

Zarastanie rys w zaprawach cementowych z popiołem wapiennym zbrojonych rozproszonymi włóknami

Self-healing of cracks in fibre reinforced mortar beams made with high calcium fly ash

1. Wprowadzenie

Trwałość konstrukcji betonowych jest często traktowana jako część podstawowego problemu zrównoważonego rozwoju. Ponieważ trwałość betonu jest ściśle związana z przepuszczalnością cieczy i gazów, to rysy i mikrorysy są traktowane jako ważny czynnik, określający tę właściwość elementów betonowych. W konstrukcjach betonowych rysy wywołane różnymi czynnikami są nieuniknione i trudno rozpatrywać konstrukcje betonowe czy żelbetowe jako pozbawione mikrorys.

Zjawisko samozarastania (samoregeneracji) w kompozytach cementowych zostało odkryte przed wielu laty. Pierwsze wyniki badań samozarastania rys w betonie opublikował Abrams w 1917 roku, (1), który trafnie zauważył, że po okresie samozarastania i powtórnym obciążeniu powstają raczej nowe rysy, a nie otwierają się stare. Późniejsze badania Hannanta i Edgingtona (2) dotyczyły belek z fibrobetonu. Po utworzeniu wstępnych rysów, belki były pielęgnowane w wodzie w warunkach polowych. Całkowite zarastanie rys zaobserwowano po 570 dniach w przypadku rys o rozwartości nie przekraczającej 0,3 mm. Hannant i Kerr (3) badali samozarastanie rys w cienkich płytach z zaczynu cementowego. Gray (4) stwierdził zarastanie warstw przejściowych w zaprawach cementowych już po 7 dniach pielęgnacji w wodzie. Zamorowski (5) wykazał, że całkowite wypełnienie rys jest możliwe tylko w przypadku bardzo młodego betonu.

Kasperkiewicz i Stroeven (6) badali niezbrojone belki betonowe z nacięciem w środku rozpiętości i rejestrowali przemieszczenia brzegów nacięcia. Wyniki wskazały na znaczny wpływ szerokości wstępnego nacięcia: przy szerokości wynoszącej 0,3 mm, zaobserwowano tylko około 10% wypełnienia rysy. W najnowszej publikacji Qjan i in. (7) potwierdzili te wyniki. Mor i in. (8) opublikowali wyniki pomiarów zarastania rys w betonach lekkich. Schiessl i Reuter (9) stwierdzili wpływ zarastania rys na przepuszczalność elementów żelbetowych. Zarastanie rys w trakcie cykli zamrażania i rozmrażania próbek opisali Jacobsen i Sellevold (10). Edwardsen (11) zaobserwowała, że rysy nie ulegają samozarastaniu w przypadku powstawania CaCO_3 pomiędzy ich brze-

1. Introduction

The durability of concrete structures is often considered an issue as a part of the general problem of sustainability. As durability of concrete is closely related to the permeability to liquids and gases, cracks and microcracks are recognized as important factors in determination of the transport properties across concrete elements. In real structures the cracking of concrete due to various origins is inevitable and it is difficult to consider concrete or reinforced concrete structure without microcracks.

The phenomenon of self-healing (self-regeneration, autogenous healing) in cementitious composite materials was discovered many years ago. First test results on self-healing of cracks in concrete were published by Abrams in 1917, (1). He correctly observed that after healing and reloading, new cracks opened rather than old ones. Later Hannant and Edgington, (2) tested beams made with fibre concrete and after pre-cracking the beams were cured in out-door conditions. Complete healing was observed after 570 days for cracks up to 0.3 mm width. Hannant and Kerr (3) tested healing in thin cement sheets. Gray (4) observed healing in fibre/matrix interface in cement mortars already after 7 days of water curing. Zamorowski (5) showed that complete healing was possible only for cracks in very young concrete.

Kasperkiewicz and Stroeven (6) tested plain concrete beams with a central notch and recorded Crack Opening Displacement. The results proved considerable influence of initial value of the initial crack width: for COD corresponding to 0.3 mm only approx. 10% of recovery was observed. In recent papers by Qjan et al. (7) these results have been confirmed. Mor et al. (8) measured crack healing in lightweight concrete. Schiessl and Reuter (9) observed influence of crack healing on permeability of reinforced concrete elements. Cracks caused by freeze/thaw cycles were healed in tests by Jacobsen and Sellevold (10). Edwardsen (11) observed that cracks were blocked by formation of calcite CaCO_3 between crack borders. Both dormant and active cracks may heal, but the more stable borders are the better. Reinhardt and Jooss (12) de-

mi. Zarówno czynne, jak i nieczynne rysy mogą ulegać wypełnieniu, ale jest to tym łatwiejsze im bardziej ich brzegi są pozbawione możliwości przemieszczeń. Reinhardt i Joss (12) określili postęp zarastania rys w zależności od temperatury i ich rozwarcia. Granger i Loukill (13) usiłowali zbudować model samozarastania rys w zwykłych betonach. Sahmaran i in. (14) obserwowali zarastanie rys w betonie z dużą domieszką popiołu lotnego klasy F (według ASTM C 618-03), podczas gdy Wenhui Zhong i Wu Yao (15) potwierdzili wpływ stopnia uszkodzenia betonu na zarastanie rys. Możliwość samozarastania rys w elementach narażonych na przepływ wody została stwierdzona przez Hosoda i in. (16). Przewodzone także wiele badań tego zjawiska w betonach wysokowartościowych, a Granger i in. (17) opublikowali wyniki samozarastania w betonach ultra-wysokowartościowych, o $w/c = 0,2$. Po pielęgnacji przez 20 tygodni w wodzie, potwierdzono proces zarastania na podstawie wykresów obciążenie-ugięcie i pomiarów emisji akustycznej. Porównawcze badania betonów o $w/c = 0,35$ i $0,48$ nie wykazały żadnych przejawów samozarastania.

Zagadnienie samozarastania rys w betonach opisane jest w monografii Brandta (18). W latach 2010 i 2011 ukazało się kilka cennych publikacji badaczy z grupy V.C. Li [19-22]; dotyczyły one samozarastania rys w tak zwanych kompozytach ECC, w różnych warunkach pielęgnacji.

Można stwierdzić, że jest kilka warunków koniecznych, do intensywnego przebiegu procesu samozarastania rys w betonie:

- niezbędna jest obecność roztworu w porach, co stanowi konieczny warunek przebiegu reakcji chemicznych;
- stały przepływ wody przyspiesza proces zarastania rys;
- konieczna jest obecność niezhydratyzowanych cząstek cementu, w młodych betonach zjawisko zarastania przebiega intensywniej ;
- rozwarłość rys nie powinna przekraczać 0,3 mm, chociaż są dowody zarastania w szczególnych okolicznościach rys o rozwarości 0,4 mm.

Różne mechanizmy samozarastania rys w betonie zostały opisane w kilku publikacjach (11, 12, 20, 22). Oprócz czynników organicznych (jak bakterie, których obecność może wpływać na przyspieszenie powstawania węglanu wapniowego, prowadzącego do wypełniania rys, co opisali Bang i in. (23), lub zastosowania kompozytów polimerowych, zawierających katalizator w matrycy polimerowej w postaci mikrokapsulek ze środkiem naprawczym, [Sotitos i in. (24)], podstawowe mechanizmy samozarastania polegają na procesach fizycznych i chemicznych przebiegających w mikrostrukturze betonu. Są one wynikiem hydratacji nieprzereagowanych cząstek cementu (25), krystalizacji nowych faz, blokowania rys przez zawieszinę stałych cząstek (pyły) w wodzie, w procesie zarysowania. Wśród tych czynników, większość badaczy przypisuje decydujący wpływ krystalizacji węglanu wapnia w dojrzałym betonie, jak to podają Yang i in. (20).

Na podstawie dotychczasowych badań można stwierdzić, że samozarastanie rys występuje niewątpliwie w kompozytach ce-

termined progress of healing in relation to temperature and crack width. Granger and Loukili (13) looked for models of self-healing in ordinary concretes. Şahmaran et al. (14) observed crack healing in concrete with high volume of standard fly ash of Class F, while Wenhui Zhong and Wu Yao (15) confirmed the influence of damage degree on healing of cracks in concrete. Possibility of self-healing of cracks in the elements subjected to water flow was confirmed by Hosoda et al. (16). Several investigations were concerned self-healing in high performance concretes, Granger et al. (17) published the results of self-healing in ultra-high performance concrete with $w/c = 0.2$. After curing during 20 weeks in water, healing was observed after load-deflection curves and acoustic emission records. Comparative tests with concretes of w/c equal 0.35 and 0.48 did not show any self-healing. Problem of self-healing in concretes was reviewed by Brandt (18). In 2010 and 2011 a few valuable papers were published by V.C. Li with his co-workers, (19-22) and self-healing of microcracks in the elements made with Engineered Cementitious Composites (ECC) was observed for different curing conditions.

It may be concluded that there are a some conditions necessary for an appreciable progress of self-healing of cracks in concrete:

- water should be available for all chemical reactions in the cracks;
- under continuous water flow healing shown better than cured in still water;
- unhydrated cement particles should be present, therefore in younger concretes healing is more efficient;
- crack width should not be larger than 0.3 mm; there are however proofs of healing of 0.4 mm cracks that occurred in certain conditions.

Different mechanism for self-healing of the cracks in concrete has been previously reported, (11, 12, 20, 22). Besides the organic opportunities to heal the cracks, [there exist the bacteria that are able to constantly precipitate calcite and in such a way can heal cracks, (23)] or the polymer composite systems that incorporate a catalyst into the polymer matrix phase with a microencapsulated repair agent, (24)], the main mechanism connected to the autogenous healing of cracks is based on the chemical/physical processes occurred in concrete microstructure. For autogenous healing to occur, the following reasons have been cited, (25): further hydration of the unreacted cement (C-S-H, CH, Aft), expansion of the concrete in the crack flanks (swelling), crystallization (calcium carbonate), closing of cracks by solid matter in the water (impurities) and closing of the cracks by spalling of loose concrete particles resulting from cracking. Among above, most researchers have indicated that crystallization of calcium carbonate within the crack is the main mechanism for self-healing of mature concrete, (20).

Self-healing is reported to definitely exist for cementitious composites and to influence their strength, rigidity and density, although this high potential is not explicitly employed in any design code in practice. It is believed that the self-healing of microcracks in elements subjected to bending is particularly important from practical

mentowych i wpływa na ich wytrzymałość, sztywność i gęstość, chociaż zakres tych zmian nie jest bezpośrednio wykorzystywany w żadnych przepisach normowych, stosowanych w praktyce. Natomiast samozarastanie rys, zwłaszcza w elementach zginanych, jest szczególnie ważne z powodów praktycznych, ponieważ w większości przypadków elementy betonowe i żelbetowe podlegają takiemu stanowi obciążeń w trakcie eksploatacji.

W artykule przedstawiono wyniki badań doświadczalnych zjawiska samozarastania mikrorys w elementach wykonanych z zaprawy cementowej, zbrojonych cienkimi włóknami stalowymi. Część cementu portlandzkiego zastąpiono popiołem lotnym wapiennym. Zastosowanie rozproszonych włókien było konieczne w celu kontrolowania powstawania i propagacji rys, wywołanych zginaniem, aby uniknąć kruchego zniszczenia beleczek pod działaniem obciążenia. Dodatek włókien pozwolił na zatrzymanie propagacji rys i obserwację ich zarastania.

Popioły lotne wapienne są produktem odpadowym, powstającym w procesie spalania węgla brunatnego, wytrącanym w elektrostatycznych urządzeniach odpylających. Mają postać drobnego pyłu, wykazującego zarówno właściwości pucolanowe jak i hydrauliczne, dzięki obecności aktywnych składników, do których należą reaktywne wapno, krzemionka i związki glinu. Zawartość CaO mieści się w granicach od 10 do 40%, w związku z czym sporządzony z nich zaczyn wiąże bez innych dodatków. Z tego powodu uważa się, że popiół lotny wapienny ma równocześnie właściwości pucolanowe i hydrauliczne, Tsimas i in. (26). Popiół ten zawiera także znaczne ilości szkła wapienno-glinowego, które ma dobre właściwości hydrauliczne Diamond (27).

Można spodziewać się, że zdolność do samozarastania rys, może być wykorzystywana w praktyce zwiększając trwałość betonu. Samozarastanie rys w zginanych elementach żelbetowych może spowodować zmniejszenie przepuszczalności ich warstw zewnętrznych, które zapewniają otulenie stalowego zbrojenia, chroniące przed korozyjnymi oddziaływaniami zewnętrznymi. Dzięki temu można zwiększyć trwałość konstrukcji inżynierskich, nawet jeżeli tylko częściowe odzyskanie wytrzymałości okaże się możliwe. Zagadnienie wpływu wapiennych popiołów lotnych na proces zarastania rys jest ważne także ze względu na przepuszczalność zaprawy cementowej.

2. Program badań

2.1. Materiały i przygotowanie próbek

Do wytwarzania wszystkich mieszanek stosowano cement CEM I 42,5R oraz popiół lotny wapienny, o zawartości CaO przekraczającej 22%. Składy chemiczne cementu i popiołu podano w tablicy 1. Zastosowano niemielony popiół wapienny, który zawiera głównie cząstki kuliste, o średnicach od 20 do 60 μm , oraz konglomeraty, zarówno kuliste jak i o kształcie nieregularnym, przeważnie większe od cząstek kulistych, o rozmiarach od 60 do 80 μm (rysunek 1). Kruszywo drobne stanowił znormalizowany piasek krzemionkowy

point of view, because in most cases the concrete and reinforced concrete elements are used in that state of stress.

In the paper, the test results on the healing of microcracks in Portland cement mortar are presented. Dispersed reinforcement with fine steel fibres was applied and HCFA was used as a partial replacement for Portland cement. Application of fine fibres was necessary to control cracking under bending in order to avoid brittle disintegration of beams under load. The fibres made it possible to maintain microcracks and to observe their healing.

The high calcium fly ash, a by-product of lignite burning, is captured by electrostatic precipitators. It has a form of a very fine powder, exhibiting not only the pozzolanic properties but also hydraulic properties, originating from the presence of highly active constituents, such as reactive lime, reactive silica and alumina. It has a CaO content within the range from 10 to 40% and therefore so-called self-setting is observed. and for this reason high calcium fly ash is considered as a pozzolanic and hydraulic material (26). HCFA also contains significant amounts of calcium aluminate glass which is more soluble than the glass in low-calcium fly ash and may slowly release calcium and aluminum into solution (27).

It is expected that the self-healing performance, if quantified in a reliable way, may be explicitly employed in design codes of practice for concrete structures. Self-healing of cracks in the reinforced concrete elements under bending may reduce permeability of external layers that provide cover for steel reinforcement against corrosive environment. Therefore, certain positive influence of the durability of civil engineering structures may be expected even if only partial recovery of strength would be possible. The question whether high calcium fly ash is helpful in the process of crack healing is considered also particularly from the viewpoint of mortar impermeability.

2. Experimental program

2.1. Materials and preparation of specimens

In all mixtures ordinary Portland Cement CEMI 42.5R (PC) and high-calcium fly ash (HCFA) with content of CaO of over 22% were used. Chemical composition and physical properties of PC and HCFA are presented in Table 1. Unprocessed HCFA was applied that contained mainly spherical particles with predominant grain size between 60 and 20 μm and conglomerate both, spherical and irregular shape, mainly bigger from spheres, size from 60 to 80 μm , Fig. 1. As for fine aggregate, standard siliceous sand 0-2 mm according to PN-EN 196-1 was used. The water/cementitious (cement + high calcium fly ash) ratio was held constant equal to 0.4. Steel microfibres Dramix OL6/.16 were used with volume fraction 1%. These microfibres are 6 mm long and 0.16 mm in diameter, made with high-carbon steel with minimum tensile strength equal to 2000 N/mm².

The mix proportions of mortar are shown in Table 2. Mortar denoted as R-0% was the reference composition without fly ash.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO I POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO

PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT AND HIGH CALCIUM FLY ASH

Składnik / Component	CEM I 42.5R	HCFA III
SiO ₂ , % masowo, mass %	22.2	39.2
Al ₂ O ₃ , % masowo, mass %	5.3	23
Fe ₂ O ₃ , % masowo, mass %	3.0	4.95
Σ SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % masowo, mass %		67.15
CaO, % masowo, mass %	66.3	22.4
SO ₃ , % masowo, mass %	2.6	3.07
Wolny/free CaO, % masowo, mass %	1.3	1.46
MgO, % masowo, mass %	1.3	1.27
Straty prażenia, % masowo Loss on ignition, mass %	0.2	1.85
Zawartość fazy szklistej Glassy phase content, %	-	64.23

Tablica 2 / Table 2

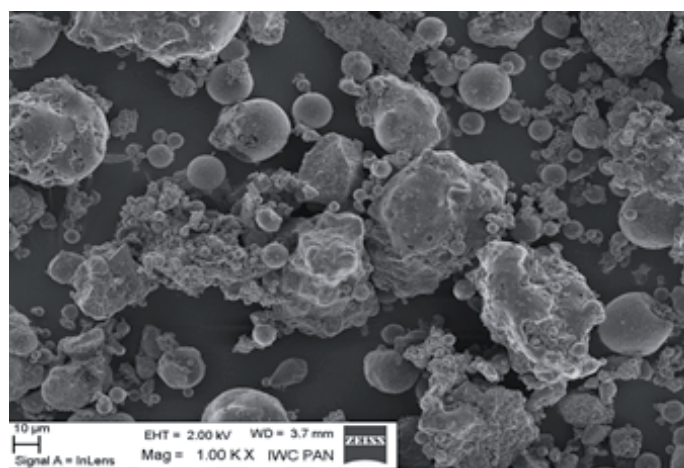
SKŁAD ZAPRAWY CEMENTOWEJ, W kg/m³

MORTAR MIXTURE PROPORTIONS, IN kg/m³

Oznaczenie próbek Sample designation	R-0% wzorzec standard	R-30%	R-60%
Składniki / Components			
Cement	1000	700	400
Piasek kwarcowy, Siliceous sand, 0 – 2.0 mm	600		
Popiół lotny wapienny High calcium fly ash	0	300	600
Woda / Water	400		
Włókna, 1% obj. Fibres, 1% vol	78.6		

0-2 mm, zgodnie z PN-EN 196-1. Stosunek w/s miał wartość stałą, równą 0,4. Zbrojenie rozproszone stanowiły mikrowłókna DRAMIX OL 6/16, o długości 16 mm i średnicy 0,16 mm, wykonane ze stali wysokowęglowej, o minimalnej wytrzymałości 20MPa, których zawartość w zaprawie wynosiła 1% obj. Składy badanych zapraw podano w tablicy 2. Zaprawę wzorcową oznaczono R-0% bowiem nie zawierała ona popiołu. W pozostałych zaprawach R-30 i R-60 zastąpiono odpowiednio 30 i 60% masy cementu popiołem lotnym wapiennym. Do mieszanek nie dodawano żadnych domieszek gdyż wykazywały one odpowiednią urabialność.

Suche składniki mieszano z wodą przez 1 minutę. Następnie dodawano włókna i mieszano przez następną minutę, po czym umieszczano zaprawę w formach o rozmiarach 240 x 320 x 40 mm, którą przechowywano przez 24 godziny w szczelnych warunkach. Użyte płyty przechowywano w pojemniku z wodą wapienną przez



Rys. 1. Obraz z mikroskopu skaningowego, pokazujący kształty i wielkość cząstek popiołu wapiennego

Fig. 1. SEM micrograph showing the morphology of the HCFA particles

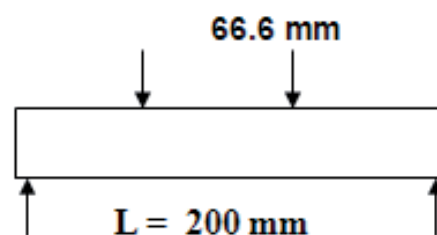
Other mortars R-30 and R-60 had 30 and 60% of Portland cement replaced by fly ash, respectively. Superplasticizer was not added because of acceptable workability of the mix.

The solid materials with water were first mixed with a kind of Hobart mixer for 1 min thoroughly. Then fibres were added and the mixture was mixed again for 1 min. Bar specimens with the dimensions 240 x 320 x 40 mm were cast and cured 1 day in the moulds under sealed conditions. Then the bars were cured in the lime water for another 27 days.

When the precracking time arrived, each bar was sawn into six samples with the dimensions of 220 x 40 x 40 mm.

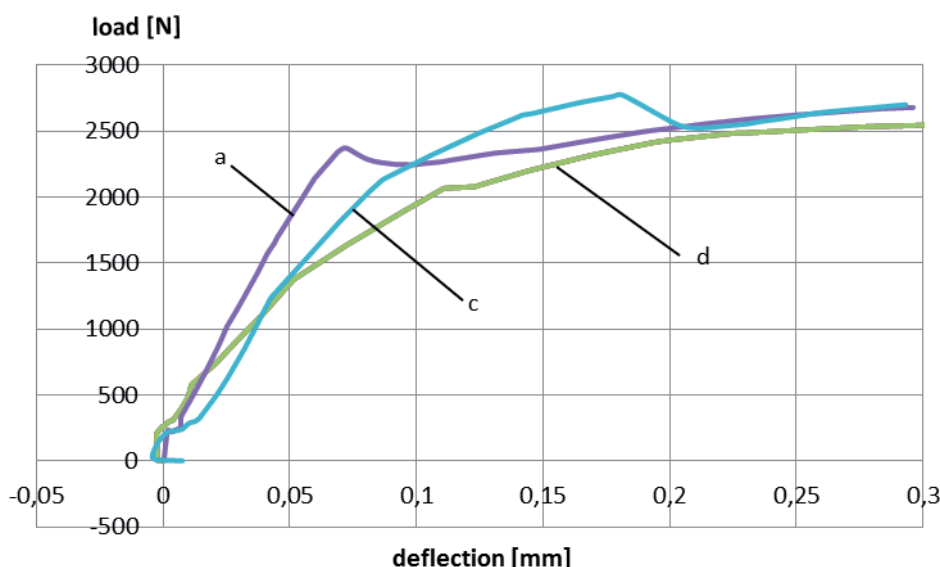
2.2. Pre-cracking and loading in bending

The bars were loaded in four-point bending test and the support span was set up for 200 mm with the middle span equal to 66.7 mm. All bars were loaded up to maximum deflection equal to 0.3 mm. The loading procedure was controlled by deflection at a constant rate of 0.01 mm/sec and the load was varying as it was required by decreasing beam stiffness after crack opening. This deflection was arbitrarily selected in order to obtain central crack in the beam of appropriate width for self-healing. The tests were repeated at selected dates to register healing process in time; the test program is given in Table 3. The acoustic emission events were recorded in order to monitor crack propagation.



Rys. 2. Próbką swobodnie podparta i obciążona dwoma siłami

Fig. 2. Specimen under loading with two concentrated forces



Rys. 3. Krzywe obciążenie – ugięcie, próbka R3-0%; a – podczas wykonywania wstępnej rysy, c – po 112 dniach pielęgnacji, d – po 113 dniach ; 0% popiołu

Fig. 3. Load – deflection curves, specimen R3-0%; a – at pre-cracking, c - after 112 days healing, d - after 113 days healing; 0% of HCFA

następne 27 dni. Po okresie dojrzewania, z płyt wycinano beleczki o rozmiarach 220 x 40 x 40 mm.

2.2. Wykonanie wstępnej rysy i zginanie beleczek

Beleczki podparte w dwóch punktach, o rozpiętości podpór wynoszącej 200 mm, obciążano dwiema symetrycznymi siłami skupionymi o rozstawie 66,6 mm w maszynie wytrzymałościowej EC 50, (rysunek 2). Wszystkie beleczki były obciążane do wystąpienia ugięcia w środku rozpiętości równego 0,3 mm. Przyrost obciążania był sterowany ugięciem, które wzrastało ze stałą prędkością równą 0,01 mm/sek, a wartość obciążenia zmieniała się stosownie do zmiany sztywności, wywołanej propagacją rysy. Przyjęta wartość ugięcia została ustalona tak, aby uzyskać wstępną rysę o odpowiedniej rozwartości. Proces obciążania powtarzano po wyznaczonym okresie w celu śledzenia efektów przebiegu procesu zarastania w czasie; program badania przedstawiono w tabelicy 3.

Podczas obciążania rejestrowano sygnał emisji akustycznej, w celu monitorowania postępu propagacji, rysy podczas obciążania. Rejestrację sygnałów emisji akustycznej prowadzono za pomocą szerokopasmowego czujnika WD PAC i zbudowanego w IPPT analizatora sygnałów akustycznych, wyposażonego w cyfrowy układ zbierania sygnałów w komputerze. Analizator był wyposażony w filtr górnoprzepustowy eliminujący sygnały tła oraz wzmacniacz, o wzmacnieniu 60 dB. Sygnały, których amplitudy przekraczały 1 mV były uznawane za „zdarzenia akustyczne” i rejestrowane w pamięci komputera.

Rozwartość rysy nie była rejestrowana bezpośrednio podczas obciążania, ale była dokładnie mierzona na obrazach, uzyskanych przy pomocy mikroskopu skaningowego.

Acoustic emission effects were registered and recorded in order to monitor the progress of cracking process during loading. Registration of AE signals was performed with a wideband AE sensor of type WD PAC and a custom-made AE analyser with analogue to digital converter, high-pass filter and 60 dB amplifier. AE signals which amplitudes exceeded 1 mV were registered as 'AE events' in PC computer.

The crack width was not directly measured under the bending load, but at several SEM images microcrack width was precisely measured, as shown in Figs. 7 and 8.

2.3. Microscopic tests method

The evaluation of the microstructure was performed using optical microscopy and secondary electron microscopy. The stereomicroscope Nikon SMZ 800 and colour video camera SONY DXC 950P were used for determination of the microstructural changes in the specimens at the micro scale (magnification 63X). In the higher magnification the specimens were examined using a combination of scanning electron microscope (SEM) in the back scattered electrons (BSE), and Energy Dispersive X-ray analysis (EDX).

Specimens for stereomicroscope examinations were dried in an oven at 35 °C for three days and then analysed with the use of the image analysis software Image Pro Plus. A sample to be examined in Back Scattered Electron Microscope (BSE mode) was dried in an oven at 50°C for 72 h and then vacuum-impregnated with a low-viscosity epoxy. The impregnated specimens were lapped

Tablica 3 / Table 3

PROGRAM BADAŃ

THE TESTING PROGRAM

	Oznaczenie Designation	Wiek od momentu wstępnego zarysowania, dni Age since precracking, days
Betonowanie Casting	–	-28
Wstępne zarysowanie Precracking	A	0*
Obciążenie 1 Loading 1	B	56
Obciążenie 2 Loading 2	C	112
Obciążenie 3 Loading 3	D	113

* w wieku 28 dni

* at age of 28 days

2.3. Badania mikroskopowe

Badania mikrostruktury przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego mikroskopu skaningowego z detektorem elektronów odbitych. Mikroskop stereoskopowy Nikon SMZ 800 i wideokamera DXC 950P były zastosowane do określenia zmian mikrostruktury (powiększenie x63). Przy wyższych powiększeniach próbki obserwowano pod mikroskopem skaningowym przy zastosowaniu elektronów odbitych oraz wykonywano mikroanalizy rentgenowskie.

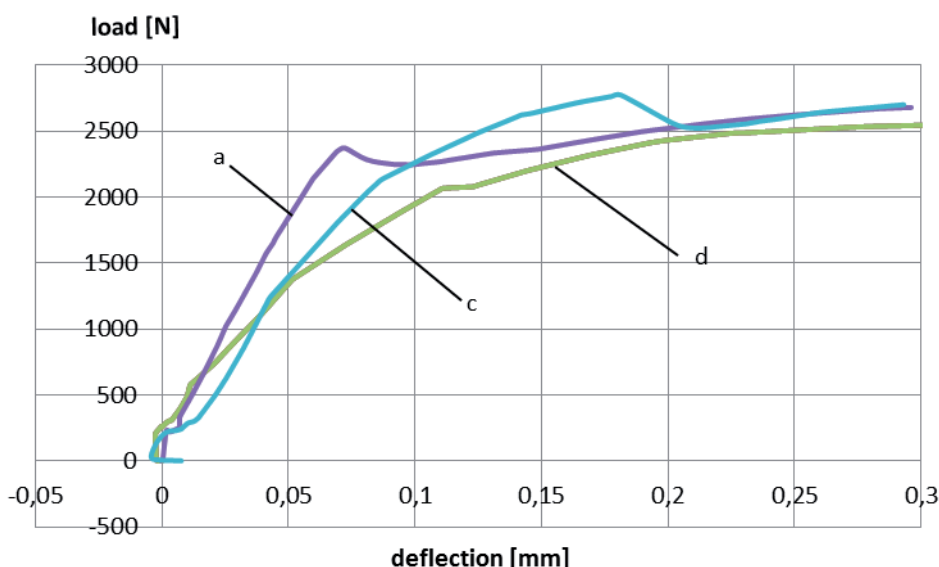
Próbki do obserwacji pod mikroskopem stereoskopowym suszono w temperaturze 35°C przez trzy dni, a następnie analizowano przy zastosowaniu programu do analizy obrazu Image ProPlus. Próbki do obserwacji pod mikroskopem skaningowym suszono w temperaturze 50°C przez 72 godziny, a następnie impregnowano próżniowo żywicą epoksydową, o niskiej lepkości. Próbki po impregnacji szlifowano i polerowano. Powierzchnie polerowanych próbek dokładnie obserwowano, szczególnie obszar około 10 mm bezpośrednio po obu stronach rysy. Pasek przewodzącej taśmy miedzianej mocowano do każdej wypolerowanej próbki, która następnie była pokrywana cienką warstwą palladu przez minutę używając napyłarki Hummer®6.2. Powierzchnie każdej próbki były szczegółowo obserwowane pod mikroskopem skaningowym, przy wzbudzeniu 15 kV.

Obserwacje polerowanych powierzchni próbek prowadzono po pierwszym obciążeniu, to znaczy po 57 dniach dojrzewania, za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego oraz po trzecim obciążeniu i przechowywaniu w wodzie wapiennej (łącznie po 170 dniach) pod mikroskopem stereoskopowym. Równoległe z obserwacjami mikroskopowymi po 170 dniach dojrzewania próbek przeprowadzono także obserwacje przełamów próbek pod elektronowym mikroskopem skaningowym.

3. Wykresy obciążenie – ugięcie

Typowe wykresy obciążenie – ugięcie, uzyskane podczas wykonywania wstępnej rysy oraz po dojrzewaniu w wodzie wapiennej przez 112 i 113 dni pokazane są na rysunkach 3-5.

Podczas wstępnego zarysowania, wszystkie wykresy wskazują na prawie liniowe zachowanie aż do wystąpienia rysy, a następnie ugięcie wzrastało przy niemal stałym obciążeniu. Krzywe uzyskane po 112 dniach pielęgnacji wykazują niewielki wzrost obciążenia, odpowiadającego wymuszonemu ugięciu 0,3 mm. Może to dowodzić, że samozarastanie nie zwiększyło w sposób istotny sztywności beleczek, chociaż można zauważyć odcinki prostoliniowe



Rys. 3. Krzywe obciążenie – ugięcie, próbka R3-0%; a – podczas wykonywania wstępnej rysy, c – po 112 dniach pielęgnacji, d – po 113 dniach ; 0% popiołu

Fig. 3. Load – deflection curves, specimen R3-0%; a – at pre-cracking, c - after 112 days healing, d - after 113 days healing; 0% of HCFA

and polished using a special procedure. The polished face of the specimen which was to be examined was essentially the region in the beam approximately 10 mm from the crack for both sides. A strip of conductive copper tape was attached to each polished sample, after which they were coated with a thin layer of palladium for about a minute using a Hummer®6.2 sputter coater. Each of the samples was thoroughly examined using Aspex®LLC personal Scanning Electron Microscope (SEM) in the BSE mode using an acceleration voltage of 15 kV.

The specimens were analysed after 1st loading (total 57 days of curing) in the SEM-EDX mode on the polished surface and after 3rd loading and additional 28 days of curing in the lime water (total 170 days of curing) – in the stereomicroscope. Parallel with microscopic observations after 170 days of maturity period the SEM analysis has been executed on the split surface of the specimen.

3. Load – deflection curves

typical load-deflection curves obtained during pre-cracking and after curing in lime water during 56 and 112 days, respectively are shown in Figs. 3-6.

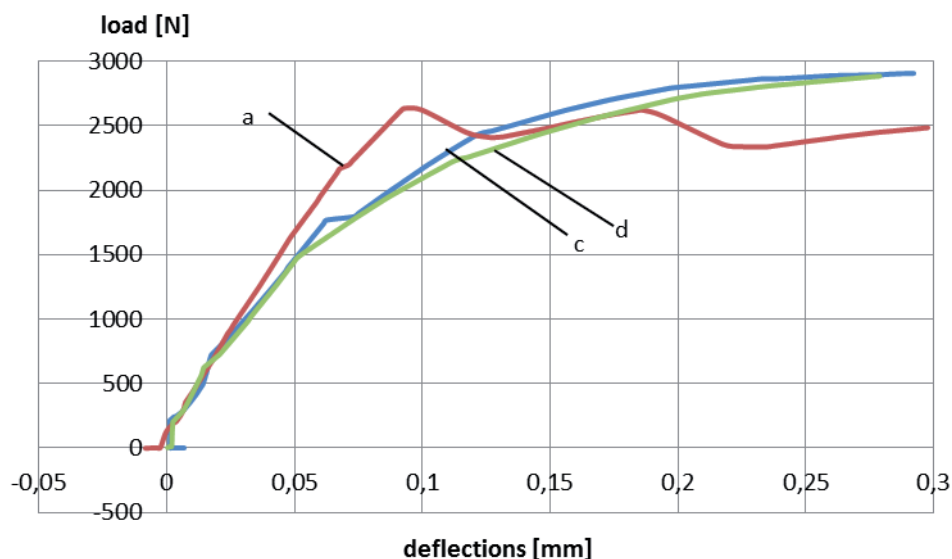
At precracking, all load – deflection curves show quasi linear behaviour up to cracking, and then deflection increased with approximately constant load. In Figs. 3-5 curves obtained after 112 days indicate small increase of load corresponding to deflection of 0.3 mm. This may indicate that self-healing does not increase appreciably the stiffness the beams, though short linear sections may be observed at low loads. At this stage it seems impossible to separate the variation of stiffness due to cracking and to healing. The curves obtained a day later, when no healing may be expected, confirmed that deflection was related to the pulled out fibres from the matrix.

pod działaniem niewielkich obciążeń. Na tym etapie badania jest trudne oddzielenie zmian sztywności spowodowanych zarastaniem i zarysowaniem. Krzywe uzyskane po 113 dniach, tzn. o jeden dzień później, gdy proces zarastania nie mógł jeszcze wystąpić, potwierdzają, że ugięcie było kontrolowane przez wyciąganie włókien z matrycy.

Beleczki z zaprawy, w której 30 lub 60% cementu zastąpiono przez HCFA zachowywały się podobnie, tzn. wykazały po dłuższym przechowywaniu w wodzie wapiennej niewielki przyrost obciążenia, niezbędnego do ugięcia równego 0,3 mm. Na rysunku 6 pokazano wykresy uzyskane po 56, 112 i 113 dniach przechowywania w tych samych warunkach. Okazało się, że dodatkowe obciążenie po 56 dniach nie wywołało zasadniczych różnic wykresów obciążenie-ugięcie.

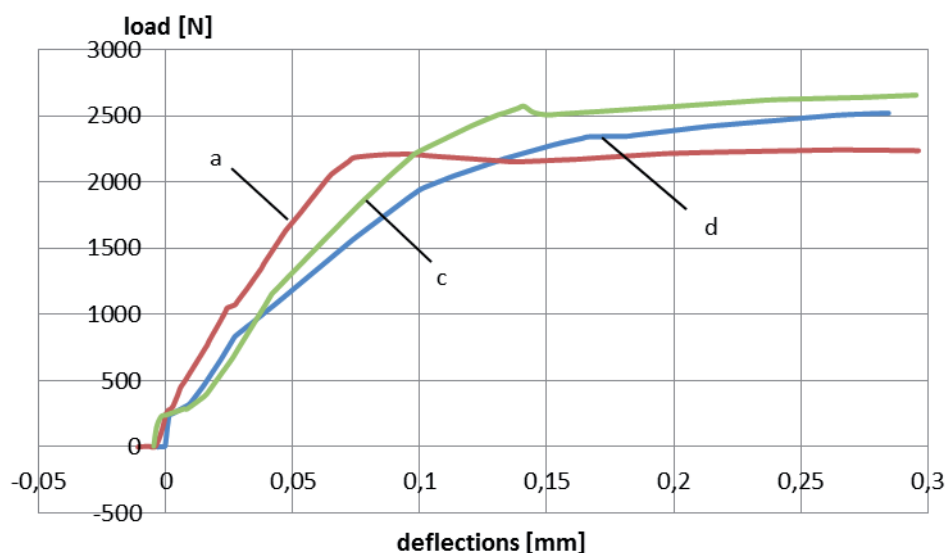
4. Obserwacje mikroskopowe

Na rysunku 7 pokazano przykład mikrostruktury zaprawy z włóknami po pierwszym obciążeniu i po 56 dniach procesu zarastania. We wszystkich badanych próbkach powstała jedna rysa i drobne mikrorysy obok niej; ta pojedyncza rysa miała rozwarłość około 100 μm , z poprzecznie przebiegającymi włóknami, przechodzącymi obok ziaren piasku, w strefie przejściowej. Dokładniejsze obserwacje drobnych rys o rozwarłości mniejszej od 30 μm , powstających obok głównych rys, wykazują, że próbki o różnej zawartości wapiennych popiołów lotnych różnią się wypełnieniem rys (rysunek 8). W mikrorysach zaprawy wykonanej bez popiołu powstał portlandyt, widoczny na rysunku 9, natomiast w próbkach z popiołem tworzył się w mikrorysach monosiarczan (rysunek 10). Tych faz, obserwowanych w wielu miejscach w rysach, nie znaleziono w zaprawie poza rysami. W dodatku wapiennych popiołów lotnych do zaprawy Tishmack i in. (28) upatrywali przyczynę zwiększenia zawartości ettringitu z uwagi na obecność siarczanu wapnia i szkła bogatego w glin, ale w badanych próbkach nie stwierdzono powstawania tej fazy tylko monosiarczan. W zaprawach cementowych z dodatkiem wapiennych popiołów zwykle tworzy się więcej fazy AFm niż Aft (28). Badania Tishmacka i in. (29) pokazały, że



Rys. 4. Krzywe obciążenie – ugięcie, próbka R3-30%; a – podczas wykonywania wstępnej rysy, c – po 112 dniach pielęgnacji, d – po 113 dniach; 30% popiołu

Fig. 4. Load – deflection curves, specimen R3-30%; a – at pre-cracking, c – after 112 days healing, d – after 113 days healing; 30% of HCFA

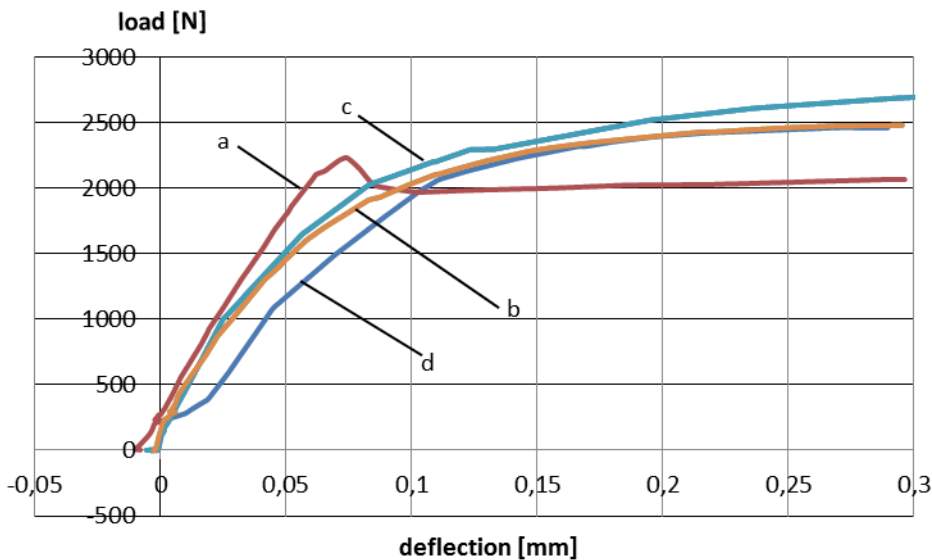


Rys. 5. Krzywe obciążenie – ugięcie, próbka R3-60%; a – podczas wykonywania wstępnej rysy, c – po 112 dniach pielęgnacji, d – po 113 dniach; 60% popiołu

Fig. 5. Load – deflection curves, specimen R3-60%; a – at pre-cracking, c - after 112 days healing, d – after 113 days healing; 60% of HCFA

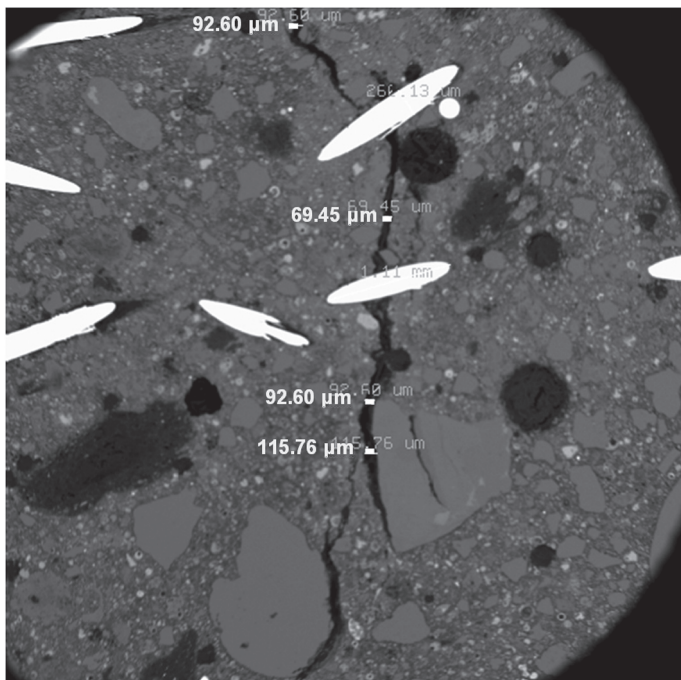
Bars with partly replacement of Portland cement (30 and 60%) with HCFA have shown similar behaviour, i.e. after longer curing in lime water slight increase of load was necessary to obtain the same deflection of 0.3 mm. Deflection equal to 0.3 mm was arbitrarily selected to get all tested bars bent at the same level.

In Fig. 6 examples of curves obtained after 56, 112 and 113 day are presented and that regime of curing does not introduce particular differences in load-deflection curves.



Rys. 6. Krzywe obciążenie – ugięcie, próbka R3-60%; a – podczas wykonywania wstępnej rysy, b – po 56 dniach pielęgnacji, c – po 112 dniach, d – po 113 dniach; 60% popiołu

Fig. 6. Load – deflection curves, specimen R3-60%; a – at pre-cracking, b – after 56 days curing, c – after 112 days healing, d – after 113 days healing; 60% of HCFA



Rys. 7. Mikrostruktura próbki zaprawy, w której 60% cementu zastąpiono popiołem, po 57 dniach pielęgnacji, pod mikroskopem skaningowym

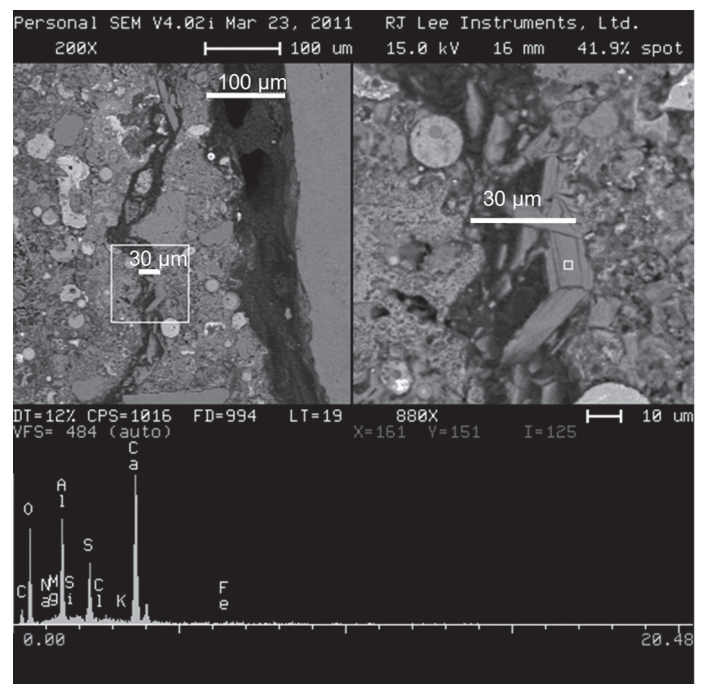
Fig. 7. Mortar specimen with 60% replacement of cement by HCFA after 57 days of healing, scanning electron micrograph

Dodatek popiołu lotnego wapiennego do betonu zmniejsza stosunek SO_3/Al_2O_3 powodując powstanie monosiarczanu. Wytrącenia monosiarczanu w matrycy cementowej przybierają typową morfologię, zgodną z obserwacjami Diamonda [30]. Są one pokazane na rysunkach 8 i 10 wraz z mikroanalizami rentgenowskimi. Obserwacje próbek zaprawy po 170 dniach hydratacji również wskazują na obecność monosiarczanu w mikrorysach (rysunek 11).

3. Microscopic observations

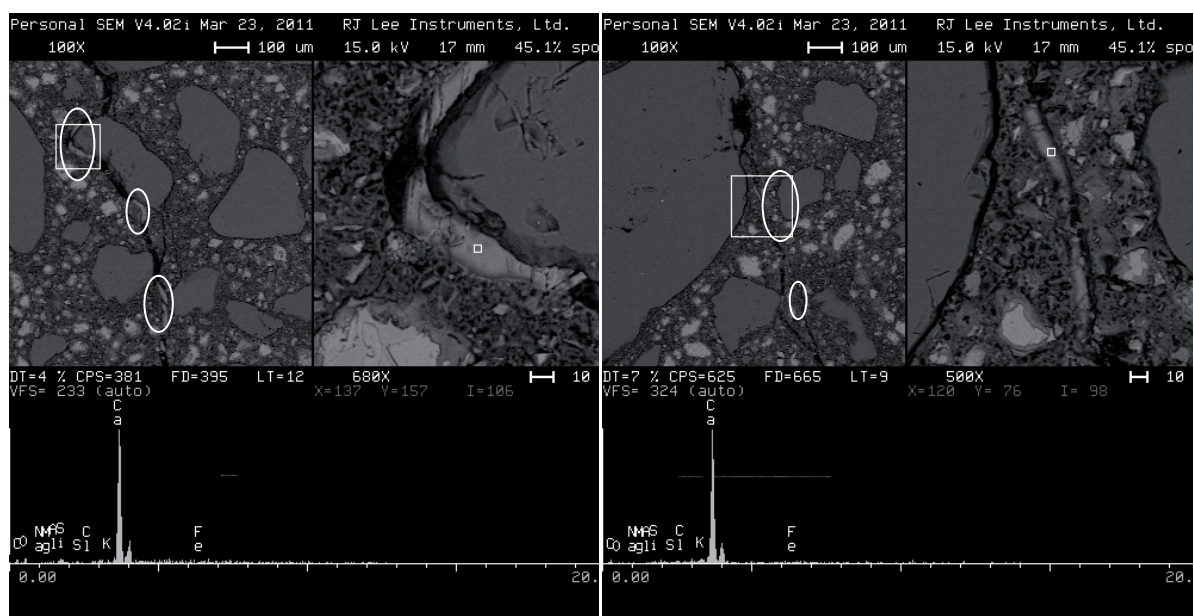
The general view on the mortar microstructure after 1st loading (after 56 days of healing) is presented in Fig.7. In all the tested specimens one main crack of the width about 100 μm was present. The crack was empty was bridged by fibres, but passed around fine aggregate grains, in the ITZ zone. The more precise analysis of the finer cracks (width less than 30 μm) which opened near the main crack revealed that specimens with and without HCFA replacement differ each other in presence of the new products in cracks, Fig. 8. In the smaller cracks in the mortars made without fly ash the portlandite was present, Fig. 9, opposite to the specimens made with HCFA were the monosulfate has been present in the cracks, Fig. 10. These products found at several points in the cracks were

not observed in bulk material. Use of HCFA in concrete has been identified as a potential source of ettringite, Tishmarck et al (28) in Portland cement concrete due to significant amounts of sulphur, calcium, and aluminum but in this case the monosulfate has been formed, perhaps due to the presence of the HCFA in the matrix. The cement/high calcium fly ash mortars generally formed more of the AFm phases than AFt phases, Tishmack et al. (29). Previ-



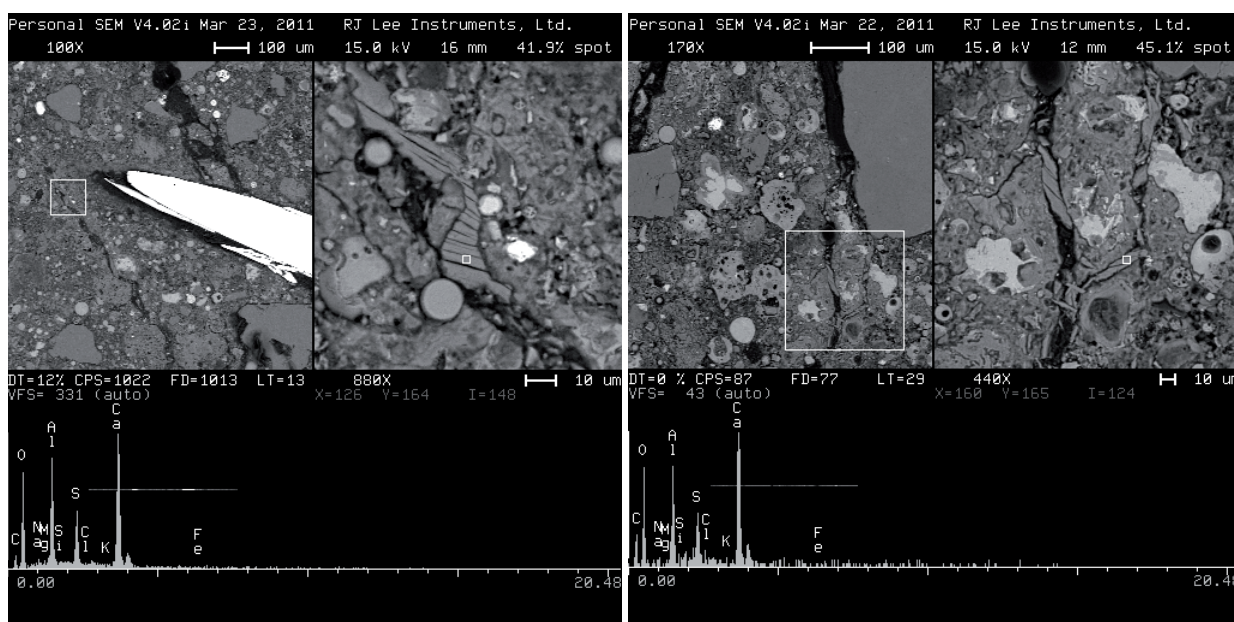
Rys. 8. Obraz rysy pod mikroskopem skaningowym w próbce zawierającej 60% popiołu, po 57 dniach pielęgnacji, mikroanaliza rentgenowska potwierdzająca obecność monosiarczanu

Fig. 8. Scanning electron micrograph of mortar specimens with 60% replacement of cement by HCFA after 57 days of healing



Rys. 9. Obrazy mikrorys pod mikroskopem skaningowym w próbkach bez popiołu, po 57 dniach pielęgnacji. Mikroanaliza potwierdza obecność portlandytu w mikrorysie

Fig. 9. Scanning electron micrographs of mortar specimens without replacement of HCFA after 57 days of healing. The presence of the portlandite in the crack has been marked



Rys. 10. Obrazy mikrorys pod mikroskopem skaningowym w próbkach zawierających 60% popiołu, po 57 dniach pielęgnacji. Potwierdzono obecność monosiarczanu w mikrorysach

Fig. 10. Scanning electron micrographs of mortar specimens with 60% replacement of cement by HCFA after 56 days of healing. The monosulfate in the crack is formed

Analiza powierzchni beleczek przy pomocy stereomikroskopu po około 170 dniach pielęgnacji wykazała obecność małych 'mostków' łączących brzozy mikrorys o rozwarości mniejszej od $30 \mu\text{m}$ (rysunek 12). Wcześniejsze obserwacje mikroskopowe po 56 dniach nie wykazały jeszcze żadnych przejawów samorzutnego zarastania. Nowe fazy stwierdzono tylko w beleczkach z zaprawy, w której 60% cementu zastąpiono popiołem lotnym wapiennym, co przyspieszało proces zarastania rys. Materiał wypełniający rysy będzie w przyszłości poddany analizie, w celu określenia jego składu.

ous study by Tishmack and his co-workers, (28) indicated that the addition of high-calcium fly ash reduces the $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the system thus favouring AFm formation. Monosulfate masses tend to show its typical morphology, according to Diamond (30) [Fig. 8 and Fig.10]. The EDX spectrum is characteristic for monosulfate where the peak for sulphur is smaller than the peak for aluminum. The mortar specimens analysed after 170 days of curing also indicated the presence of monosulfate in the microcracks [Fig. 11].

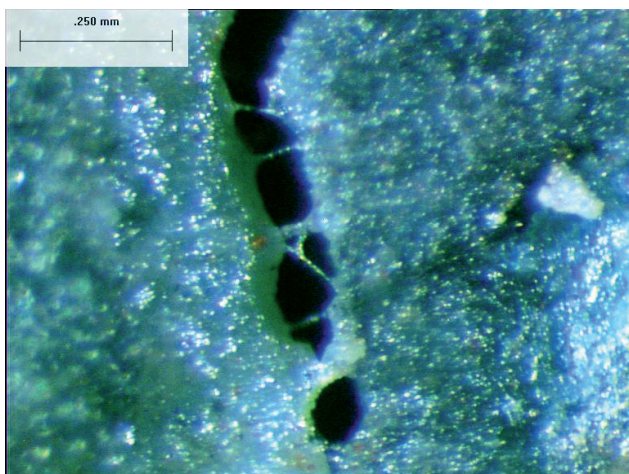
5. Wnioski

Przeprowadzono badania zapraw zbrojonych włóknami stalowymi, w których 30 lub 60% cementu zastąpiono popiołem lotnym wapiennym. W artykule podjęto próbę analizy skutków wykorzystania popiołów wapiennych w betonach konstrukcyjnych jako częściowego zamiennika cementu. Jednym ze skutków stosowania tych popiołów może być wzmocnienie efektów samozarastania mikrorys. Badane beleczki były zginane aż do otwarcia rys i mikrorys, które podlegały zarastaniu po różnych okresach pielęgnacji. Następnie były poddane kolejnym obciążeniom i badaniu w stereomikroskopie i mikroskopie skaningowym. Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- na podstawie analizy wykresów ugięcia stwierdzono niewielki wzrost sztywności beleczek, spowodowany zarastaniem rys, przy czym efekt ten okazał się większy w beleczkach z zaprawy z dodatkiem popiołu,
- dodatek popiołu wapiennego przyspiesza proces samozarastania rys, a zwłaszcza mikrorys,
- stwierdzono, że w mikrorysach, po 24 tygodniach pielęgnacji w wodzie, powstaje monosiarczan,
- w badaniach nie stwierdzono przypadku całkowitego wypełnienia rys nowymi fazami, a jedynie udokumentowano początek takiego procesu,
- częściowe zastąpienie cementu przez popiół lotny wapienny spowodowało zmniejszenie stosunku SO_3/Al_2O_3 w zaprawie, stwarzając tym samym korzystne warunki do powstania monosiarczanu.

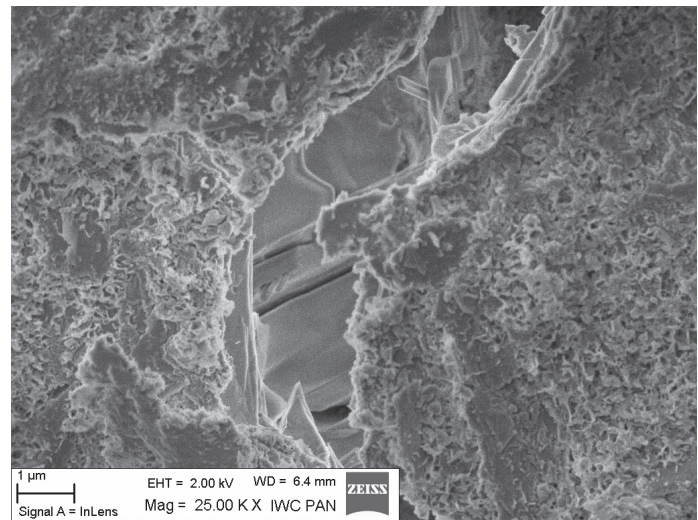
Podziękowania

Badania doświadczalne dotyczące analizy mikrostruktury zapraw pod skaningowym mikroskopem elektronowym zostały przeprowadzone w Charles Pankow Concrete Materials Laboratory na Wydziale Inżynierii Lądowej na Uniwersytecie Purdue. Autorzy są wdzięczni za umożliwienie przeprowadzenia tej części badań.



Rys. 12. Obrazy rys pod mikroskopem stereoskopowym w próbkach zawierających 60% popiołu, po 170 dniach pielęgnacji

Fig. 12. Stereomicroscope pictures of mortar specimens with 60% replacement of cement by HCFA, after 170 days of healing



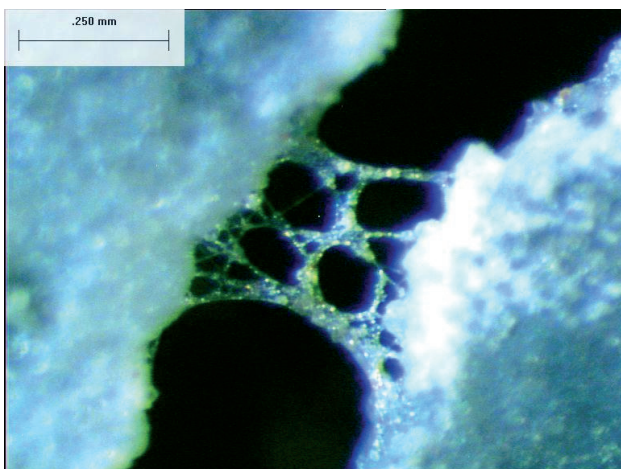
Rys. 11. Mikrofotografia z mikroskopu skaningowego próbki z zaprawy zawierającej 60% popiołu, po 170 dniach pielęgnacji

Fig. 11. SEM in the secondary electrons mode of mortar specimen with 60% replacement of cement by HCFA after 170 days of healing

The mortar analysis under the stereomicroscope after 170 days of healing revealed the presence of small bridges created in the microcracks ($< 30 \mu m$) [Fig. 12]. Earlier observation (after 56 days of healing) under the microscope did not show any signs of self-healing of the cracks. The healing phenomenon has been observed only in mortars with 60% of cement replacement by HCFA that apparently stimulated self-healing of microcracks. The products shown in Fig. 12 will be analysed as to their nature.

4. Conclusions

In this paper, a novel way of utilizing high calcium fly ash was introduced. HCFA were used as a partial cement replacement in mortar bars to provoke the self-healing phenomenon in cracks. The bars were subjected to 4-point bending until opening of a system of microcracks and cracks and then after specific length of time the bars were analysed using stereomicroscope and SEM.



Autorzy dziękują również firmie Bekaert Polska Sp. z o.o. za dostarczenie mikrowłókien wykorzystanych w tej pracy.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały uzyskane w ramach projektu „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”, POIG.01.01.02-24-005/09 finansowanego przez Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007-2013.

Literatura / References

1. D. A. Abrams, Effects of rate of application of load on the compressive strength of concrete, Amer. Soc. For Testing of Materials, Proc. 17, part II, 364-77 (1917).
2. D. J. Hannant, J. Edgington, Durability of steel fibre concrete, w: Proc. RILEM Symp. "Fibre reinforced cement and concrete", Lancaster; Construction Press, 159-169 (1975).
3. D. J. Hannant, J. G. Keer, Autogeneous healing of thin cement based sheets. *Cem. Concr. Res.*, **13**, 533-538 (1983).
4. R. J. Gray, Autogeneous healing of fibre/matrix interfacial bond in fibre-reinforced mortar. *Cem. Concr. Res.*, **14**, 315-317 (1984).
5. W. Zamorowski, The phenomenon of self-regeneration of concrete. *The Int. J. of Cem. Comp. Lightweight Concr.*, **7**, 2, 199-201 (1985).
6. J. Kasperkiewicz, P. Stroeven, Observations on crack healing in concrete, in Proc. Int. Symp. "Brittle Matrix Composites 3" Warszawa, Appl. Sc.Publ., 164-173 (1991).
7. S. Z. Qjan, J. Zhou, E. Schlangen, Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites. *Cem. Concr. Comp.*, **32**, 686-693 (2010).
8. A. Mor, P. J. M. Monteiro, W. T. Hetsre, Observations of healing of cracks in high-strength lightweight concrete. *Cem. Concr. Aggr.*, **12**, 2, 121-125 (1989).
9. P. Schiessl, C. Reuter, Massgebende Einflussgrößen auf die Wasserdurchlässigkeit von gerissenen Stahlbetonbauteilen. Ann. Report, Institut für Bauforschung, Aachen, 223-228 (1992).
10. S. Jacobsen, E. J. Sellevold, Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw. *Cem. Concr. Res.*, **26**, 1, 55-62 (1996).
11. C. Edvardsen, Water permeability and autogeneous healing of cracks in concrete. *ACI. Mat. J.*, **96**, 4, 448-454 (1999).
12. H. W. Reinhardt, M. Jooss, Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. *Cem. Concr. Res.*, **33**, 981-985 (2003).
13. S. Granger, A. Loukili, G. Pijaudier-Cabot, M. Behloul, Self healing of cracks in concrete from model material to usual concretes, in: 2nd Int. Symp. on Advances in Concrete through Science and Engineering., Quebec City, RILEM (2006).
14. M. Şahmaran, S. B. Keskin, G. Ozerkan, I. O. Yaman, Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash. *Cem. Concr. Comp.*, **30**, 872-879 (2008).
15. Wenhui Zhong, Wu Yao, Influence of damage degree on self-healing of concrete. *Constr. Build. Mat.*, **22**, 1137-114(2008).
16. A. Hosoda, S. Komatsu, T. Ahn, T. Kishi, S. Ikeno, K. Kobayashi, Self healing properties with various crack widths under continuous water leakage, in: *Concr. Repair, Rehab. and Retrofit.*, II, Alexander et al. eds., Taylor and Francis, 221-227, (2009).

With regard to the main findings of the present work, these are summarized as follows:

- Limited increase of stiffness of specimens due to crack healing is shown on load-deflection curves and this effect is higher for specimens with partial replacement of PC with HCFA.
- HCFA apparently stimulated self-healing of cracks and particularly of microcracks.
- Products of self-healing are observed inside microcracks after 24 weeks of curing in water.
- Complete self-healing of cracks was not observed, though initiation of the process was visible.
- The replacement of cement by high-calcium fly ash reduced the SO_4/Al_2O_3 ratio in the system thus favouring formation of monosulfate instead of ettringite that appears when fly ash class F is applied.

Acknowledgements

The experimental work concerning SEM-BSE analysis presented in this study was conducted in the Charles Pankow Concrete Materials Laboratory at Purdue University. The authors gratefully acknowledge the support at that part of the presented investigation.

The authors are thankful to Bekaert Poland Sp. z o.o. for complimentary supply of microfibres.

The results presented in the paper have been obtained within the project "Innovative cement binders and concretes with addition of high calcium fly ash" (project no POIG.01.01.02-24-005/09 with the Polish Ministry of Science and Higher Education) in the framework of the Operational Programme Innovative Economy 2007-2013.

17. S. Granger, G. Pijaudier, A. Loukili, D. Marlot, J. C. Lenain, Monitoring of cracking and healing in an ultra high performance cementitious material using the time reversal technique. *Cem. Concr. Res.*, **39**, 296–302 (2009).
18. A. M. Brandt, *Cement-based Composites*, 2nd ed. Taylor & Francis, 526, (2009).
19. L. L. Kan, H. S. Shi, A. R. Sakulich, V.C. Li, Self-healing characterization of engineered cementitious composite materials. *ACI Mat. J.*, Nov.-Dec. 617-624 (2010).
20. Y. Yang, E. H. Yang, V. C. Li, Autogenous healing of engineered cementitious composites at early age. *Cem. Concr. Res.*, **41**, 176-183 (2011).
21. A. R. Sakulich, V. C. Li, Microscopic characterization of autogenous healing products in engineered cementitious composites (ECC). 34th Int. Conf. on Cement Microscopy, San Francisco, Ca. USA, April 17-20, 10 (2011).
22. E. Herbert, V. C. Li, Self-healing of engineered cementitious composites in the natural environment. Int. Workshop HPRCC 6, Ann Arbor, MI, USA, June 19-22, 559 (2011).
23. S. S. Bang, J. K. Galinat, V. Ramakrishnan, Calcite precipitation induced by polyurethaneimmobilized *Bacillus pasteurii*, *Enzyme and Microbial Technology* **28**, 404-409 (2001).
24. N. R. Sottos, M. R. Kessler, and S. R. White, Self-healing structural composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34** (8), 743-753 (2004).
25. W. Ramm, M. Biscop, Autogenous healing and reinforcement corrosion of waterpenetrated separation cracks in reinforced concrete, *Journal of Nuclear Engineering and Design* **179**, 191-200 (1998).
26. S. Tsimas, A. Moutsatsou-Tsima, High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives, *Cem. Concr. Comp.*, **27**, 231-237 (2005).
27. S. Diamond, On the glass present in low-Ca and high-Ca fly ash, *Cem. Concr. Res.*, Vol. **12**, 459-464 (1983).
28. J. K. Tishmack, J. Olek, S. Diamond, S. Sahu, Characterization of pore solutions expressed from high-calcium fly-ash–water pastes, *Fuel*, **80**, Issue **6**, 815-819 (2001).
29. J. Tishmack, J. Olek, S. Diamond, Characterization of High-Calcium Fly Ashes and Their Potential Influence on Ettringite Formation in Cementitious Systems, *Cem., Concr. Aggreg.*, **21**, Issue 1, 82-92 (1999).
30. S. Diamond, The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer, *Cem. Concr. Comp.*, **26**, 919-933 (2004).