

# Five years of research experience at Politecnico di Milano on self-healing cement based materials

## Cinque anni di ricerca al Politecnico di Milano sulla capacità di autoriparazione dei materiali cementizi

L. Ferrara<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Civil and Environmental Engineering, Politecnico di Milano, Milan, Italy*

**ABSTRACT:** Worldwide increasing consciousness for sustainable use of natural resources has made “overcoming the apparent contradictory requirements of low cost and high performance a challenging task” as well as a major concern. The importance of sustainability as a requisite which has to inform structure concept and design has been also recently highlighted in Model Code 2010. In this context, the availability of self-healing technologies, by controlling and repairing “early-stage cracks in concrete structures, where possible”, could, on the one, hand prevent “permeation of driving factors for deterioration”, thus extending the structure service life, and, on the other hand, even provide partial recovery of engineering properties relevant to the application. The author’s research group has undertaken a comprehensive research project, focusing on both experimental characterization and numerical predictive modelling of the self healing capacity of a broad category of cementitious composites, ranging from normal strength concrete to high performance cementitious composites reinforced with different kinds of industrial (steel) and natural fibres. Both autogenous healing capacity has been considered and self-healing engineered techniques, including the use of presaturated natural fibres as well as of tailored admixtures. Tailored methodologies have been employed to characterize the healing capacity of the different investigated cement based materials. These methodologies are based on comparative evaluation of the mechanical performance measured through 3- or 4- point bending tests. Tests have been performed to pre-crack the specimens to target values of crack opening, and after scheduled conditioning times to selected exposure conditions, ranging from water immersion to wet and dry cycles to exposure to humid and dry climates. As a further step a predictive modelling approach, based on modified microplane model, has been formulated. The whole experimental and numerical investigation represents a comprehensive and solid step towards the reliable and consistent incorporation of self healing concepts and effects into a durability-based design framework for engineering applications made of or retrofitted with self healing concrete and cementitious composites.. / La crescente attenzione nei confronti dell’utilizzo consapevole delle risorse naturali ha posto, anche nel settore della ingegneria civile, la sfida tesa a superare la apparente contraddizione fra i requisiti di minimo costo e massima prestazione di un materiale da costruzione, di un elemento strutturale, di una struttura e/o costruzione nel suo complesso. Peraltro i più recenti codici di progettazione, quale il Codice Modello 2010 del *fib*, hanno esplicitamente inserito il requisito di *sostenibilità* fra quelli che debbono governare la concezione e la progettazione strutturale. In tale contesto è da guardarsi con estremo interesse alla possibilità di progettare, realizzare ed utilizzare materiali da costruzioni “autoriparanti”, capaci, attraverso appunto la attivazione di meccanismi di autoriparazione di un qualsivoglia danno, da un lato di prevenire l’ingresso di agenti aggressivi che porterebbero al deterioramento dei materiali e delle prestazioni strutturali, estendendo quindi la vita utile della struttura, e, se del caso, altresì di garantire un parziale recupero delle prestazioni fisiche e meccaniche del materiale stesso rilevanti ai fini della applicazione in questione. L’autore, con il suo gruppo di ricerca e nell’ambito di diversi progetti di cooperazione internazionale, sta lavorando su tali tematiche da circa un lustro, occupandosi tanto della caratterizzazione sperimentale quanto della modellazione della capacità di autoriparazione di una vasta categoria di materiali da costruzione a matrice cementizia, dal calcestruzzo normale ai compositi cementizi ad alte prestazioni rinforzati sia con fibre metalliche sia con fibre naturali. Inoltre, accanto alla capacità autogena di autoriparazione si è altresì studiata la efficacia di additivi cristallizzanti, ovvero di fibre naturali “presaturate”, al fine di “ingegnerizzare” e potenziare la suddetta capacità. Sono state messe a punto metodologie originali per la quantificazione degli effetti di autoriparazione sul recupero delle proprietà meccaniche: tali metodologie sono basate sulla esecuzione di prove di flessione a tre o quattro punti, eseguite sia per “prefessurare” i campioni, fino a prescritte aperture di fessura, sia al termine di diversi periodi di esposizione (fino a due anni) in diverse condizioni di umidità (immersione in acqua, cicli di asciutto/bagnato, ambienti umidi o secchi). Infine è stato formulato un modello numerico capace di descrivere e prevedere il fenomeno, quale primo necessario passo per poter “includere” il fenomeno della autoriparazione ed i suoi effetti in un approccio progettuale per la durabilità delle strutture in calcestruzzo armato.

**KEYWORDS:** self-healing, normal strength concrete, crystalline admixtures, high performance fibre reinforced cementitious composites, modelling, natural fibres, durability-based design / autoriparazione, calcestruzzo, additivi cristallizzanti, compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni, fibre naturali, modellazione, progettazione per la durabilità.

## 1 INTRODUZIONE

I più recenti codici internazionali di progettazione strutturale citano esplicitamente la “sostenibilità” come il quarto pilastro sul quale, accanto ai tradizionali requisiti di sicurezza, attitudine all’uso e durabilità, debbono basarsi la concezione e la progettazione strutturale di edifici, costruzioni ed infrastrutture. In tale ottica, vista anche la crescente attenzione circa un utilizzo consapevole delle risorse naturali, ivi comprese quelle da utilizzarsi per i materiali da costruzione, il superamento dei requisiti apparentemente contraddittori di minimo costo e massima prestazione è divenuto una sfida che si pone con drammatica urgenza anche per gli ingegneri del settore civile [1]. E’ infatti necessario fornire una adeguata risposta ai molteplici problemi legati da un lato alla crescente domanda di strutture ed infrastrutture nei paesi in crescita e dall’altro all’invecchiamento ed al decadimento prestazionale di quelle esistenti nei paesi del cosiddetto mondo sviluppato. Peraltro, i bisogni mutevoli di una società in sempre più rapida evoluzione, non di rado richiedono che le suddette opere ingegneristiche vengano costruite ed utilizzate in condizioni estreme di clima e/o di servizio, ponendo quindi la domanda prestazionale a livelli assai elevati. A motivo della fessurazione e del degrado nel tempo delle prestazioni del calcestruzzo, al fine di soddisfare i requisiti che derivano da un quadro di utilizzo quale sopra delineato lungo tutta la vita utile dell’opera, il livello prestazionale iniziale deve essere assai elevato, con conseguente aumento dei costi di costruzione. E’ altresì necessario prevedere un completo sistema e programma manutentivo che, seppur capace di estendere la vita di servizio della struttura, comporta comunque un incremento del costo del ciclo di vita.

In tale contesto, materiali da costruzioni “autoriparanti”, capaci quindi di attivare meccanismi di controllo ed autoriparazione del danneggiamento, costituirebbero una valenza di superiore entità per l’ingegneria civile. La autoriparazione delle fessure porterebbe non solo a prevenire l’ingresso di agenti aggressivi, capaci di innescare i tipici meccanismi di degradazione e decadimento della prestazione strutturale nelle strutture in calcestruzzo armato, ma, potrebbe, se del caso, anche portare ad un parziale recupero delle prestazioni fisico-meccaniche rilevanti per la applicazione di interesse, con un allungamento della vita di servizio dell’opera [1,2].

Negli ultimi decenni proprio le ricerche volte a ridurre la permeabilità del calcestruzzo ed a migliorare la sua resistenza nei riguardi dell’ingresso e del trasporto di acqua ed altre sostanze aggressive, egualmente veicolate dall’acqua, ha portato ad una sempre maggiore diffusione dei cosiddetti “supplementary cementitious materials (SCMs), capaci di rendere più compatta la matrice, ma anche allo sviluppo di una classe di additivi, detti riduttori di porosità

(Permeability Reducing Admixtures-PRAs). Tra questi, le raccomandazioni ACI 212-3R-10 [3] comprendono anche i cosiddetti additivi cristallini, che consistono di principi chimici attivi, in genere brevettati, in una miscela di sabbia e cemento. A motivo della loro natura altamente idrofillica, tali additivi reagiscono con l’acqua e con i prodotti di idratazione del cemento, formando silicati di calcio idrati, che aumentano la densità del CSH prodotto dalla idratazione del cemento, ed altri composti che precipitando all’interno dei pori ovvero delle microfessure ne riducono la ampiezza. Essendo il meccanismo analogo a quello di formazione dei silicati di calcio idrati prodotti dalla idratazione del cemento, i prodotti della reazione dell’additivo cristallino sono integralmente legati con i componenti della pasta cementizia idratata, ciò contribuendo ad un significativo incremento della resistenza della matrice alla penetrazione dell’acqua, anche sotto pressione [4]. Inoltre, laddove abbiano a formarsi fessure nel calcestruzzo lungo la vita utile dell’opera, sarebbe altresì auspicabile che l’additivo cristallino conservi una certa reattività nel tempo, onde continuare a garantire la capacità di autoriparazione delle fessure, che può contribuire, anche in funzione delle condizioni e della durata della esposizione nonché dei meccanismi di autoriparazione attivati, anche al recupero, in caso parziale, delle prestazioni fisico-meccaniche del materiale [5]. In ogni caso, non è superfluo ricordare che possono comunque formarsi nel calcestruzzo fessure la cui ampiezza ecceda la capacità di autoriparazione che il materiale stesso possiede, in maniera autogena od in virtù di aggiunte quali gli additivi cristallini sopra menzionati.

In anni più recenti la attenzione dei ricercatori si è rivolta alla “ingegnerizzazione” della capacità di autoriparazione dei materiali a matrice cementizia attraverso altre tecnologie, ivi compreso l’uso di batteri capaci di produrre carbonato di calcio attraverso il loro metabolismo [2]. Studi sono stati altresì compiuti sulla capacità di autoriparazione di compositi a matrice cementizia fibrorinforzati [6], a partire dall’inizio degli anni ’80 del secolo scorso [7,8] anche se è con l’avvento dei compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni, High Performance Fibre Reinforced Cementitious Composites (HPFRCCs), che si è dato rinnovato impulso alla ricerca in tale ambito. Tale categoria di materiali da costruzioni, ad oggi ben nota è sempre più largamente utilizzata, si caratterizza per il peculiare comportamento meccanico a trazione, caratterizzato da una estesa fase di multi-fessurazione stabile che precede la localizzazione instabile di una singola macrofessura e che si traduce in un comportamento incrudente a flessione e, nel caso, anche a trazione. Tale comportamento è il risultato di una progettazione della composizione del materiale governata da approcci micro-meccanici, basati sul criterio della tenacità alla propagazione della fessura ovvero su un

bilancio fra la resistenza a trazione della matrice e il massimo sforzo sostenibile da parte del rinforzo fibroso in corrispondenza di una sezione fessurata [9]. La composizione del materiale, progettata come sopra detto, si caratterizza quindi per l'uso di elevati quantitativi di cemento ovvero di sostituti del cemento, che possiedono attività pozzolanica e/o cementizia, o entrambe, come nel caso delle loppe, e per bassi valori del rapporto acqua/cemento ovvero acqua/legante, compensati dall'uso di elevati quantitativi di additivo superfluidificante. Tutto quanto sopra detto, unitamente all'uso di aggregato con piccolo diametro massimo, porta, da un lato, ad una matrice caratterizzata da elevata omogeneità e compattezza e, dall'altro, in una prestazione allo stato fresco che si caratterizza decisamente come auto-compattante ovvero auto-livellante, anche per i dosaggi di fibre significativi (maggiori dell'1% in volume) che caratterizzano la composizione di tali materiali. La superiore prestazione allo stato fresco porta con sé anche l'ulteriore beneficio di una omogenea dispersione delle fibre, nonché la possibilità di governare, mediante il flusso di getto, il loro orientamento [10-13]. D'altro canto, i bassi valori del rapporto acqua/legante (generalmente inferiori a 0.2) lasciano, nella matrice, elevati quantitativi di materiale legante non idratato. Questo, venendo a contatto, anche dopo lunghi periodi di stagionatura, con l'acqua ovvero con l'umidità atmosferica, alle quali potrebbe trovarsi esposto proprio a causa della fessurazione, può andare soggetto a reazioni di idratazione ritardata che portano alla formazione di nuovi prodotti di idratazione. Come sopra detto la fessurazione è determinante per far sì che tali particelle di materiale anidro, rimaste "intrappolate" all'interno di un provino ovvero di un elemento strutturale, vengano a contatto con l'acqua: la "pelle" esterna del materiale, una volta idratato, è così compatta ed impermeabile all'acqua, ed al vapore acqueo, da non consentirne la penetrazione all'interno. La fessurazione invece rende possibile la penetrazione dell'acqua e dell'umidità atmosferica nelle regioni interne del provino a raggiungere le particelle di materiale anidro e ad innescare la loro idratazione ritardata. I prodotti di tali reazioni precipitando lungo le stesse fessure le richiudono e, nel caso, possono ricostituire la continuità del materiale al punto da garantire non solo un recupero della prestazione meccanica ma finanche una prestazione, in termini di resistenza, rigidità, capacità di deformazione e duttilità, superiore a quella del materiale vergine. La presenza di fibre, che controllano l'apertura delle singole fessure, non di rado mantenendola al di sotto di poche decine di micron, favoriscono ulteriormente il processo di richiusura e di recupero delle prestazioni del materiale. Esperimenti riportati in letteratura hanno confermato tali ipotesi circa la capacità di autoriparazione autogena dei compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni [14-20].

Altri studi recenti sono stati dedicati ad analizzare la possibilità di potenziare la capacità autoriparante attraverso una sinergia fra il rinforzo fibroso e i polimeri superassorbenti [21]. La sinergia fra rinforzo fibroso e additivi cristallini è stata altresì oggetto di studio e parrebbe produrre una sorta di "precompressione chimica" [22], significativamente benefica nei riguardi delle prestazioni meccaniche del materiale.

Un campo di ricerca assai promettente che sta emergendo in questi ultimi anni riguarda l'uso nei compositi a matrice cementizia di fibre naturali, rifiuto dell'industria agroalimentare, che peraltro si ricollega a pratiche storiche assai antiche, quali l'utilizzo di paglia nei mattoni di fango [23-26]. Le potenzialità dell'uso delle fibre a rinforzare una matrice cementizia sono state illustrate con riferimento a diverse applicazioni, altresì fornendo soluzioni efficaci volte a superare l'intrinseco ostacolo dovuto alla scarsa durabilità delle fibre stesse in ambiente alcalino [27,28].

A motivo della loro struttura porosa, su progressiva gerarchia di dimensioni, le fibre naturali assorbono acqua, sia durante una eventuale fase di pre-saturazione sia durante la fase di miscelazione, ovvero quando già all'interno del materiale indurito fessurato, e la rilasciano "a richiesta" alla matrice circostante. Le fibre naturali vengono quindi a formare una rete strutturata, seppur discontinua, di mezzi porosi all'interno della matrice cementizia, in grado di redistribuire efficacemente ed in maniera omogenea l'acqua all'interno della stessa. Tale meccanismo risulta essere ad esempio efficace nel ridurre l'entità del ritiro autogeno dei compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni [29]. Allo stesso modo esso può essere efficacemente sfruttato per potenziare la capacità di autoriparazione degli stessi materiali, utilizzando ad esempio le fibre naturali in parziale sostituzione di tradizionali fibre di produzione industriale, in funzione del livello di prestazione richiesto dalla applicazione [30].

L'evidenza sperimentale della capacità di autoriparazione dei materiali a matrice cementizia ha reso ad oggi possibile la realizzazione di alcuni applicazioni dimostrative [31]. Tuttavia, al fine di diffondere l'utilizzo di tale promettente tecnologia nella pratica ingegneristica e realizzativa, è necessario disporre di efficaci strumenti di modellazione che consentano di prevedere i meccanismi di autoriparazione ed i loro effetti sulle prestazioni del materiale.

In questo lavoro verranno illustrati i risultati principali di un ampio programma di ricerca, volto alla caratterizzazione sperimentale, mediante una originale metodologia concepita allo scopo, ed alla modellazione numerica, mediante un modello basato sulla teoria dei micropiani, delle capacità di autoriparazione, autogena ed ingegnerizzata, di un'ampia gamma di materiali a matrice cementizia, dai calcestruzzi tradizionali a compositi fibrorinforzati ad elevate prestazioni, anche con fibre naturali.

Constituent	NSC (kg/m <sup>3</sup> )		FRC (kg/m <sup>3</sup> )		HPFRCC (kg/m <sup>3</sup> )		
	Ref.	Admixt.	Ref.	Admixt.	Ref.	Admixt.	Natural
Cement CEM II 42.5 A/L	300	300	360	360			
CEM CEM I 52.5 R					600	600	600
Slag					500	500	500
Crystalline admixture	=	3	=	3	=	3	=
Water	180	180	180	180	200	200	200
	w/c = 0.6		w/c = 0.5		w/(c+s) = 0.18		
Superplasticizer	3	3	3	3	33	33	33
NW fine aggregate 0-2 mm					982	982	982
NW fine aggregate 0-4 mm	1080	1077	814	811			
NW coarse aggregate 4-12 mm							
NW coarse aggregate 4-16 mm	880	880					
NW coarse aggregate 4-20 mm			1084	1084			
Steel fibers Dramix 65/35			20	20			
Steel fibers Bekaert OL 13/0.16					100	100	50
Sisal fibers							7

Table 1: Mix design of investigated cement based materials – *composizione materiali studiati*

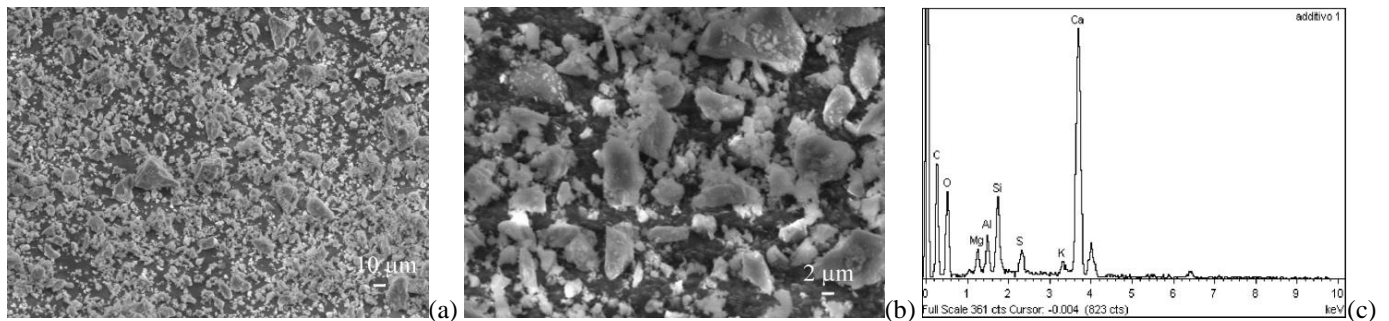
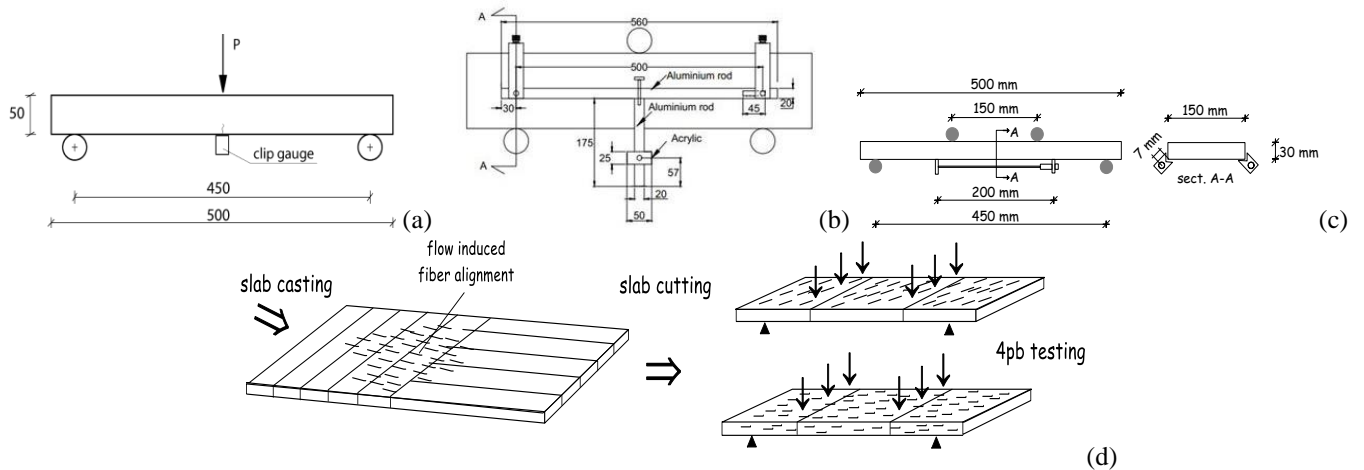


Figure 1: SEM images (a,b) and EDS analysis (c) of admixture particles/ immagini SEM (a,b) e composizione dell'additivo (c)



	NSC	FRC	HPFRCC	HFRCC (natural fibers)
<b>Crack opening</b>	130- 250 μm	0.6 mm	0.5 mm (softening) 1mm, 2mm and 0.5 mm after the peak (hardening)	0.5 mm (softening) 0.5 mm after the peak (hardening)
<b>Exp. condition</b>	<b>Exposure durations (months)</b>			
Water	1,2,6,12		1,6,24	1,6,24
Air exposure	1,2,6,12		1,6,24	1,6,24
Wet/dry cycles		1,3,9	1,6,24	1,6,24
RH 90%			1,6,24	1,6,24
RH 50%			1,6,24	1,6,24

Figure 2: geometry and schematic test set up for NSC (a), FRC (b) and HPFRCC/NFRCC (c) specimens; HPFRCC/NFRCC casting procedure (d), experimental programme synopsis (e)/ *geometria dei provini e schema delle prove di flessione per NSC (a), FRC (b) e HPFRCC (c); schema di getto dei provini in HPFRCC (d) e sinossi del programma sperimentale (e).*

## 2 PROGRAMMA SPERIMENTALE

In Tabella 1 viene riportata la composizione dei diversi compositi cementizi studiati. L'additivo cristallino utilizzato (Penetron Admix ®) consiste di una miscela di cemento, sabbia e microsilice. In Figura 1a-b se ne mostrano le particelle, osservate mediante il microscopico elettronico a scansione, aventi forma irregolare e dimensioni comprese fra 1 e 20 µm, con morfologia simile a quella dei grani di cemento. Attraverso una analisi spettrale, esso risulta composto di calcio, ossigeno, silicio, magnesio, alluminio e potassio (Figura 1c), simile ad un cemento Portland ordinario, fatta eccezione per la presenza dello zolfo.

Al fine di quantificare la efficacia dell'auto-riparazione sull'eventuale recupero delle proprietà meccaniche, è stata messa a punto ed applicata una metodologia sperimentale in tre fasi così articolata:

- pre-fessurazione dei provini fino a prescritti valori di apertura di fessura, mediante prove di flessione su tre (NSC-FRC) o su 4 punti (HPFRCC); la geometria dei campioni e le soglie di apertura di fessura sono state definite caso per caso in funzione del materiale. La geometria dei provini ed uno schema delle prove sperimentali sono riportate in Figura 2; è opportuno ricordare che nel caso di provini in HPFRCC l'allineamento delle fibre, governato dal flusso di getto, rispetto all'asse del provino ha determinato comportamenti flessionali degradanti o in-crudenti, che sono stati entrambi considerati nella sperimentazione, per ciascuno di essi fissando diversi valori soglia per l'apertura di fessura;
- esposizione dei provini a diversi ambienti di cura e per diverse durate;
- prova fino a rottura secondo il medesimo schema impiegato per la pre-fessurazione.

In Figura 2 viene data una sinossi dell'intero programma sperimentale. Il confronto fra i risultati delle prove eseguite nella fase di pre-fessurazione e di post-condizionamento, in termini di curve sforzo nominale  $\sigma_N$  - apertura di fessura (Crack Opening Displacement - COD), ha consentito di valutare il recupero di resistenza flessionale residua, rigidità, e, nel caso, duttilità, quale dovuto alla auto-guarigione, parziale o completa, delle fessure, altresì osservata mediante microscopio ottico.

## 3 RISULTATI SPERIMENTALI

### 3.1 Calcestruzzo a normale resistenza (NSC)

In Figura 3a vengono mostrate tipiche curve ottenute da prove di flessione su tre punti per un campione in calcestruzzo a normale resistenza (Normal Strength Concrete - NSC), nelle fasi di pre-fessurazione e post-condizionamento, unitamente alla definizione dell'Indice di Recupero della Resistenza (Index of Strength Recovery -ISR).

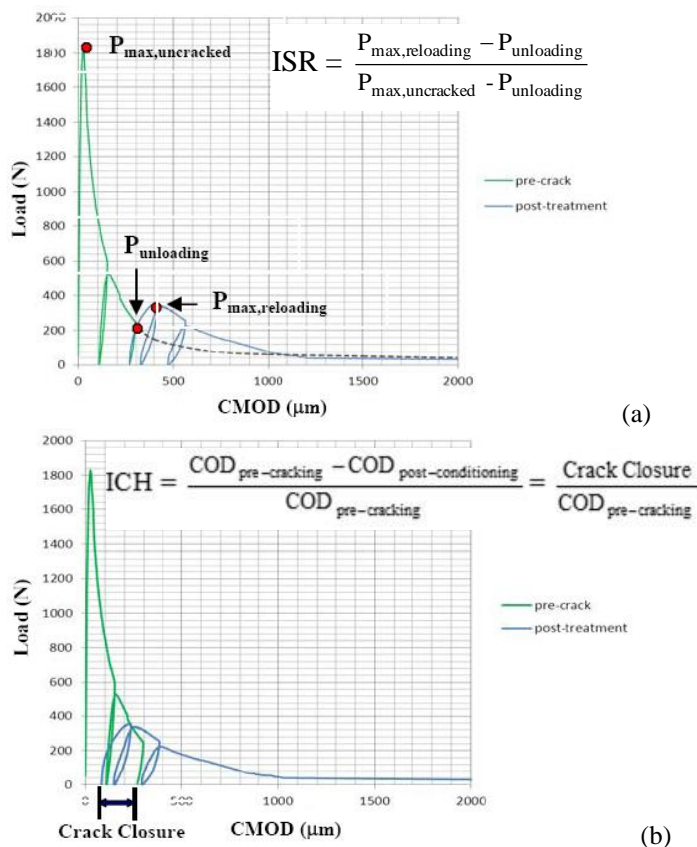


Figure 3: (a)-example of load-COD curve from 3pb test on the same NSC specimen in pre-crack and post-conditioning stages and definition of ISR; b)- procedure to evaluate crack closure and definition of ICH/ esempio di curve carico-apertura di fessura per un provino in calcestruzzo a normale resistenza nelle fasi di prefessurazione e post-esposizione, con definizione dell'indice di recupero della resistenza; e (b) procedura per la valutazione della richiusura della fessura e definizione del relativo indice

Tale indice mira a quantificare gli effetti della richiusura delle fessure sul recupero delle proprietà meccaniche. In Figura 3b viene altresì indicata una proposta per la valutazione indiretta dell'entità di tale richiusura, assieme alla definizione del relativo Indice di Richiusura delle Fessure (Index of Crack Healing - ICH).

L'andamento dei suddetti indici è illustrato in Figura 4, laddove la evidenza visiva della richiusura appare dalle immagini in Figura 5. Si osserva che:

- i provini immersi in acqua, realizzati con il calcestruzzo contenente l'additivo cristallino, hanno mostrato un significativo recupero di resistenza pre-sochè immediato e continuativo anche a fronte di esposizioni prolungate; al contrario i provini senza additivo immersi in acqua mostrano un recupero più lento che, anche a fronte di prolungate esposizioni, si attesta su un livello apri a circa la metà di quello dei provini con additivo;
- i provini esposti all'aria e contenenti l'additivo cristallino mostrano un recupero più basso, e meno pronunciato nel tempo, laddove invece quelli senza additivo mostrano un recupero di resistenza assai contenuto (max 5% dopo un anno).



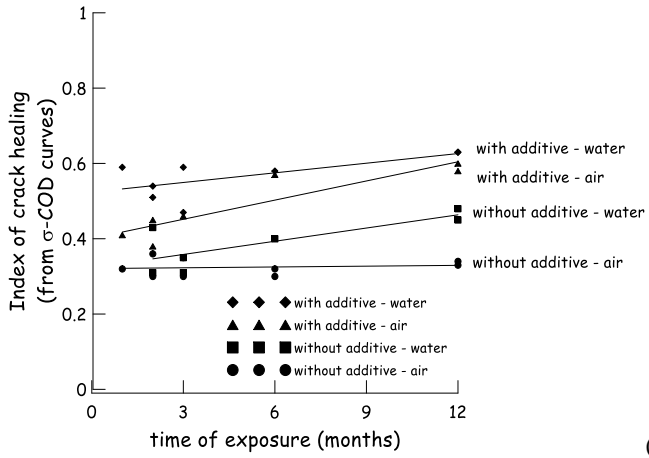
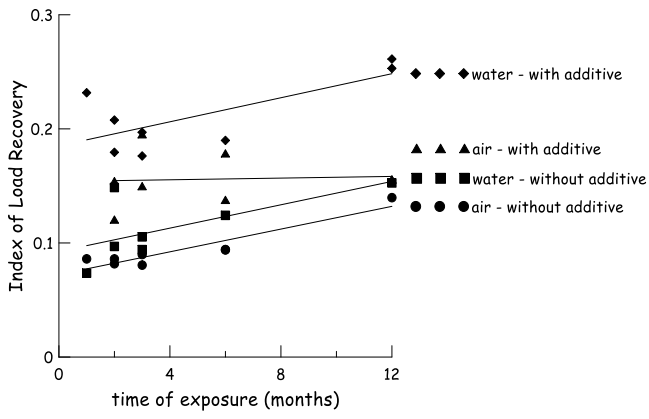


Figure 4: ISR (a) and ICH (b) for NSC specimens along exposure time/ *andamento nel tempo di ISR ed ICH per provini in calcestruzzo a normale resistenza.*

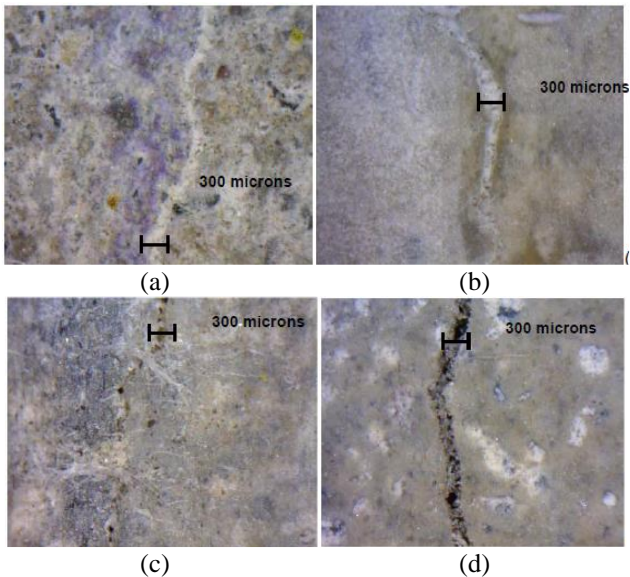


Figure 5: healed/healing cracks for specimens with (a,c) and without (b,c) crystalline additive after six months of immersion in water (a,b) and exposure to air (c,d)/ *richiusura delle fessure per provini con (a,c) e senza (b,d) additive cristallino dopo 6 mesi di immersion in acqua (a,b) ed esposizione all'aria (c,d).*

Le immagini acquisite mediante il microscopio elettronico a scansione (Figura 6) evidenziano la presenza sulla superficie della fessura di prodotti fibrosi, la cui composizione ricalca quella dei prodotti di idratazione del cemento ed è altresì coerente con quella dell'additivo cristallino utilizzato quale promotore del fenomeno di auto-riparazione.

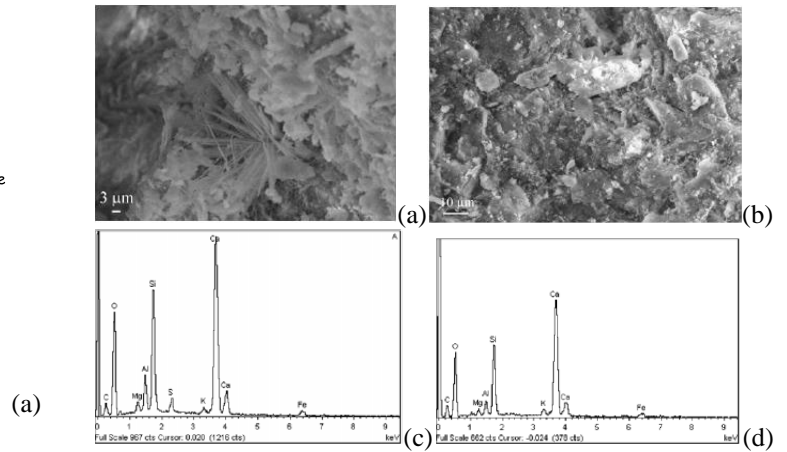


Figure 6: SEM images and EDS analyses for specimens with (a,c) and without (b,c) crystalline additive after six months of immersion in water/ *immagini al microscopio elettronico a scansione e analisi spettrale per provini con (a,c) e senza (b,d) additivo cristallino dopo sei mesi di immersione in acqua.*

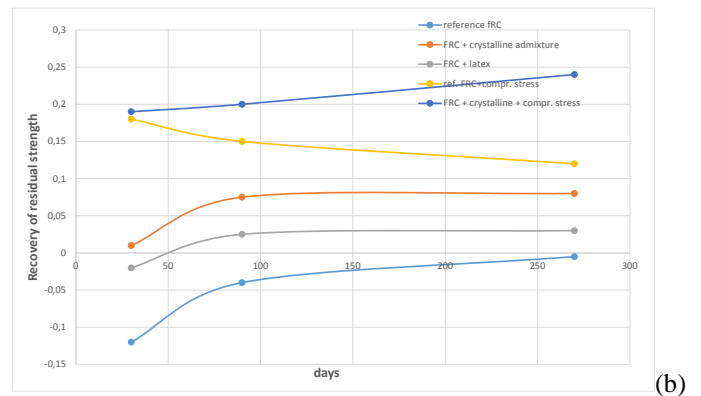
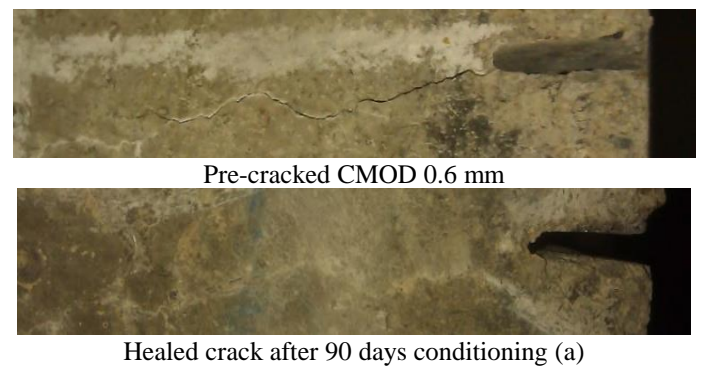


Figure 7: a)-pre-cracking/post-conditioning cracks and b)- ISR (b) for FRC specimens/ *richiusura della fessura (a) ed andamento nel tempo dell'ISR (b) per provini in FRC.*

### 3.2 Calcestruzzo fibrorinforzato (FRC)

Per i provini in calcestruzzo fibrorinforzato (Fiber Reinforced Concrete – FRC), sia con sia senza l'additivo cristallino, si è altresì studiato l'effetto sulla capacità di autoriparazione di uno sforzo di compressione normale alla fessura, applicato ad un livello pari alla metà dello sforzo nominale a flessione residuo registrato in fase di pre-fessurazione (fino ad una apertura di fessura di 0.6 mm). In Figura 7a viene mostrata una immagine di fessura completamente richiusa.

L'Indice di Recupero della Resistenza è stato calcolato mediante una procedura ad-hoc, concepita per depurare l'effetto dell'auto-riparazione da uno pseu-

do-incrudimento post-fessurativo che un provino non pre-fessurato provato in maniera monotona fino a rottura comunque mostrerebbe. I risultati, in Figura 7b, confermano anche in questo caso l'efficacia dell'additivo cristallino sia nel promuovere la richiusura delle fessure sia sul relativo recupero di capacità portante, anche a fronte di elevate aperture di fessura, come nel caso in esame, ed a partire anche da brevi durate di esposizione, pur rimanendo poi costante il recupero a fronte di tempi di esposizione più lunghi. E' altresì interessante constatare come i prodotti di auto-riparazione, la cui formazione viene favorita dalla presenza dell'additivo, depositandosi sulle fibre che cuciono la fessura, possano anche efficacemente contrastarne una eventuale corrosione. Uno sforzo di compressione normale alla fessura ovviamente favorisce in maniera significativa sia la richiusura delle fessure sia il recupero della capacità portante post-fessurativa, in entrambi in casi di presenza ed assenza dell'additivo cristallino.

### 3.3 Compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni (HPFRCCs)

In Figura 8 a-c sono mostrate, a titolo esemplificativo, alcuni risultati, in termini di curve sforzo flessionale nominale  $\sigma_N$  - apertura di fessura (COD), tanto per provini a comportamento degradante quanto per quelli a comportamento incrudente, per una condizione di esposizione (immersione in acqua). Una completa descrizione ed analisi dei risultati può trovarsi in [32,33]. Il recupero della capacità portante, con riferimento al caso di un campione provato fino a rottura in maniera monotona, è immediatamente evidente. Comportamenti simili, ovviamente con gradi di recupero diversi in funzione delle condizioni e dei tempi di esposizione ovvero delle aperture di fessura iniziali, sono stati osservati con riferimento a tutti i casi sperimentali oggetto di indagine.

Gli indici di recupero della capacità portante (ISR) sono stati calcolati in maniera diversa, a seconda del comportamento degradante od incrudente del provino ovvero della soglia di pre-fessurazione. In dettaglio:

- per i provini a comportamento degradante e per quelli a comportamento incrudente pre-fessurati fino a 0.5 mm dopo il picco, è stata impiegata la stessa relazione illustrata in Figura 3a per il calcestruzzo a normale resistenza;
- per i provini a comportamento incrudente prefessurati in regime pre-picco si è invece impiegata la seguente relazione (Figura):

$$ISR = \frac{(f_{\text{peak post-conditions}} - \sigma_{N, \text{unloading, pre-crack}})}{(f_{\text{peak virgin}} - \sigma_{N, \text{unloading, virgin}})} \frac{\sigma_{N, \text{unloading, virgin}}}{\sigma_{N, \text{unloading, pre-crack}}} - 1 \quad (1)$$

I valori dell'Indice di Recupero della Resistenza (ISR), calcolati come sopra indicato, sono riportati in Figura 10, in funzione delle diverse condizioni e durate di esposizione, con riferimento all'intero programma sperimentale.

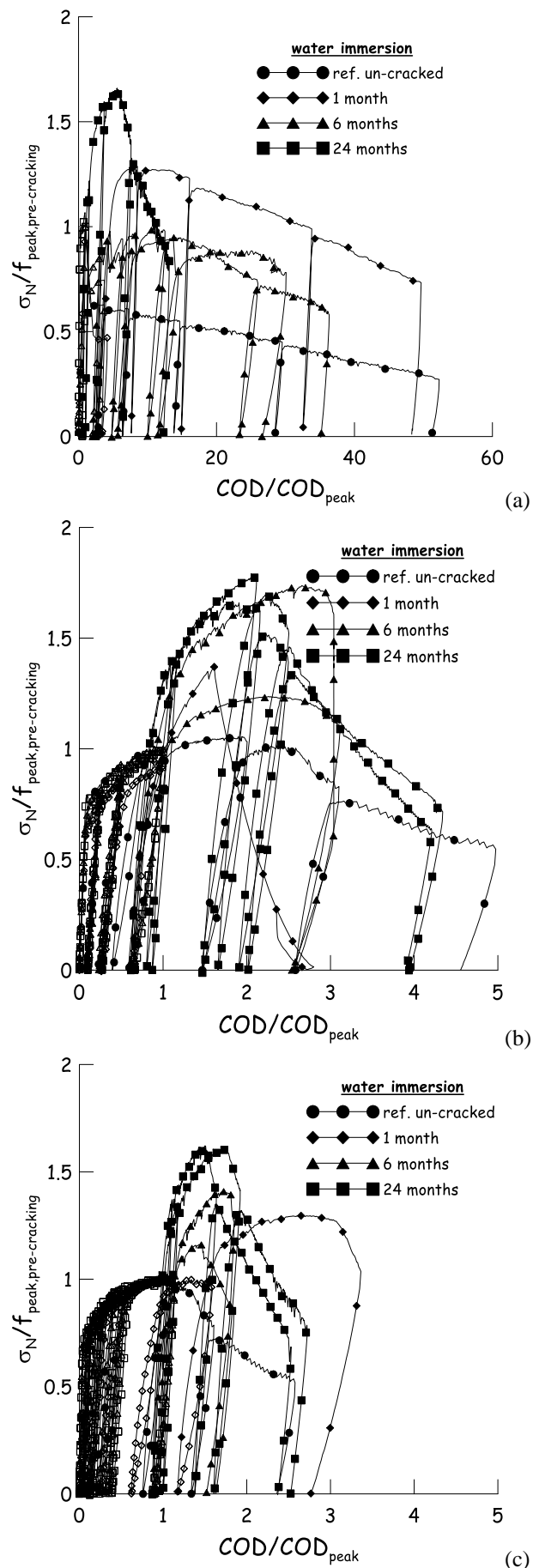


Figure 8: nominal stress  $\sigma_N$  - COD dimensionless curves for deflection softening (a) and hardening specimens pre-cracked at 2mm (b), 0.5 mm after the peak (c) immersed in water up to 24 months/curve adimensionali sforzo nominale apertura di fessura per provini a comportamento degradante (a), e incrudente pre-fessurati in regime pre- (b) post-picco (c) immersi in acqua fino a 24 mesi.

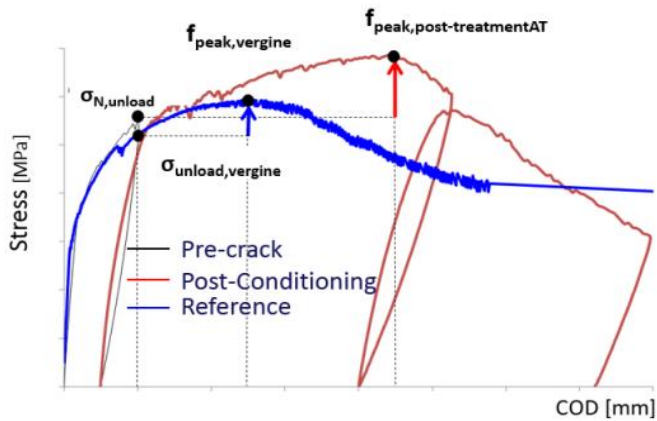


Figure 9: ISR notation for deflection hardening specimens pre-cracked in pre-peak regime/significato dei simboli per il calcolo dell'indice di recupero della resistenza per provini a comportamento incrudente prefessurati in regime pre-picco.

In generale, pur con le dovute differenze circa i valori assoluti dei singoli indici a tener conto della specificità delle singole situazioni, si osserva che:

- i provini immersi in acqua e quelli esposti ad elevata umidità, anche all'aria, in clima umido come quello milanese, mostrano i recuperi di resistenza più significativi, con tendenze simili. E' significativo osservare da un lato come il recupero continui, in genere, anche per periodi di esposizione abbastanza lunghi (fino a due anni). D'altro canto, è altrettanto interessante rilevare che, anche i provini a comportamento softening, con singole fessure aperte fino a 0.5 mm siano stati in grado di recuperare pienamente la capacità portante persa a seguito della fessurazione, giungendo, dopo lunghi periodi di cura, a mostrare una prestazione finance superiore rispetto a quella di un provino vergine;
- altrettanto significativo è osservare come provini pre-fessurati all'età di 11 mesi ed immerse in acqua, abbiamo mostrato una moderata capacità di recupero della capacità portante, e con tendenza moderatamente crescente al progredire dell' immersione;
- come era ovvio attendersi, i provini esposti in ambiente secco non hanno mostrato alcun apprezzabile recupero di resistenza, anche e si osserva una moderata tendenza alla crescita nel tempo;
- anche I provini sottoposti a cicli asciutto/bagnato hanno mostrato un modesto recupero di prestazioni, intermedio fra quello dei provini esposti in ambiente secco ed in ambiente umido.

I provini contenenti additive cristallino ed immerse in acqua hanno mostrato un recupero di capacità portante ancora superiore (Figura 11), probabilmente a causa della reazione espansiva dell'additivo che ha prodotto una sorta di "precompressione chimica" delle fibre [22,34].

Le immagini in Figura 12 a-c delle fessure completamente o parzialmente richiuse, confermano visivamente quanto sopra detto.

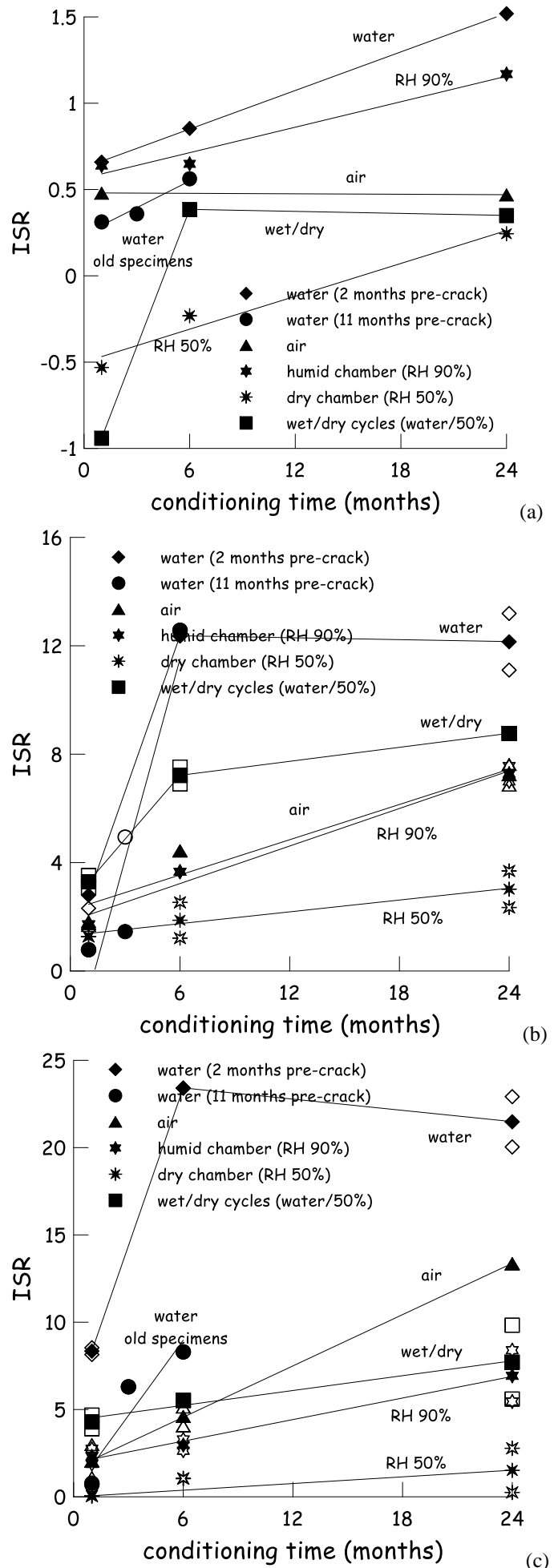


Figure 10: ISR for deflection softening (a) and deflection hardening specimens (b,c)/ISR per provini a comportamento incrudente (a) e degradante (b).



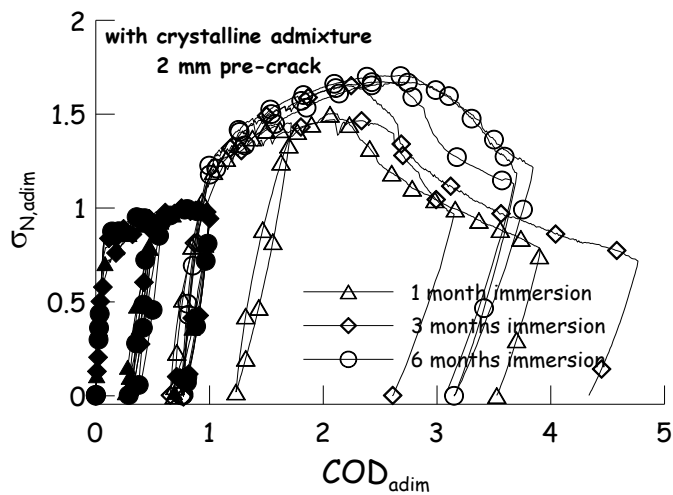


Figure 11: dimensionless  $\sigma_N$  - COD curves: deflection hardening specimens with crystalline admixture pre-cracked in pre-peak regime and immersed in water/curve *adimensionali sforzo nominale - aperture di fessura per provini a comportamento incrudente contenenti additivo cristallino pre-fessurati in regime pre-picco ed immersi in acqua.*

### 3.4 Compositi cementizi ad elevate prestazioni rinforzati con fibre naturali (NFRCCs)

In Figura 13-14 sono mostrate le curve sforzo nominale  $\sigma_N$  - apertura di fessura (COD) per i provini realizzati con compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni sia con sole fibre di acciaio sia con rinforzo fibroso ibrido acciaio-sisal. Si è fatto riferimento alla sola condizione di esposizione costituita da cicli asciutto-bagnato, per la quale l'effetto delle fibre naturali viene esaltato, assorbendo esse acqua durante la immersione e redistribuendola alla matrice durante la fase secca.

Per i provini a comportamento degradante l'effetto dell'autoriparazione è evidente nel raggiungimento di un nuovo picco, più elevato della resistenza residua in fase di prefessurazione.

L'effetto della autoriparazione è significativo anche per i provini a comportamento incrudente, prefessurati oltre il picco, come mostrato dalla loro capacità sia di raggiungere, nelle prove post-esposizione, un picco più elevato di quello raggiunto in fase di pre-fessurazione, sia di continuare a mantenere un comportamento incrudente.

Gli indici di recupero della capacità portante ISR, calcolato secondo le procedure prima illustrate, sono mostrati in Figura 14. E' interessante osservare che, laddove i provini a comportamento degradante rinforzati con sole fibre di acciaio hanno mostrato un modesto recupero di capacità portante, anche a fronte di una prolungata esposizione, quelli con rinforzo ibrido di fibre di acciaio e sisal, già dopo tre soli mesi di esposizione, hanno mostrato un recupero nettamente superiore. Analogamente, provini a comportamento incrudente con rinforzo ibrido dopo soli tre mesi hanno mostrato un recupero di capacità portante e duttilità analogo a quello mostrato dopo sei mesi dai provini con sole fibre di acciaio.

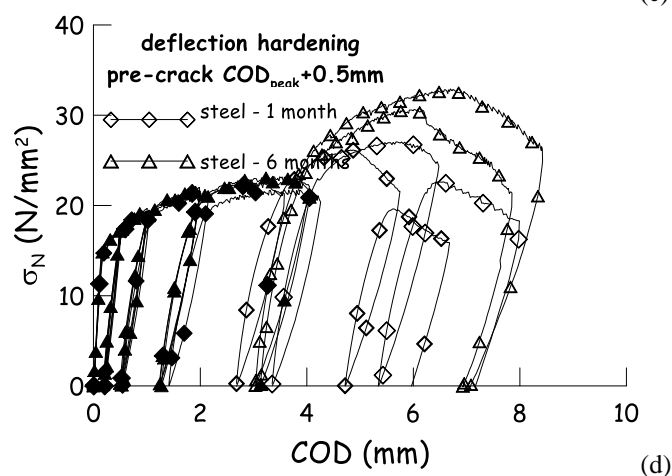
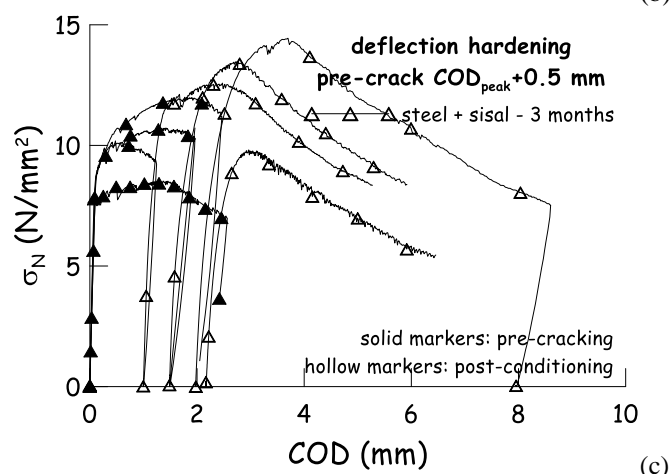
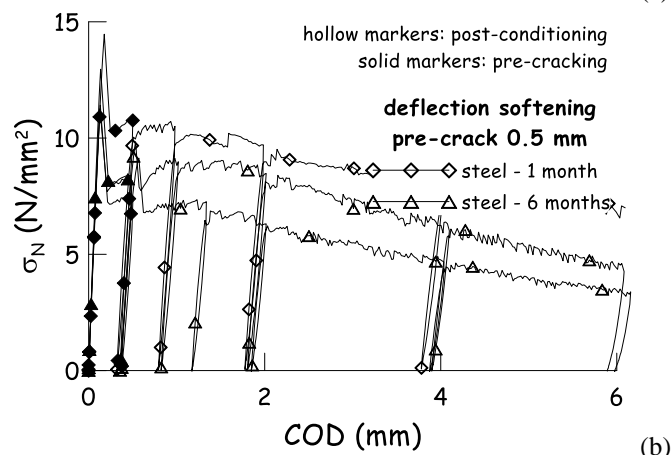
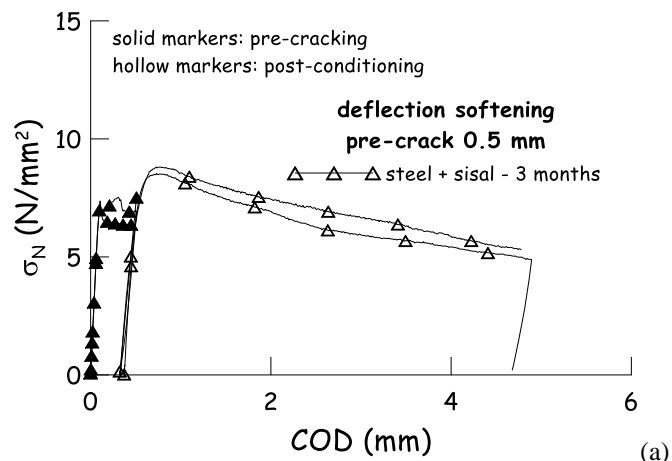


Figure 13:  $\sigma_N$  vs. COD curves for deflection softening (a,b) and hardening (c,d) steel+sisal (a,c) and steel (b,d) HPFRCC specimens, subjected to wet and dry cycles/curve *sforzo nominale apertura di fessura per provini HPFRCC a comportamento degradante (a,b) ed incrudente (c,d) con fibre acciaio-sisal (a,c) e acciaio (b,d) esposti a cicli asciutto/bagnato.*

6 months in water ISR 0.87 IDaR 0.50 ICHdamage 0.06 ICHav.crack 0.9	6 months air ISR 0.78 IDaR 0.78 ICHdamage 0.58 ICHav. crack 0.6	6 months 90% RH ISR 0.49 IDaR 0.38 ICHdamage 0.73 ICHav. crack 0.38	6 months 50% RH ISR -0.23 IDaR -0.17 ICHdamage 0.59 ICHav.crack 0.25	6 months wet/dry ISR 0.42 IDaR 0.65 ICHdamage 0.53 ICHav.crack 0.85

(a)

6 months in water ISR 12.37 IDuR 0.53 IDuRpost-peak 0.42 IDaR 0.51 ICHdamage 0.84 ICHav.crack 1.0	6 months air ISR 4.44 IDuR 1.73 IDuRpost-peak 0.7 IDaR 0.06 ICHdamage 0.72 ICHav. crack 0.38	6 months 90% RH ISR 3.67 IDuR 0.06 IDuRpost-peak 1.61 IDaR -0.07 ICHdamage 0.67 ICHav.crack 0.12	6 months 50% RH ISR 0.42 IDuR -0.11 IDuRpost-peak2 2.21 IDaR -0.4 ICHdamage 0.38 ICHav. crack 0.13	6 months wet/dry ISR 6.91 IDuR 4.55 IDuRpost-peak 0.67 IDaR 0.46 ICHdamage 0.8 ICHav.crack 1.0

(b)

6 months in water ISR 33.42 IDuR 0.63 IDuRpost-peak 0.09 IDaR -0.1 ICHdamage 0.8 ICHav. crack 0.97	6 months air ISR 5.16 IDuR 0.61 IDuRpost-peak 0.66 IDaR -0.19 ICHdamage 0.85 ICHav. crack 0.47	6 months 90% RH (ISR 3.3 IDuR 0.62 IDuRpost-peak 1.42 IDaR -0.21 ICHdamage 0.71 ICHav. crack 0.1	6 months 50% RH ISR 1.05 IDuR 0.4 IDuRpost-peak 0.37 IDaR 0.04 ICHdamage 0.64 ICHav. crack 0.15	6 months wet/dry ISR 16.35 IDuR 0.75 IDuRpost-peak 0.54 IDaR 0.34 ICHdamage 0.86 ICHav. crack 0.98

(c)

Figure 12: healed cracks for deflection softening (a) and hardening specimens pre-cracked in pre- (b) and post-peak regime (b) after six month conditioning (with indices of performance recovery)/richiusura fessure in provini a comportamento degradante (a) ed in-crudente, prefessurati in regime pre-(b) e post-picco (c) dopo sei mesi di esposizione, con indici di recupero prestazionale [32,33].



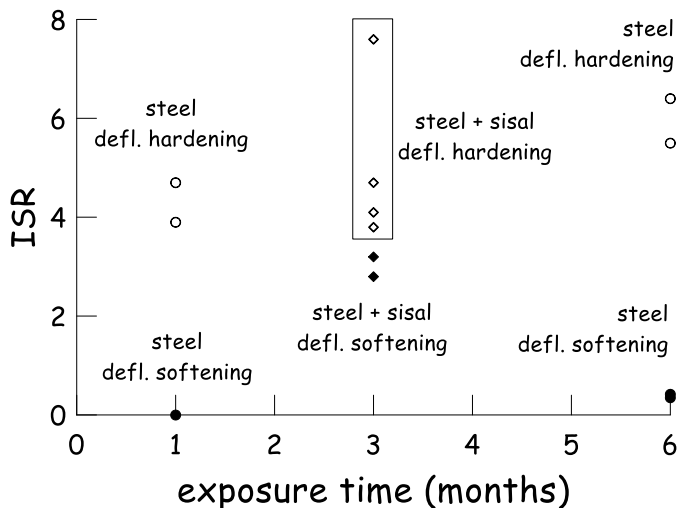


Figure 14: ISR for HPFRCC specimens reinforced with steel and steel + sisal fibers in wet/dry conditions/ISR per provini HPFRCC rinforzati con fibre di acciaio e acciaio+sisal sottoposti a cicli asciutto/bagnato.



Figure 15: completely healed cracks in steel+sisal (a) HPFRCC deflection softening specimens after 3 months wet/dry cycling and of partially healed cracks in steel (b) HPFRCC deflection softening specimens after 6 months cycling (0.5 mm pre-crack - different magnification)/richiusura completa della fessura in provino HPFRCC degradante con fibre di acciaio e sisal dopo 3 mesi di cicli asciutto/bagnato e fessura parzialmente richiusa in provino HPFRCC con fibre di acciaio dopo 6 mesi di cicli asciutto bagnato (prefessurazione 0.5mm-scale diverse)

Ciò può spiegarsi proprio grazie alla presenza delle fibre naturali, che, pur non pre-saturate prima della miscelazione del calcestruzzo, sono state comunque in grado di assorbire acqua durante la fase di immersione dei cicli asciutto/bagnato, rilasciandola poi alla matrice circostante durante la fase secca degli stessi cicli. Ciò ha consentito ad un maggiore

quantitativo di particelle di cemento e loppa non idratate di subire una idratazione ritardata, promuovendo quindi una più rapida ed efficace richiusura delle fessure, come mostrato anche in Figura 15 [35].

#### 4 MODELLAZIONE NUMERICA

E' stato recentemente proposto un modello numerico [36], che, nell'ambito di un più ampio modello per il comportamento termo-igro-chemo-meccanico del calcestruzzo [37,38] basato sulla teoria dei micropiani, comprende gli effetti dell'auto-riparazione, in particolare la idratazione ritardata, ovvero quella della fessurazione e della conseguente riparazione sulla diffusività del materiale. La formulazione dettagliata può trovarsi in [36]. Il modello è stato calibrato sulle risultanze sperimentali relative alla capacità di auto-riparazione dei calcestruzzi a normale resistenza, pure illustrate in questo lavoro al § 3.1. Il confronto fra i risultati forniti dal modello e quelli sperimentali di riferimento (Figura 16) testimonia la affidabilità del modello stesso.

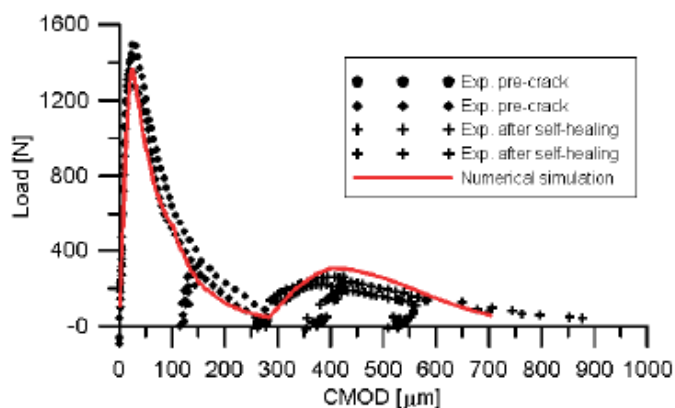


Figure 16: experimental vs. numerical results for self-healing capacity of NSC [36]/confronto numerico sperimentale - auto-riparazione di calcestruzzo a normale resistenza.

#### 5 CONCLUSIONI

In this paper some of the most significant results have been summarized of a comprehensive research project on the self-healing capacity of different kinds of cement based construction materials. The following remarks can be drawn:

- in presence of water even NSC possesses an autogenous self-healing capacity, even if quite scattered; tailored "self-healing activating" admixtures, such as crystalline ones, may enhance and make more reliable this capacity, even in case of other less favourable exposure conditions, and for cracks up to a few hundred microns (200-300 µm) wide;
- the same holds also for ordinary FRC, whose residual post-cracking strength can be significantly

- retained upon healing, also with some favourable effects of through crack compressive stress;
- because of their peculiar composition HPFRCCs exhibit a significant autogenous healing capacity, always favoured by the presence of water and high relative humidity, which can lead to completely heal cracks up to several hundred microns (up to 0.5 mm) wide even occurring at quite later ages;
- the combined use of industrial and natural fibres enhance the aforementioned autogenous healing capacity of HPFRCCs thanks to the porous structure of natural fibres which can absorb water and promote its diffusion not only on the crack faces but through the bulk matrix of the composite;

Further fundamental experimental investigation is needed to clarify the nature of self-healing products and their role in the sealing of the cracks and recovery of the material mechanical properties. Nonetheless, the results herein shown and the partially conclusive statements drawn from their analysis encourage to continue with the research on this topic to pave the way for the diffusion of self-healing cement based materials into engineering practice with reference to both the construction of new and the retrofitting of existing damaged or deteriorating structures.

In this respect, a fundamental gap has to be filled, which deals with the availability of reliable modelling tools able to reproduce the self-healing mechanisms and predict their effects on the engineering and mechanical performance of the materials. In this way, self-healing concepts could be consistently incorporated into durability design frameworks and life-cycle assessment design approaches. In this paper, the main results have been shown with reference to the calibration of a numerical model, which incorporates the self-healing effects, in particular, the delayed cement hydration, as well as the effects of cracking on the diffusivity and the opposite repairing effect of the self-healing on the micro-plane model constitutive laws. This may represent a first step in the above recalled direction.

In questo lavoro sono stati presentati i risultati più significativi di un ampio programma di ricerca, in corso da circa cinque anni, sulla capacità di autoriparazione dei materiali a matrice cementizia. Da quanto illustrato possono trarsi le seguenti conclusioni:

- in presenza di acqua anche un calcestruzzo a normale resistenza possiede delle capacità di autoriparazione autogena, tuttavia poco affidabili; grazie ad additivi “catalizzatori” di tale capacità, quali gli additivi cristallini, tali risultanze divengono meno disperse, anche nel caso di condizioni di esposizioni meno favorevoli e per aperture di fessura fino ad alcune centinaia di micron (200-300  $\mu\text{m}$ );
- lo stesso dicasi per calcestruzzo fibrorinforzato ordinario, la cui resistenza residua in fase fessurata può essere recuperata, anche in maniera signifi-

- cativa, grazie al fenomeno di autoriparazione, favorevolmente influenzato dalla presenza di stati di sforzo di compressione ortogonali alla fessura;
- a motivo della loro peculiare composizione i compositi cementizi fibrorinforzati ad elevate prestazioni HPFRCC possiedono una significativa capacità di autoriparazione autogena, che continua ad estrinsecarsi anche dopo lunghi periodi di esposizione, maggiore in presenza di acqua ovvero di elevata umidità; ciò può portare alla completa richiusura di fessura anche fino a 0.5 mm di ampiezza, che si siano formate anche dopo lunghi periodi di stagionatura;
- l’uso combinato di fibre industriali e naturali potenzia la suddetta capacità di autoriparazione degli HPFRCC, grazie alla struttura porosa delle fibre naturali che possono assorbire l’acqua, promuovendone la diffusione non solo in prossimità della fessura ma attraverso l’intera matrice.

Certamente al fine di chiarire la natura dei prodotti delle reazioni di autoriparazione ed il loro ruolo tanto sulla richiusura delle fessure quanto sul recupero delle prestazioni meccaniche sono necessarie ulteriori indagini sperimentali. Tuttavia i risultati qui sintetizzati e le conclusioni preliminari che da essi si possono trarre incoraggiano a proseguire con la ricerca in tale ambito, onde promuovere l'utilizzo di materiali da costruzione a matrice cementizia autoriparanti tanto nella realizzazione di nuove strutture quanto nella riparazione di quelle esistenti.

A tal fine è fondamentale formulare e validare modelli numerici che consentano di riprodurre i meccanismi di autoriparazione e prevedere i loro effetti sul recupero delle prestazioni ingegneristiche del materiale, consentendo quindi di includere tali aspetti in un approccio progettuale basato sulla durabilità e sul concetto di ciclo di vita. Un primo passo in tal senso è stato illustrato in questo lavoro, con un modello, basato sulla teoria dei micropiani, che è in grado di riprodurre gli effetti della fessurazione sulla diffusività del materiale e quelli della idratazione ritardata sul recupero delle prestazioni fisiche e meccaniche.

## RINGRAZIAMENTI

I risultati illustrati in questo lavoro sono stati ottenuti nell’ambito di diversi progetti di ricerca che hanno beneficiato del finanziamento di enti pubblici e soggetti private. L’indagine sul calcestruzzo a normal resistenza è stata parzialmente finanziata da Penetron Italia s.r.l. mentre la ricerca sul calcestruzzo fibrorinforzato ordinario è stata sviluppata in collaborazione con l’Indian Institute of Technology Madras, Chennai, India (prof. Ravindra Gettu) nell’ambito del progetto di scambio “Study of self-healing ability of advanced fiber reinforced cement based materials”, finanziato dal protocollo esecutivo di cooperazione scientifica e tecnologica Italia-India 2012-2014. La ricerca sui calcestruzzi fibrorinforzati ad elevate prestazioni, come quella sulla modellazione numerica del self-healing (prof. Giovanni di Luzio) è stata finanziata dal Politecnico di Milano-Progetto Giovani Ricercatori. Infine, la ricerca sui compositi cementizi con fibre naturali è stata condotta in collaborazione con la Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasile (prof. Romildo Dias Toledo Filho) nell’ambito del progetto EnCoRe” Project (FP7-PEOPLE-2011-IRSES n. 295283), finanziato dall’Unione Europea sul 7° Programma Quadro.



## REFERENCES

- [1] Mihashi, H. and Nishiwaki, T., 2010, "Development of engineered self-healing and self-repairing concrete. State-of-art report", *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2010(10), pp. 170-184.
- [2] Tittelboom, K.V. and De Belie, N., 2013, "Self-healing in cementitious materials – A review", *Materials*, 2013 (6), pp. 2182-2217.
- [3] ACI 212-3R-10. Report on chemical admixtures for concrete, ACI, 2010, 61 pp.
- [4] Roig-Flores, M., Moscato, S., Serna. P. and Ferrara, L. 2015, "Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments", *Construction and Building Materials*, 2015(86), pp. 1-11.
- [5] Ferrara, L., Krelani, V. and Carsana, M. 2014. "A fracture testing based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures", *Construction and Building Materials*, 2014(68), pp. 515-531.
- [6] Snoek, D. and De Belie, N. 2015, "From straw in bricks to modern use of microfibers in cementitious composites for improved autogenous healing", *Construction and Building Materials*, 2015(95), pp. 774-787.
- [7] Hannant, D.J. and Keer, J.G., 1983, "Autogenous healing of thin cement based sheets". *Cement and Concrete Research*, 1983(13), pp. 357-365.
- [8] Grey, D.J., 1984, "Autogenous healing of fiber/matrix interfacial bond in fiber reinforced mortar", *Cement and Concrete Research*, 1984(14), pp. 315-317.
- [9] Li, V.C; Stang, H. and Krenchel, H., 1993, "Micromechanics of crack bridging in Fiber Reinforced Concrete", *Materials and Structures*, 1993 (20), pp.486-494.
- [10] Ferrara, L., Ozyurt, N. and di Prisco, M., 2011, "High mechanical performance of fiber reinforced cementitious composites: the role of "casting-flow" induced fiber orientation", *Materials and Structures*, 2011(44), pp. 109-128.
- [11] Ferrara, L., Faifer, M. and Toscani, S., 2012, "A magnetic method for non destructive monitoring of fiber dispersion and orientation in SFRCs – part 1: method calibration", *Materials and Structures*, 2012(45), pp. 575-589.
- [12] Ferrara, L., Faifer, M., Muhaxheri, M. and Toscani, S., 2012, "A magnetic method for non destructive monitoring of fiber dispersion and orientation in SFRCs – part 2: correlation to tensile fracture toughness", *Materials and Structures*, 2012(45), pp. 591-598.
- [13] di Prisco, M., Ferrara, L. and Lamperti, M.G.L., 2013, "Double Edge Wedge Splitting (DEWS): an indirect tension test to identify post-cracking behaviour of fibre reinforced cementitious composites", *Materials and Structures*, 2013(46), pp. 1893-1918.
- [14] Yang, Y., Lepech, M.D., Yang, E.-H. and Li, V.C., 2009, "Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles", *Cement and Concrete Research*, 2009(39), pp. 382-390.
- [15] Qian, S., Zhou, J., de Rooij, M.R., Schlangen, E., Ye, G. and van Breugel, K., 2009, "Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials", *Cement and Concrete Composites*, 2009(31) pp. 613-621.
- [16] Qian, S.Z., Zhou, J. and Schlangen, E., 2010, "Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites", *Cement and Concrete Composites*, 2010(32), pp.686-693.
- [17] Li, M. and Li, V.C., "Cracking and Healing of Engineered Cementitious Composites under Chloride Environment", *ACI Materials Journal*, V. 108, 2011, pp. 333-340.
- [18] Kan, L. and Shi, H., 2012, "Investigation of self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites (ECC) materials", *Construction and Building Materials*, 2012(29), pp. 358-356.
- [19] Snoek, D. and De Belie, N. 2012, "Mechanical and self-healing properties of cementitious composites reinforced with flax and cottonised flax, and compared with polyvinyl alcohol fibres, *Biosystems Engineering*, 2012(111), pp. 325-335.
- [20] Ferrara, L., Geminiani, M., Goriezza, R., Krelani, V., Roig Flores, M., Sanchez Arevalo, G. and Serna Ros, P., 2015, "Autogeneous self healing of HPRCCs", *Proceedings of HPRCC7, Stuttgart, Germany, May 31-June2, 2015*, H.W. Reinhardt et al., eds., RILEM Publications, pp. 71-78.
- [21] Snoek, D., Van Tittelboom, K., Steuperaert, S., Dubruel, P. and De Belie, N., 2012, "Self-healing cementitious materials by the combination of microfibers and superabsorbent polymers", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2014(25), pp. 13-24.
- [22] Ferrara, L., 2014, "Crystalline admixtures in cementitious composites: from porosity reducers to catalysts of self-healing", *Proceedings International Conference on Application of Super Absorbent Polymers and new admixtures in concrete construction, Dresden, Germany, September 14-17 2014*, V. Mechtcherine and C. Schroeﬂ, eds., RILEM Publications, pp. 311-324.
- [23] Silva, F. de A., Chawla, N. and Toledo Filho, R.D., 2008, "Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers", *Composites Science and Technology*, 2008(68), pp. 3438-3443.
- [24] Silva, F. de A., Mobasher, B. and Toledo Filho, R.D., 2009, "Cracking mechanisms in durable sisal fiber reinforced cement composites", *Cement and Concrete Composites*, 2009(31), pp. 721-730.
- [25] Silva, F. de A., Chawla, N. and Toledo Filho, R.D., 2010, "Mechanical behaviour of natural sisal fibers", *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2010(4), pp. 1-8.
- [26] Silva F. de A., Butler M., Mechtcherine V., Zhu D. and Mobasher B., 2011, "Strain rate effect on the tensile behaviour of textile-reinforced concrete under static and dynamic loading", *Materials Science and Engineering: A*, 2011(528), pp. 1727-1734.
- [27] Melo Filho, J. de A., Silva, F. de A. and Toledo Filho, R.D., 2013, "Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems", *Cement and Concrete Composites*, 2013(40), pp. 30-39.
- [28] Ferreira, S.R., Lima, P.R:L., Silva, F.de A. and Toledo Filho, R.D., 2014, "Effect of sisal fiber hornification on the fiber matrix bonding characteristics and bending behavior of cement based composites", *Key Eng. Materials*, 2014(600), pp. 421-432.
- [29] Ferrara, L., Ferreira, S.R., Della Torre, M., Krelani, V., Silva, F. and Toledo Filho, R.D., 2015, "Effect of cellulose nanopulp on autogenous and drying shrinkage of cement based composites", *Proceedings Nicom 5, Chicago, IL, USA, 26-28 May 2015*, K. Sobolev et al., eds., Springer, pp. 325-330.
- [30] Ferrara, L., Ferreira, S.R., Krelani, V., Silva, F. and Toledo Filho, R.D., 2014, "Effect of natural fibres on the self healing capacity of high performance fibre reinforced cementitious composites", *Proceedings SHCC3, Dordrecht, The Netherlands, November 3-5, 2014*, E. Schlangen et al., eds., pp. 9-16.
- [31] Krelani, V., 2015, "Self healing capacity of cementitious composites", PhD Thesis, Politecnico di Milano, pp. 256+xliv.
- [32] Ferrara, L., Krelani, V., Moretti, F., Roig Flores, M. and Serna Ros, P.: "Effects of autogenous healing on the recovery of mechanical performance of High Performance Fibre Reinforced Cementitious Composites (HPRCCs): part 1", submitted for publication to *Cement and Concrete Composites*, December 13, 2015.
- [33] Ferrara, L., Krelani, V. and Moretti, F.: "Autogenous healing on the recovery of mechanical performance of High Performance Fibre Reinforced Cementitious Composites (HPRCCs): part 2 – correlation between healing of mechanical performance and crack sealing", submitted for publication to *Cement and Concrete Composites*, December 23, 2015.
- [34] Ferrara, L., Krelani, V. and Moretti, F.: "On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing", accepted for publication in *Smart Materials and Structures*, March 22, 2016.
- [35] Ferrara L., Ferreira, S.R., Krelani, V., Della Torre, M., Silva, F. and Toledo Filho, R.D.: "Natural fibres as promoters of autogenous healing in HPRCCs: results from an on-going Italy-Brazil cooperation", in M.A. Chiorino et al., eds., *ACI Special Publication 305. Durability and Sustainability of Concrete Structures – Workshop Proceedings, Bologna, Italy, October 1-3 2015*, pp. 11.1-11.10. ISBN-13: 978-1-942727-44-6.
- [36] di Luzio, G., Ferrara, L. and Krelani, V., 2014, "A numerical model for the self-healing capacity of cementitious composites", *Proceedings of Euro-C 2014, Computational Modelling of Concrete and Concrete Structures, St. Anton am Alberg, Austria, March 24-27, 2014*, N. Bicanic et al., eds., CRC Press/Taylor and Francis, pp. 741-747.
- [37] Di Luzio, G. & G. Cusatis (2009a). Hygro-thermo-chemical modeling of high performance concrete. I: Theory. *Cement and Concrete Composites* 31(5), 301–308.
- [38] Di Luzio, G. & G. Cusatis (2009b). Hygro-thermo-chemical modeling of high performance concrete. II: Numerical implementation, calibration, and validation. *Cement and Concrete Composites* 31(5), 309–324.