 工学博士, 主要研究方向为新型建筑材料与固体废弃物利用. E-mail: kanlilil@163.com

通讯作者: 施惠生(1953—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为高性能水泥基材料. E-mail: shs@tongji.edu.cn

是一类在纤维掺量极低的情况下(通常纤维体积掺量为 2.0%或以下)实现多裂缝平稳展开^[6-8],呈现出极高延展性的新型纤维增强水泥基复合材料,其高于 3.0%的应变能力(图 1^[9])是普通混凝土的几百倍.从图 1 中也可以看出,即便是在较高应变的破坏下,裂缝宽度仍保持在 60 μm 以下的范围内.此外,与普通的混凝土或纤维增强材料通过配筋来解决裂缝开裂不同,ECC 对裂缝的自控能力是材料自身的一种属性,它与配筋率以及结构尺寸没有关系.ECC 材料独有的细密多裂缝开裂特性将有助于裂缝自愈合的发生^[10-11].大量的研究^[12-17]已经证实了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.本文就 ECC 材料的裂缝特性,不同宽度裂缝的自愈合过程,以及裂缝的自愈合产物进行了初步探索研究.

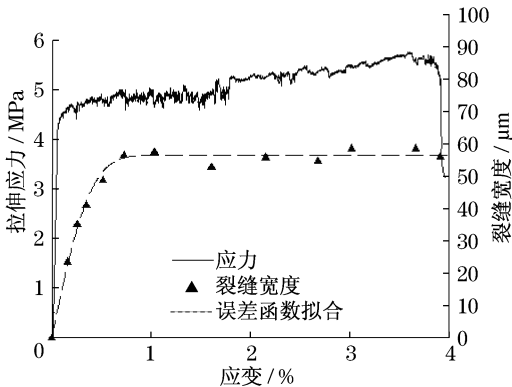


图 1 典型的 ECC 拉伸应力—应变曲线及裂缝宽度发展示意图^[9]

Fig.1 Typical tensile stress-strain curve and crack width development of ECC^[9]

1 试验

1.1 主要原材料

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(polyvinyl alcohol,聚乙烯醇)纤维以及 W. R. Grace 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与物理性质见表 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黏结作用,纤维表面进行了油剂处理(质量分数为 1.2%)^[18-20].

ECC 材料的具体配比设计见表 3.

表 1 粉煤灰的化学组成与物理性质

Tab.1 Chemical compositions and physical properties of fly ash

质量分数/%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
5.57	59.50	22.20	3.90
质量分数/%			
SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量
0.19	1.11	2.75	0.21
密度/(kg · m ⁻³)		45 μm 筛余量/%	
2.18		9.6	
			需水量比/%
			93.4

表 2 PVA 纤维的物理力学特性

Tab.2 Physical and mechanical characteristics of PVA fiber

平均直径/ μm	平均长度/ mm	抗拉强度/ MPa	密度/ (kg · m ⁻³)	弹性模量/ GPa	伸长率/ %
39	12	1 600	1 300	42.8	6.0

表 3 ECC 材料配比

Tab.3 Mix design proportion for ECC specimen

质量分数/%						水胶比 ¹⁾
水泥	砂	粉煤灰	高效减水剂	水	纤维	
27	22	33	0.4	16	1.3	0.267

1)水胶比为用水质量与胶凝材料(水泥和粉煤灰)质量之比.

1.2 ECC 材料的制备

ECC 在材料组成上与传统的纤维增强混凝土(fiber reinforced concrete,FRC)很类似,由水、水泥、骨料、掺合料、纤维,以及一些化学外加剂组成.与 FRC 不同的是,它没有使用粗骨料,纤维掺量不是很高,体积分数在 2.0%(质量分数为 1.4%)左右.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 20 L 的 Hobart 压力搅拌机内搅拌 2 min,使原料充分搅拌均匀.先加水,然后加入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,搅拌时间的终止以纤维浆体不成团、结块为判断依据,保证纤维的充分分散,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 300.0 mm × 76.2 mm × 12.7 mm 的长方体试模中成型,振捣密实后置于标准实验室中空气养护.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 24 h 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设定龄期.

1.3 试验设计

1.3.1 单轴直接拉伸试验

拉伸实验前,将尺寸为 300.0 mm×76.2 mm×12.7 mm 的 ECC 长条型试件左右各截取一部分,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,本实验中拉伸实验前,对试件两端部正反面分别用建筑结构胶粘贴尺寸为 76.2 mm×50.0 mm(长×宽)的 4 片铝片进行加固. 采用美国密歇根大学ACE-MRL 实验室 MTS(型号 810)万能试验机进行拉伸实验,实验装置见图 2. 采用位移控制,加载速度为 0.002 5 mm·s⁻¹. 通过 2 个 LVDT(linear variable displacement transducers)测量拉伸长度变化,测量标距为 101.6 mm.



图 2 单轴拉伸试验装置
Fig.2 Uniaxial tensile test setup

1.3.2 裂缝宽度的测定

当应变达到设定值时(0.3%,0.5%,1.0%及2.0%),从拉伸装置上取下试件,在卸载状态下通过便携式显微镜对每一试件裂缝的基本性能进行统计. 包括:裂缝数量(为了便于统计,在每块试件的中央平行于拉伸方向画一条直线,仅统计通过此直线的裂缝数量)、平均裂缝宽度(因所用显微镜最小刻度为 10 μm,故统计数据时仅统计宽度≥10 μm 的裂缝)以及最大裂缝宽度. 每一数据来自 6 块试件的平均值.

1.3.3 干湿自愈合循环

参考文献[10-11]的试验结果,本试验中采用干湿循环环境考察 ECC 材料裂缝的自愈合行为. 预加拉伸应变产生裂缝后,将带有裂缝的试件置于水中 24 h 后,置于实验室空气中 24 h. 这称为一个干湿循环.

2 实验结果及讨论

2.1 ECC 材料的裂缝特性

表 4 列出了龄期为 3 d 和 90 d 的试件在不同程

度预加拉伸应变破坏下裂缝的特性. 正如表 4 所显示的那样,即使在预加应变高达 2.0%的情况下,3 d 龄期试件裂缝的最大宽度仅为 80 μm,90 d 龄期试件裂缝的最大宽度仅为 70 μm. 从不同龄期试件相比较看来,在相同的拉伸应变条件下,90 d 龄期试件有较多的裂缝数量,但平均裂缝宽度却小于 3 d 龄期试件,这可能是因为较长龄期试件中水化的进一步进行导致了基体化学黏结力以及纤维与基体界面间摩擦应力的提高. 进一步的水化会使得材料的微观结构更加地均匀致密化,有利于微裂纹的形成.

表 4 预加拉伸应变下 ECC 材料的裂缝特性
Tab.4 Crack characteristics of pre-loaded ECC

拉伸应变/ %	龄期/ d	裂缝数量/ 条	平均裂缝 宽度/μm	最大裂缝 宽度/μm
0.3	3	5	24	40
5.0	3	9	29	50
1.0	3	19	29	60
2.0	3	27	35	80
0.3	90	6	14	30
0.5	90	9	13	40
1.0	90	24	15	50
2.0	90	50	18	70

2.2 ECC 材料自愈合过程研究

本实验中选取 90 d 龄期的 ECC 材料为研究对象,采用环境扫描电镜 ESEM (environmental scanning electron microscope,FEI Quanta 200 3D,加速电压为 30 kV,实验室室内环境下操作)对裂缝宽度分别为 15,30 及 50 μm 的裂缝以及纤维表面在每个干湿循环条件下裂缝的自愈合过程进行连续观测,直至第 49 个循环. 实验过程中,每次循环后采用 ESEM 对每一裂缝位置在不同放大倍数下进行连续拍摄,以便下次循环后找到裂缝的同一位置,确保对裂缝进行连续的原位观察. 试验结果见图 3 至图 6.

由图 3 至图 5 可知,所有宽度的裂缝,在第 1 个干湿循环条件后,裂缝里已经长出了明显的自愈合产物. 对于宽度为 15 μm 的裂缝,纤维状的自愈合产物最初从裂缝表面两侧开始生长,直至最终搭接在一起. 随着养护循环环境的增加,自愈合过程的不断进行,纤维状的自愈合产物变得愈加密集,直至 49 个循环时,裂缝几乎已经完全愈合. 对于宽度为 30 μm 的裂缝而言,在第 1 个干湿循环后,裂缝中就可观测到颗粒状和纤维状的自愈合产物. 在较小宽度的裂缝中,颗粒状的自愈合产物没有出现. 随着循环的进一步进行,纤维状的自愈合产物变得越来越

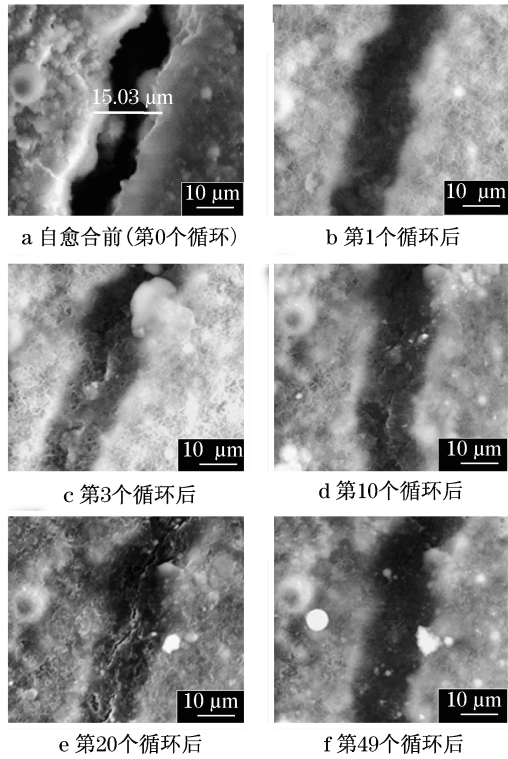


图 3 宽度为 15 μm 裂缝自愈合过程 ESEM 图
Fig.3 ESEM images of self-healing process in ECC (15 μm crack width)

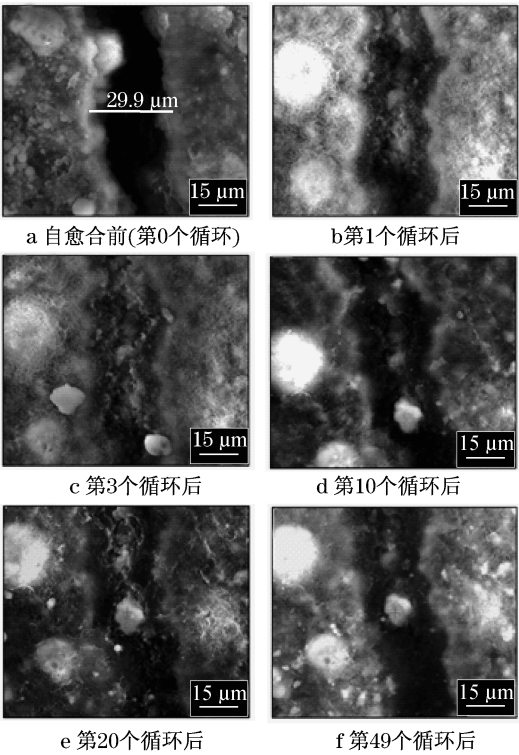


图 4 宽度为 30 μm 裂缝自愈合过程 ESEM 图
Fig.4 ESEM images of self-healing process in ECC (30 μm crack width)

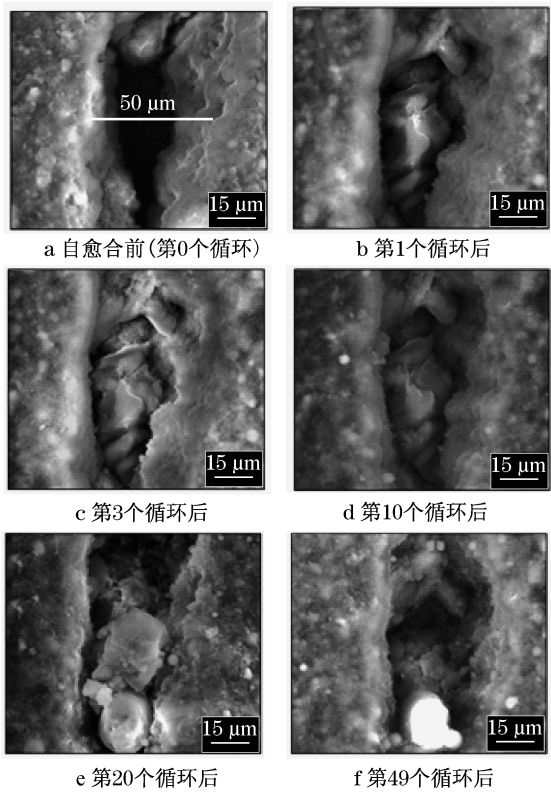


图 5 宽度为 50 μm 裂缝自愈合过程 ESEM 图
Fig.5 ESEM images of self-healing process in ECC (50 μm crack width)

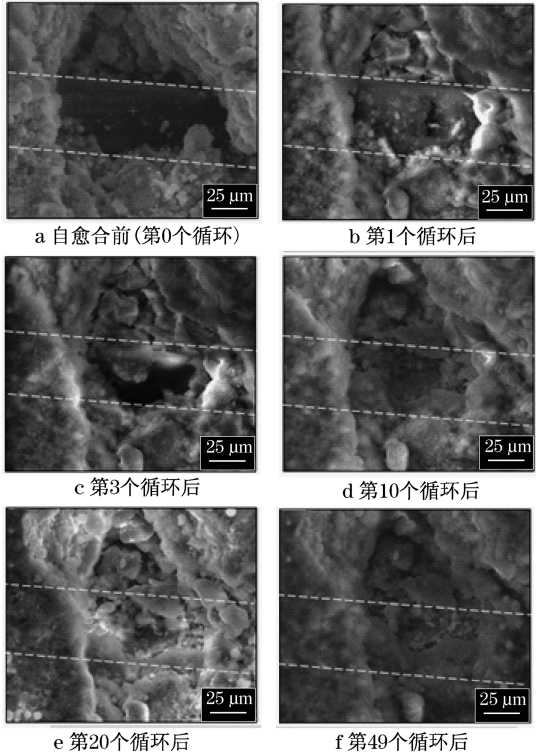


图 6 自愈合过程中纤维表面 ESEM 图
Fig.6 ESEM images of self-healing process in ECC on fiber surface

致密并且从裂缝两侧进一步生长,最终几乎架接了整个裂缝.第 49 个循环后,裂缝中颗粒状的自愈合产物仍可以被观测到.对于宽度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的裂缝,纤维状的产物可以被观测到,然而,最终它们却不能架接整个裂缝.颗粒状的产物也可以被观测到,但是直至 49 个循环时,裂缝仍能清晰可见,自愈合产物不是很多.总的看来,纤维状物质是宽度为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 裂缝自愈合的主要产物,宽度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的裂缝包括了纤维状和颗粒状的自愈合产物,在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 裂缝中仅有较少的自愈合产物被观测到.直至第 49 个循环,裂缝宽度在 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下的裂缝几乎能完全自愈合.

同时,架接裂缝的 PVA 纤维表面也为自愈合产物的产生提供了有利条件.在自愈合过程中,许许多多纤维状的自愈合产物生长在 PVA 纤维的表面上.正如图 6 所显示的那样,10 个干湿循环后,由于大量自愈合产物的生长覆盖,单凭肉眼已经很难把纤维和基体区分开.结合 ECC 相关理论以及现有的自愈合产生机理^[10-11],大量自愈合产物覆盖在纤维表面的生长主要是由于 PVA 纤维表面的亲水特性,提供了一 OH 基团,从而便于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成,有利于自愈合的发生.

2.3 ECC 材料自愈合产物的化学特性分析

ESME 形象地展示了自愈合的发展变化过程,以下将借助 EDS (energy dispersive spectroscopy) 能谱、XRD (X-ray diffraction) 以及 FTIR (fourier transform infrared spectroscopy) 对自愈合产物的化学特性进行分析研究.

2.3.1 EDS 能谱分析

为了分析自愈合产物的化学特性,采用 EDAX Phoenix 公司生产的 EDS 仪器对试样进行能谱分析.通过 ESEM 的观测,纤维状自愈合产物 A(图 7a)和颗粒状自愈合产物 B(图 7b)清晰可见.每种产物至少取 3 处不同位置进行 EDS 能谱分析.分析结果见表 5.

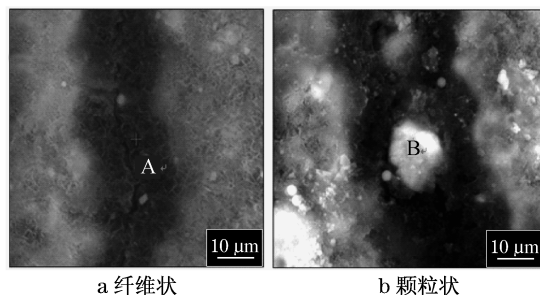


图 7 自愈合产物
Fig.7 Healing product

表 5 纤维状自愈合产物 A 和颗粒状自愈合产物 B 的 EDS 元素分析值(原子量百分比小于 1% 的元素未列出)

Tab.5 EDS element analysis of self-healing product A ('fiber-like') and B ('stone-like'.) Elements less than 1% concentration unlisted %

元素	自愈合产物 A	自愈合产物 B
C	0	9.6 ± 0.9
O	72.9 ± 0.8	62.5 ± 0.3
Mg	10.3 ± 0.4	5.1 ± 0.4
Al	2.8 ± 0.1	2.1 ± 0.1
Si	4.4 ± 0.3	2.7 ± 0.1
Ca	9.1 ± 0.6	17.3 ± 0.8

从表 5 中可以看出,纤维状自愈合产物 A 的 Ca, Si 原子量比例约为 $2.07((9.1 \pm 0.6)/(4.4 \pm 0.3))$,颗粒状自愈合产物 B 的 O, Ca 原子量比例为 $3.62((62.5 \pm 0.3)/(17.3 \pm 0.8))$,由此可以粗略推断出纤维状的自愈合产物 A 可能为水化产物 C-S-H 凝胶,颗粒状自愈合产物 B 可能为 CaCO_3 . 然而,产物 A 同时也可能是 C-S-H 凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合物(EDS 元素分析中没有 C),产物 B 很可能包含了 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 (EDS 元素分析结果显示 Ca 元素的含量很高),因此,只通过计算元素的原子量比例来推断化合物的种类是不大可靠的.此外,实验中电子束和样品接触的相互作用范围可能只有 $1\text{ }\mu\text{m}^3$ 的数量级,试验结果所显示的元素分析很可能不是单纯来自于自愈合产物,极有可能还包含了自愈合产物周围的其他物质.所以,单纯通过 EDS 能谱分析很难确定自愈合产物的化学性能,还需要结合其他表征手段来共同分析研究.

2.3.2 XRD 及 FTIR 实验结果分析

自愈合产物化学组分的确定对于将来制备性能优良的自愈合 ECC 材料至关重要,因此为了进一步完善 ESEM-EDS 的试验结果,XRD 和 FTIR 被用于自愈合产物的分析中.正如图 8 所示,试件自愈合后,裂缝中白色的自愈合产物肉眼可见.从裂缝表面轻刮一些白色粉末用于透射电镜 AEM (analytical electron microscope; JEOL 2010F) 分析.如图 9 所示,TEM-EDS 结果显示此白色粉末为 CaCO_3 .

使用美国密歇根大学材料科学与工程学院 X 射线衍射仪 (XRD; Rigaku 旋转阳极; 铜靶, 波长 0.154 nm ; 0.02° 步长; 2 s 停留时间) 和傅里叶红外光谱 (FTIR, 型号 Jasco-4100; 发送模式 4 cm^{-1} 扫描分辨率) 对自愈合产物的分析结果见图 10 及图 11.

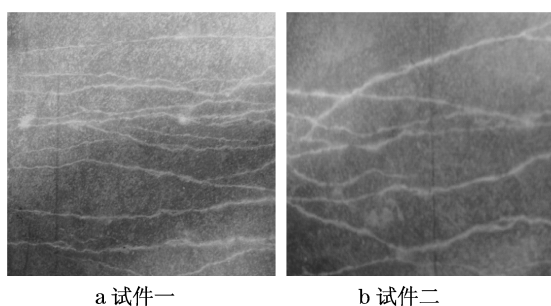


图8 10个干湿自愈合循环后 ECC 试件表面图片
Fig.8 Self-healing ECC specimens surface after
10 wet dry conditioning cycles

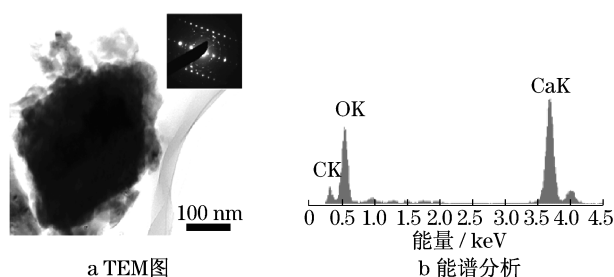


图9 ECC自愈合产物的 TEM 测试结果及能谱分析图谱
Fig.9 TEM image of ECC healing product
and its EDS spectrum

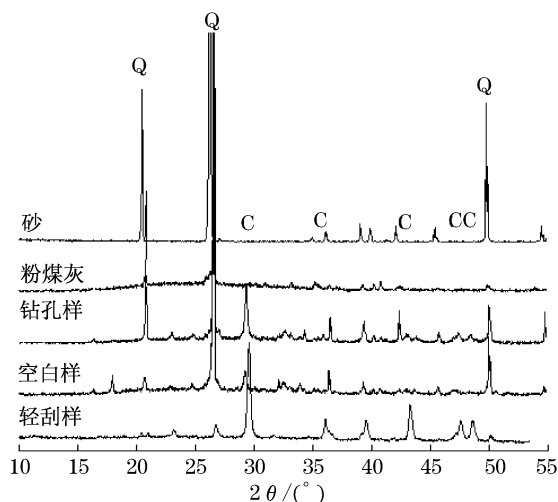


图10 ECC材料自愈合产物 XRD 衍射分析
(Q—石英;C—碳酸钙)
Fig.10 XRD diffraction patterns of self-healing
products in ECC (Q-quartz;C-CaCO₃)

实验中对几种物质进行了 X-衍射分析:制备 ECC 原材料砂及粉煤灰,空白样(来源于预加单轴直接拉伸应变破坏,没有经历过自愈合过程),从裂缝中自愈合产物表面钻孔得到的样品记为钻孔样,使用刀尖沿着裂缝表面轻刮得到的粉末记为轻刮样。

正如图 10 衍射结果所示,砂子和粉煤灰(制备

ECC 组分)主要含有石英组分(Q).空白样包含石英和部分碳酸钙.相对于微裂缝中微量的自愈合产物,钻孔所取得的粉末样品应该是自愈合产物和基体材料的混合物.刀尖轻刮所取得的粉末样品应该是较为纯净的自愈合产物.衍射结果显示轻刮样尽管仍含有石英晶体,但绝大部分衍射峰和碳酸钙衍射峰十分吻合.总体看来,XRD 实验结果显示碳酸钙是 ECC 自愈合产物的主要结晶相.结合图 11 所示,空白样、钻孔样和轻刮样 3 种粉末试样的红外光谱图很相似,虽然无法区分 CaCO₃,MgCO₃ 还是其他的碳酸化合物,但 1 350~1 550 cm⁻¹ 是 CO₃²⁻ 的特征波数,结合波数为 875 cm⁻¹ 处较强的特征峰,说明样品中的 CaCO₃ 以方解石的形式存在。

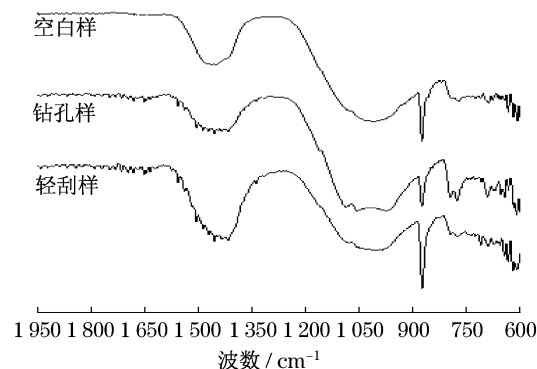


图11 ECC材料自愈合产物 FTIR 图谱
Fig.11 FTIR spectra of self-healing products in ECC

波数为 900~1 100 cm⁻¹ 较宽范围内的峰是各种硅酸盐的特征波数.790,780,690 cm⁻¹ 位置处的峰为石英的特征谱带(石英来源于制备 ECC 原材料的砂或粉煤灰).3 种样品中这 3 个位置处的峰虽然很微弱,但是在钻孔样样品中仍能发现这 3 个峰.此外,图谱中的噪音干扰(1 500 cm⁻¹ 以上或 700 cm⁻¹ 以下的峰)是由于空气中水蒸气的影响.空气中 CO₂ 气体的影响(图中没有显示出)十分微弱。

硅酸盐基团结合的微弱峰是图谱中 3 种样品的主要区别.首先,在轻刮样图谱中较为微弱,暗示了自愈合产物主要为碳酸钙.其次,钻孔样图谱中,不是一个单峰,而是一个较宽的范围,在 1 090,1 060 和 970 cm⁻¹ 位置,这可能是由于 CO₂ 消耗的是从 C-S-H 周围浸出的 Ca,而不是结合 CH 生成碳酸钙.当这一过程发生时,C-S-H 周围的 Si 变得高度密集,因而导致 FTIR 峰向更高波数偏移。

3 结论

具有良好延展性和裂缝自控能力的 ECC 材料

具有很多有利于裂缝自愈合行为的特性. 即便在高达 2.0% 预加拉伸破坏应变条件下, ECC 材料裂缝的最大宽度仍在 $80\ \mu\text{m}$ 以下. 与 3 d 龄期试件相比, 90 d 龄期试件拥有更多及较小宽度的裂缝. 不同宽度裂缝的自愈合产物有所不同: 宽度 $15\ \mu\text{m}$ 裂缝的自愈合产物主要为 C-S-H 凝胶, 宽度 $30\ \mu\text{m}$ 裂缝的自愈合产物主要为 C-S-H 凝胶和 CaCO_3 . 观察周期内, 裂缝宽度达 $50\ \mu\text{m}$ 后形成的自愈合产物量无法填满裂缝. 从微观层次上看, 宽度 $30\ \mu\text{m}$ 以下的裂缝几乎都能完全自愈合, 宽度 $50\ \mu\text{m}$ 以上的裂缝则难以自愈合. 体系中水泥基材料的进一步水化及 C-S-H 凝胶和 CaCO_3 晶体的生成是裂缝自愈合的主要原因. 同时, ECC 材料中的 PVA 纤维有亲水特性, 为自愈合产物的形成提供了成核点, 有助于 ECC 材料自愈合产物的形成和生长.

参考文献:

- [1] Jacobsen S, Marchand J, Gerard B. Concrete crack I. Durability and self-healing—a review, concrete under severe conditions [M]. Tromsø: E&FN Spon, 1998.
- [2] Kenneth R L, Floyd O S. Autogenous healing of cement paste [J]. ACI Mater Journal, 1956, 52(6): 52.
- [3] Edvardsen C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete [J]. ACI Mater Journal, 1999, 96(6): 448.
- [4] Ripphausen B. Investigations of the water permeability and repair of reinforced concrete structures with through cracks [D]. Aachen: RWTH Aachen, 1989.
- [5] Granger S, Loukili A, Pijaudier-Cabot G, et al. Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: mechanical tests and acoustic emission analysis [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(4): 519.
- [6] Li V C. On engineered cementitious composites (ECC)—a review of the material and its applications [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(3): 215.
- [7] Wang S. Micromechanics based matrix design for engineered cementitious composites [D]. Ann Arbor: Department of Civil and Environmental Engineering of University of Michigan, 2005.
- [8] Li V C. From micromechanics to structural engineering—the design of cementitious composites for civil engineering applications [J]. JSCE J of Struc Mechanics and Earthquake Engineering, 1993, 10(2): 37.
- [9] Maalej M, Hashida T, Li V C. Effect of fiber volume fraction on the off-crack plane energy in strain-hardening engineered cementitious composites [J]. Journal of American Ceramics Society, 1995, 78(12): 3369.
- [10] Li V C, Yang E H. Self healing in concrete materials, in self healing materials: an alternative approach to centuries of materials sciences [M]. [S. l.]: Springer, 2007.
- [11] Yang Y Z, Lepech M, Yang E H, et al. Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39: 382.
- [12] Ismail M, Toumi A, Francois R, et al. Effect of crack opening on local diffusion of chloride inert materials [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(4): 711.
- [13] Hearn N. Self-healing, autogenous healing and continued hydration: what is the difference? [J]. Materials and Structures, 1998, 31(8): 563.
- [14] Reinhardt H, Joos M. Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width [J]. J Cement Concrete Res, 2003, 33(7): 981.
- [15] Termkhajornkit P, Nawa T, Yamashiro Y, et al. Self-healing ability of fly ash-cement systems [J]. Cement & Concrete Composites, 2009, 31(3): 195.
- [16] Ter Heide N. Crack healing in hydrating concrete [D]. Delft: TU Delft, 2005.
- [17] Neville A. Autogenous healing — a concrete miracle? [J]. Concrete International, 2002, 24(11): 76.
- [18] Li V C, Wang S, Wu C. Tensile strain-hardening behavior of PVA-ECC [J]. ACI Materials Journal, 2001, 98: 483.
- [19] Li V C, Wu S, Wang A, et al. Interface tailoring for strain-hardening PVA-ECC [J]. ACI Materials Journal, 2002, 99: 463.
- [20] Wang S, Li V C. Polyvinyl alcohol fiber reinforced engineered cementitious composites: material design and performance [C] // Proceedings of International RILEM Workshop on HPFRCC in Structural Applications. Honolulu: [s. n.], 2006: 65–73.