Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie un
Kommunikation / Bundesamt für Strassen

Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'é
la communication / Office fédéral des routes

Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia
comunicazioni / Ufficio federale delle strade

Selbstverdichtender Beton (Teil 2)

Optimieren der Eigenschaften des selbstverdichtenden Betons

Béton autocompactant (partie 2)
Optimisation des propriétés du béton autocompactant

Self-compacting concrete (part 2)
Optimizing the properties of self compacting concrete

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion
F. Beltzung, Dr. sc. techn., dipl. Werkstoff-Ing. ETH
F. H. Wittmann, Prof. Dr. rer. nat., Dr.-Ing. E. h., Dipl.-Phys.

Concretum Construction Science AG, Zürich
M. F. Bäuml, Dr. sc. techn., dipl. Bau-Ing. ETH

Forschungsauftrag AGB 2000/398 (81/00) auf Antrag der
Arbeitsgruppe Brückenforschung (AGB)

April 2004

Vorwort

Die Idee des selbstverdichtenden Betons (SVB), englisch Self-Compacting Concrete (SCC), geht auf das Bestreben zurück, die Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken zu steigern: Durch eine höhere Gefügehomogenität soll die Streuung der Betoneigenschaften innerhalb eines Bauteils reduziert werden. Bedingt durch den gegebenenfalls enormen Vorteil, Betonbauteile ohne den Einsatz von Verdichtungsgeräten zu erstellen, werden häufig andere Aspekte als Beweggründe für den Einsatz von SVB in den Vordergrund gerückt. Die wesentlichen Vorteile sind Zeitersparnis, Lärmreduktion und die Möglichkeit, komplizierte, dicht bewehrte und schwer zugängliche Betonbauteile einfach erstellen zu können.

Alle erwähnten Argumente sind gerechtfertigt, erfordern jedoch ein fundiertes Verständnis dieser neuen Technologie. So muss zum einen ein reproduzierbares Konzept verfügbar sein, das es erlaubt, in Abhängigkeit der gegebenen Voraussetzungen (Ausgangsstoffe, Produktionsverfahren und Umgebungsbedingungen) zuverlässige SVB-Rezepturen zu erstellen. Zum anderen muss sichergestellt sein, dass durch die sich von herkömmlichen Betonen stark unterscheidenden rheologischen Eigenschaften eines SVB, Festbetoneigenschaften, die neben der Gefügehomogenität für die Dauerhaftigkeit gleichermassen von Bedeutung sind, nicht schlechter ausfallen.

Mit dem Ziel, diese Aspekte zu untersuchen und Antworten zu finden, die den gewissenhaften Einsatz von SVB in der Praxis ermöglichen, wurden zwei Projekte lanciert, die sich je mit einem der beschriebenen Problemfelder befassen. Die Entwicklung eines Herstellungskonzeptes wurde hierbei durch die Abteilung Beton/Bauchemie der EMPA in Dübendorf (siehe Forschungsauftrag AGB 2000/481), die Optimierung der Frisch- und Festbetoneigenschaften durch das Institut für Baustoffe der ETH Zürich bearbeitet. Der vorliegende Abschlussbericht behandelt das zweite der beiden genannten Projekte.

Um zu betonen, dass beide Projekte eng miteinander verknüpft sind und ihre Inhalte für eine erfolgreiche Anwendung selbstverdichtender Betone gleichermassen wichtig sind, ist dem Bericht zum vorliegenden Projekt eine gemeinsame Zusammenfassung beider Projekte vorangestellt.

Beide Arbeiten wurden durch die finanzielle Unterstützung des Bundesamtes für Strassen ermöglicht.

Mein Dank geht an die Mitglieder der Begleitkommission A der AGB Herrn P. Wüst (Vorsitzender), Herrn M. Donzel, Herrn Dr. M. Käser und Herrn Professor Dr. F. H. Wittmann für die gute und interessante Zusammenarbeit.

Zürich, im April 2004
Dr. Martin F. Bäuml
Concretum Construction Science AG

Vorwort III

Zusammenfassung 1

Résumé 3

Summary 5

Erster Teil 7

Steigerung der Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone durch den Einsatz von Polymerfaserkurzschnitt

1	**Einführung**	9
2	**Literaturübersicht**	13
2.1	Einleitung	13
2.2	Rheologische Eigenschaften des Frischbetons	13
2.3	Verfahren zum Mischungsentwurf (Mix-Design-Methoden)	14
2.4	Dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften von SCC	15
3	**Theoretische Grundlagen**	17
3.1	Einleitung	17
3.2	Hygrisches Verhalten zementgebundener Werkstoffe	18
3.2.1	Feuchtehaushalt	18
3.2.2	Mechanisches Verhalten infolge hygrisch induzierter Verformungen	19
3.3	Mechanisches Verhalten zementgebundener Werkstoffe	21
3.3.1	Nicht-Lineare Bruchmechanik (NLBM)	21
3.3.2	Kriechen	22
3.4	Faserverstärkte zementgebundene Werkstoffe	24
3.4.1	Beschreibung des Einzelfaserauszugverhaltens	24
3.4.2	Rissüberbrückung in faserverstärkten Werkstoffen	27
3.5	Rheologie zementgebundener Werkstoffe	31
3.5.1	Rheologische Modelle	31
3.5.2	Rheologie disperser Systeme	35
3.5.3	Rheologisches Verhalten konzentrierter Zementsuspensionen	37
3.5.4	Wirkung von Hochleistungsverflüssigern	40
3.5.5	Rheologische Eigenschaften von Fasersuspensionen	42
3.5.6	Einfluss der Zuschläge auf die Rheologie des Frischbetons	44

4	**Gezielte Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften**	47
4.1	Ausgangsstoffe und Messverfahren	47
4.1.1	Einleitung	47
4.1.2	Beschreibung der Komponenten und Betone	47
4.1.3	Beschreibung der Messverfahren	49
4.1.3.1	Frischbetoneigenschaften	49
4.1.3.2	Hygrische Eigenschaften	50
4.1.3.3	Mechanische Eigenschaften	52
4.2	Ergebnisse und Diskussion	54
4.2.1	Frischbetoneigenschaften	55
4.2.2	Hygrische Eigenschaften	56
4.2.2.1	Globaler Feuchtetransportkoeffizient	56
4.2.2.2	Hygrischer Ausdehnungskoeffizient	62
4.2.3	Mechanische Eigenschaften	66
4.2.3.1	Festigkeiten und E-Modul	66
4.2.3.2	Kriechen	68
4.2.3.3	Bruchenergie und Dehnungsentfestigungsverhalten	70
4.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	71
5	**Optimierung der Faserbewehrung**	75
5.1	Messverfahren, Materialien und Versuchsprogramm	75
5.1.1	Rheologische Eigenschaften	75
5.1.2	Mechanische Eigenschaften	76
5.1.2.1	Einzelfaserauszugversuch	76
5.1.2.2	Direktzugversuche	76
5.1.3	Verwendete Materialien und Versuchsprogramm	76
5.2	Ergebnisse und Diskussion	77
5.2.1	Rheologische Eigenschaften	77
5.2.2	Mechanische Eigenschaften	88
5.2.2.1	Einzelfaserauszugversuche	88
5.2.2.2	Direktzugversuche	91
5.2.2.3	Keilspaltversuche	93
5.3	Schlussfolgerungen	97
6	**Konstitutives Modell der Mehrfachrissbildung**	105
6.1	Einleitung	105
6.2	Finite-Elemente-Netz und Input-Parameter	105
6.3	Definition der Entfestigungsfunktion der Finiten Elemente	107
6.4	Heterogenität des Werkstoffes	108
6.5	Validierung	111
7	**Anwendung in der Praxis**	113
7.1	Einleitung	113
7.2	Identifikation der massgebenden Beanspruchung	113

7.3	Definition der Anforderungen	114
7.4	Mischungsentwurf der Betone	115
7.5	Werkstoffeigenschaften der Betone	117
7.6	Rissbildung und numerische Simulationen	118
8	**Schlussfolgerungen und Ausblick**	125
Literaturverzeichnis		127
Deuxième partie		135

Influence de la teneur en alcalis des ciments sur le retrait

Premier chapitre
Introduction 137

Deuxième chapitre
Porosité 143

1	Porosimétrie	144
1.1	Intrusion de mercure: une méthode peu adaptée à la pdc	144
1.2	Recensement non exhaustif de méthodes satisfaisantes	145
1.3	La question du séchage préalable	147
2	Porosité du C-S-H	149
2.1	Les modes poreux	149
2.2	Prépondérance de la porosité colloïdale	149
2.3	La distribution de la taille des pores colloïdaux	151
2.4	Influence de la teneur en alcalis sur la porosité	152
2.5	Synthèse	154

Troisième chapitre
Le phénomène capillaire à l'échelle des pores colloïdaux 157

1	Les équations de Laplace et de Kelvin	158
2	Influence de la courbure sur la tension de surface	161
3	L'adsorption	163
4	La zone de transition entre les eaux adsorbée et capillaire	164
5	Influence de la géométrie des pores	167

Quatrième chapitre
La pression de gonflement 169

1 Introduction 170
2 La contribution de la double couche électrique 172
3 La contribution des forces structurales 176
4 Synthèse 182

Cinquième chapitre
Hydratation 183

1 Hydratation de l'alite 184
1.1 Description générale 184
1.2 Description détaillée de l'hydratation du C_3S 187
2 Formation des sulfoaluminates 193
3 La dessiccation et le retrait chimique endogènes 195
3.1 La dessiccation endogène 195
3.2 Le retrait chimique endogène 195
4 Structure du C-S-H 198
4.1 Introduction 198
4.2 L'ordre local 198
4.3 La morphologie du C-S-H 202
5 Solution interstitielle 205
5.1 Le produit de solubilité 205
5.2 Solubilité de la portlandite en présence d'hydroxydes alcalins. 206
5.3 Solubilité du gypse en présence d'hydroxydes alcalins. 208

Sixième chapitre
Méthodes expérimentales 211

1 Nature des composants 212
1.1 Les méthodes d'analyse des liants hydrauliques 212
1.2 Comparaison des résultats 212
1.3 Les ciments traditionnels 213
1.4 Le ciment Chichibu 214
1.5 Les plastifiants 216
2 Mesure du retrait chimique 217
2.1 Picnométrie 217
2.2 Gravimétrie 218

3	Mesure du retrait hydrique endogène	221
3.1	Dispositif de mesure	221
3.2	Mode opératoire	222
3.3	Formulation des bétons	223
3.4	Transition suspension-solide	223
4	Compensation de la déformation thermique	225
5	Mesure du retrait hydrique exogène	227
5.1	Préparation des éprouvettes et conditions expérimentales	227
5.2	Analyse de la perte de masse	227
5.3	Influence de l'alcalinité naturelle	228
5.4	Influence de l'acalinité artificielle	228
5.5	Enrichissement du ciment Chichibu en portlandite	230
6	Evaluation du rôle du mécanisme capillaire	231
6.1	Abaissement de la tension de surface de l'eau de gâchage	231
6.2	Les isothermes de sorption	232

Septième chapitre
Résultats et discussion 233

1	Retrait endogène chimique	234
2	Retrait endogène hydrique	242
3	Synthèse des processus endogènes	244
4	Influence de l'alcalinité naturelle sur le retrait hydrique	245
5	Les campagnes d'enrichissement en alcalis	247
6	Le ciment Chichibu et son enrichissement en portlandite	251
7	Evaluation du rôle des mécanismes capillaires	253
7.1	Retrait des éprouvettes après un traitement hydrofuge	253
7.2	Réduction de la tension de surface de l'eau de gâchage	255
8	Synthèse des processus hydriques	258
8.1	Généralité	258
8.2	Mise à profit de la dessiccation endogène	259

Huitième chapitre
Conclusions 263

Références bibliographiques 265

Références techniques et commerciales 274

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Ursache für die mangelnde Dauerhaftigkeit zahlreicher Beton- und Stahlbetonkonstruktionen sind die infolge unzureichender Verdichtung des frischen Betons auftretenden Gefügeinhomogenitäten innerhalb eines Betonbauteils. Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung sogenannter selbstverdichtender Betone (englisch: self-compacting concrete = SCC), die aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften (Fliessfähigkeit und Viskosität) die Verwendung von Verdichtungsgeräten überflüssig machen. Die Entwicklung und Anwendung solcher Betone wirft jedoch eine Reihe neuer Fragen auf, von denen ein Teil im Rahmen zweier ASTRA-Projekte (Teil 1 und 2) bearbeitet wird. Der vorliegende Bericht (AGB 2000/398) betrifft den Projektteil 2. Projektteil 1 ist Gegenstand eines separaten Berichts (AGB 2000/481).

Teil 1: Herstellung, Anwendung und Dauerhaftigkeit von selbstverdichtendem Beton (EMPA)

Eine Voraussetzung für den Einsatz von selbstverdichtendem Beton ist ein flexibles Herstellungskonzept, das es ausgehend von unterschiedlichen Kombinationen der Ausgangsstoffe (Zuschlag-Zement-Zusatzstoff) erlaubt, die Rezeptur eines selbstverdichtenden Betons zu entwickeln. Bei der nachfolgenden Anwendung eines SCC ist es einerseits wichtig, seine Festbetoneigenschaften zu kennen und andererseits zu wissen, wie sie sich mit den Werten von konventionellem Beton vergleichen lassen. Des Weiteren soll abgeklärt werden, ob sich mit SCC das Ziel einer homogeneren Betonqualität innerhalb eines Bauteils und damit dauerhaftere Bauwerke tatsächlich erreichen lassen. Zusätzlich sollen verschiedene Probleme untersucht werden, die in der Bauausführung mit SCC auftreten können.

Nachdem der Einfluss der einzelnen Komponenten auf die rheologischen Eigenschaften abgeklärt wurde, konnte ein Herstellungskonzept für SCC entwickelt werden. Das Konzept basiert auf den relativen volumetrischen Verhältnissen von Zuschlag zu Bindemittelleim und ermöglicht die Herstellung von SCC mit einer gezielten Steuerung der Frisch- und Festbetoneigenschaften. Die meisten Festbetoneigenschaften von SCC unterscheiden sich bei einem vergleichbaren Wasser-Bindemittel-Wert nicht wesentlich von denen des konventionellen Betons. Unterschiede bestehen bei Eigenschaften, die stark vom Bindemittelvolumen des Betons abhängig sind. Bei einer identischen Druckfestigkeit weist der SCC ein rund 13 % tieferes E-Modul, ein etwa 25% höheres Schwindmass und 10 % höheres Kriechmass auf als konventioneller Beton.

Die Homogenität von SCC und konventionellem Beton in Bauteilen ist im Bereich von Dezimeter und Meter gleich, wobei der SCC beim Erstellen von Bauteilen mit schlechter Zugänglichkeit, starkem Bewehrungsgrad und komplexer Schalungsform Vorteile aufweist.

Teil 2: Optimieren der Eigenschaften des selbstverdichtenden Betons (ETH)

Steigerung der Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone durch den Einsatz von Polymerfaserkurzschnitt

Die Modifizierung von Betonen mittels Faserkurzschnitt ist eine Möglichkeit, die negativen Folgen des Schwindens auf die Dauerhaftigkeit in Form von Oberflächenrissen zu entschärfen. Die Leistungsfähigkeit einer Faserbewehrung hängt hierbei von drei Dingen ab. Neben den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Fasertypes sind vor allem die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Faser und Bindemittelmatrix aber auch die Eigenschaften der Bindemittelmatrix selbst von grosser Bedeutung. Hinzu kommt, dass die bei selbstverdichtenden

Betonen besonders wichtigen rheologischen Eigenschaften durch die Faserbewehrung beeinflusst werden.

Als Ausgangspunkt für die Optimierung der Faserbewehrung dient die in vorliegenden Arbeiten über die Bildung von Oberflächenrissen in spröden Werkstoffen als entscheidend eruierte Grösse der Bruchenergie. In einem ersten Schritt werden ausgehend von bruchmechanischen Modellen zum Verhalten faserverstärkter zementgebundener Werkstoffe die Eigenschaften unterschiedlicher Fasertypen bestimmt und unter Berücksichtigung anderer, primär praktischer, Aspekte ein geeigneter ausgewählt. Anschliessend werden Geometrie und Volumenanteil des Polymerfasertyps als Funktion der Beanspruchung durch schwindinduzierte Verformungen bestimmt.

In einem letzten Schritt wird ermittelt, inwieweit die Rezeptur herkömmlicher selbstverdichtender Betone angepasst werden muss, um trotz der Faserbewehrung die Anforderungen an die Rheologie zu erfüllen.

Als vergleichende Untersuchung wird zudem die Rissbildung infolge Trocknungsschwinden an unterschiedlichen Betontypen (konventioneller SCC und faserverstärkter SCC) mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode numerisch simuliert.

Einfluss des Alkaligehaltes des Zementes auf das Schwinden

Da die Dauerhaftigkeit eines Betonbauteils neben der Gefügehomogenität und Duktilität auch stark von der hygrischen Volumenstabilität und der dadurch induzierten Rissbildung abhängt, werden die Mechanismen dieser Instabilität detailliert untersucht, um Möglichkeiten zu finden, das Schwinden zu reduzieren.

Die Betontechnologie bietet einige klassische Möglichkeiten das Schwinden zu reduzieren, wie zum Beispiel die Reduktion des Zementsteinvolumens, den Ersatz von Zement durch Zusatzstoffe oder die Verringerung des Wasser-Zement-Wertes. Diese Methoden sind bei Hochleistungsbetonen nur bedingt tauglich. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Wahl des Zementes hinsichtlich seiner mineralogischen Zusammensetzung. Bezogen auf das Schwinden kann sich ein Beton A, hergestellt mit CEM I 42.5 aus einem Werk A, von einem Beton B, hergestellt mit CEM I 42,5 aus einem Werk B, deutlich unterscheiden. Um diesen Unterschied zu untersuchen, wurde das Schwinden in Phänomene unterschiedlicher Wirkungsweise unterteilt (exogenes und endogenes Trocknungsschwinden, chemisches Lösungsschwinden und chemisches Hydratationsschwinden) und die mineralogische Zusammensetzung der Zemente bestimmt.

Es wird beschrieben, welche Bedeutung der Wahl des Zementes sowie der Zusatzstoffe zukommt, wenn es darum geht, das Schwinden möglichst tief zu halten. Erklärungen über das unterschiedliche Verhalten der Bindemittel aufgrund ihrer mineralogischen Zusammensetzung werden vorgeschlagen. Dabei wird gezeigt inwiefern (a) die Ionenarten (hauptsächlich Na^+, K^+ und Ca^{2+} -Ionen) und -konzentrationen in der Porenlösung wichtige Parameter darstellen, was das langfristige hygrische Schwinden anbelangt und (b) der Anteil an Alkali, Gips, Aluminat- und Ferroaluminatphasen das endogene Frühschwinden beeinflusst.

RÉSUMÉ

Une des causes du manque de durabilité de nombreux ouvrages en béton et en béton armé réside dans les défauts d'homogénéité structurale des éléments de construction dus à un compactage insuffisant du béton frais. Une solution possible consiste à utiliser des bétons autocompactants (en anglais: self-compacting concrete = SCC) qui du fait de leurs caractéristiques rhéologiques (fluidité et viscosité) rendent superflue l'utilisation d'appareils de compactage. Le développement et l'utilisation de tels bétons soulèvent toutefois une série de questions nouvelles dont une partie a été traitée dans le cadre de deux projets OFROU. Le présent rapport concerne la deuxième partie du projet (AGB 2000/398). La première partie (AGB 2000/481) fait l'objet d'un rapport séparé.

Partie un: Fabrication, application et durabilité du béton autocompactant (projet EMPA)

Une condition préalable à la mise en oeuvre d'un béton autocompactant est un concept de fabrication flexible qui permette, à partir des différentes combinaisons possibles des produits de départ (granulats, ciment, adjuvants) de formuler la recette du béton autocompactant désiré. Pour la mise en œuvre d'un SCC, il est important d'une part de connaître ses caractéristiques de béton durci et d'autre part de savoir où ses caractéristiques se situent par rapport à celle d'un béton conventionnel. De plus il s'agissait encore d'éclaircir si le SCC permet effectivement d'obtenir une qualité de béton homogène sur un élément de construction et de réaliser ainsi des ouvrages plus durables. Finalement différents problèmes qui peuvent se poser lors de la réalisation d'ouvrages en SCC ont aussi été abordés.

Après avoir éclairci l'influence des différents composants sur les caractéristiques du SCC on a développé un concept de fabrication. Ce concept qui repose sur les rapports volumétriques relatifs des granulats et de la pâte de liant, permet la fabrication de SCC présentant des caractéristiques du béton frais et du béton durci bien définies. Avec un rapport eau/liant comparable, la majorité des caractéristiques du béton durci d'un SCC ne diffèrent pas notablement de celles d'un béton conventionnel. On constate des différences pour les caractéristiques qui dépendent fortement du volume en liant du béton. A résistance à la compression identique, un SCC présente un module d'élasticité inférieur de 13%, un retrait supérieur d'environ 25 % et un fluage plus élevé d'environ 10 % à ceux d'un béton conventionnel.

L'homogénéité du SCC et du béton conventionnel dans les éléments de construction est la même dans le domaine du décimètre au mètre. Le SCC présentant des avantages pour la confection d'éléments de construction mal accessibles, fortement armés ou présentant un coffrage de forme complexe.

Partie deux: Optimisation des propriétés du béton autocompactant (projet ETH)

Accroissement de la durabilité du béton autocompactant par adjonction de fibres de polymère segmentées

La modification du béton par l'adjonction de fibres de polymère segmentées constitue un moyen de réduire l'influence négative du retrait, à savoir la fissuration superficielle, sur la durabilité. La performance des fibres repose sur trois éléments. Il y a, bien sûr, les propriétés mécaniques de la fibre elle-même, mais les propriétés de la matrice cimentaire, tout comme celles de l'interface entre la fibre et la matrice sont également primordiales. De plus, il faut garder à l'esprit que les propriétés rhéologiques, si décisives pour les bétons autocompactants, sont fortement influencées par la présence de fibres.

L'optimisation d'un béton armé de fibres repose avant tout sur la détermination de son énergie de rupture, une grandeur qui exprime la fragilité du matériau. Dans un premier temps, des modèles issus de la mécanique de la rupture appliqués au béton de fibres, permettent d'évaluer divers types de fibres quant à leur performance, le choix définitif de la fibre la plus appropriée se faisant sur des critères d'ordre pratique. Suite à cette première étape, les travaux ont permis de déterminer la géométrie idéale ainsi que la proportion volumique souhaitable en fonction des contraintes apparaissant au cours du retrait. La dernière étape consiste à déterminer dans quelle mesure une adaptation des formulations de béton autocompactant conventionnel est nécessaire afin d'obtenir des propriétés rhéologiques similaires en présence de fibres. Pour finir, une étude comparative faisant appel à la simulation numérique permet de représenter l'évolution de la fissuration due au retrait hydrique de bétons autocompactants conventionnel et armé de fibres.

Influence de la teneur en alcalis des ciments sur le retrait

La durabilité des ouvrages en béton dépend, non seulement de l'homogénéité texturale et de la ductilité, mais aussi du coefficient de déformation hydrique. Minimiser la fissuration produite par l'instabilité volumique revient à étudier en détail les mécanismes sous-jacents.

La technologie du béton propose plusieurs méthodes de réduction du retrait. Il y a, par exemples, la limitation du volume de pâte de ciment, le remplacement du ciment par des additions minérales ou la diminution du rapport e/c. Ces méthodes ne sont que partiellement applicables aux cas des bétons à hautes performances. Une possibilité supplémentaire réside dans le choix du ciment en tenant compte de sa composition minéralogique. Rapporté au retrait, un béton A fabriqué avec du ciment provenant de l'usine A se distinguera significativement d'un béton B, fabriqué avec du ciment de même type mais d'origine B. L'étude de cette différence nous a conduits à diviser le retrait en phénomènes caractérisés par des modes d'action distincts (retrait hydrique exogène et endogène, retrait chimique de dissolution et d'hydratation).

Nous décrivons les raisons pour lesquelles le choix du ciment agit sur l'ampleur des retraits. Les espèces ioniques en solution (notamment Na^+, K^+ et Ca^{2+}) et leur concentration dans la phase aqueuse constituent d'importants paramètres en ce qui concerne le retrait hydrique. Par ailleurs, les teneurs en alcali, gypse et aluminate influencent considérablement les variations volumiques au très jeune âge.

Pour la pratique, retenons que le retrait est, non pas le résultat d'un mécanisme capillaire, mais dépend avant tout de la composition chimique de la solution interstitielle. Le choix d'un ciment peu enclin au retrait contribue à prolonger la durée de vie d'un ouvrage en béton armé d'acier.

SUMMARY

One of the reasons for the insufficient durability of structures is the poor homogeneity of the concrete which is mainly caused by an inadequate compaction. A solution to this problem is the use of self-compacting concrete (SCC). Due to its special rheological properties (flowability and high viscosity) no external compaction energy has to be used. The application of SCC makes new demands on the user that will be examined within two ASTRA-projects. The present report concerns part two of the project (AGB 2000/398). There is a separate report for part one (AGB 2000/481).

Part one: Production, application and durability of self-compacting concrete (project EMPA)

One goal of the study is to develop an adaptable mix design that makes it possible to produce SCC using a wide variety of different components (aggregate, cement, filler). Furthermore, this mix design should enable the realization of specific concrete properties. The properties of the hardened SCC are investigated and compared to the ones of conventional concrete, because this knowledge is important for a successful application. Several structures made with SCC and conventional concrete will be examined to verify if the use off SCC results in a better homogeneity. A variety of problems related to the application of SCC will be studied as well.

A mix design for SCC was developed after the influence of its different components was determined. It is based on the relative volume of the aggregate to the paste. The properties of the fresh and hardened SCC can be controlled specifically using the mix design. Most of the properties of SCC and conventional concrete are similar at an identical w/b-ratio. Differences are mainly caused by their relative amount of paste. For an identical compressive strength SCC displays an approximately 20% lower E-Modulus, a 25% higher shrinkage and creep rate than conventional concrete. The homogeneity of structures made with SCC and conventional concrete is about the same in the scale of meters and decimeters. However, the use of SCC is advantageous for structural elements where accessibility is difficult, with a high degree of reinforcement and complex formwork.

Part two: Optimizing the properties of self-compacting concrete (project ETH)

Improved durability of self-compacting concrete by the addition of polymer fibre shortcut

The addition of polymer fibre shortcut is a possibility to reduce the probability of hygrally induced surface cracking of concrete. The performance of this kind of reinforcement depends mainly on three aspects. The mechanical properties of the fibre material, the properties of the interfacial transition zone between cement matrix and fibre surface and the properties of the cementitious material itself influence its performance. In addition to this the fibre shortcut influences the rheological properties (flowability and viscosity) of the concrete.

In this project, the fracture energy has been found as the decisive property for the surface crack formation of non-ductile materials. This property serves as the starting point for optimizing the fibre reinforcement. As a first step, based on fracture mechanical models for fibre reinforced, cementitious materials, the properties of different types of fibres are determined and taking into account other, primarily practical aspects, a suitable type is selected. Subsequently, the fibre geometry and content is chosen as a function of the stresses due to shrinkage-induced deformations.

The last step consists in determining to what extent the mix design of conventional self-compacting concretes has to be adapted as a consequence of adding fibre reinforcement in order to comply with the rheology requirements.

Within the framework of a comparative study the hygrally induced surface cracking of two different types of SCC (conventional and fibre reinforced) is numerically simulated by means of the finite element method.

Influence of the alkali-content of cements on their shrinkage behaviour

In addition to a homogeneous microstructure and a proper ductility the durability of concrete structures also depend on the hygral volumetric instability of the material. Hence the mechanism of this instability is examined in detail. Measures are investigated making it possible to reduce the hygral shrinkage of self-compacting concrete.

Basic concrete technology offers certain possibilities to reduce the hygral shrinkage of concrete: Reduced cement content, partial replacement of cement by fillers, reduced water to cement ratio, etc. These measures are difficult to realize for high performance concretes such as SCC. Another possibility is the choice of the cement type according to its mineralogical composition. This is reasonable as two different concretes based an the same mix proportion and produced with cements of the same type but from different cement factories may considerably vary as far as their material properties such as shrinkage is concerned. Due to this shrinkage is divided into different mechanisms (exogenous and autogeneous shrinkage, chemical shrinkage and hydration shrinkage) and the mineralogical composition of different cements is examined.

The importance of the proper choice of cements and fillers is recorded as far as a low hygral shrinkage is concerned. Models to describe the varying performance of binders in dependence on their mineralogical properties are derived. It is shown that the types of ions present in the pore solution (mainly Na^+ , K^+ and Ca^{2+}) and their concentration are important parameters as far as shrinkage is concerned. In addition to this it is examined in which way the early autogeneous shrinkage is influenced by the content of alkali, gypsum, aluminates and ferroaluminates.

Erster Teil

Steigerung der Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone durch den Einsatz von Polymerfaserkurzschnitt

Martin F. Bäuml

1 Einführung

Die Betontechnologie hat neben ihrer Funktion als Bestandteil der Projektierung und Ausführung von Beton- und Stahlbetonbauwerken eine viel weitreichendere Bedeutung.

In den industrialisierten Volkswirtschaften beträgt der Wiederbeschaffungswert der Tiefbauinfrastruktur in etwa das ein- bis zweifache des jeweiligen Bruttoinlandproduktes. Entsprechend spielen Unterhalt und Instandsetzung dieser Infrastruktur in den Budgets dieser Volkswirtschaften eine wesentliche Rolle. In der Schweiz beträgt das Instandsetzungsvolumen im Tiefbau zur Zeit in etwa 8 Mrd. CHF jährlich. Dies entspricht ca. 50% der gesamten Tiefbautätigkeit *[SBV 97].*

Die Ursachen für die meist kürzer als geplant andauernde instandsetzungsfreie Nutzungsdauer von Beton- und Stahlbetonbauwerken liegen sowohl bei den dauerhaftigkeitsrelevanten Beanspruchungen, als auch beim Widerstand der beanspruchten Betonbauteile gegenüber diesen Einwirkungen. Der Widerstand wird hierbei primär von der Bemessung des Bauteils, der Ausbildung konstruktiver Details und den Eigenschaften der verwendeten zementgebundenen Werkstoffe beeinflusst.

Die dauerhaftigkeitsrelevanten Beanspruchungen sind hierbei primär physikalischer und chemischer Natur. Pyhsikalische Beanspruchungen sind beispielsweise durch Temperatur- oder Feuchtegradienten verursachte Zwängungsspannungen in der oberflächennahen Zone, die zur Bildung von Oberflächenrissen führen können. Dies erhöht lokal das kapillare Saugvermögen im Vergleich zum ungerissenen Beton um ein Vielfaches, so dass der Zutritt von beton- und stahlaggressiven Substanzen erleichtert wird, was chemische Beanspruchungen initialisiert.

Was den Widerstand zementgebundener Kompositwerkstoffe, wie beispielsweise Betone, gegen diese Beanspruchungen betrifft, so muss beachtet werden, dass hierfür nicht der Mittelwert einer relevanten Werkstoffeigenschaft entscheidend ist, sondern der sich infolge der statistischen Verteilung dieser Eigenschaft über das Bauteil ergebende schlechteste Wert. Der Mittelwert muss also durch eine Extremwertverteilung ersetzt werden.

Diese Schwankungen (Gefügeinhomogenitäten) haben bei konventionell eingebrachten Betonen ihren Ursprung unter anderem in der beim Verdichten aufgewendeten Sorgfalt. Führt das Vibrieren lokal zu Entmischungen oder zu nicht vollständig verdichtetem Beton, so werden an diesen Stellen dauerhaftigkeitsrelevante Betoneigenschaften so stark von ihren Zielwerten abweichen, dass die Dauerhaftigkeit des gesamten Bauteils stark reduziert ist.

Ein Weg bei der Optimierung bestehender und der Entwicklung neuer zementgebundener Werkstoffe des Bauwesens (Betone), mit dem Ziel, deren Widerstand gegenüber dauerhaftigkeitsrelevanten Beanspruchungen zu steigern, besteht also in der Eliminierung des manuellen Verdichtens, womit gleichzeitig eine der Ursachen für die Entstehung von Gefügeinhomogenitäten entfällt *[Ozaw 89].*

Diese Argumentation veranlasste Okamura im Jahr 1986, das Konzept eines Betons vorzustellen, der aufgrund seiner Fliessfähigkeit in der Lage ist, Schalungen auch dicht bewehrter Bauteile lediglich infolge seines Eigengewichtes vollständig zu füllen und sich dabei entmischungsfrei selbst zu verdichten. Okamura gab diesem Betontyp den Namen „Self-Compacting High Performance Concrete“ oder abgekürzt „SCC“ (deutsch: selbstverdichtender Beton oder SVB). Der Namenszusatz „High Performance“ deutet darauf hin, dass sich dieser Betontyp von den bereits früher verwendeten Fliessbetonen niedriger Qualität infolge der Verwendung moderner Hochleistungsbetonverflüssiger durch vergleichsweise niedrige Wasser-Bin-

demittelwerte auszeichnet und die Vermeidung der Entmischung wesentlicher Bestandteil des Entwurfs eines SCC ist *[Okam 00].*

Zusammenfassend lässt sich aus dieser Entstehungsgeschichte ein Zusammenhang ableiten, der den Schwerpunkt vieler Arbeiten zum Thema SCC bestimmt hat. Indem die Art des Einbringens konventioneller Betone als eine der Ursachen für mangelnde Dauerhaftigkeit identifiziert wurde, gewann die Rheologie des Frischbetons so stark an Bedeutung, dass die letztendlich für die Dauerhaftigkeit massgebenden Festbetoneigenschaften in vielen Arbeiten über SCC in den Hintergrund gedrängt wurden. Da aber die Gewährleistung der Selbstverdichtbarkeit Betonrezepturen nötig macht, die sich in dauerhaftigkeitsrelevanten Punkten deutlich von denjenigen dauerhafter konventioneller Betone unterscheiden, birgt diese Konzentration auf die Rheologie Gefahren, die unter Umständen dazu führen, dass das ursprüngliche Ziel des Einsatzes von SCC, nämlich eine Erhöhung der Dauerhaftigkeit, dennoch nicht erreicht wird.

Hinzu kommt, dass häufig nicht Dauerhaftigkeitsüberlegungen den Ausschlag für die Verwendung von SCC geben, sondern andere Vorteile dieses Betontyps, die ihre Ursache im Wegfall der Verdichtungsarbeit haben. So ermöglicht beispielsweise die SCC-Technologie das Betonieren von Bauteilen, die mit Verdichtungsgeräten nicht oder nicht vollständig zugänglich sind. Ausserdem lässt sich infolge des Einsatzes von SCC die Anzahl der für die Erstellung eines Betonbauteils notwendigen Personen reduzieren, was Bauzeit und Baukosten zum Teil erheblich reduziert. Auch Gesundheitsschäden, die die Handhabung von vibrierenden Verdichtungsgeräten verursacht, wie beispielsweise die irreversible Zerstörung von Kapillarblutgefässen der Hände, können vermieden werden. Beim Bauen in oder nahe von bewohnten Gebieten lässt sich durch den Einsatz von SCC die Belastung durch Lärm und Vibrationen durch Verdichtungsgeräte vermeiden.

Diese Vorteile dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, dass zwei Problemfelder, die den erfolgreichen Einsatz von SCC massgeblich mitbestimmen, noch nicht ausreichend geklärt sind. Zum einen bereitet die zuverlässige Herstellung von SCC den Fertigbetonwerken grosse Schwierigkeiten, da die für die Selbstverdichtbarkeit entscheidenden rheologischen Eigenschaften dieses Betontyps sehr sensibel auf Schwankungen der Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und der Herstellung reagieren. Zum anderen ist noch nicht abschliessend geklärt, ob es möglich ist, mit SCC höhere Dauerhaftigkeiten zu erreichen als mit konventionellem Beton.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, Grundlagen zu erarbeiten, die es erlauben, selbstverdichtende Betone zu entwickeln, die im Hinblick auf eine die Dauerhaftigkeit wesentlich mitbestimmende Eigenschaft, nämlich die Rissbildung infolge hygrischer Volumeninstabilität (Schwinden), eine deutliche Verbesserung gegenüber konventionellen Betonen ermöglichen. Grundsätzlich kann die Reduktion des Rissrisikos zementgebundener Werkstoffe durch zwei Ansätze erfolgen. Zum einen führt eine Verringerung des Schwindmasses zu einer Reduktion der die Rissbildung initialisierenden Verformung, zum anderen kann mittels Faserkurzschnitt die die Rissentwicklung massgebend beeinflussende Bruchenergie erhöht werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung faserverstärkter SCC, die bezüglich ihres Risikos der Bildung von Oberflächenrissen optimiert sind.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit lässt sich wie folgt, kurz zusammenfassen:

- Wie unterscheiden sich SCC von konventionellen Betonen im Hinblick auf ihr Schwindverhalten und ihre Bruchenergie? Welche Auswirkungen hat dieser Unterschied auf die Dauerhaftigkeitseigenschaften?
- Welche Möglichkeiten bestehen, diese Grössen gezielt zu beeinflussen?
- Welche Voraussetzungen muss eine Kurzfaserbewehrung erfüllen, damit die Entstehung schwindinduzierter Risse verhindert bzw. reduziert werden kann?
- Welche Voraussetzungen muss die Rezeptur eines Betons erfüllen, um trotz der die rheologischen Eigenschaften beeinflussenden Kurzfasern die Kriterien eines SCC zu erreichen?

2 Literaturübersicht

2.1 Einleitung

Die bestehende Literatur über SCC konzentriert sich zu einem grossen Teil auf die Entwicklung sogenannter Mix-Design-Methoden oder Herstellungsverfahren, die es ermöglichen, mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen die an einen SCC gestellten Anforderungen bezüglich seiner Frischbetoneigenschaften zu erreichen. Die Konzentration auf diese Thematik ist damit zu erklären, dass das von Okamura in *[Okam 94]* beschriebene Gleichgewicht zwischen Fliessfähigkeit (Verformungsvermögen des Frischbetons) und der Vermeidung von Entmischungserscheinungen (Segregation) bei der Herstellung und der Applikation von SCC die vorerst grösste Schwierigkeit darstellt.

Ziel der folgenden Literaturübersicht ist es, einige Arbeiten aus den für die Technologie des SCC wichtigen Themengebieten aufzugreifen, um schliesslich die noch offenstehenden Fragen zu eruieren, deren Behandlung Bestandteil dieser Arbeit ist. Demzufolge beinhaltet dieses Kapitel weniger Details der zitierten Arbeiten, sondern beschreibt vielmehr Beschäftigungsfelder und Ziele der einzelnen Autoren. Diejenigen theoretischen Grundlagen aus der bestehenden Literatur, die für die Bearbeitung der Fragestellungen der vorliegenden Arbeit nötig sind, werden in *Kapitel 3* detailliert dargestellt.

2.2 Rheologische Eigenschaften des Frischbetons

Eine der grundlegenden Arbeiten zur Rheologie des Frischbetons stammt von Tattersall und Banfill *[Tatt 83]*. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich die rheologischen Eigenschaften konventionellen Frischbetons mit Hilfe des Bingham-Modells beschreiben lassen. Die Autoren erläutern Möglichkeiten, die entsprechenden Bingham-Parameter Schub-Fliessspannung (Fliesswiderstand) τ_0 und Viskosität η mit Hilfe des sogenannten „two-point-workability test" experimentell zu bestimmen. Da es Tattersall und Banfill hierbei gelungen ist, die Bestimmung dieser Werkstoffparameter von versuchsbedingten Randbedingungen zu entkoppeln, leistet diese Arbeit einen wesentlichen Beitrag zur physikalisch eindeutigen Beschreibung des rheologischen Verhaltens konventionellen Frischbetons. Im Gegesatz hierzu arbeiten viele Autoren mit empirischen Verfahren, die zwar vergleichende Untersuchungen zulassen, deren Ergebnisse jedoch stark von der zum Teil nicht ausreichend exakt definierbaren Durchführung abhängen und ausserdem keine pyhsikalischen Werkstoffparameter sondern lediglich Systemkenngrössen liefern. So beschreiben beispielsweise Glanville, Collins und Matthews *[Glan 47]* die hohe Standardabweichung und Sensitivität bei der Bestimmung des Ausbreitmasses oder Cusens *[Cuse 56]* den Unterschied zwischen stampfender und vibrierender Verdichtung bei der Bestimmung des Verdichtungsmasses.

Diese für konventionellen Beton erarbeiteten Zusammenhänge gelten grundsätzlich auch für selbstverdichtende Betone (SCC). Da sich deren Fliesswiderstands- und Viskositätswerte jedoch stark von denjenigen konventioneller Betone unterscheiden, kamen zu den in zahlreichen Normen beschriebenen Frischbetonprüfverfahren (Ausbreitmass, Verdichtungsmass, etc.) neue empirische Methoden hinzu, die den Besonderheiten des SCC Rechnung tragen *[Ouch 98a]*. Hierzu zählen beispielsweise: U-Box, L-Box, Kajima-Box, V-Funnel und der vom deutschen Ausschuss für Stahlbeton in eine erste Richtlinie über die Verwendung von SCC aufgenommene J-Ring, der es erlaubt mit nur einem Versuch sowohl Fliessfähigkeit als auch Blockierneigung zu beurteilen *[DAfS 01]*. Obwohl diese Verfahren für eine physikalisch eindeutige Charakterisierung der Rheologie von SCC ebenso wenig geeignet sind wie dies bei kon-

ventionellen Betonen der Fall ist, kommen sie beim Mischungsentwurf und bei der Qualitätsüberwachung von SCC häufig zur Anwendung. Da jedoch mit dem Aufkommen der SCC-Technologie die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften auf der Basis physikalischer Modelle auf dem Gebiet der Betontechnologie zunehmend an Bedeutung gewinnt, finden sich in der neueren Literatur zahlreiche Arbeiten über die Bestimmung rheologischer Eigenschaften von Zementleim, Mörtel und Beton mit Hilfe sogenannter Rotationsrheometer. Die Funktionsweise dieser Rheometer beruht in allen Fällen auf einer von Wallevik und Gjørv *[Wall 90a] [Wall 90b]* vorangetriebenen Modifikation der von Tattersall vorgeschlagenen Methode des „two-point-workability test" *[Tatt 91].* Ziel der zahlreichen Arbeiten mit diesen Verfahren ist die Ermittlung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Rezeptur, Umgebungsbedingungen (primär Temperatur) und Herstellungsverfahren (primär Mischertyp und Mischzeit) einerseits und dem rheologischen Verhalten des Frischbetons andererseits. Eine Gegenüberstellung der von verschiedenen Autoren ermittelten Zusammenhänge zeigt jedoch, dass es zwar durchaus möglich ist, qualitative Aussagen über die rheologische Wirkung unterschiedlicher Betonbestandteile und anderer Einflüsse zu machen *[Wall 98]*, eine Quantifizierung sich jedoch als schwierig erweist *[Hu 95].* Dies ist auf die hohe Sensitivität der rheologischen Parameter auf Eigenschaften der Betonkomponenten zurückzuführen, die starken regionalen Schwankungen unterliegen, verursacht unter anderem durch die mineralogische Zusammensetzung der Zemente, die Partikelgrössenverteilung der verwendeten Füllstoffe, die Kornform der Zuschlagstoffe, etc.

2.3 Verfahren zum Mischungsentwurf (Mix-Design-Methoden)

Die zahlreichen Literaturstellen über SCC-Mix-Design-Methoden lassen sich stark vereinfacht in zwei Gruppen gliedern. Starke Verbreitung in Japan und Europa fand das auf Okamura und Ozawa *[Okam 95]* zurückgehende Verfahren, das von der japanischen Fertigbetonindustrie in Form einer Richtlinie als Standard definiert wurde. Beton wird hier als Fünf-Stoff-System bestehend aus Kies, Sand, Feinstoffen (Zement und Filler), Wasser und Hochleistungsbetonverflüssiger betrachtet. Zum Nachteil gereicht diesem Verfahren, dass der Einfachheit halber sowohl der Volumenanteil von Kies am Gesamtzuschlag als auch der Anteil von Sand am Mörtelvolumen (Wasser, Feinstoffe, Verflüssiger und Sand) a priori fixiert wird und lediglich das Verhältnis zwischen Verflüssiger, Wasser und Feinstoffen so lange variiert wird, bis die entmischungsfreie Selbstverdichtbarkeit des Betons erfüllt ist.

Obwohl dieses Vorgehen geeignet ist, um mit den unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien erfolgreich SCC-Rezepturen zu entwerfen wird es beispielsweise von Sedran und De Larrard *[Sedr 99]* kritisiert, da es in den meisten Fällen zu einem Bindemittelgehalt führt, der höher ist als notwendig.

Dementsprechend verfolgt die zweite Gruppe das Ziel durch die Maximierung der Packungsdichte aller inerter Bestandteile (inkl. Füllstoffe wie beispielsweise Gesteinsmehle), den Bindemittelgehalt zu minimieren. Während Roshavelov *[Rosh 99]* versucht die Packungsdichte im trockenen Zustand mittels geometrischer Betrachtungen zu maximieren, schlagen Hwang, Lee, Lin und Liu *[Hwan 96]* vor, in jedem Einzelfall die maximale Packungsdichte in feuchtem Zustand experimentell zu ermitteln. Oh, Noguchi und Tomosawa *[Oh 99]* hingegen ermitteln rechnerisch die minimal notwendige Dicke der die Zuschlagskörner umgebenden Bindemittelhülle, so dass Fliessfähigkeit und Widerstand gegen Entmischung den Anforderungen entsprechen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Einflussparamter auf die Frischbetoneigenschaften so vielfältig sind, dass Mix-Design-Methoden, die auf der theoretischen Quantifizierung möglichst vieler dieser Parameter aufbauen, bei der Anwendung auf die vom entsprechenden Entwickler der Methode verwendeten Materialien zwar zum Erfolg führen, bei der

Überprüfung der Reproduzierbarkeit mit anderen Komponenten jedoch scheitern. Methoden, wie beispielsweise der in *[Hwan 96]* beschriebene Algorithmus hingegen, bedürfen zwar einer grossen Anzahl von Versuchen, lassen sich daher aber auf die unterschiedlichsten Ausgangsstoffe übertragen.

Die beim Mischungsentwurf zu Grunde gelegte Abstufung der Kornfraktionen wird in den meisten Veröffentlichungen von den auf dem Markt erhältlichen Kies- und Sandfraktionen übernommen. Hierdurch sind die Variationsmöglichkeiten der Korngrössenverteilung beim Mix-Design beschränkt. Zudem gibt es zum Teil relevante länder-typische Unterschiede bei den Grenzkorngrössen. Gerade bei der Entwicklung und Optimierung von Hochleistungsbetonen spielt diese Verteilung jedoch hinsichtlich des Fliessverhaltens und der Festbetoneigenschaften eine grosse Rolle. Ihr Einfluss auf die Packungsdichte der Zuschläge und demzufolge auf den minimal notwendigen Bindemittelgehalt wirkt sich auch auf dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften wie Schwinden, Bruchenergie, Kriechen, etc. aus. Persson untersucht in *[Pers 01]* diesen Einfluss und schlägt eine Sieblinie der Zuschlagsstoffe für niedrigviskose SCC vor (siehe auch *Kapitel 3.5.6*). Diese Sieblinie lässt sich jedoch nur durch die Verwendung fein abgestufter Fraktionen realisieren, die jedoch lediglich in grossen Fertigteilwerken zur Verfügung stehen.

Die Bedeutung der Sieblinie wird auch in einer der ersten Richtlinien zur Herstellung und zum Einsatz von SCC deutlich (*[DAfS 01]*). Sowohl für den Durchmesser des Grösstkorns als auch die Anteile der Einzelfraktionen am Gesamtzuschlag wird ein Wert bzw. eine Bandbreite festgelegt, die die Erfüllung der zum Teil konträren Anforderungen an Fliessfähigkeit und Festbetoneigenschaften ermöglichen soll.

2.4 Dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften von SCC

Anlass für die Entwicklung selbstverdichtender Betone war die Steigerung der Dauerhaftigkeit von Beton- und Stahlbetonbauwerken *[Ozaw 89]*. In der Literatur finden sich nur sehr wenige Arbeiten, die sich gezielt mit der Modellierung dieses ebenso komplexen wie wichtigen Eigenschaftsvektors befassen. Die wohl umfangreichste Arbeit hierzu stammt von Maekawa und Ishida *[Maek 01]*. Mit Hilfe eines numerischen Verfahrens und der Implementierung einer Vielzahl realistischer Werkstoffgesetze, die das zeitabhängige Verhalten von Beton unter bestimmten Anfangs-und Randbedingungen beschreiben, wird versucht, das Verhalten eines Betonbauteils im Laufe seiner Nutzungsdauer zu simulieren. Die Aussagekraft der Resultate dieser Simulationen ist aus zwei Gründen zweifelhaft. Zum einen umfassen die Inputparameter lediglich Anfangsbedingungen (Temperatur, Chloridkonzentration, etc.), Eigenschaften der Betonkomponenten (Verhältnis der Klinkeranteile des verwendeten Zementes, Dichte und Anteil des Grobzuschlages, spez. Oberfläche der Feinanteile, etc.) und Angaben über die Art der Stahlbewehrung (Bewehrungsgehalt, etc.) jedoch keine experimentell bestimmten Werkstoffeigenschaften des Betons. Zum anderen steht die Validierung des Modells noch aus, die sich aufgrund der grossen Zeitspanne, über die die Simulation Aufschluss geben soll, als schwierig erweisen wird.

Die meisten Autoren jedoch beschäftigen sich mit einzelnen Werkstoffeigenschaften, die bekannterweise die Dauerhaftigkeit eines Betonbauteils massgebend beeinflussen. Grosse Aufmerksamkeit gilt dem endogenen und dem Trocknungsschwinden, da sich Bindemittelgehalt und Wasser-Bindemittel-Werte selbstverdichtender Betone stark von denjenigen konventioneller Betone unterscheiden. Ein quantitativer Vergleich der in der Literatur zu findenden Schwindmessungen ist schwierig, da sie in Anlehnung an unterschiedliche Standards durchgeführt sind und nicht in allen Fällen sowohl Trocknungs- als auch endogenes Schwinden bestimmt werden. Jacobs und Hermann *[Jaco 00]* bestimmen das Endmass des Trocknungsschwindens bei 60% relativer Feuchte an vier unterschiedlichen SCC und stellen fest, dass es

abhängig von der Zusammensetzung des Bindemittels, des Gehaltes an künstlichen Luftporen und des Wasser-Bindemittel-Wertes um bis zu 35% höher ist als dasjenige konventioneller Betone. Hu und Barcelo *[Hu 98]* bestätigen diese Tendenz, stellen aber ausserdem fest, dass die von ihnen untersuchten SCC endogene Endschwindmasse zwischen 0.05 und 0.15mm/m aufweisen. Die zuletzt zitierten Autoren beschränken sich auf mehr oder weniger willkürlich gewählte SCC-Rezepturen (Standard-Rezepturen unterschiedlicher Fertigbetonwerke). Bui und Montgomery *[Bui 99]* hingegen variieren gezielt den Bindemittelgehalt, den Anteil inerten Füllstoffes (Kalksteinmehl) am Gesamtbindemittel, die Mahlfeinheit dieses Füllstoffes, den Anteil vom Grob- am Gesamtzuschlag, den Grösstkorndurchmesser und den Wasser-Bindemittel-Wert. Die Autoren ziehen unter anderem folgenden Schluss aus den umfangreichen Untersuchungen: Ist die Mahlfeinheit des inerten Füllstoffes kleiner als diejenige des verwendeten Zementes sinkt das Endmass des hygrischen Trocknungsschwindens um bis zu 25% verglichen mit gröberen Mahlfeinheiten. Betrachtet man als Ursache hierfür eine Steigerung der Packungsdichte des Bindemittelgefüges, ergibt sich zwangsläufig ein von den Autoren auch experimentell nachgewiesener optimaler Füllstoffanteil, dessen Überschreiten infolge des wachsenden Wasseransrpuches zu einer Erhöhung des Endschwindmasses führt.

Zusammenfassend lässt sich bezüglich des Schwindens sagen, dass nur durch einen gewissenhaften Mischungsentwurf, der nicht nur das Erreichen bestimmter rheologischer Eigenschaften zum Ziel hat, SCC hergestellt werden können, deren Schwindmasse nur geringfügig über denen guter konventioneller Betone liegen. Obwohl dies von zahlreichen Autoren bestätigt wird, zeigt die Analyse unterschiedlicher SCC-Applikationen in der Praxis, dass Schäden an Betonbauteilen, die mit SCC hergestellt wurden, häufig auf Schwindphänomene zurückzuführen sind. Ouchi *[Ouch 98b]* beschreibt beispielsweise einen kurze Zeit nach seiner Fertigstellung infolge Schwindens vollständig gerissenen Brückenhohlkastenträger aus SCC. Obwohl solche Schadensfälle zu einer Sensibilisierung gegenüber der Problematik des Schwindens geführt haben, gibt es in jüngerer Zeit nur wenige Arbeiten, die sich fundiert mit den Ursachen, Mechanismen und der gezielten Beeinflussung des Schwindens moderner Hochleistungsbetone auseinandersetzen. Beltzung, Wittmann und Holzer *[Belt 01]* untersuchten den Einfluss der Ionendichte der Porenlösung von Zementstein auf das Trocknungsschwinden. Sie stellten fest, dass durch einen niedrigen Gehalt an Portlandit und eine Reduktion des Gehaltes an Alkaliionen, das Endmass des Trocknungsschwindens von Zementstein um bis zu 30% reduziert werden kann.

Da die durch das Schwinden verursachte hygrische Volumeninstabilität zementgebundener Werkstoffe erst dann zu Schäden führt, wenn es in deren Folge zur Rissbildung kommt, bedarf eine Beurteilung der Schadensmechanismen neben der Beobachtung des Schwindens (insbesondere des differentiellen Schwindens) einer detaillierten Auseinandersetzung mit dem Widerstand spröder Werkstoffe gegen die Bildung schädlicher Oberflächenrisse. In der Literatur über SCC finden sich kaum Arbeiten, die sich als Grundlage für eine gezielte Beeinflussung der Rissbildung in selbstverdichtenden Betonen infolge verformungsgesteuerter Prozesse eignen *[Yasu 98]*.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich demzufolge detailliert mit den Ursachen, Beeinflussungsmöglichkleiten und der Beschreibung dieses Schadensmechanismus, wobei vorwiegend auf Arbeiten verwiesen wird, die nicht in direktem Zusammenhang mit SCC stehen, deren Ergebnisse jedoch allgemeingültig sind und somit auf diesen Betontyp übertragen werden können.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Einleitung

Das im Rahmen dieser Arbeit entworfene Vorgehen zur Optimierung selbstverdichtender Betone mit dem Ziel, das Risiko der Bildung hygrisch induzierter Oberflächenrisse zu reduzieren geht von folgendem Sachverhalt aus:

Führt die Behinderung einer Verformung infolge hygrischer Volumeninstabilität (Schwinden) zur verformungsgesteuerten Zugbelastung eines Betons, so kommt es immer dann zur Bildung eines realen, die Dauerhaftigkeit des Bauteils stark beeinträchtigenden Risses, wenn das Verformungsvermögen des Werkstoffes überschritten und keine Zugspannung mehr übertragen werden kann. Dieser Gefahr kann grundsätzlich auf zwei Arten begegnet werden:

- Durch eine Reduktion der aufgezwungenen Verformung kann das Risiko der Überschreitung des maximalen Verformungsvermögens reduziert werden (Reduktion der Belastung). Die Ursache der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten hygrisch induzierten Verformung ist das Trocknungsschwinden, das durch die im vorangegangenen Kapitel kurz beschriebenen Massnahmen beeinflusst werden kann. Für viele Anwendungsfälle ist dies jedoch nicht in ausreichendem Masse möglich, weshalb weitere Massnahmen getroffen werden müssen.
- Neben der Reduktion der Belastung kann zur Vermeidung von Schwindrissen auch der Widerstand des Betons gegen die Rissbildung erhöht werden. Dies geschieht durch eine Steigerung des Verformungsvermögens, die sowohl durch eine Reduktion des Elastizitätsmoduls, als auch durch eine Erhöhung der Bruchenergie erreicht werden kann. Die Bruchenergie kann nun beispielsweise durch den Einsatz von Kurzfasern um bis zu einer Grössenordnung gesteigert werden. Um dies zu erreichen, muss der E-Modul des Faserwerkstoffes und die Steifigkeit der Faserverankerung (Verbund zwischen Faser und Zementmatrix) hoch sein.

Neben elastischer Dehnung und Bruchdehnung tritt infolge behinderter Verformungen zusätzlich Kriechdehnung auf, die, wenn eine bestimmte Lastgrenze nicht überschritten wird, das Rissrisiko durch Spannungsumlagerungen reduziert. Geht man davon aus, dass durch die mechanischen Randbedingungen die gesamte hygrische Schwindverformung ε_{hyg} behindert ist und keine anderen Verformungen stattfinden, so reagiert der Werkstoff durch eine Umsetzung von ε_{hyg} in die drei erwähnten Verformungstypen, so dass zu jedem Zeitpunkt folgendes Gleichgewicht gilt:

$$|\varepsilon_{hyg}| = |\varepsilon_{el}| + |\varepsilon_{cre}| + |\varepsilon_{cr}| \tag{3.1}$$

ε_{el}	elastische Dehnung
ε_{cre}	Kriechdehnung
ε_{cr}	Rissdehnung

Diese Darstellung zeigt, dass die Reduktion des Rissbildungsrisikos unter anderem durch hohe Duktilität (grosses $\varepsilon_{cr,\,max}$) des Werkstoffes erreicht werden kann. Martinola zeigt in *[Mart 00]*, dass dies zu einer Reduktion der Rissweiten führt, indem die aufgezwungene Verformung auf eine grössere Anzahl feinerer Risse verteilt wird.

Dieses Kapitel dient der mathematischen Formulierung der zu Grunde liegenden Mechanismen (*Kapitel 3.2* und *Kapitel 3.3*). Ausserdem wird detailliert beschrieben, wie ausgehend von

den Eigenschaften einer Kurzfaserbewehrung, deren quantitativer Einfluss auf die Bruchenergie des Betons bestimmt werden kann (*Kapitel 3.4*). Da die Verwendung von Kurzfasern, das Fliessverhalten des Betons wesentlich beeinflusst, wird ausserdem, ausgehend von den Grundlagen der Rheologie disperser Systeme abgeleitet, welche Parameter diese Eigenschaft bestimmen und wie diese gezielt beeinflusst werden kann (*Kapitel 3.5*).

3.2 Hygrisches Verhalten zementgebundener Werkstoffe

3.2.1 Feuchtehaushalt

Das hygrische Verhalten zementgebundener Werkstoffe wird von der Porengrössenverteilung des Gefüges und den klimatischen Umgebungsbedingungen beeinflusst. Feuchteaufnahme, -abgabe und -transport werden durch drei Mechanismen bestimmt *[Witt 92]*:

- Aufnahme von Wasserdampf im freien Porenraum (Wasserdampf-Luft-Gemisch)
- Anlagerung von Wassermolekülen an den Porenwänden durch Oberflächenkräfte (Sorption)
- Aufnahme ungebundenen Wassers durch Kapillarkondensation

Da die Quantifizierung des Beitrages der einzelnen Mechanismen nahezu unmöglich ist, kann zur Beschreibung des Phänomens auf Makroebene ein Transportkoeffizient definiert werden, der sowohl Flüssigkeits- als auch Dampftransport im Porensystem beschreibt *[Mart 00]*. Dieser Ansatz geht auf Pihlajavaara *[Pihl 65]*, Bazant und Najjar *[Baza 72]* zurück und kann in Abhängigkeit des Wassergehaltes durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \mathrm{div}[D(w) \cdot \overrightarrow{\mathrm{grad}}(w)] + \frac{\partial Q}{\partial t} \cdot f(w) \qquad (3.2)$$

w	Feuchtegehalt [g/cm^3]
t	Zeit [d]
$D(w)$	Transportkoeffizient [cm^2/d]
$Q(t)$	endogene Trocknungsfunktion [g/cm^3]
$f(w)$	(siehe *Gleichungen (3.3)* und *(3.4)*)

Gleichung (3.2) beschreibt sowohl den Feuchtetransport (1. Term) als auch den durch endogene Trocknung verursachten inneren Feuchteverlust (2. Term). Die in den *Gleichungen (3.3)* und *(3.4)* dargestellte Funktion trägt der Tatsache Rechnung, dass die Intensität der inneren Trocknung mit sinkendem Feuchtegehalt abnimmt und unterhalb einer bestimmten Grenzfeuchte zum Erliegen kommt *[Powe 48]*.

$$f(w) = \left(2 \cdot \frac{w}{w_{max}} - 1\right)^4 \text{ für } 0.6 w_{max} \le w \le w_{max} \qquad (3.3)$$

w_{max}	maximaler Feuchtegehalt [g/cm^3]
w	Feuchtegehalt [g/cm^3]

$$f(w) \equiv 0 \text{ für } 0 \le w < w_{max} \qquad (3.4)$$

Für die Berechnung des Feuchtetransportes müssen also folgende hygrische Werkstoffkenngrössen bestimmt werden *[Mart 00]*:

- Transportkoeffizient $D(w)$
- endogene Trochnungsfunktion $Q(t)$
- Sorptionsisotherme $w(h)$

Der Transportkoeffizient $D(w)$ wird hierbei von der in *Gleichung (3.5)* gegebenen Exponentialfunktion beschrieben (*[Sado 97]*).

$$D(w) = a + b \cdot e^{(c \cdot w)} \tag{3.5}$$

a, b, c	zu bestimmende Parameter
w	Feuchtegehalt [g/cm^3]

Die Bestimmung der Sorptionsisotherme $w(h)$ dient der Beschreibung des Feuchtetransportes in Abhängigkeit des Feuchtepotentials h.

3.2.2 Mechanisches Verhalten infolge hygrisch induzierter Verformungen

Zementgebunde Werkstoffe reagieren auf Feuchtevariationen mit Volumenänderungen. Dieses hygrisch induzierte Schwinden bzw. Quellen hat unterschiedliche Ursachen. Hier soll lediglich auf das nach dem Erhärtungsbeginn auftretende Schwinden infolge äusserer und innerer Trocknung eingegangen werden, das auf eine Volumenreduktion infolge der Feuchteabgabe an die Umgebung bzw. der Bindung von Wasser in die Hydratationsprodukte zurückzuführen ist. Wittmann *[Witt 77]* beschreibt experimentelle Untersuchungen der zu Grunde liegenden Mechanismen und schlägt zu deren Erklärung das Münchner Modell vor:

Oberflächenspannungen verursachen in trockenem Zustand eine dichte Komprimierung der Teilchen des Zementgelgerüstes. Wird Wasser an die Oberflächen adsorbiert, nimmt in einem ersten Schritt diese Oberflächenspannung ab und das Gerüst dehnt sich aus. Steigt das Feuchtepotential über 0.4 werden in einem zweiten Schritt die Oberflächen durch den infolge des Einbaus eines Wasserfilms entstehenden Spaltdruck getrennt, was zu einer weiteren Expansion des Gefüges führt. Dieser Quellvorgang ist reversibel und bei abnehmendem Feuchtegehalt makroskopisch als Schwinden messbar.

Diese hygrische Verformung kann mit *Gleichung (3.6)* mit Hilfe eines feuchteabhängigen Ausdehnungskoeffizienten berechnet werden.

$$\Delta\varepsilon_{hyg} = \alpha_{hyg}(h) \cdot \Delta h \tag{3.6}$$

$\Delta\varepsilon_{hyg}$	hygrisch induzierte Dehnung [10^{-3}]
$\alpha_{hyg}(h)$	hygrischer Ausdehnungskoeffizient [10^{-3}/h]
Δh	Änderung des Feuchtepotentials [-]

Das Ausmass der hygrisch induzierten Dehnung ist vom Feuchtepotential abhängig. Dieses wiederum wird durch den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Feuchtetransportprozess bestimmt und ist demzufolge orts- und zeitabhängig. Infolge dieser Ortsabhängigkeit kommt es in der oberflächennahen Zone eines trocknenden Bauteils aus zementgebundenem Werkstoff zu inkrementellem Schwinden, in dessen Folge Spannungen induziert werden. In *Abbildung 3.1* ist dargestellt, wie ein trocknungsbedingter Feuchtegradient zur Rissbildung

führt. Für unterschiedliche Zeitpunkte t_i sind hierfür die qualitativen Verläufe des Feuchtepotentials h und der Spannungen angegeben.

Sobald die Oberfläche des betrachteten Bauteils einer Umgebungsluftfeuchte von kleiner 100% ausgesetzt wird, beginnt ein Trocknungsprozess, der zur Bildung eines Feuchtegradienten führt, der wiederum eine Volumenreduktion zur Folge hat.

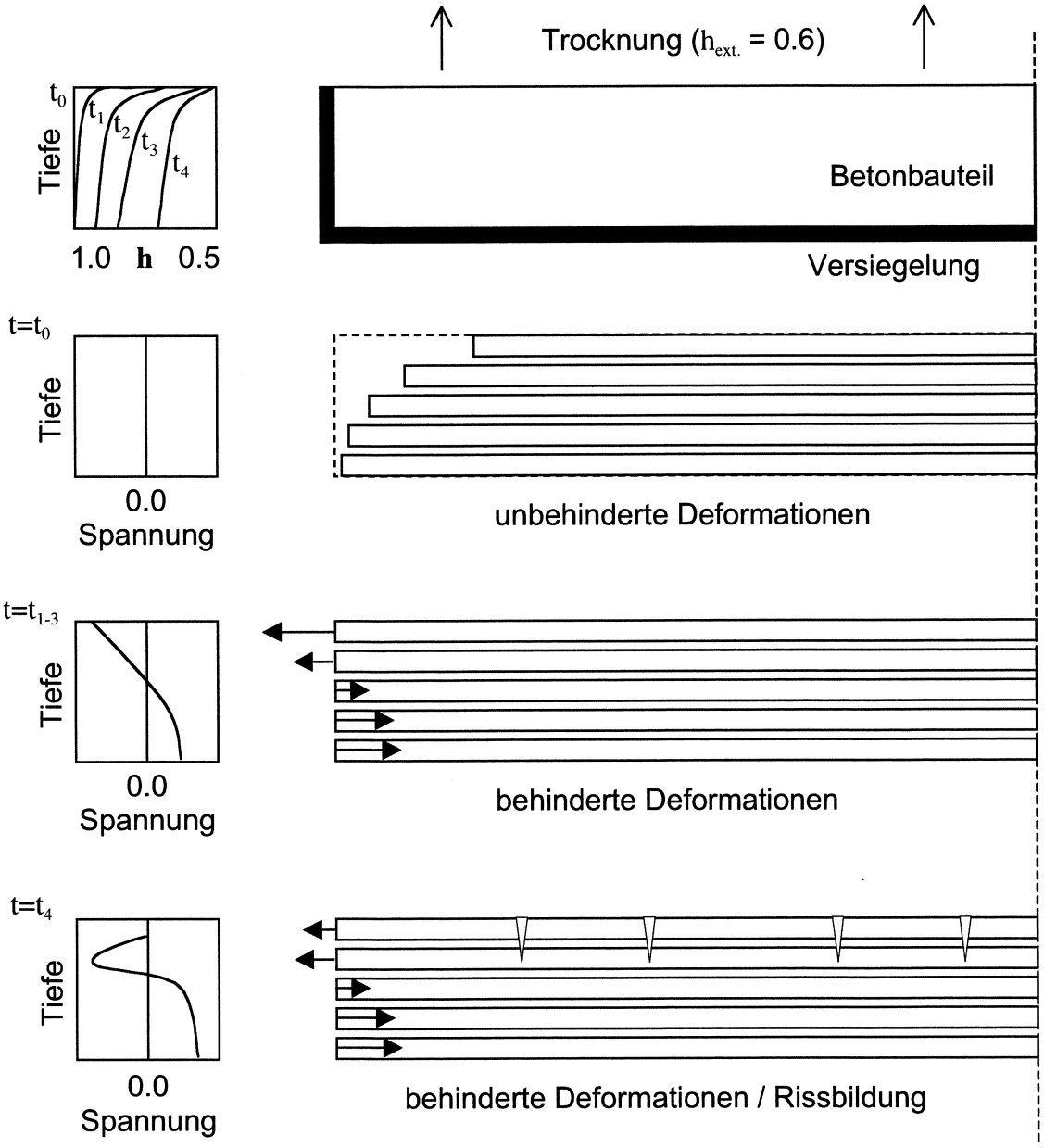


Abb. 3.1: Hygrisch induzierte Bildung von Oberflächenrissen (aus *[Mart 00]*)

Der Feuchtefluss durch die austrocknende Oberfläche kann durch einen sogenannten Filmkoeffizienten beschrieben werden, der von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Strömungsgeschwindigkeit der Umgebungsluft abhängig ist. Der Betrag

dieses Feuchteflusses wird unter Verwendung der *Gleichung (3.7)* berechnet (*[Mart 00]* und *[Aalv 94]*).

$$q_h = \varphi_h(h_a - h_s) \tag{3.7}$$

q_h	Betrag des Feuchteflusses
φ_h	Filmkoeffizient des Feuchteflusses
h_a	Feuchtepotential an der Bauteiloberfläche
h_s	Feuchtepotential der Umgebungsluft

Nimmt man an, dass das Bauteil aus untereinander unabhängigen Schichten besteht, findet eine spannungsfreie Verkürzung dieser Schichten statt. In Realität sind diese Schichten jedoch schubsteif miteinander verbunden, wodurch diese unterschiedlich grossen Verformungen behindert und Eigenspannungen induziert werden. Diese Zugspannungen sind dort am grössten, wo der Feuchtegradient am steilsten ist und können im Laufe des Trocknungsprozesses die Zugfestigkeit des Werkstoffes überschreiten und zur Bildung von Bruchprozesszonen und Oberflächenrissen führen, die im weiteren Verlauf der Trocknung ins Bauteilinnere fortschreiten.

Zur Beschreibung dieses Phänomens benötigt man den Wert des in *Gleichung (3.6)* verwendeten hygrischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{hyg}(h)$ in Abhängigkeit des Feuchtepotentials.

3.3 Mechanisches Verhalten zementgebundener Werkstoffe

3.3.1 Nicht-Lineare Bruchmechanik (NLBM)

Wird ein Probekörper aus zementgebundenem Werkstoff einer verformungsgesteuerten Zugbelastung ausgesetzt, verhält er sich in einer ersten Phase linear elastisch. Wird an einer Stelle die Zugfestigkeit überschritten, nimmt dort die maximal übertragbare Spannung bei zunehmender Verformung (Rissbreite) ab. Diese zweite Phase bezeichnet man als Dehnungsentfestigung.

Dieses kohäsive Modell der NLBM kennt zwei Vertreter, die sich in der Art der Schadenslokalisierung unterscheiden. Beim diskreten Rissmodell wird die Bruchenergie in Bruchfläche umgewandelt, beim Rissbandmodell hingegen erfolgt die Umsetzung der Energie in einem Band bestimmter Breite. Ein Vertreter des diskreten Rissmodells ist das fiktive Rissmodell von Hillerborg *[Hill 76]* , einer des Rissbandmodells das verschmierte Rissmodell *[Litt 74]*.

Abbildung 3.2 zeigt die zwei Last-Verformungskurven der beiden oben beschriebenen Phasen eines verformungsgesteuerten Zugversuchs in Anlehnung an das diskrete Rissmodell. Nachdem die maximale elastische Dehnung, deren Werte statistisch über das Probekörpervolumen verteilt sind, in einem Bereich (A) der Probe erreicht ist, entsteht an dieser Stelle eine Bruchprozesszone, deren weiteres Verhalten durch die Dehnungsentfestigung beschrieben wird (Zugspannung als Funktion der Rissöffnung). Die nun lokalisierte Verformung wird bis zum vollständigen Verlust des Spannungsübertragungsvermögens als fiktive Rissöffnung bezeichnet. Das Integral der Entfestigungsfunktion wird als Bruchenergie des Werkstoffes bezeichnet. Alle anderen Bereiche (B) verhalten sich weiterhin linear elastisch und werden entlastet.

Die Dehnungsentfestigungsfunktion zur Beschreibung des Bruchverhaltens in Anlehnung an das verschmierte Rissmodell unterscheidet sich von der des diskreten dadurch, dass sie nicht als Funktion einer Rissöffnung (w_{cr}), sondern als Funktion der im betrachteten Rissband auftretenden Dehnung (ε_{cr}) dargestellt wird.

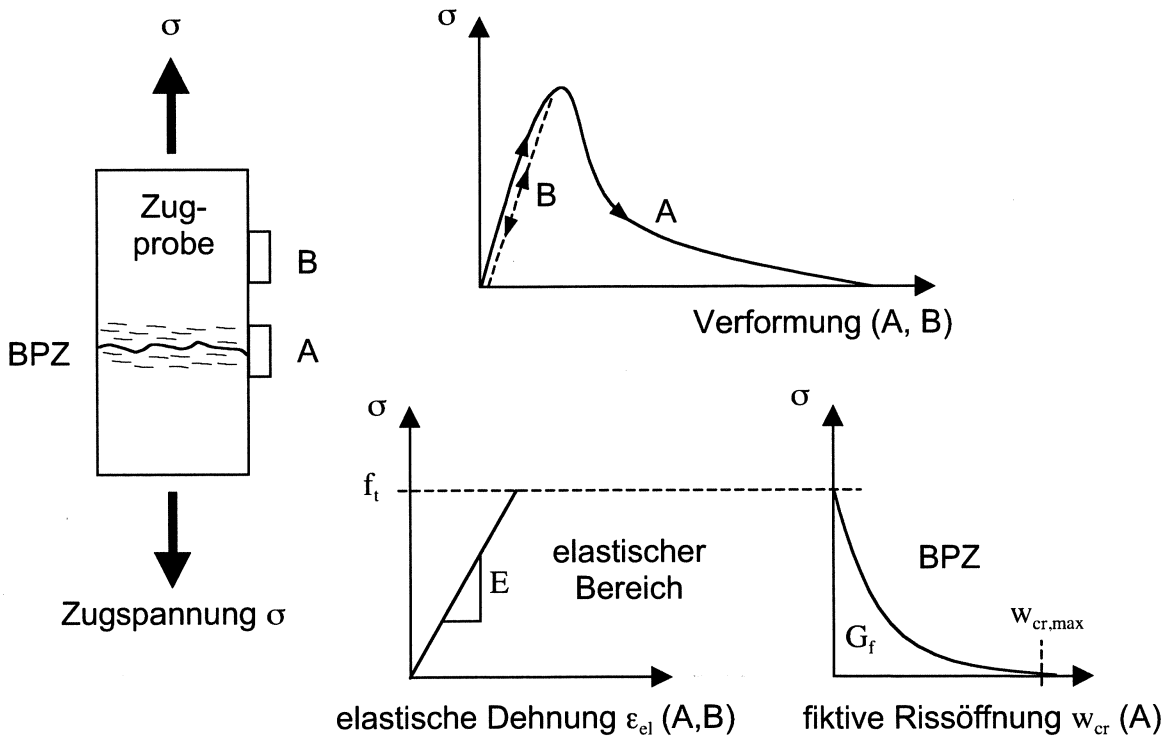


Abb. 3.2: Last-Verformungskurven beim verformungsgesteuerten Zugversuch

Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens unter verformungsgesteuerter Zugbelastung sind folgende Werkstoffparameter nötig:

- Elastizitätsmodul E
- Zugfestigkeit f_t
- Entfestigungsfunktion $k(w_{cr})$ bzw. $k(\varepsilon_{cr})$ und Bruchenergie G_f

3.3.2 Kriechen

Unter Kriechen versteht man die zeitabhängige Verformung, bestehend aus einem reversiblen und einem irreversiblen Anteil, die sich zusätzlich zur rein elastischen Verformumg einstellt, wenn ein Probekörper belastet wird. Eine Entlastung bewirkt den sofortigen Rückgang der elastischen Verformung, während der reversible Anteil der Kriechverformung langsam zurückgeht und der irreversible Anteil bestehen bleibt. Abhängig vom Verhältnis zwischen Belastung einerseits und Festigkeit des Werkstoffes andererseits wird zwischen Kriechverformungen, die zum Versagen des Werkstoffes führen, und solchen, deren Zunahme mit der Zeit abnimmt und kein Versagen zur Folge haben, unterschieden. Letzeres ist der Fall, wenn das Belastungsniveau unterhalb der sogenannten Dauerstandsgrenze liegt. Bei zementgebundenen Werkstoffen beträgt diese Grösse ca. 40% der jeweiligen Festigkeit. Eine Beschränkung der Betrachtung auf Belastungen unterhalb dieser Grenze erlaubt die Beschreibung des Kriechens zementgebundener Werkstoffe durch viskoelastisches Verhalten. Dies ermöglicht ausserdem, die zeitliche Variation der Belastung eines Bauteils durch deren Zerlegung in kurze, zeitlich konstante Beanspruchungsinkremente mit Hilfe des Superpositionsprinzips nach Boltzmann bei der Bestimmung des Kriechverhaltens zu berücksichtigen.

Die zeitabhängige Kriechverformung kann somit durch eine Summierung der infolge dieser Belastungsinkremente auftretenden Einzelverformungen für eine beliebige Belastungsgeschichte $\sigma(t)$ in Abhängigkeit der Zeit mit Hilfe des Volterra-Integrals (siehe *Gleichung (3.8)*) bestimmt werden.

$$\varepsilon_{cre}(t) = \left[\int_0^t J(t,\tau) \cdot d\sigma(t)\right] - \varepsilon_{el} \tag{3.8}$$

t	Zeit [d]
τ	Belastungsalter [d]
$\varepsilon_{cre}(t)$	Kriechdehnung [10^{-3}]
$J(t,\tau)$	Kriechfunktion [10^{-3}/MPa]
$d\sigma(t)$	Spannungsinkrement [MPa]
ε_{el}	elastische Dehnung [10^{-3}]

Bazant *[Baza 76]* schlägt für die Kriechfunktion zementgebundener Werkstoffe ein Double-Power-Law (Potenzansatz) vor.

Eine detailliertere Betrachtung der Abhängigkeit des Kriechens zementgebundener Werkstoffe von weiteren Einflüssen, wie Alter und Temperatur, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Im Vergleich zu diesen Einflüssen spielt bei den später betrachteten Applikationen der Einfluss der relativen Feuchte jedoch eine wesentliche Rolle. Experimentelle Untersuchungen *[Witt 82]* haben gezeigt, dass die Verformung infolge gleichzeitig stattfindenden Kriechens und Trocknens grösser sind als die Summe der an unterschiedlichen Proben separat gemessenen Kriechverformung bei konstanter relativer Feuchte einerseits und Trocknungsschwinden ohne äussere Belastung andererseits. Diesem Phänomen kann bei der Bestimmung der Kriechfunktion insofern Rechnung getragen werden, als von der an einer trocknenden Probe gemessenen Kriechverformung die Verformung infolge Trocknungsschwinden subtrahiert und damit das sogenannte Grundkriechen ermittelt wird.

Ausserdem zeigt Neville *[Nevi 70]*, dass das Trocknungskriechverhalten unter Zug- und Druckbeanspruchung vergleichbar ist.

3.4 Faserverstärkte zementgebundene Werkstoffe

3.4.1 Beschreibung des Einzelfaserauszugverhaltens

Im folgenden wird das Verhalten beschrieben, das beim Auszug einer Einzelfaser aus einer Matrix beobachtet wird. Das zu Grunde liegende Modell geht von folgenden, vereinfachenden Annahmen aus:

- Der Verbund zwischen Faser und Matrix beruht bis zum Erreichen der Maximallast auf dem Phänomen der Haftreibung.
- Die elastische Verformung der Grenzflächenübergangszone zwischen Faser und Matrix ist vernachlässigbar klein.
- Der Fasergehalt ist klein, so dass die Dehnung der Matrix im Vergleich zur Verformung der Faser vernachlässigbar ist.
- Sowohl die Schubfestigkeit zwischen Faser und Matrix als auch die Einbindelänge der Faser sind so gewählt, dass ein Reissen der Faser infolge Zugbelastung ausgeschlossen werden kann.
- Der Faserwerkstoff verhält sich linear elastisch.
- Die Last-Verschiebungs-Kurve setzt sich aus zwei Bereichen zusammen. Der erste Bereich beschreibt das Verhalten bis zum Erreichen der Maximallast (Debonding). Der zweite Bereich beschreibt den Auszug der Faser aus der Matrix, der dadurch gekennzeichnet ist, dass sich die Faser entlang ihrer gesamten Einbindelänge relativ zur Matrix verschiebt
- Die Verteilung der Schubspannung entlang der Faser wird als homogen angenommen.
- Für die Beschreibung der Haft- und der Gleitreibung (Debonding und Auszug) wird dieselbe maximale Verbundspannung zu Grunde gelegt.
- Die maximale Auszuglast ist neben den Eigenschaften des Faser- und Matrixwerkstoffes auch vom ursprünglichen Winkel zwischen Faser und Belastungsrichtung (siehe *Abbildung 3.3*) abhängig. Die Erhöhung ihres Wertes in Abhängigkeit dieses Winkels lässt sich nach Morton und Grooves *[Mort 76]* durch eine Exponentialfunktion gemäss *Gleichung (3.9)* beschreiben.

$$P(\delta, \phi) = P(\delta, \phi = 0) \cdot e^{f\phi} \tag{3.9}$$

$P(\delta, \phi)$	Auszuglast [N]
δ	Verschiebung am Faseraustrittspunkt [mm]
ϕ	Winkel zw. Faser und Belastungsrichtung [rad]
f	Winkelfaktor [-]

Abbildung 3.3 illustriert die Situation des Faserauszugs bei zwei unterschiedlichen Einbindewinkeln ϕ.

- Bei der Beschreibung des Auszugs (nach Abschluss des Debonding) wird die elastische Dehnung der Faser vernachlässigt, da sie im Vergleich zur Verschiebung zwischen Faser und Matrix klein ist.

Unter diesen Voraussetzungen kann nun der Zusammenhang zwischen Einzelfaserauszuglast und Verschiebung des ursprünglichen Faseraustrittspunktes hergeleitet werden. *Abbildung 3.4* veranschaulicht die Situation an einem Faser-Matrix-Element.

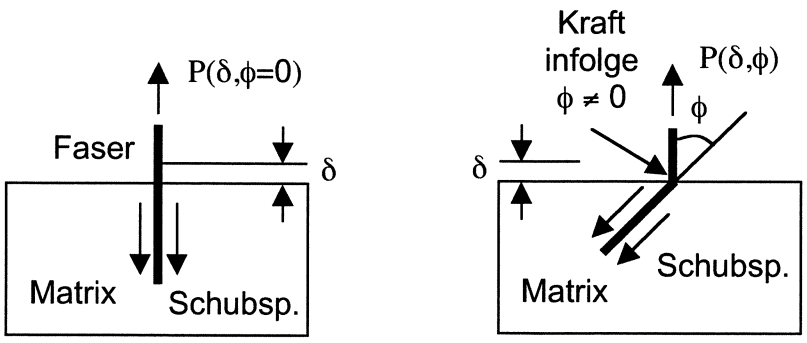


Abb. 3.3: Veranschaulichung zu *Gleichung (3.9)*

Für den Prozess des Debonding gilt an der Faser folgendes Kräftegleichgewicht:

$$P_D = d_f \pi x \cdot \tau \tag{3.10}$$

P_D	Auszuglast (Debonding) [N]
d_f	Faserdurchmesser [mm]
x	Faserabschnitt mit aktivem Verbund [mm]
τ	Verbund-Festigkeit zwischen Faser und Matrix [MPa]

Die elastische Dehnung des Faserabschnittes mit aktivem Verbund beträgt

$$\delta = \frac{4P_D}{d_f^2 \pi E_f} x \tag{3.11}$$

E_f	E-Modul der Faser [MPa]

Kombiniert man die *Gleichungen (3.9)*, *(3.10)* und *(3.11)*, ergibt sich der gesuchte Zusammenhang zu

$$P_D(\delta) = \frac{\pi}{2}\sqrt{d_f^3 E_f \tau \delta} \cdot e^{f\phi} \text{ für } \delta \le \delta_0 \tag{3.12}$$

Gleichung (3.12) gilt bis zu derjenigen Verschiebung, bei der der Prozess des Debonding abgeschlossen ist und der Faserauszug beginnt. Dies ist der Fall, wenn der Verbund entlang der ganzen Einbindelänge aktiv ist ($x = l_b$) und δ folgenden Wert erreicht:

$$\delta_0 = \frac{4\tau l_b^2}{E_f d_f} \tag{3.13}$$

l_b	Einbindelänge der Faser [mm]

Im Anschluss an den Prozess des Debonding beginnt der Faserauszug, dessen Last-Verschiebungs-Funktion unter den oben beschriebenen Voraussetzungen von der sukzessiven

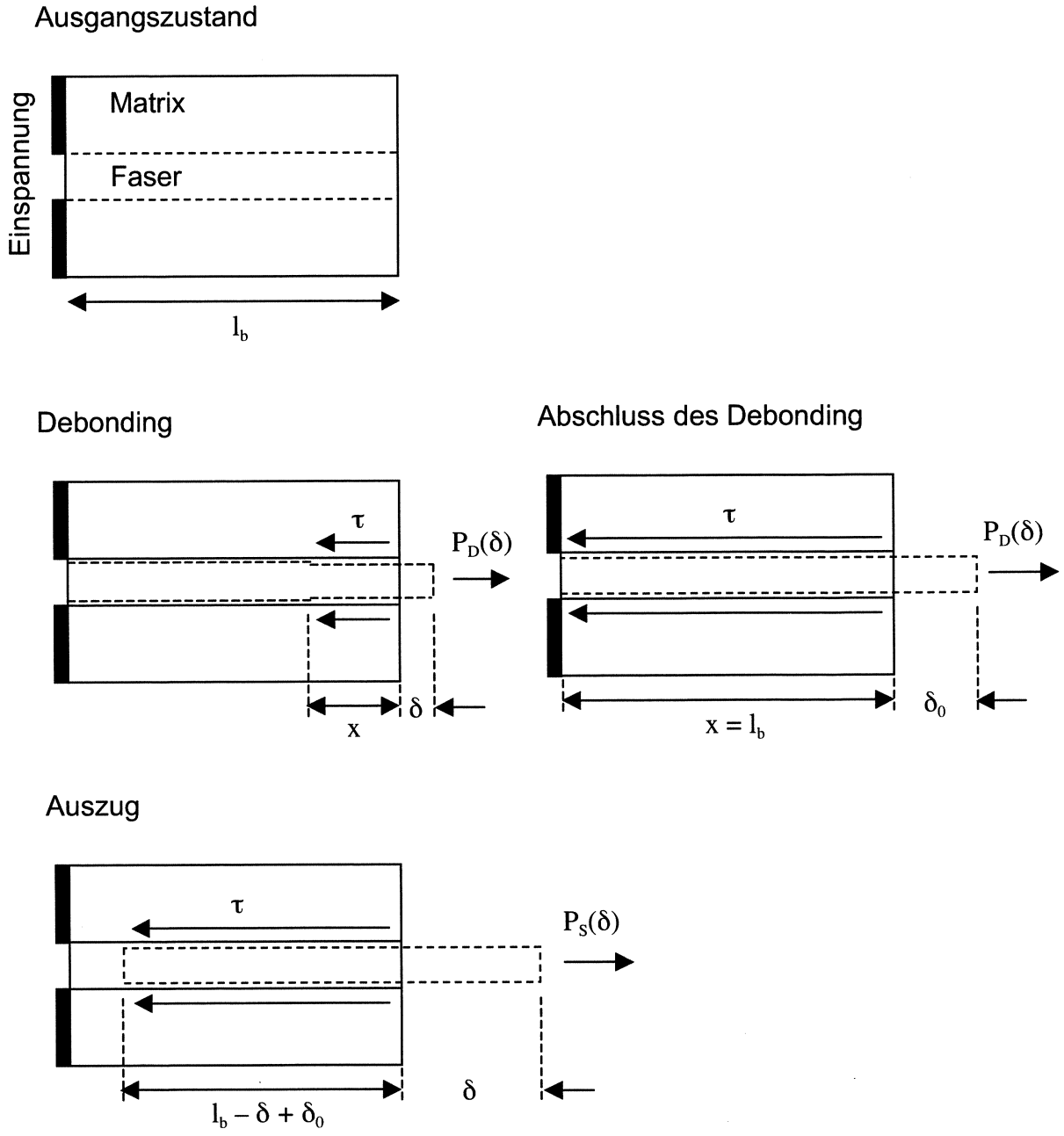


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Einzelfaserauszugversuchs

Reduktion der Kontaktfläche zwischen Faser und Matrix bestimmt wird. *Gleichung (3.14)* beschreibt dieses Verhalten.

$$P_S(\delta) = d_f \pi \tau [l_b - (\delta - \delta_0)] \cdot e^{f\phi} \text{ für } \delta_0 < \delta \leq l_b \qquad (3.14)$$

P_S Auszuglast (Auszug) [N]

Die hergeleiteten Beziehungen entsprechen den von Li und Leung in *[Li 92a]* und *[Li 92b]* dargestellten Ergebnissen.

3.4.2 Rissüberbrückung in faserverstärkten Werkstoffen

Ausgehend von dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Verhalten einer Einzelfaser beim Auszugversuch kann die Spannungs-Rissöffnungs-Funktion hergeleitet werden, die nach dem Zugversagen der Matrix eines faserverstärkten Werkstoffes dessen Verhalten im weiteren Verlauf einer Zugbelastung beschreibt. Dies geschieht durch eine Superposition des Beitrages aller einen Riss überbrückenden Fasern. Diese Superposition bedarf der Berücksichtigung der statistischen Verteilung sowohl der Einbindelänge l_b als auch des Einbindewinkels ϕ. Ausgehend von einer dreidimensionalen Verteilung schlagen Li, Wang und Backer *[Li 90]* die in den Gleichungen *(3.15)* und *(3.16)* gegebenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen für diese zwei Zufallsgrössen vor.

$$p(\phi) = \sin\phi \tag{3.15}$$

$$p(z) = \frac{2}{L_f} \tag{3.16}$$

L_f Faserlänge [mm]
z Abstand zw. Fasermittelpunkt und Rissfläche [mm]

Ausserdem muss berücksichtigt werden, dass der Prozess des Debonding bei der Rissüberbrückung beiderseits des Risses auftritt und demzufolge die Rissöffnung bis zum Erreichen der Maximallast genau den zweifachen Wert der Verschiebung des ursprünglichen Faseraustrittspunktes beim Einzelfaserauszugversuch erreicht. Bei den Betrachtungen in diesem Kapitel kann demzufolge der Wert von δ während des Debonding (später als Bereich 1 bezeichnet) als die halbe Rissöffnung interpretiert werden.

Für einen faserverstärkten Werkstoff mit einem Faservolumenanteil V_f verlangt die Superposition des Beitrages aller einen Riss überbrückenden Einzelfasern zur Bestimmung der Rissüberbrückungsspannung die Lösung des folgenden Doppelintegrals *[Li 92b]*:

$$\sigma_B(\delta) = \frac{4V_f}{\pi d_f^2} \cdot \left[\int_{\phi=0}^{\pi/2} \int_{z=0}^{(L_f/2)\cdot\cos\phi} P(\delta)p(\phi)p(z)\,dz\,d\phi \right] \tag{3.17}$$

σ_B Rissüberbrückungsspannung [MPa]
V_f Faservolumenanteil [-]

Für eine normierte, vom Faservolumenanteil unabhängige Darstellung wird *Gleichung (3.17)* durch σ_0 dividiert. σ_0 kann als maximale Rissüberbrückungsspannung interpretiert werden, die sich ergibt, wenn alle den Riss überbrückenden Fasern senkrecht zur Rissfläche stehen und deren Einbindelänge $L_f/4$ (Mittelwert) beträgt. Werden ausserdem die Einbindelänge l_b

einer Faser, der Abstand z des Fasermittelpunktes von der Rissfläche und die halbe Rissöffnung δ auf die maximal mögliche Einbindelänge $L_f/2$ normiert, wird *Gleichung (3.17)* zu

$$\sigma'_B(\delta') = \frac{4}{\pi d_f \tau L_f} \cdot \left[\int_{\phi=0}^{\pi/2} \int_{z=0}^{\cos\phi} P(\delta') p(\phi) dz' d\phi \right] \tag{3.18}$$

$\sigma'_B = \sigma_B/\sigma_0$	normierte Rissüberbrückungsspannung [-]
$\sigma_0 = V_f \tau (L_f/d_f)$	maximale Rissüberbrückungsspannung [MPa]
$\delta' = \delta/(L_f/2)$	normierte halbe Rissöffnung [-]
$z' = z/(L_f/2)$	normierter Abstand zwischen Fasermittelpunkt und Rissfläche [-]

Bei der Integration ist zu beachten, dass das Auszugverhalten einer Einzelfaser in zwei Bereiche unterteilt ist (siehe oben). Entsprechend kann auch die Rissüberbrückungsspannung als Funktion der Rissöffnung in einen ersten und einen zweiten Bereich unterteilt werden. Der erste Bereich wird sowohl vom Prozess des Debonding als auch von dem des Auszugs bestimmt, da das Verhalten von Fasern, die infolge ihrer Einbindelänge den Prozess des Debonding vor denjenigen Fasern mit maximaler Einbindelänge abgeschlossen haben, vom Debonding in den Auszug übergeht. Erreicht diejenige Faser mit maximaler Einbindelänge diesen Punkt δ_0, wird bei zunehmender Rissöffnung die Überbrückung nur noch durch den Auszug der Einzelfasern bestimmt (zweiter Bereich).

Die Rissüberbrückungsspannung σ'_{B1} für den ersten Bereich lässt sich also durch folgende Summe beschreiben:

$$\sigma'_{B1}(\delta') = \sigma'_{BD}(\delta') + \sigma'_{BS1}(\delta') \text{ für } 0 \le \delta' \le \delta'_0 \tag{3.19}$$

Wobei es sich bei

$$\delta'_0 = \frac{2\tau L_f}{E_f d_f} \tag{3.20}$$

um die auf $L_f/2$ normierte obere Grenze des Gültigkeitsbereiches von *Gleichung (3.12)* für $l_b = L_f/2$ handelt. (siehe auch *Gleichung (3.13)*)

Die beiden Summanden aus *Gleichung (3.19)* sind

$$\sigma'_{BD}(\delta') = \frac{4}{\pi d_f \tau L_f} \cdot \left[\int_{\phi=0}^{\pi/2} \int_{z'=0}^{z_0 \cos\phi} P_D(\delta') p(\phi) dz' d\phi \right] \tag{3.21}$$

und

$$\sigma'_{BS1}(\delta') = \frac{4}{\pi d_f \tau L_f} \cdot \left[\int_{\phi=0}^{\pi/2} \int_{z'=z_0 \cos\phi}^{(1-\delta')\cos\phi} P_S(\delta') p(\phi) dz' d\phi \right] \tag{3.22}$$

Die Grenzen der Integration über z' lassen sich aus den Gültigkeitsbereichen der *Gleichungen (3.12)* und *(3.14)* herleiten. Wird die Einbindelänge l_b in Abhängigkeit der Faserlänge L_f und des Abstandes z ausgedrückt, so erhält man für den Gültigkeitsbereich von P_D

$$\delta \le \delta_0 \equiv \frac{4\tau l_b^2}{E_f d_f} = \frac{4\tau}{E_f d_f}\left(\frac{L_f}{2} - \frac{z}{\cos\phi}\right)^2 \tag{3.23}$$

Löst man diese Ungleichung nach z auf und normiert das Ergebnis auf $L_f/2$, erhält man

$$z' \le z_0 \cos\phi \tag{3.24}$$

mit

$$z_0 \equiv 1 - \sqrt{\frac{E_f d_f \delta'}{2\tau L_f}} \tag{3.25}$$

und damit die obere Grenze des inneren Integrals in *Gleichung (3.21)*, die sicherstellt, dass bei der Superposition nur diejenigen Fasern berücksichtigt werden, die, abhängig von ihrer Einbindelänge, den Prozess des Debonding noch nicht abgeschlossen haben.

In gleicher Weise erhält man für den Gültigkeitsbereich von P_S

$$\delta_0 < \delta \le l_b = \frac{L_f}{2} - \frac{z}{\cos\phi} \tag{3.26}$$

und nach Umformung und Normierung auf $L_f/2$ die Grenzen des inneren Integrals in *Gleichung (3.22)*:

$$z_0 \cos\phi < z' \le (1 - \delta')\cos\phi \tag{3.27}$$

Die untere Grenze gewährleistet, dass nur Fasern berücksichtigt werden, deren Debonding-Prozess bereits abgeschlossen ist, während die obere Grenze sicherstellt, dass vollständig ausgezogene Fasern nicht mehr an der Überbrückung beteiligt sind.

Die Integration der *Gleichungen (3.21)* und *(3.22)* ergibt

$$\sigma'_{BD}(\delta') = g\left(\sqrt{\frac{\delta'}{\delta'_0}} - \frac{\delta'}{\delta'_0}\right) \tag{3.28}$$

und

$$\sigma'_{BSl}(\delta') = g\left(\frac{\delta'}{2\delta'_0} - \frac{\delta'^2}{2} - \frac{2\sqrt{\delta'^3}}{3\sqrt{\delta'_0}} - \frac{\delta'_0\delta'^3}{3}\right) \tag{3.29}$$

wobei sich mit dem Faktor g der Einfluss der statistischen Verteilung des Einbindewinkels ϕ zusammenfassen lässt.

$$g = \frac{2}{4+f^2}(1+e^{\pi f/2}) \tag{3.30}$$

Bis zum Wert δ'_0 der normierten halben Rissöffnung ergibt sich die Rissüberbrückungsspannung für den ersten Bereich aus der Summe der Gleichungen *(3.28)* und *(3.29)* zu

$$\sigma'_{B1}(\delta') = g\left(\sqrt{\frac{\delta'}{\delta'_0}} - \frac{\delta'}{2\delta'_0} - \frac{\delta'^2}{2} - \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\delta'^3}{\delta'_0}} - \frac{\delta'_0\delta'^3}{3}\right) \tag{3.31}$$

und die Vernachlässigung derjenigen Terme, deren Ordnung in δ' grösser eins ist, führt zu folgender einfachen Funktion:

$$\sigma'_{B1}(\delta') = g\left(\sqrt{\frac{\delta'}{\delta'_0}} - \frac{\delta'}{2\delta'_0}\right) \text{ für } 0 \le \delta' \le \delta'_0 \tag{3.32}$$

Wie bereits erwähnt, wird der zweite Bereich nur noch vom Phänomen des Auszugs der Einzelfasern bestimmt. Im Gegensatz zum Prozess des Debonding im ersten Bereich, der beiderseits des Risses auftritt, findet der Auszug einer Einzelfaser lediglich auf derjenigen Seite des Risses statt, auf der die Einbindelänge der Faser kleiner als die halbe Faserlänge ist. Aus diesem Grund entspricht im zweiten Bereich die Verschiebung des ursprünglichen Faseraustrittspunktes δ der effektiven Rissöffnung. Demzufolge ist die Funktion der Rissüberbrückungsspannung σ'_{B2} dieses Bereiches

$$\sigma'_{B2}(\delta') = \sigma'_{BS2}(\delta') \tag{3.33}$$

und wird durch folgendes Doppelintegral beschrieben:

$$\sigma'_{B2}(\delta') = \frac{4}{\pi d_f \tau L_f} \cdot \left[\int_{\phi=0}^{\pi/2} \int_{z'=0}^{(1-\delta')\cos\phi} P_S(\delta')p(\phi)dz'd\phi\right] \tag{3.34}$$

Die obere Grenze des inneren Integrals stellt sicher, dass Fasern, die bereits vollständig aus der Matrix ausgezogen sind, keinen Beitrag zur Rissüberbrückung mehr leisten.

Die Lösung des Doppelintegrals in *Gleichung (3.34)* ergibt

$$\sigma'_{B2}(\delta') = g\left(\frac{1}{2} + \frac{\delta'_0}{3} - \delta' + \frac{\delta'^2}{2} - \frac{\delta'_0\delta'^3}{3}\right) \tag{3.35}$$

und lässt sich auf die einfache Form in *Gleichung (3.36)* reduzieren, da die Werte von δ'_0 im Vergleich zu denjenigen von δ' in diesem zweiten Bereich klein sind.

$$\sigma'_{B2}(\delta') = \frac{g}{2}(1-\delta')^2 \text{ für } \delta'_0 < \delta' \le 1 \tag{3.36}$$

Wird nun die Normierung der Verformung rückgängig gemacht, mit σ_0 multipliziert und für den ersten Bereich berücksichtigt, dass es sich bei δ um die halbe Rissöffnung handelt, lassen sich die *Gleichungen (3.32)* und *(3.36)* folgendermassen darstellen:

$$\sigma_{B1}(\delta) = \sigma_0 g\left(\sqrt{\frac{\delta}{2\delta_0}} - \frac{\delta}{4\delta_0}\right) \text{ für } 0 \le \delta \le 2\delta_0 \tag{3.37}$$

$$\sigma_{B2}(\delta) = 2\sigma_0 g\left(\frac{1}{2} - \frac{\delta - 2\delta_0}{L_f}\right)^2 \text{ für } 2\delta_0 < \delta \le L_f/2 \tag{3.38}$$

Die für die Rissbildung infolge verformungsgesteuerter Prozesse in zementgebundenen Werkstoffen primär entscheidende Bruchenergie, die durch die Faserüberbrückung absorbiert wird, kann nun in Abhängigkeit der Rissöffnung berechnet werden. Die hierfür nötige Integration ist in den *Gleichungen (3.39)* und *(3.40)* dargestellt.

$$G_{f,B1}(\delta) = \int_0^{\delta} \sigma_{B1}(\delta)d\delta \text{ für } 0 \le \delta \le 2\delta_0 \tag{3.39}$$

$$G_{f,B2}(\delta) = \int_0^{2\delta_0} \sigma_{B1}(\delta)d\delta + \int_{2\delta_0}^{\delta} \sigma_{B2}(\delta)d\delta \text{ für } 2\delta_0 < \delta \le L_f/2 \tag{3.40}$$

Man erhält

$$G_{f,B1}(\delta) = \sigma_0 g\left(\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\delta_0}}\delta^{3/2} + \frac{1}{8\delta_0}\delta^2\right) \text{ für } 0 \le \delta \le 2\delta_0 \tag{3.41}$$

und

$$G_{f,B2}(\delta) = \sigma_0 g\left(\frac{5\delta_0}{6} + \frac{L_f}{12} - \frac{4\delta_0 + L_f - 2\delta^3}{12L_f^2}\right) \text{ für } 2\delta_0 < \delta \le L_f/2 \tag{3.42}$$

Mit Hilfe dieser Zusammenhänge ist es nun möglich, die Bruchenergie faserverstärkter zementgebundener Werkstoffe gezielt zu beeinflussen und ebenso Anforderungen an die Faserwerkstoffe zu formulieren, die es erlauben mit minimalen Fasergehalten der Rissbildung einen maximalen Widerstand entgegenzusetzen.

3.5 Rheologie zementgebundener Werkstoffe

3.5.1 Rheologische Modelle

Zur Beschreibung des Fliessverhaltens von Flüssigkeiten, kolloidalen Systemen und Festkörpern bedient man sich rheologischer Modelle, die die Verformung solcher Systeme unter der Wirkung äusserer Kräfte beschreiben. Da diese Verformung durch relative Verschiebungen der Systemteilchen gegeneinander verursacht wird, quantifizieren die rheologischen Modelle den Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Scherbelastung. Abhängig von der chemischen und physikalischen Struktur eines Stoffes, verursacht die innere Reibung infolge äusserer Kräfte einen Widerstand, der das Ausmass der Verformung begrenzt. Die dieses Verhalten beschreibenden rheologischen Eigenschaften werden häufig mittels Rotationsrheometern gemessen, die die sich bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten ergebenden Drehmomentwerte erfassen. Lässt die Geometrie der verwendeten Versuchseinrichtung eine

Bestimmung der sich infolge der Rotation im untersuchten Stoffsystem einstellenden Schubspannungsverteilung in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit zu, können aus den experimentell bestimmten Daten die rheologischen Eigenschaften berechnet werden. Abhängig vom Typ des untersuchten Werkstoffes kann das Verhalten mit einem der drei im folgenden erwähnten Modelle beschrieben werden.

Einfache Flüssigkeiten verhalten sich nach dem Modell von Newton, weshalb sie auch als Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet werden. Ihr Verhalten lässt sich durch lediglich einen Parameter beschreiben, der als Proportionalitätsfaktor des Verhältnisses zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit interpretiert werden kann und eine Grösse der inneren Reibung darstellt. Das rheologische Verhalten von Wasser kann beispielsweise mit guter Näherung durch das Modell von Newton (*Gleichung (3.43)*) beschrieben werden.

Im Unterschied dazu weisen zum Beispiel kolloidale Systeme eine zusätzliche Eigenschaft auf, die einen weiteren Werkstoffparameter zur Charakterisierung des Fliessverhaltens nötig macht. Diese Eigenschaft äussert sich dadurch, dass eine minimale Schubspannung exisitiert, unterhalb derer keine Verformung auftritt. Oberhalb dieser sogenannten Fliessschubspannung jedoch entspricht das Verhalten solcher Stoffe qualitativ demjenigen einer Newton-Flüssigkeit. Das rheologische Verhalten dieser Materialien kann mit dem Bingham-Modell (*Gleichung (3.44)*) beschrieben werden.

Ist das Verhältnis zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit über- bzw. unterproprtional spricht man vom Effekt der sogenannten Scherverdickung bzw. -verdünnung. Scherverdickung tritt also auf, wenn der Widerstand infolge innerer Reibung eines Systems mit steigender Schergeschwindigkeit überproportional zunimmt, wie dies zum Beispiel bei in Wasser dispergiertem Getreidemehl auftritt. Im Falle der Scherverdünnung verhält es sich entsprechend umgekehrt. Das Modell von Hershel-Bulkley (*Gleichung (3.45)*) berücksichtigt dieses Phänomen durch die Einführung eines Exponenten der Schergeschwindigkeit. Häufig äussert sich dieses Verhalten erst bei höheren Schergeschwindigkeiten, weshalb viele Hershel-Bulkley-Flüssigkeiten im Bereich kleiner Verformungsgeschwindigkeiten ausreichend genau mit dem Bingham-Modell beschrieben werden können.

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{3.43}$$

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \tag{3.44}$$

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}^n \tag{3.45}$$

τ	Schubspannung [MPa]
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit [1/s]
τ_0	Fliessschubspannung [MPa]
η	Viskosität [Pa s]
n	Konstante [-]

Abhängig vom Typ des zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens verwendeten Messgerätes ist eine Bestimmung der in den *Gleichungen (3.43)* bis *(3.45)* eingeführten Parameter schwierig oder sogar unmöglich, da die Schubspannungsverteilung innerhalb des Werkstoffes infolge der Rotationsbewegung nicht bestimmt werden kann. Für vergleichende Untersuchungen wird demzufolge eine andere Darstellung gewählt, die das Drehmoment der Rotationsge-

schwindigkeit gegenüberstellt. Die entsprechenden Gleichungen für das Modell nach Newton *(3.46)*, Bingham *(3.47)* und Hershel-Bulkley *(3.49)* lauten für diesen Fall:

$$T = hN \tag{3.46}$$

$$T = g + hN \tag{3.47}$$

$$T = g + hN^m \tag{3.48}$$

T	Drehmoment [Nm]
N	Rotationsgeschwindigkeit [1/s]
h	Viskositätskoeffizient [Nm s]
g	Fliesswiderstand [Nm]
m	Konstante [-]

Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung der drei beschriebenen Modelle. Für zementgebundene Werkstoffe (Bindemittelleime, Mörtel und Betone) sind vor allem das Modell nach Bingham und Hershel-Bulkley relevant. Streng genommen gelten diese Zusammenhänge nur für homogene Stoffsysteme, was bei Bindemittelleimen, die als disperse Systeme mit sehr hohem Anteil feiner Partikel (Partikelgrösse kleiner 0.1 mm) betrachtet werden können, näherungsweise zutrifft. Im Fall von Mörteln und Betonen (Partikelgrösse kleiner 4 bzw. 16 mm) ist die Beschreibung des rheologischen Verhaltens mit den hier beschriebenen Modellen nur möglich, wenn das betrachtete Stoffvolumen so gross ist, dass die Annahme der Homogenität als erfüllt betrachtet werden kann.

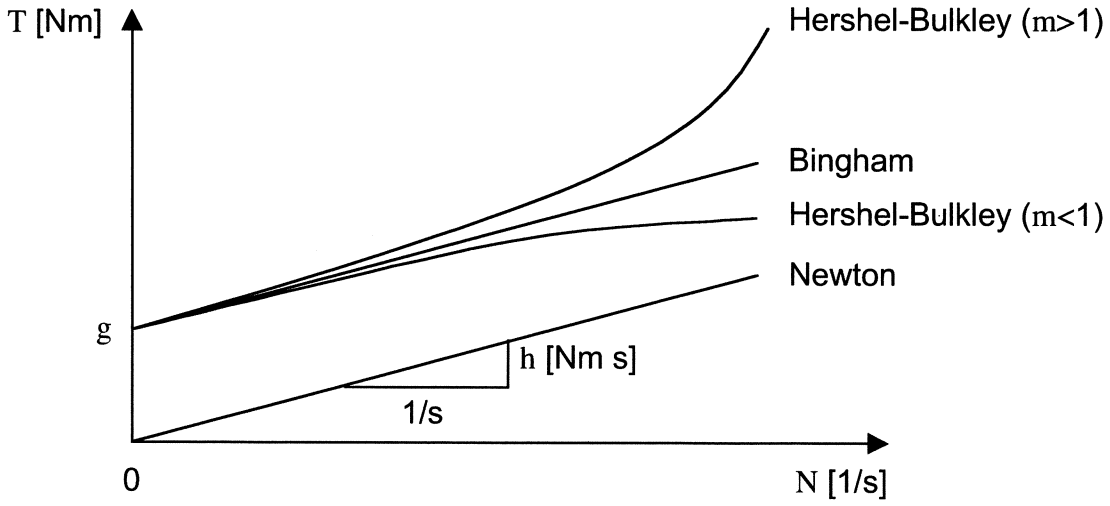


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der rheologischen Modelle

Einen massstäblichen Vergleich zwischen den Fliesskurven von konventionellem und selbstverdichtendem Beton zeigt *Abbildung 3.6*. Der Wert des Fliesswiderstandes g selbstverdichtender Betone beträgt nur ca. ein Fünftel desjenigen von Normalbeton. Dies ist Voraussetzung

dafür, dass SCC lediglich unter der Wirkung seines Eigengewichtes fliesst. Der höhere Wert des Viskositätskoeffizienten h ist auf den hohen Feststoffanteil des Bindemittels zurückzuführen, der durch den Einsatz von Hochleistungsverflüssigern erreicht wird. Als Folge der Art und Weise, wie derartige Fliesskurven ermittelt werden (siehe *Kapitel 5.1.1*), geben sie keine Auskunft über die Thixotropie des Betons *[Tatt 83]*. Während des Fliessens muss der innere Widerstand des Betons gegen Verformung auch bei sehr kleinen Fliessgeschwindigkeiten minimal sein. In seiner endgültigen Position jedoch muss die Bindemittelmatrix das Absinken der Zuschlagsstoffe verhindern. Dies ist nur möglich, indem während und nach dem Abklingen der Fliessbewegung der Verformungswiderstand der Matrix zunimmt. Dieser Widerstand ist eine Funktion des gegenseitigen Abstandes der Feststoffpartikel des Bindemittels, da aufgrund der elektrochemischen Natur von Zementsuspensionen ein energetisch optimaler Abstand existiert, der nur in ruhendem Zustand vorliegt. Während einer Verformung der Suspension ändert sich dieser Abstand ständig, da für eine Relativbewegung zweier Partikel die energetisch optimale Lage verlassen werden muss.

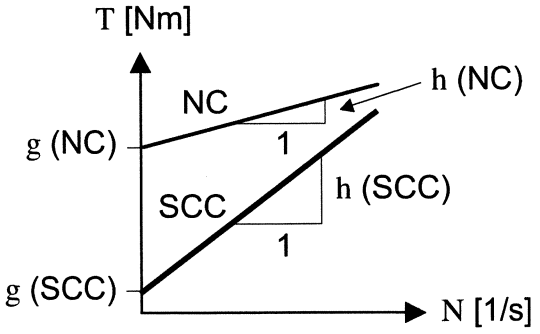


Abb. 3.6: Fliesskurven von Normalbeton (NC) und SCC *[Wall 98]*

Dieser Unterschied zwischen der für eine Steigerung der Verformungsgeschwindigkeit nötigen und bei der Reduktion zurückgewonnenen Energie (Hysterese) kann als Mass für die Thixotropie herangezogen werden *[Barn 89]*. Es handelt sich hierbei nicht um einen mit Viskosität oder Fliessgrenze vergleichbaren Werkstoffparameter, da der Wert der Energiedifferenz von der Belastungsgeschichte der Suspension abhängt. *Abbildung 3.7* zeigt die sich infolge unterschiedlich lang andauernder Zyklen von Steigerung und Reduktion der Schergeschwindigkeit N ergebenden Hysterese-Schlaufen.

Die unterschiedlich grosse, von den T-N-Schlaufen eingeschlossene Fläche repräsentiert das mit sinkender Beschleunigung der Scherverformung schwächer ausgeprägte thixotrope Verhalten. Da diese Hysterese auf eine Reduktion der in einer Zement-Wasser-Suspension vorliegenden Anzahl an Partikelagglomeraten, deren Teilchen den energetisch optimalen Abstand voneinander einnehmen, zurückzuführen ist, spricht man auch vom sogenannten Strukturversagen. Je nach Anteil agglomerierter Partikel am Gesamtvolumen der Suspension existiert für jede Schergeschwindigkeit eine Gleichgewichtsscherbelastung, die sich nach einer gewissen Zeit einstellt. Wie *Abbildung 3.8* zeigt, kann es demzufolge nach einer Reduktion der Scherbelastung auch zu einem Wiederaufbau dieser Agglomerat-Struktur kommen.

In Zementsuspensionen hängt das Ausmass dieses Verhaltens neben dem Feststoffanteil primär von Menge und Art der enthaltenen Substanzen ab, die durch Anlagerung an die Oberfläche der Partikel Stabilität und Konzentration der Agglomerate beeinflussen, wie z.B. Verflüssiger und Stabilisatoren (siehe *Kapitel 3.5.4*).

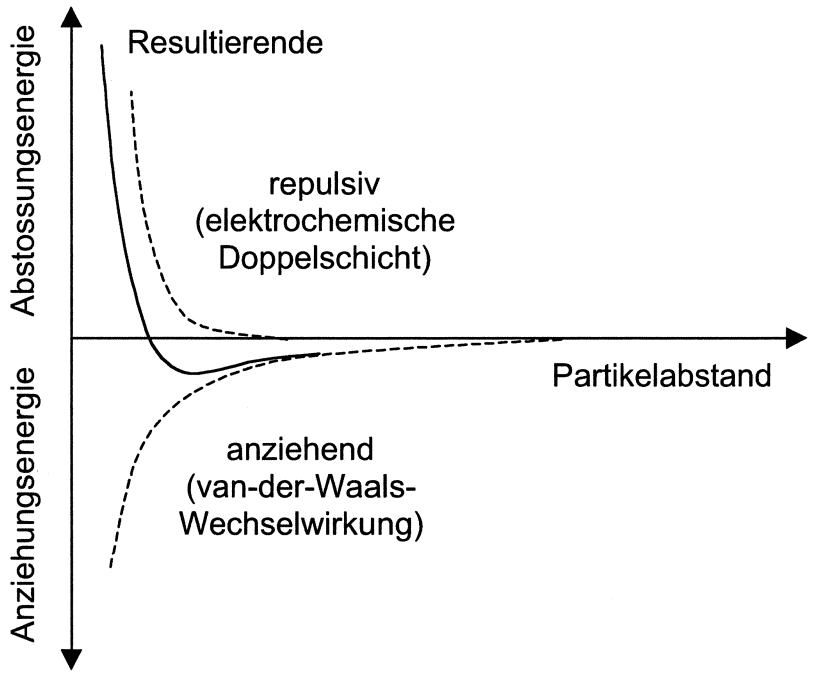


Abb. 3.9: Abstossende und anziehende Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Partikeln in einem Elektrolyten, aus *[Tatt 83]*

der haftenden Partikel. Bewirkt nun eine Scherbeanspruchung, dass die Teilchen voneinander getrennt werden, bildet sich an der ursprünglichen Kontaktfläche ebenfalls eine Hydratschicht, die dazu führt, dass bei einem Wegfall der Scherbeansrpuchung, die ursprüngliche From der Packung nicht mehr erreicht werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die nun getrennten Partikel infolge ihrer Oberflächenladungen die oben beschriebene Distanz zueienander einnehmen.

Dieser Prozess wird als Strukturversagen bezeichnet und ist im Gegensatz zu den oben beschriebenen Phänomenen in einem Bingham-Material irreversibel. Entscheidend bei der Messung rheologischer Eigenschaften ist demzufolge die Art und Weise, wie die zu untersuchende Zementsuspension vorgängig gemischt wird. Wird der Mischvorgang vor dem vollständigen Strukturversagen beendet, werden bei der anschliessenden Messung die Werte sowohl der Fliessschubspannung als auch der Viskosität unter Umständen um ein Vielfaches überschätzt. Banfill bestätigt diese Vermutung, indem er an unterschiedlich lang gemischten Zementsuspensionen diese beiden rheologischen Parameter bestimmt *[Banf 81]. Abbildung 3.10* zeigt die ermittelten Werte als Funktion der Mischzeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Werte mit zunehmender Mischzeit je einer Asymptote nähern, deren Wert dem jeweiligen tatsächlichen Bingham-Parameter entspricht.

Ein Nachweis der das Strukturversagen verursachenden Partikelagglomeration findet sich bei Paillère und Briquet *[Pail 80]*, die mittels Sedimantationsverfahren die Partikelgrössenverteilung sowohl von in Wasser als auch in Alkohol dispergiertem Zement bestimmen. Die kumulative Darstellung der ermittelten Verteilung in *Abbildung 3.11* zeigt deutlich den höheren Anteil grösserer Partikel bei der Verwendung von Wasser als Dispergierungsmittel. Ursache hierfür ist, dass der oben beschriebene Prozess der Agglomeration in Alkohol nicht stattfindet und demzufolge davon ausgegangen werden kann, dass die Partikelgrössenverteilung der Messung mit Alkohol derjenigen in trockenem Zustand entspricht.

bestehen, der dazu führt, dass die Rotation grössere Verschiebungen zur Folge hat. Auch damit ist eine Steigerung der Viskosität verbunden.

Will man diese Effekte berücksichtigen, müsste ein Ausdruck zur Bestimmung der relativen Viskosität folgendermassen formuliert werden:

$$\eta_r = 1 + (k_1 + k_2)\phi \tag{3.52}$$

Die Funktionen k_1 und k_2 beschreiben die Wirkung der elektroviskosen Effekte, konnten bisher jedoch nicht theoretisch hergeleitet werden.

Ebenfalls unberücksichtigt bleibt bei Betrachtungen in Form der Gleichungen *(3.50)* und *(3.51)* das Phänomen der Schubfliessspannung τ_0, die eine Bingham- oder Hershel-Bulkley- von einer Newton-Flüssigkeit unterscheidet. Gerade bei SCC jedoch ist diese Grösse entscheidend, da ihr Wert für eine lediglich durch das Eigengewicht des Betons verursachte Fliessbewegung entscheidend ist. Die Ursache dafür, dass eine minimale Scherbelastung überschritten werden muss, um eine Scherverformung zu erreichen, liegt darin, dass zwischen den Teilchen einer Suspension in ruhendem Zustand eine Bindung besteht, die vor dem Auftreten einer Scherverformung gelöst werden muss. Diese Bindung lässt sich erklären, wenn man die Ionenverteilung in einem Elektrolyten betrachtet, in dem geladene Teilchen suspendiert sind. Die Konzentration der im Vergleich zur Oberfläche des Teilchens entgegengesetzt geladenen Ionen nimmt mit abnehmender Distanz zur Teilchenoberfläche zu und umgekehrt. Die Schicht, in der demzufolge An- und Kationenkonzentrationen ungleich gross sind, nennt man elektrochemische Doppelschicht. Nähern sich zwei Teilchen einander, so kommt es zur Überschneidung der beiden Doppelschichten und damit zu einer gegenseitigen Abstossung, deren Wirkung mit abnehmender Distanz zwischen den Oberflächen zunimmt. Dieser Abstossung wirken anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen entgegen. Trägt man die Resultierende der abstossenden und anziehenden Wirkung als Energie, die notwendig ist, um eine bestimmte Distanz zweier Teilchen in einem Elektrolyten aufrecht zu erhalten, gegen den Abstand auf, so ergibt sich ein Energieminimum für denjenigen Abstand, den die Teilchen in ruhendem Zustand einnehmen (siehe *Abbildung 3.9*).

Um nun eine Suspension solcher Teilchen durch Scherbeanspruchung zu verformen, ist Energie notwendig, um die aneinander gebundenen Teilchen voneinander zu trennen. Die Höhe dieser Energie ist abhängig vom Betrag des sich für die betrachtete Suspension ergebenden Energieminimums und ist Ursache für die makroskopisch messbare Fliessschubspannung, die überschritten werden muss, um Scherverformung in einem Bingham-Material zu verursachen.

Hunter und Nicol behandeln in *[Hunt 68]* das Bingham-Verhalten von in Wasser dispergierten Tonmineralien und schlagen vor, die Fliessschubspannung als Mass für die Intensität und Anzahl derjenigen Bindungen zu interpretieren, die durch Scherbeanspruchung gelöst werden. Das makroskopisch als Viskosität messbare Phänomen hingegen wird als Mass für die Anzahl und Grösse der Teilchenagglomerate beschrieben, in die eine Bingham-Struktur unter Scherbeanspruchung zerfällt.

3.5.3 Rheologisches Verhalten konzentrierter Zementsuspensionen

In trockenem Zustand enthält Zement keine einzelnen Teilchen, sondern Agglomerate, die durch schwache Oberflächenkräfte zwischen den Partikeln gebildet werden. Kommt Zement mit Wasser in Berührung bildet sich sowohl an den Kontaktflächen als auch auf der Oberfläche der Agglomerate innert kürzester Zeit eine Schicht aus gelartigem Calcium-Silicat-Sulphoaluminat-Hydrat. Dieses Hydrat verstärkt die Bindung der bereits in trockenem Zustand aneinan-

chen um Zement- bzw. Füllstoffpartikel handelt. Zu diesem Zweck definiert man eine relative Viskosität gemäss *Gleichung (3.49)*.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{3.49}$$

η_r	relative Viskosität [-]
η	Viskosität der Suspension [Pa s]
η_0	Viskosität des flüssigen Mediums [Pa s]

Die älteste Arbeit zur Viskosität verdünnter Feststoffsuspensionen stammt von Einstein, der in *[Eins 06]* folgenden Ausdruck zur Bestimmung der relativen Viskosität der Suspension eines Monokorns in einer Newton-Flüssigkeit angibt.

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \tag{3.50}$$

ϕ	Volumenanteil des Feststoffes [-]

Gleichung (3.50) gilt nur für verdünnte Systeme ungeladener, sphärischer Partikel, deren mittlerer Durchmesser klein ist im Vergleich zum mittleren Partikelabstand. Untersuchungen haben gezeigt, dass dies für $\phi < 0.05$ zutrifft. In der Literatur finden sich zahlreiche weitere empirische und semiempirische Gleichungen zur Bestimmung der relativen Viskosität. Krieger *[Krie 72]* schlägt für Feststoffanteile bis zur maximalen Packungsdichte folgenden Ausdruck vor.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-A\phi_m} \tag{3.51}$$

A	Formfaktor [-]
ϕ_m	Feststoffvolumenanteil bei maximaler Packungsdichte [-]

Hier wird allerdings vorausgesetzt, dass sich die betrachtete Suspension entsprechend dem Newton-Modell verhält, also keine Fliessschubspannung aufweist, was nur dann gilt, wenn zwischen den Partikeln in ruhendem Zustand keine Kräfte wirken. Für zementöse Materialien trifft diese Voraussetzung nicht zu. Form und Volumenanteil der Feststoffpartikel alleine reichen also nicht aus, um Aussagen über das Fliessverhalten dieser dispersen Systeme zu machen. Tattersall und Banfill erläutern in *[Tatt 83]* einige Aspekte, die die Wechselwirkung der in Wasser dispergierten Zementteilchen beeinflussen:

Die Oberfläche von in Wasser dispergierten Zementpartikeln ist elektrisch geladen. Diese Oberflächenladung ist eine der Ursachen für die die Viskosität stark beeinflussende Teilchenwechselwirkung. Grundsätzlich sind zwei sogenannte elektroviskose Phänomene möglich.

Bei einer Scherbelastung müssen die ein mit Oberflächenladungen versehenes Teilchen umgebenden Ionen innerhalb des Elektrolyten verschoben werden. Dies setzt der Scherbewegung einen Widerstand entgegen und erhöht demzufolge die Viskosität der Suspension. Dieser Effekt ist allerdings nur für niedrige Feststoffanteile relevant.

Kommt es während des Fliessvorganges zur Kollision zwischen zwei Partikeln, so findet vor deren Trennung eine Rotation statt. Tragen die Partikel jedoch Oberflächenladungen gleichen Vorzeichens, so bleibt zwischen ihnen infolge der elektrischen Abstossungskräfte ein Abstand

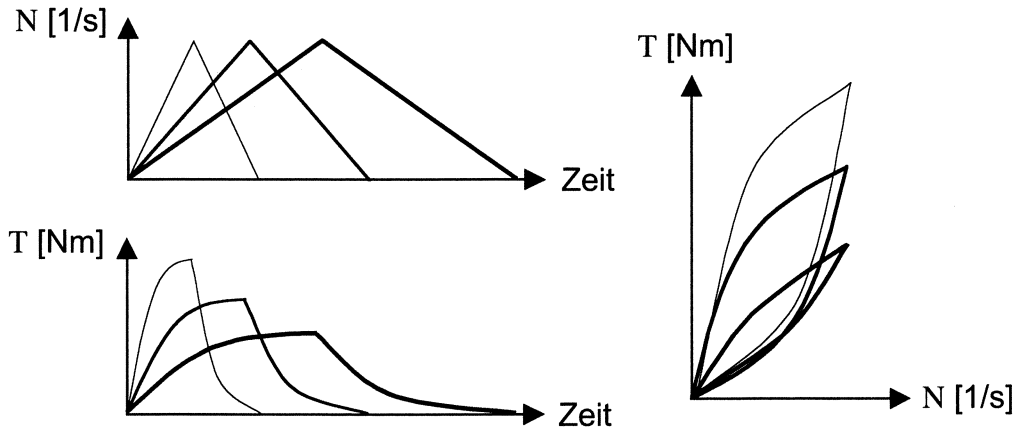


Abb. 3.7: Schematische Darstellung thixotropen Materialverhaltens

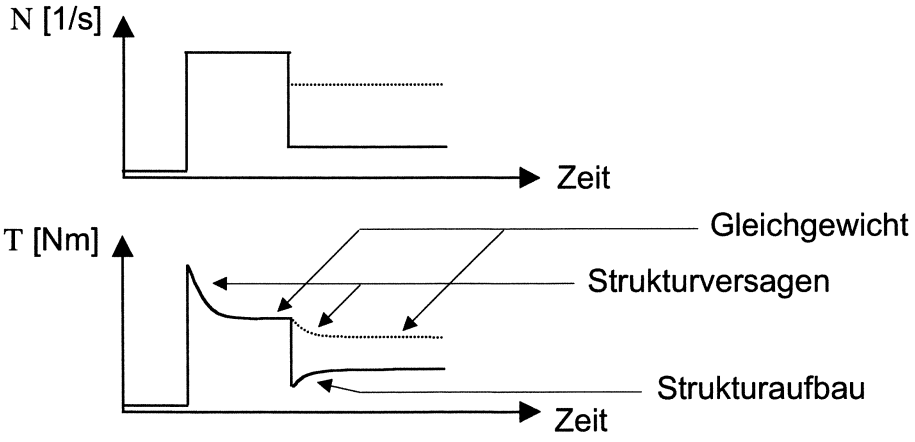


Abb. 3.8: Thixotropes Materialverhalten infolge Belastungsänderung

3.5.2 Rheologie disperser Systeme

In der Literatur zum rheologischen Verhalten des Frischbetons, wird dieser häufig als Zweiphasensystem bestehend aus einem Zement- bzw- Bindemittelleim und den Zuschlägen (Sand und Kies) betrachtet. Eingehende rheologische Untersuchungen werden meist lediglich an der Leim-Komponente durchgeführt. Dieses Vorgehen ist durchaus sinnvoll, da das rheologische Verhalten von Betonen primär von deren Bindemitteleigenschaften beeinflusst wird. Ausserdem kann im Rahmen eines Mischungsentwurfes, die Rezeptur des Bindemittels in viel grösseren Grenzen variiert werden als dies bei den Zuschlägen der Fall ist.

Beschränkt man sich aber auf die Betrachtung der Leim-Komponente, ist es möglich, das rheologische Verhalten zementgebundener Werkstoffe in Analogie zu demjenigen von Teilchensuspensionen zu erklären, wobei es sich beim flüssigen Medium um Wasser und bei den Teil-

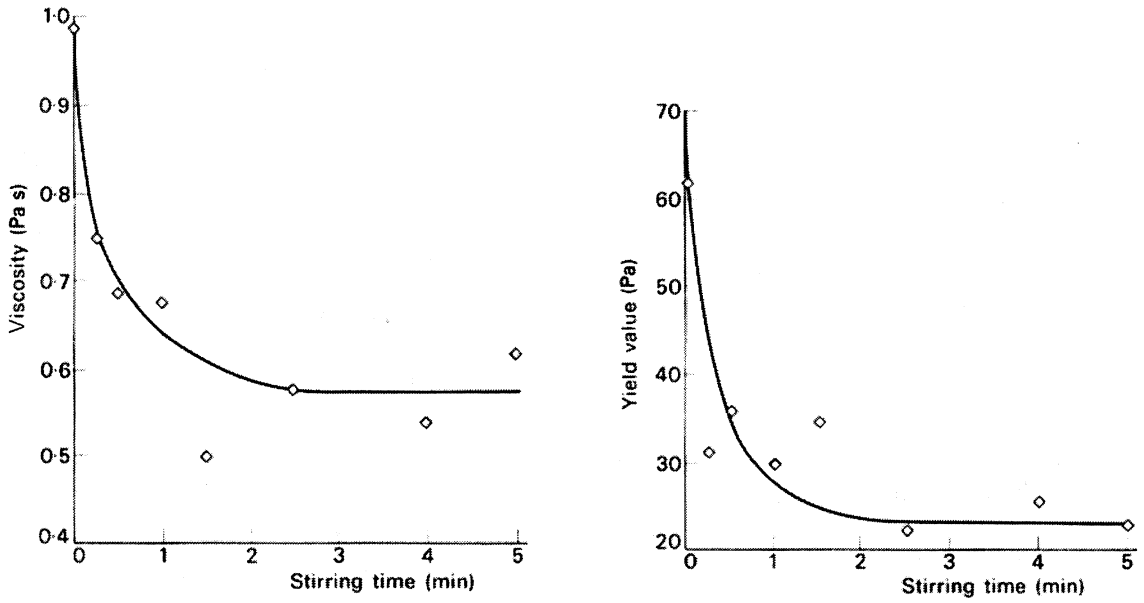


Abb. 3.10: Bingham-Parameter als Funktion der Mischzeit, aus *[Banf 81]*

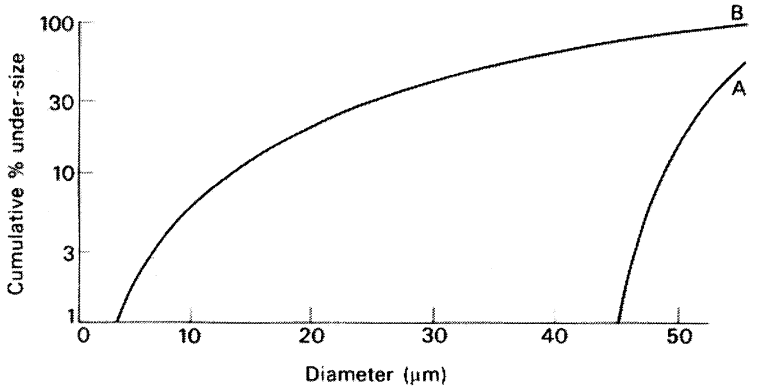


Abb. 3.11: Partikelgrössenverteilung von Zement in Wasser (A) und Alkohol (B), aus *[Pail 80]*

Die bisher beschriebenen Phänomene dienen als Grundlage zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens reiner hochkonzentrierter Zementsuspensionen. Diese unterscheiden sich jedoch zum Teil erheblich von den in der Praxis zur Herstellung von Betonen verwendeten Bindemittelleimen. Ursache hierfür ist der Einsatz unterschiedlicher Zemente, Zusatzstoffe und Zusatzmittel, die sowohl zur Beeinflussung der Festbetoneigenschaften als auch zur gezielten Veränderung des Fliessverhaltens verwendet werden. Ausserdem unterscheiden sich die Feststoffvolumenanteile der Bindemittelleime unterschiedlicher Betone infolge des gewählten Wasser-Bindemittel-Wertes. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Bindemittelleime wurden lediglich bezüglich ihres Verflüssigergehaltes und, da die für deren Verwendung in SCC notwendigen Fliesseigenschaften erfüllt sein müssen, ihres Wasser-Bindemittelwertes variiert. Zudem kam Polymerfaserkurzschnitt zum Einsatz. Im folgenden soll deshalb die Be-

trachtung der Einflussgrössen auf die rheologischen Eigenschaften auf diese zwei Punkte beschränkt werden.

3.5.4 Wirkung von Hochleistungsverflüssigern

Beweggrund für den Einsatz von verflüssigenden Zusatzmitteln war ursprünglich die Reduktion des Wasseranspruches und die damit verbundene Möglichkeit sowohl Druckfestigkeit (niedrige Wasser-Zement-Werte) als auch dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften, wie Dichtigkeit und Schwinden positiv zu beeinflussen. Neben diesen Einsatzgebieten erlaubt deren Verwendung jedoch auch das Erreichen rheologischer Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe, die deren Fliessverhalten so beeinflussen, dass sie als Bindemittel für selbstverdichtende Betone (SCC) geeignet sind. Dies erfordert zum einen eine niedrige Fliessschubspannung, damit die Kräfte infolge Gravitation aussreichen, das Bindemittel und damit den Beton zu verformen und auch bei niedrigem Fliessgefälle eine maximal mögliche Selbstnivellierung zu gewährleisten. Zum anderen muss die Viskosität des verwendeten Bindemittels ausreichend hoch sein, um Entmischungen (Segregation der Zuschläge) zu verhindern. Dieses Gleichgewicht zwischen den das Fliessverhalten beschreibenden Parametern ist mit Wasser alleine nicht zu erreichen, da eine Änderung des Wassergehaltes stets die Werte beider Grössen erniedrigt bzw. erhöht. Beispiele zahlreicher Messungen, die das bestätigen, finden sich unter anderem bei Ish und Greenberg *[Ish 62]*, vom Berg *[Berg 79]* und Banfill *[Banf 81]*. Dies ist der Grund dafür, dass die bereits in den 60er Jahren verwendeten sogenannten Fliessbetone mit sehr hohen Wasser-Zement-Werten aufgrund erheblicher Entmischungserscheinungen von niedriger Qualität und Festigkeit waren.

Moderne Hochleistungsverflüssiger auf Polycarboxylatbasis ermöglichen es, im Gegensatz zu Wasser, die rheologischen Parameter getrennt voneinander zu beeinflussen. Wird der Wasser-Bindemittel-Wert reduziert entspricht dies einer vertikalen Translation und einer Rotation um den Abszissen-Abschnitt der Fliesskurve zu höheren Schubspannungnen τ, wobei die Werte der Fliessschubspannung τ_0 und der Viskosität η steigen. Entsprechend umgekehrt wirkt sich eine Erhöhung des Wasser-Bindemittel-Wertes aus. Im Gegensatz dazu verursacht die Zugabe von Hochleistungsverflüssiger lediglich eine vertikale Translation der Fliesskurve bei konstanter Viskosität η und variabler Fliessschubspannung τ_0. *Abbildung 3.12* zeigt diese Einflüsse schematisch und verdeutlicht, wie es im Rahmen eines Mischungsentwurfes möglich ist, ein bestimmtes Fliessverhalten eines Bindemittels zu erreichen.

Die Wirkungsweise der Hochleistungsverflüssiger beruht auf der Verhinderung der Partikelagglomeration, die das Fliessverhalten negativ beeinflusst und in unverflüssigten Betonen nur durch eine Erhöhung des Wassergehaltes kompensiert werden kann. Dieses Verhalten beruht auf zwei Phänomenen:

- Beeinflussung der elektrochemischen Abstossung zwischen geladenen Partikeln in einem Elektrolyten
- Verhinderung der Partikelagglomeration durch sterische Effekte

Die elktrochemische Wechselwirkung wird nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek unter dem Begriff „DLVO-Theorie“ behandelt und von Tanaka, Matsuo, Ohta und Ueda auf die Beschreibung der Wirkungsweise von Hochleistungsbetonverflüssigern angewendet *[Tana 96]*. Wie in *Abbildung 3.9* dargestellt, beruht die Wechselwirkung zwischen zwei in Wasser dispergierten Zementpartikeln auf dem Verhältnis zwischen anziehender und abstossender Wirkung. Durch die Adsorption bestimmter organischer Moleküle an der Partikeloberfläche ist es möglich, den Verlauf der Abstossungsenergie so zu beeinflussen, dass eine Energiebarriere entsteht, die die Partikelagglomeration verhindert (siehe *Abbildung 3.13*). Die Wirkung von β-Naphtalen- und Melamin-Sulfonaten beruht auf diesem Effekt.

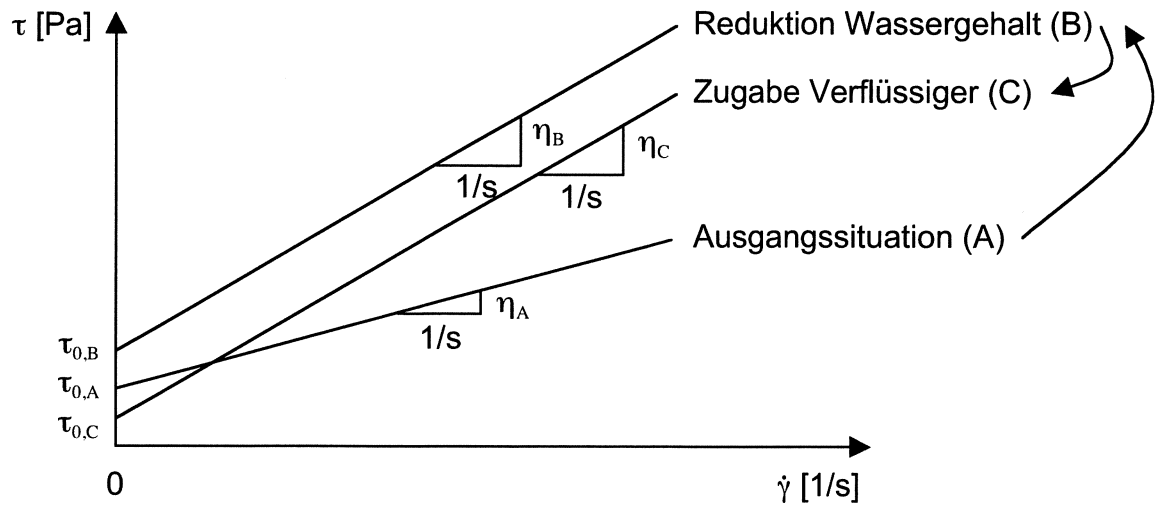


Abb. 3.12: Qualitative Änderung der Fliesskurve infolge der Variation des Wasser- bzw. Verflüssigergehaltes

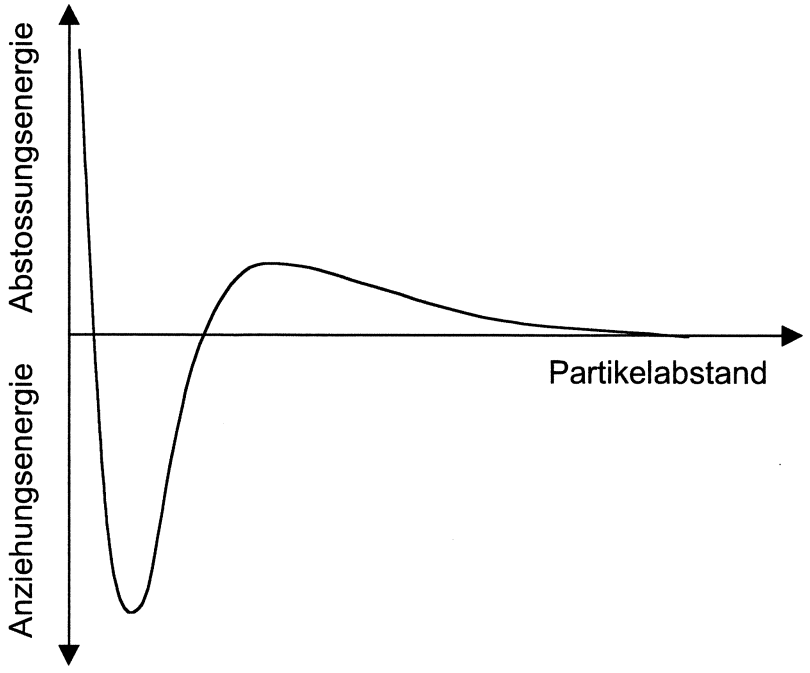


Abb. 3.13: Energiebarriere infolge Adsorption organischer Moleküle an der Teilchenoberfläche

Die jüngste Generation der Hochleistungsverflüssiger basiert auf Polycarboxylaten, deren Wirkung im Gegensatz zu derjenigen der Sulfonate auf zwei gegensätzlichen Mechanismen beruht. Durch Adsorption der Polycarboxylat-Ether-Moleküle auf der Partikeloberfläche wird die Intensität der elektrochemischen Abstossung reduziert, wodurch der Gleichgewichtsabstand der Partikel kleiner wird. Die Agglomeration wird dadurch verhindert, dass die an den

Ester-Teil des Verflüssigermoleküls (Ether) gebundenen Polycarbxylatketten sterische Wirkung haben *[Tana 96]*. Vorteil dieses Mechanismus ist, dass der Abstand zwischen den Zementpartikeln bei gleicher Verflüssigerwirkung kleiner und demzufolge eine stärkere Reduktion des Wassergehaltes möglich ist. Infolgedessen steigern die Polycarboxylate das hygrische Endschwindmass der Betone im Gegensatz zu den Sulfonaten kaum.

Unabhängig von der Wirkungsweise beeinflussen sowohl sulfonat- als auch polycarboxylatbasierte Verflüssiger das rheologische Verhalten in der oben beschriebenen Art und Weise *[Faro 99]*.

3.5.5 Rheologische Eigenschaften von Fasersuspensionen

Das Fliessverhalten von Fasersuspensionen unterscheidet sich aus folgenden Gründen stark von demjenigen mono- oder polydisperser Kugelsuspensionen, wie beispielsweise Zementleim *[Serv 00]*:

- Bei der Verwendung spröder Faserwerkstoffe (Glas, Kohlenstoff) kann während einer Scherbelastung der Suspension Faserbruch auftreten, der zu einer Veränderung des für das rheologische Verhalten entscheidenden Längen-Durchmesser-Verhältnisses führt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymerfasern jedoch weisen auch unter Querzugbeanspruchung ein äusserst duktiles Verhalten auf. Aus diesem Grund kann das Brechen der Fasern ausgeschlossen werden.
- Im Gegensatz zu kugelförmigen Partikeln beeinflussen Fasern das Fliessverhalten in Abhängigkeit ihrer Orientierung relativ zur Fliessrichtung. Ausserdem kommt es während des Fliessprozesses zu Faserrotationen, wodurch die Fasern in Längsrichtung parallel zur Richtung der Fliessbewegung gedreht werden. Aus diesem Grund ist das Fliessverhalten zu Beginn zeitabhängig (vergleiche Strukturversagen *Abbildung 3.10*).
- Die im Vergleich zu sphärischen Partikeln um ein Vielfaches grössere Längenausdehung der Fasern muss bei der Bestimmung des rheologischen Verhaltens im Hinblick auf die Wahl eines repräsentativen Volumens berücksichtigt werden, da die Reichweite der Wechselwirkung zwischen den Fasern bei zufälliger Verteilung der Faserorientierung bis zu einer Faserlänge betragen kann.

Haupteinflussparameter des Fliessverhaltens von Fasersuspensionen sind die Volumenkonzentration und das Längen-Durchmesser-Verhältnis (aspect ratio) der Fasern. Advani *[Adva 94]* setzt diese beiden Einflussgrössen in Relation und definiert drei Konzentrationsbereiche, in denen die gegenseitige Wechselwirkung der Fasern unterschiedlich intensiv ist (siehe *Abbildung 3.14*).

Für den Fall verdünnter Suspensionen können Wechselwirkungen zwischen Fasern ausgeschlossen werden. In halbkonzentrierten Suspensionen kommt es zu hydrodynamischen Wechselwirkungen, indem sich die Fliessbereiche der Einzelfasern überschneiden. Im Fall hoher Konzentrationen kommt es zusätzlich zu direktem Kontakt zwischen den Fasern, da ihr Abstand in der Grössenordnung des Faserdurchmessers liegt *[Serv 00]*. Nach dieser Aufteilung handelt es sich bei den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Materialien um halbkonzentrierte und konzentrierte Suspensionen.

In Anlehnung an den Fall der Kugelsuspensionen werden in der Literatur zahlreiche empirische Formeln zur Bestimmung der relativen Viskosität vorgeschlagen. Die Faserwechselwirkungen werden hierbei meist durch einen Fit-Parameter berücksichtigt, dessen physikalische

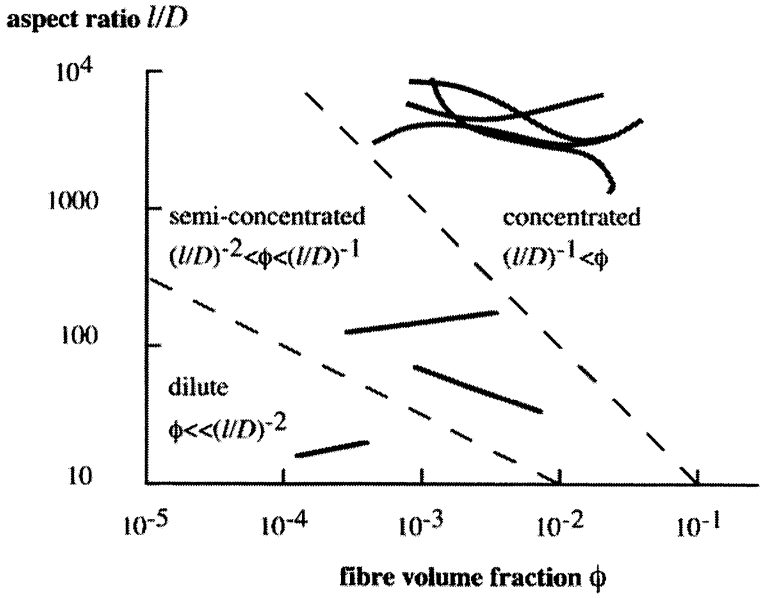


Abb. 3.14: Bereiche unterschiedlicher Faservolumenkonzentration, aus *[Serv 00]*

Bedeutung ungeklärt bleibt und dessen Wert experimentell bestimmt werden muss *[Hoch 97]*. Brodnyan schlägt in *[Brod 59]* beispielsweise folgende Beziehung vor:

$$\eta_r = e^{\left(\frac{2.5V_f + 0.4(L_f/d_f - 1)^{1.48}V_f}{1 - KV_f}\right)} \tag{3.53}$$

K Fit-Parameter [-]

Eine sehr detaillierte Analyse der Faserwechselwirkungen findet sich bei Servais *[Serv 00]*, dem es gelingt, diese zu quantifizieren und demzufolge eine Bestimmung der Fliessschubspannung als auch der Viskosität aufgrund physikalischer Werkstoffparameter vorzunehmen. Eine Anwendung auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit scheitert, da für die Anwendung des vorgeschlagenen Modells, die genaue Kenntnis einer Vielzahl von Eigenschaften nötig ist, die nicht ohne weiteres von dem von Servais verwendeten Faser- und Matrix-Typ (Polypropylen) auf andere übertragen werden können.

Eine zentrale Aussage der Arbeit von Servais konnte jedoch im Rahmen der eigenen Messungen qualitativ bestätigt werden. In allen gefundenen Gleichungen nach dem Muster von *Gleichung (3.53)* wird eine Abhängigkeit der relativen Viskosität von derjenigen des Matrixfluids ausgeschlossen. Unabhängig von dieser Eigenschaft beeinflusst also eine Faserverstärkung die Rheologie der sich ergebenden Suspension in gleichem Umfang. Beachtet man jedoch, dass bei hochkonzentrierten Fasersuspensionen, das Fliessverhalten primär durch den direkten Kontakt zwischen Einzelfasern beeinflusst wird, und dass die Häufigkeit und Intensität dieser Wechselwirkung von der Viskosität des Trägermediums abhängt, ist dies eine unter bestimmten Bedingungen unzulässige Vereinfachung. Servais stellt fest, dass der Einfluss der Fasern auf die relative Viskosität mit zunehmender Viskosität der Matrix abnimmt.

3.5.6 Einfluss der Zuschläge auf die Rheologie des Frischbetons

Beim Mischungsentwurf eines SCC wird nach der Festlegung der Bindemittelzusammensetzung (evtl. inkl. Fasern) in Abhängigkeit der geforderten rheologischen und mechanischen Eigenschaften die Korngrössenverteilung und der Gehalt der Zuschlagstoffe (Sand und Kies) experimentell festgelegt. Betrachtet man den Frischbeton als eine Suspension polydisperser Kugeln (Zuschläge) in einer viskosen Matrix (Bindemittel), so kann man zur Abschätzung der Fliesseigenschaften grundsätzlich dieselben Überlegungen anstellen wie bei Suspensionen von Zement in Wasser bzw. Fasern in viskoser Matrix. Auf diese Art und Weise kann die Viskosität eines Betons in Abhängigkeit der Viskosität des Bindemittels sowie der Korngrössenverteilung des Zuschlages und des Zuschlaggehaltes formuliert werden. Hu, De Larrard und Gjørv verfolgen in *[Hu 95]* diesen Ansatz, der im folgenden kurz wiedergegeben werden soll.

Wie in den *Gleichungen (3.50)* und *(3.51)* bereits erläutert, kann die relative Viskosität als Funktion $H(\phi)$ der Feststoffvolumenkonzentration dargestellt werden, wobei $\phi = V_S/(V_0 + V_S)$ gilt mit Feststoff- und Matrix-Volumenanteil V_S und V_0.

Sollen nun mehrere Zuschlagsfraktionen $1, \ldots, i, \ldots, n$ unterschiedlichen Korndurchmessers berücksichtigt werden und geht man davon aus, dass sich die jeweils feinere Fraktion als viskose Matrix in den Freiräumen der gröberen verhält, kann die relative Viskosität nach *Gleichung (3.54)* berechnet werden.

$$\eta_r = \prod_{i=1}^{n} H(\phi_i) \tag{3.54}$$

wobei

$$\phi_i = V_i / \sum_{j=0}^{i} V_j \tag{3.55}$$

Farris zeigt in *[Farr 68]*, dass die Funktionen $H(\phi_i)$ folgende Form haben:

$$H(\phi_i) = (1 - \phi_i)^{-k} \text{ für } \phi_i \leq 0.25 \tag{3.56}$$

$$H(\phi_i) \geq (1 - \phi_i)^{-k} \text{ für } \phi_i > 0.25 \tag{3.57}$$

Für eine Bestimmung der Funktion $H(\phi_i)$ muss also die Konstante k in Abhängigkeit des jeweiligen Feststoffvolumenanteils ϕ_i der Fraktion i bestimmt werden. Da für stark verdünnte Suspensionen (kleine Werte von ϕ_i) *Gleichung (3.56)* die From der Einstein-*Gleichung (3.50)* annehmen muss, gilt für $\phi_i \leq 0.25 : k = 2.5$

Erreicht die Feststoffkonzentration ihren höchsten Wert, also die maximale Packungsdichte α_i, nimmt die relative Viskosität sehr hohe Werte an. Hu, De Larrard und Gjørv *[Hu 95]* schlagen daher vor, die Variable ϕ_i durch ϕ_i/α_i zu ersetzen und, um für den verdünnten Fall die Gesetzmässigkeit nach Einstein zu erhalten, den Exponenten k mit α_i zu multiplizieren, wodurch *Gleichung (3.56)* folgende Form annimmt:

$$H(\phi_i/\alpha_i) = (1 - \phi_i/\alpha_i)^{-k\alpha_i} \tag{3.58}$$

Die genannten Autoren betrachten nun einen hochfesten SCC, der drei unterschiedliche Feststoffkomponenten enthält. Einen Silikastaub (Index 1), einen Zement (Index 2) und eine Zuschlagsfraktion (Index 3), mit Maximalkorndurchmesern von ca. 10, 100 und 10'000 μm. Zusätzlich kommt ein Hochleistungsverflüssiger zum Einsatz. Der Gehalt an Silikastaub übersteigt den Gültigkeitsbereich der *Gleichung (3.56)* im Gegensatz zu demjenigen des Zementes und des Zuschlages nicht. Für die letzten beiden muss der Exponent k demzufolge als Fit-Parameter experimentell bestimmt werden. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich folgende Funktionen $H(\phi_i)$ für den beschriebenen Fall.

$$H(\phi_1/\alpha_1) = (1-\phi_1/\alpha_1)^{-2.5\alpha_1} \tag{3.59}$$

$$H(\phi_2/\alpha_2) = (1-\phi_2/\alpha_2)^{-k_2\alpha_2} \tag{3.60}$$

$$H(\phi_3/\alpha_3) = (1-\phi_3/\alpha_3)^{-k_3\alpha_3} \tag{3.61}$$

Die maximalen Packungsdichten α_i lassen sich nach dem Modell von Caquot *[Caqu 35]* mit Hilfe der Korndurchmesser d_i und D_i bestimmen, die von 10 bzw. 90% der Partikel der betrachteten Fraktion unterschritten werden.

$$\alpha_i = 1-0.45(d_i/D_i)^{0.19} \tag{3.62}$$

Wird nun die Dosierung des Verflüssigers so gewählt, dass der Sättigungspunkt nicht überschritten und somit durch dessen vollständige Adsorption an vorhandene Partikeloberflächen die Viskosität des Wassers nicht beeinflusst wird, beträgt die relative Viskosität des Betons:

$$\eta_r = (1-\phi_1/\alpha_1)^{-2.5\alpha_1}(1-\phi_2/\alpha_2)^{-k_2\alpha_2}(1-\phi_3/\alpha_3)^{-k_3\alpha_3} \tag{3.63}$$

Mit diesem Zusammenhang erreichen die Autoren zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Beton-Viskosität eine Korrelation von 0.9, die bei einer feineren Aufteilung der Zuschlagsfraktionen mit entsprechend hohem experimentellem Aufwand zur Betimmung der Werte von k noch gesteigert werden kann.

Die sich aus dieser Untersuchung ergebende Einflussmöglichkeit auf die Viskosität von Frischbeton ist folgende: Da die Zuschläge meist in einigen Fraktionen unterschiedlichen Maximaldurchmessers zur Verfügung stehen, kann durch deren Kombination die maximale Packungsdichte des Gesamtzuschlages variiert werden. Hierbei gibt es in Abhängigkeit der Korngrössenverteilung und Kornform ein Maximum, das bezüglich Dichtigkeit, Festigkeit und Schwinden des Betons ein Optimum darstellt. Wird dieses Optimum zu Gunsten der Menge an feineren Zuschlagskomponenten (Sand) verlassen, kommt es zu einer Reduktion der maximal möglichen Packungsdichte α_3 und demzufolge gemäss *Gleichung (3.63)* zu einer niedrigeren relativen Viskosität des Betons. Die Feinheit des verwendeten Zuschlages beeinflusst also das Fliessverhalten des Betons. Die Viskosität selbstverdichtender Betone kann auf diese Weise um bis zu 50% reduziert bzw. 100% erhöht werden. Zu beachten ist jedoch, dass jede Abweichung vom Optimum der Packungsdichte eine Reduktion der Betonqualität zur Folge hat.

4 Gezielte Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften

4.1 Ausgangsstoffe und Messverfahren

4.1.1 Einleitung

Dieses Kapitel dient der Beurteilung von Möglichkeiten, die Werkstoffeigenschaften selbstverdichtender Betone gezielt zu beeinflussen. Zu diesem Zweck werden sieben Betone, die die an einen SCC gestellten Anforderungen bezüglich des Fliessverhaltens erfüllen, mit zwei konventionellen Betonen verglichen. Die Rezepturen der SCC wurden bezüglich ihres Wasser-Bindemittel-Wertes und ihres Verflüssigergehaltes sowie der Zusammensetzung und Menge des Füllstoffanteils variiert. Drei Betone wurden ausserdem mit Polyvinylalkoholfaserkurzschnitt modifiziert, um zu überprüfen, ob die in *Kapitel 3.4* beschriebenen Gesetzmässigkeiten auf diesen Fall anwendbar und für eine Optimierung geeignet sind. Bei den konventionellen Betonen handelt es sich um einen Normal- und einen hochfesten Beton.

An allen neun Betonen wurden die in *Kapitel 3.2* und *Kapitel 3.3* beschriebenen hygrischen und mechanischen Werkstoffeigenschaften bestimmt, die für eine Beurteilung der Dauerhaftigkeit bezüglich des Rissbildungsrisikos infolge Trocknungsschwinden relevant sind und sämtliche Inputparameter für die in *Kapitel 7* durchgeführten numerischen Simulationen liefern.

4.1.2 Beschreibung der Komponenten und Betone

Einige ausgewählte Eigenschaften der für die Herstellung der untersuchten Betone verwendeten Komponenten sind in *Tabelle 4.1* beschrieben.

Tab. 4.1: Ausgewählte Eigenschaften der Betonkomponenten

Komponente	Beschreibung
Zement (Z)	Portlandzement: CEM I 42.5
Flugasche (F)	Partikelform: sphärisch; mittl. Partikeldurchmesser [μm]: 80
Kalksteinmehl (K)	Partikelform: gebrochen; mittl. Partikeldurchmesser [μm]: 95
Mikrosilika (M)	Partikelform: sphärich; mittl. Partikeldurchmesser [μm]: 10
Zuschlag (A)	Partikelform: rund; Körnungen [mm]: 0/4, 4/8, 8/16
Wasser (W)	Trinkwasser
Verflüssiger (v)	Typ: Polycarboxylatether; Verdünnung: 50% in Wasser
Stabilisierer (s)	Typ: Hydroxpropylmethylcellulose; Form: reines Pulver
Fasern (f)	Typ: Polyvinylalkohol; Form: zylindrisch

Die Fasern (f) stehen in Längen L_f von 6, 12, 18 und 24mm sowie in unterschiedlichen Durchmessern d_f zur Verfügung. Abhängig von ihrem Durchmesser variieren Zugfestigkeit $f_{t,f}$ und

E-Modul E_f, da der Herstellungsprozess für verschiedene Durchmesser unterschiedlich ist (siehe *Tabelle 4.2*). Im Vergleich zu herkömmlichen Polymerfasern (Polypropylen), die in der Betontechnologie Verwendung finden, ist der E-Modul um etwas mehr als eine Grössenordnung höher.

Tab. 4.2: Geometrische und Mechanische Eigenschaften der PVA-Fasern

Durchmesser d_f [mm]	Zugfestigkeit $f_{t,f}$ [MPa]	E-Modul E_f [MPa]
0.014	1'510	41'100
0.044	1'470	41'000
0.100	1'390	40'700
0.200	1'290	39'500
0.400	1'180	38'150
0.660	1'090	37'860

Die Zusammensetzungen der untersuchten Betone sind in *Tabelle 4.3* dargestellt und im folgenden kurz erläutert. Die Korngrössenverteilung der Zuschläge entspricht bei allen Betonen der Fuller-Kurve. Der Durchmesser des Grösstkorns beträgt 16mm. Eine Ausnahme stellt M9 dar. Bei dieser Mischung handelt es sich um einen faserverstärkten Feinstmörtel, der keinen Zuschlag enthält.

- **Normalbeton (M1)**: Festigkeitsklasse B40/30
- **Hochfester Beton (M2)**: Die angestrebte Festigkeitsklasse B90/80 wurde durch einen hohen Zementgehalt, den Einsatz eines Mikrosilikas und durch einen tiefen Wasser-Bindemittel-Wert realisiert.
- **Standard-SCC (M3)**: Der gesamte Füllstoff dieses Betons besteht aus Flugasche. Diese Zusammensetzung entspricht einem grossen Teil der in der Schweiz von Fertigbetonwerken angebotenen Standard-Rezeptur.
- **SCC mit zwei Füllstoffkomponenten (M4)**: Bis auf die Zusammensetzung des Füllstoffes entspricht dieser Beton der Mischung M3. Mit dem Ziel, den Anteil an puzzolanisch aktiver Flugasche und damit das Endschwindmass zu reduzieren, wurde die Hälfte des Füllstoffes durch Kalksteinmehl ersetzt.
- **SCC mit tiefem Wasser-Bindemittel-Wert (M5)**: Abgesehen von der Verflüssigerdosierung entspricht dieser Beton der Mischung M3. Hierdurch wurde der Wassergehalt auf dasjenige Minimum reduziert, das gerade noch die Erfüllung der Anforderungen an die Fliesseigenschaften eines SCC erlaubt.
- **SCC mit stabilisierendem Zusatzmittel (M6)**: Um den Bindemittelgehalt zu reduzieren oder eine eventuelle Feinanteilarmut der Sandkomponente des Zuschlages zu kompensieren, kommen stabilisierende Zusatzmittel zum Einsatz. Weit verbreitet ist die Verwendung von Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), die durch sterische Effekte (siehe *Kapitel 3.5.4*) die Viskosität des Bindemittels erhöht. In diesem Fall wurde der

Füllstoffanteil auf 50% desjenigen der Mischung M3 reduziert. Eine Reduktion des Zementgehaltes ist ebenfalls möglich.

- **SCC mit niedrigem Fasergehalt (M7)**: Mit dem Ziel, die Bruchenergie ohne Variation der Grundrezeptur M3 zu erhöhen, kamen bei diesem SCC Polymerfasern des oben beschriebenen Typs zum Einsatz. Einziges Kriterium für die Wahl des Fasergehaltes und der Fasergeometrie war die Einhaltung der geforderten Fliesseigenschaften.
- **SCC mit hohen Fasergehalten (M8)**: Um ausreichend Bindemittelvolumen für die Realisierung höherer Fasergehalte und den Einsatz feinerer Fasern bereitzustellen, wurde der Anteil sowohl an Flugasche als auch an Kalksteinmehl im Vergleich zu M4 erhöht.
- **Selbstverdichtender Feinstmörtel mit Dehnungsverfestigung (M9)**: In Anlehnung an die Arbeit von Li, Kong und Bike *[Li 01]* wurde mit M9 ein Werkstoff charakterisiert, der das Phänomen der Pseudo-Dehnungsverfestigung unter Zugbelastung aufweist. Dieses Verhalten äussert sich dadurch, dass nach Erreichen der Zugfestigkeit der Matrix, die Kurzfaserbewehrung in der Lage ist, das Lasttragvermögen über die Erstrissfestigkeit hinaus zu steigern, so dass die weitere Öffnung des ersten Risses gestoppt wird und mit zunehmender Verformung weitere Risse entstehen. Die dafür nötigen Fasergehalte sind so hoch, dass das Erreichen der Selbstverdichtbarkeit den Einsatz von Zuschlagstoffen nicht erlaubt.

Tab. 4.3: Zusammensetzung der untersuchten Betone [kg/m^3], Abkürzungen siehe *Tabelle 4.1*

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Z	325	400	325	325	325	325	325	325	567
F			100	50	100	50	100	163	567
K				50				163	567
M		15							
W	179	120	170	170	153	150	170	165	311
A	1'871	1'933	1'787	1791	1823	1885	1885	1500	
v		10.0	4.25	4.25	8.08	5.63	4.25	6.87	34.60
s						0.10			
f L_f/d_f							5.2 12/0.4	6.5 - 13 *	13 - 26 6/0.044
* unterschiedliche Fasertypen									

4.1.3 Beschreibung der Messverfahren

4.1.3.1 Frischbetoneigenschaften

Es wurden die in *Tabelle 4.4* beschriebenen Parameter bestimmt.

Tab. 4.4: Gemessene Frischbetoneigenschaften

Mischung	Eigenschaft/Verfahren
M1 bis M9	Luftporengehalt LP mittels Druckausgleichsverfahren [%] Frischbetonrohdichte ρ_0 mittels Wägung [kg/dm^3]
M1 und M2	Verdichtungsmass nach Walz VM [-]
M3 bis M9	Ausbreitmass S_f mit Setzmasstrichter [cm] Trichterlaufzeit V_t [s] (Trichter: siehe *Abbildung 4.1*)

Da für die Bestimmung der Trichterlaufzeit noch keine einheitliche Normung vorliegt zeigt *Abbildung 4.1* die Abmessungen des zu deren Bestimmung verwendeten Trichters. Der Trichter wird bei verschlossener unterer Öffnung mit Beton gefüllt und schliesslich die Zeit gemessen, die zwischen Öffnen und vollständiger Leerung des Trichters vergeht.

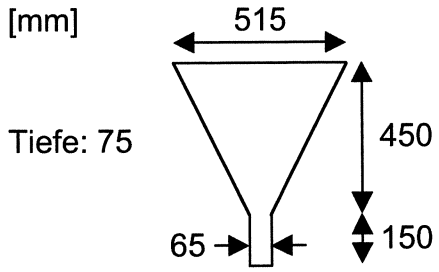


Abb. 4.1: Abmessungen des Trichters zur Bestimmung der Trichterlaufzeit V_t

Bei der Bestimmung des Ausbreitmasses von SCC ist zu beachten, dass die hierfür verwendete Plattform, nicht wie bei konventionellem Beton auf und ab bewegt wird. Gemessen wird der grösste und kleinste aufeinander senkrecht stehende Durchmesser der sich ergebenden Fliessform, deren Mittelwert das Ausbreitmass ergibt. An den Mischungen M1 und M2 wurde im Gegensatz zu den selbstverdichtenden Mischungen das Verdichtungsmass nach Walz bestimmt.

4.1.3.2 Hygrische Eigenschaften

Globaler Feuchtetransportkoeffizient

Um in der Lage zu sein, für eine beliebige Bauteilgeometrie die Feuchteverteilung bestimmen zu können, benötigt man den in *Kapitel 3.2.1* beschriebenen globalen Feuchtetransportkoeffizienten $D(h)$.

Zu diesem Zweck werden prismatische Betonproben der Dimension 50/50/200mm an den Stirnflächen und zwei gegenüberliegenden Mantelflächen diffusionsdicht versiegelt und drei

Tage nach Herstellung (Lagerung bei 100% relativer Feuchte) unterschiedlichen Umgebungsluftfeuchten (0/12/60/75/86/94/100%) ausgesetzt. Die Versiegelung ermöglicht einen linearen Trocknungsprozess. Dieser wird durch Wägung in sukzessive grösseren Zeitabständen gemessen und der Feuchteverlust in g/cm^3 in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Die sich ergebenden Trocknungskurven werden durch Anpassung einer hyperbolischen Funktion mit zwei Termen (*Gleichung (4.1)*) bis zur Gewichtskonstanz extrapoliert.

$$\Delta w(t) = \frac{at}{b+t} + \frac{ct}{d+t} \tag{4.1}$$

$\Delta w(t)$ Feuchteverlust [g/cm^3]
t Zeit [d]
a, b, c, d Fit-Parameter

Aus der Differenz zwischen dem so bestimmten Gleichgewichtswert bei einer Umgebungsluftfeuchte von 0% und demjenigen bei 12/60/75/86/94/100% kann nun der sich bei unterschiedlichen Feuchtepotentialen h ergebende Gleichgewichtswassergehalt bestimmt werden. Die resultierende Kurve wird als Sorptionsisotherme bezeichnet und kann durch ein Polynom beschrieben werden, das es erlaubt zu jedem Gleichgewichtswassergehalt das entsprechende Feuchtepotential zu bestimmen.

Um den durch innere Trocknung stattfindenden Feuchteverlust bei der Bestimmung von $D(h)$ berücksichtigen zu können, wird ausserdem an vollständig diffusionsdicht versiegelten Betonwürfeln der Kantenlänge 100mm mit einer kapazitiven Feuchtemesssonde auch die ohne Wechselwirkung mit der Umgebung ablaufende Reduktion des Feuchtepotentials bestimmt. Die Werte der so bestimmten endogenen Trocknungsfunktion $Q(t)$ können mit Hilfe der Sorptionisotherme als Feuchtegehaltsreduktion in g/cm^3 ausgedrückt werden.

Die Bestimmung von $D(h)$ ist anhand dieser Werte durch eine inverse Analyse mit einem Finite-Volumen Simulationsprogramm namens FITDH möglich *[Mart 00]*. In diesem Fall erfolgte zuerst die Bestimmung von $D(w)$, der in einem zweiten Schritt mit Hilfe der Sorptionsisotherme in $D(h)$ umgerechnet werden kann. Es wird angenommen, dass der Verlauf von $D(w)$ einer Exponentialfunktion gemäss *Gleichung (3.5)* folgt. *Abbildung 4.2* zeigt schematisch den Rechenvorgang.

Hygrischer Ausdehnungskoeffizient

Diejenigen Proben, die bei der Durchführung der Trocknungsmessungen (siehe *Kapitel*) in Umgebungsluftfeuchten von 60/75/86/94/100% gelagert wurden, werden an den Stirnflächen zentrisch mit Messbolzen versehen, die es erlauben, die achsiale Längenänderung mit einem Messtaster zu bestimmen. Somit lässt sich das hygrische Schwindmass $\varepsilon_{hyg}(t)$ als Quotient der Längenänderung und der Ausgangslänge bestimmen. Die sich ergebenden Schwindkurven werden durch Anpassung einer hyperbolischen Funktion (*Gleichung (4.2)*) bis zur Längenkonstanz extrapoliert.

$$\varepsilon_{hyg}(t) = \frac{at}{b+t} + \frac{ct}{d+t} \tag{4.2}$$

Die erhaltenen Endwerte können nun als Funktion der relativen Feuchte aufgetragen und deren Verlauf durch ein Polynom fünften Grades beschreiben werden, indem die Konstanten der Polynomfunktion durch Minimierung der Fehlerquadrate bestimmt werden.

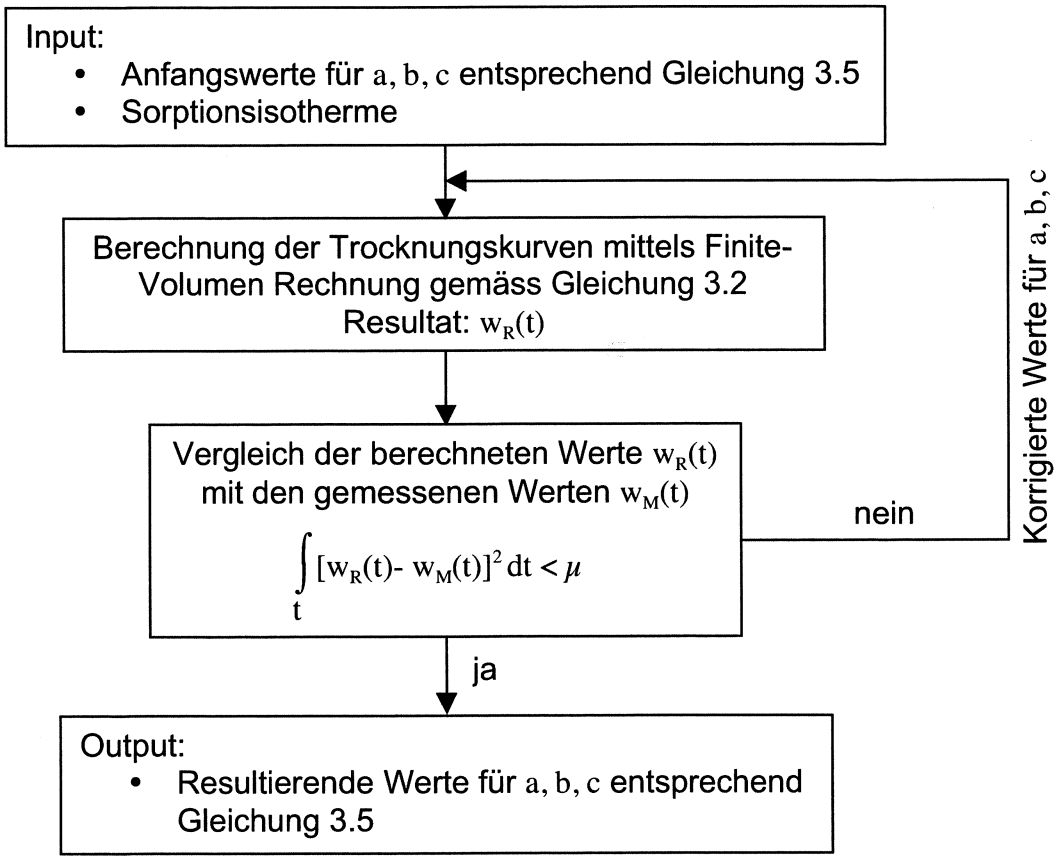


Abb. 4.2: Rechenvorgang zur Bestimmung von $D(w)$

Der in *Gleichung (3.6)* eingeführte hygrische Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit der relativen Feuchte ist

$$\alpha_{hyg}(h) = \frac{\Delta\varepsilon_{hyg}(h)}{\Delta h} \tag{4.3}$$

und kann entsprechend durch die Ableitung des genannten Polynoms bestimmt werden.

Unter bestimmten Bedingungen tritt neben dem Trocknungsschwinden auch endogenes Schwinden auf. Um dieses Phänomen separat zu bestimmen, wird zusätzlich die Längenänderung auf die oben beschriebene Art und Weise an vollständig versiegelten Betonprismen gemessen.

4.1.3.3 Mechanische Eigenschaften

Abgesehen vom Kriechverhalten wurden die mechanischen Werkstoffparameter im Alter von 7, 28 und 90 Tagen bestimmt. Während 3 Tagen wurden die Proben bei 100% danach bei 75% relativer Feuchte gelagert. Die Bestimmung der Würfeldruckfestigkeit f_c erfolgte an Proben der Kantenlänge 150mm, die der Querzugfestigkeit f_s mittels Brasilianerversuch und des Elastizitätsmoduls E an Zylindern mit 300mm Höhe und 150mm Durchmesser.

Im folgenden sind die Bestimmung des Druckkriechens und des Dehnungsentfestigungsverhaltens gemäss *Abbildung 3.2* genauer erläutert.

Druckkriechen

Der Belastungsbeginn bei der Bestimmung des Druckkriechens findet im Alter von 3 bzw. 28 Tagen statt. Für jeden Belastungsbeginn wurden 2 Betonprismen der Dimension 120/120/360mm mit einem Drittel der zum Belastungsbeginn gemessenen Druckfestigkeit belastet. Die Belastung wurde während 90 Tagen konstant aufrecht erhalten. Gemessen wurde die Längenänderung an je zwei gegenüberliegenden Mantelflächen. Da während der Dauer des Kriechversuchs auch Verformung infolge Trocknungsschwinden auftritt, wird diese im Rahmen der Schwindmessungen ermittelte Verformung von der gemessenen Kriechverformung subtrahiert und so vom Trocknungskriechen auf das Grundkriechen geschlossen. Zur Ermittlung des spezifischen Grundkriechens wird schliesslich die gemessene Verfomung durch die applizierte Druckspannung dividiert. Wie in *Kapitel 3.3.2* erläutert, lässt sich aus diesen Werten die Kriechfunktion J ermitteln und durch einen Potenzansatz mit den Fit-Parametern a und n beschreiben:

$$J(t) = at^n \tag{4.4}$$

Bruchenergie und Dehnungsentfestigungsverhalten

Die spezifische Bruchenergie wird aus den Ergebnissen von verformungsgesteuerten Keilspaltversuchen bestimmt. Das Verfahren ist in der RILEM Technical Recommendation AAC 13.1 beschrieben *[RILE 92]*. Die bei diesem Versuch in Abhängigkeit der zunehmneden Öffnung einer Kerbe des Probekörpers ermittelte Spaltkraft, erlaubt die Integration dieser Kraft über die Verformung (Öffnung der Kerbe, Rissöffnung) und damit die Ermittlung der zur vollständigen Trennung der Probe notwendigen Energie. Wird der Betrag dieses Wertes durch die sogenannte Ligamentfläche (Rissfläche) dividiert erhält man die spezifische Bruchenergie. Die Probendimension beträgt 150/150/70mm und die Höhe der Ligamentfläche 67.5mm.

Für die Ermittlung des Dehnungsentfestigungsverhaltens aus den Daten des Keilspaltversuches ist eine inverse Analyse notwendig. Hiermit wird unter der Annahme einer Zugfestigkeit f_t, eines E-Moduls E und einer Entfestigungsfunktion $k(w_{cr})$, die abhängig von ihrem Typ durch bestimmte Parameter eindeutig beschrieben werden kann, mit Hilfe einer Finite-Elemente-Rechnung der Verlauf des Keilspaltversuches numerisch simuliert. Die Parameter werden so lange variiert, bis die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zufriedenstellend ist. *Abbildung 4.3* zeigt schematisch das Berechnungsverfahren der inversen Analyse.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Entfestigungsfunktionen k sowohl für das diskrete als auch das verschmierte Rissmodell. Vom reinen Festigkeitskriterium mit vollständigem Verlust des Lasttragvermögens nach Erreichen der maximalen elastischen Dehnung abgesehen, stellt die lineare Entfestigung das einfachste Modell dar und wird durch die Werte der Zugfestigkeit f_t und maximalen fiktiven Rissöffnung $w_{cr,\,max}$ eindeutig beschrieben. Seine Anwendung eignet sich für homogene zementgebundene Werkstoffe wie Zementstein oder Feinstmörtel *[Trun 99]* und für die Beschreibung des Zugversagens einer Grenzfläche zwischen zwei Betonen/Mörteln (z.B. Untergrundbeton und Beschichtungsmörtel) *[Mart 01]*. Die bilineare Entfestigungsfunktion nach Hillerborg wird häufig auf Betone und Mörtel angewendet, da es der Ambivalenz des Bruchprozesses Rechnung trägt. Der erste Ast der Funktion kann hierbei als Beschreibung der fortschreitenden Mikrorissbildung und deren Zusammenschluss interpretiert werden, wohingegen der zweite Ast das Phänomen der Zuschlagskornverzahnung vor dem vollständigem Verlust des Lasttragvermögens repräsentiert *[Hill 76]*. Eine Verfeinerung dieses Modells stellt die multilineare Entfestigungsfunktion dar. Dies ermöglicht beispielsweise die Berücksichtigung eines Plateaus unmittelbar nach Erreichen der Zugfestigkeit oder eines

sich durch eine Faserbewehrung ergebenden reduzierten Spannungsverlusts. Reinhardt hingegen schlägt eine Potenzfunktion als Modifikation der linearen Entfestigungsfunktion vor *[Rein 84]*, während Hordijk, Cornelissen und Reinhardt eine kombinierte Polynom- und Exponentialfunktion zur Beschreibung der Entfestigung einführen *[Corn 86]*.

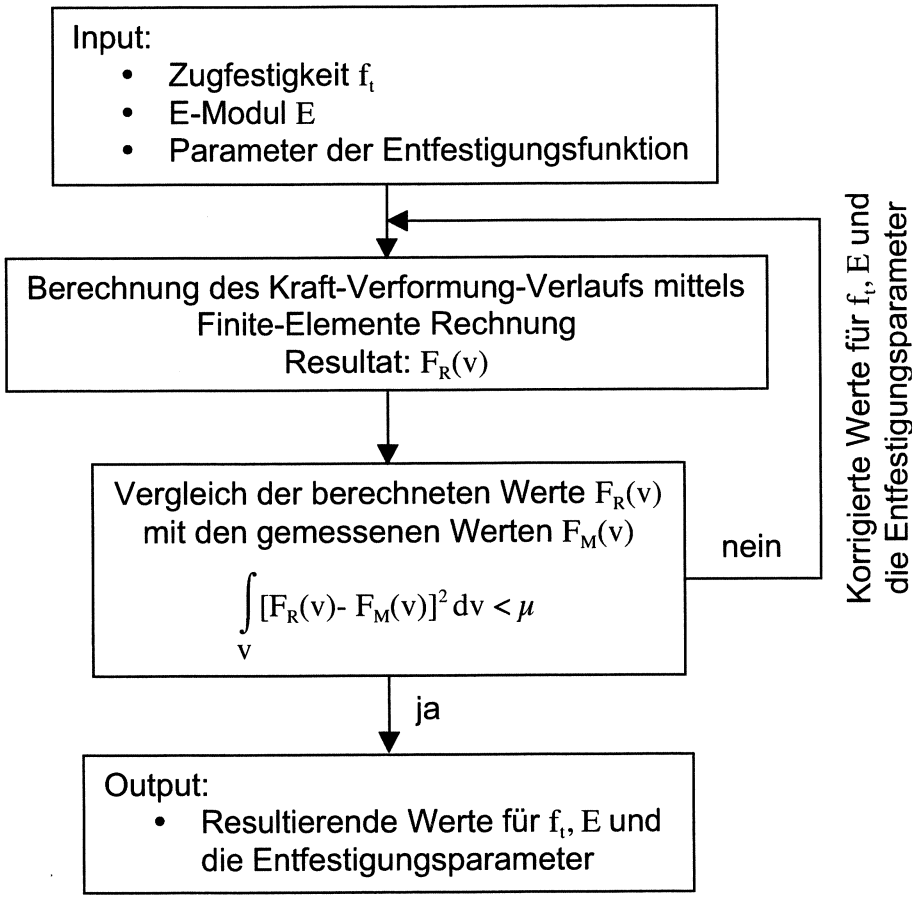


Abb. 4.3: Berechnungsverfahren zur inversen Analyse des Keilspaltversuchs

Hier wird für die inverse Analyse das diskrete Rissmodell und eine bilineare Entfestigungsfunktion gewählt. Für den Fall der faserbewehrten Betone M7 bis M9 findet sich in *Kapitel 5* eine detailliertere Diskussion der Möglichkeiten, das Entfestigungsverhalten zu beschreiben.

Abbildung 4.4 zeigt die Entfestigungsparameter bei Verwendung des bilinearen Ansatzes. Die Fläche unterhalb der Entfestigungskurve ergibt den numerisch ermittelten Wert der spezifischen Bruchenergie, der mit demjenigen aus der Fläche unterhalb des Spaltkraft-Rissöffnungsdiagramms des Keilspaltversuchs übereinstimmen muss.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Wenn nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Messwerte an je 5 Probekörpern bestimmt. Im folgenden ist jeweils das arithmetische Mittel dieser Werte angegeben.

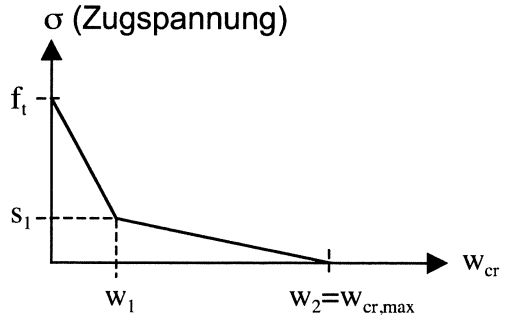


Abb. 4.4: Parameter der bilinearen Entfestigungsfunktion

4.2.1 Frischbetoneigenschaften

Ein Studium der in der Literatur zu findenden Grenzwerte für die Fliesseigenschaften von SCC ergibt folgende Bandbreite für das Ausbreitmass S_f [cm] und die Trichterlaufzeit V_t [s].

$$65 \leq S_f \leq 75 \tag{4.5}$$

$$4 \leq V_t \leq 20 \tag{4.6}$$

In *Tabelle 4.5* sind die Resultate der Frischbetonkontrollen zusammengefasst. Ein Vergleich der ermittelten Werte für den Normal- und den hochfesten Beton (M1 und M2) zeigt die Auswirkung des Mikrosilikas und des tiefen Wasser-Bindemittel-Wertes auf die Packungsdichte und den Luftporengehalt, die sowohl zur steifen Konsistenz als auch zur hohen Festigkeit der Mischung M2 führen. Obwohl der Bindemittelgehalt (Z+M) des hochfesten Betons 25% über demjenigen des Normalbetons liegt, führt die Reduktion des Wasseranspruchs infolge des Verflüssigers zu einem niedrigeren Bindemittelvolumen der Mischung M2 und bedingt dessen höhere Rohdichte.

Tab. 4.5: Ergebnisse der Frischbetonprüfungen

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
S_f	-	-	73	70	75	69	68	70	65
V_t	-	-	6	9	11	13	11	13	15
VM	1.14	1.25	-	-	-	-	-	-	-
LP	1.25	0.85	1.50	2.10	1.40	3.40	1.80	2.50	4.50
ρ_0	2.370	2.458	2.356	2.350	2.371	2.348	2.330	2.305	1.950

Ein Vergleich der Mischungen M3 und M4 erlaubt Aussagen über den unterschiedlichen Einfluss von Flugasche und Kalksteinmehl als Füllstoff. Fliessfähigkeit und -geschwindigkeit werden durch den Ersatz von Flugasche durch Kalksteinmehl ebenso reduziert wie die Rohdichte, deren Wert infolge des höheren Luftporengehaltes trotz der im Vergleich zur Flugasche (2.23 kg/dm^3) höheren Dichte des Kalksteinmehls (2.7 kg/dm^3) sinkt. Der auf die sphärische From der Flugasche zurückzuführende Kugellagereffekt kann von der durch den Mahlprozess des Kalksteins gebrochenen Partikeloberfläche nicht in gleicher Form gewährleistet werden. Da die mittleren Partikelgrössen von Zement, Flugasche und Kalksteinmehl zudem in etwa identisch sind, können die durch die gebrochene Kalksteinoberfläche geschaffenen Hohlräume nicht durch Feststoffe gefüllt werden, weshalb der Luftporengehalt der Mischung M4 über derjenigen der Mischung M3 liegt.

Die Reduktion des Wasseranspruches durch eine Erhöhung des Verflüssigergehaltes zeigt die in *Kapitel 3.5.4* beschriebene Wirkung des Polycarboxylatethers. Während die Fliessgeschwindigkeit sinkt, steigt die Fliessfähigkeit des Betons M5. Obwohl der Wasser-Bindemittel-Wert gegenüber M3 reduziert ist, steigt der Luftporengehalt, was auf eine durch die höhere Viskosität (niedrigere Fliessgeschwindigkeit) erschwerte Selbstentlüftung schliessen lässt. Dennoch steigt die Rohdichte im Vergleich zu M3, da durch den um 12% reduzierten Wassergehalt mehr Zuschlagstoffe pro Volumeneinheit enthalten sind. Der Einsatz eines stabilisierenden Zusatzmittels (M6) erlaubt zwar eine Reduktion des Bindemittelgehaltes, führt in deren Folge jedoch zu einer reduzierten Stärke der die Zuschlagsstoffe umgebenden Schmierschicht und so zu einer die Fliessfähigkeit einschränkenden Häufung interpartikulärer Wechselwirkungen der Zuschläge. Um bei einem zu M3 identischen Wasser-Bindemittel-Wert die Grenzen der *Relation (4.5)* einzuhalten, musste der Verflüssigeranteil gesteigert werden, weshalb wiederum die Fliessgeschwindigkeit von M6 im Vergleich zu M3 wesentlich niedriger ist.

M7 zeigt die durch den Faserkurzschnitt verursachte Beeinflussung der Frischbetoneigenschaften im Vergleich zu M3. Die in *Kapitel 3.5.5* beschriebene Faser-Faser-Wechselwirkung spielt hierbei die entscheidende Rolle, da die Faserlänge (12 mm) kleiner ist als der Grösstkorndurchmesser der Zuschläge (16 mm). Fliessfähigkeit und Fliessgeschwindigkeit werden reduziert, wohingegen Luftporengehalt und Rohdichte nur geringfügig beeinflusst werden. Die Wirkung höherer Bindemittel- und Fasergehalte zeigen die Werte der Mischung M8. Bezüglich der Fliessfähigkeit kompensieren sich die Wirkungen des niedrigen Zuschlagstoff- und hohen Fasergehaltes, wohingegen die Fliessgeschwindigkeit sinkt, was ebenfalls durch den hohen Anteil an Kalksteinmehl bedingt ist. Hoher Luftporengehalt und niedrige Rohdichte sind auf den hohen Gesamtbindemittelgehalt zurückzuführen. Mischung M9 wurde so konzipiert, dass das in *Kapitel 6* genauer beschriebene Phänomen der multiplen Rissbildung auftritt, dies ist nur mit hohen Gehalten feiner Fasern möglich, die, obwohl keine Zuschlagstoffe zum Einsatz kommen, die Fliesseigenschaften so stark beeinträchtigen, dass das Ausbreitmass die Grenze der Selbstverdichtbarkeit erreicht. Eine detailliertere Auseinandersetzung mit der Wirkung der Fasern auf die Fliesseigenschaften findet sich in *Kapitel 5*.

4.2.2 Hygrische Eigenschaften

4.2.2.1 Globaler Feuchtetransportkoeffizient

Abbildung 4.5 zeigt die Trocknungskurven der Mischungen M1 bis M3. Deutlich ist zu erkennen, dass für den Gesamtwassergehalt $w(M1)_{max} > w(M3)_{max} > w(M2)_{max}$ gilt und dass die Trocknungsgeschwindigkeit in derselben Reihenfolge abnimmt. Obwohl die Probekörper zwischen Herstellung und Messbeginn in einer Umgebungsluftfeuchte von 100% gelagert wurden, zeigt sich bei M2 und M3 bei hohen relativen Feuchten statt eines Austrocknungsprozesses eine Massenzunahme. Bei M3 ist zu beobachten, dass dieser Prozess bei 94% erst nach einer Zeit von ca. 10 Tagen beginnt. Dieses Phänomen besagt, dass ein Feuchtetransport in der der Austrocknung entgegengesetzten Richtung auftritt, was nur möglich ist, wenn

im Innern der Probe eine Reduktion des Feuchtepotentials stattfindet. Ursache hierfür ist die bei niedrigen Wasser-Bindmittel-Werten auftretende endogene Trocknung (siehe *Kapitel 3.2.1*), deren Verläufe weiter unten diskutiert werden.

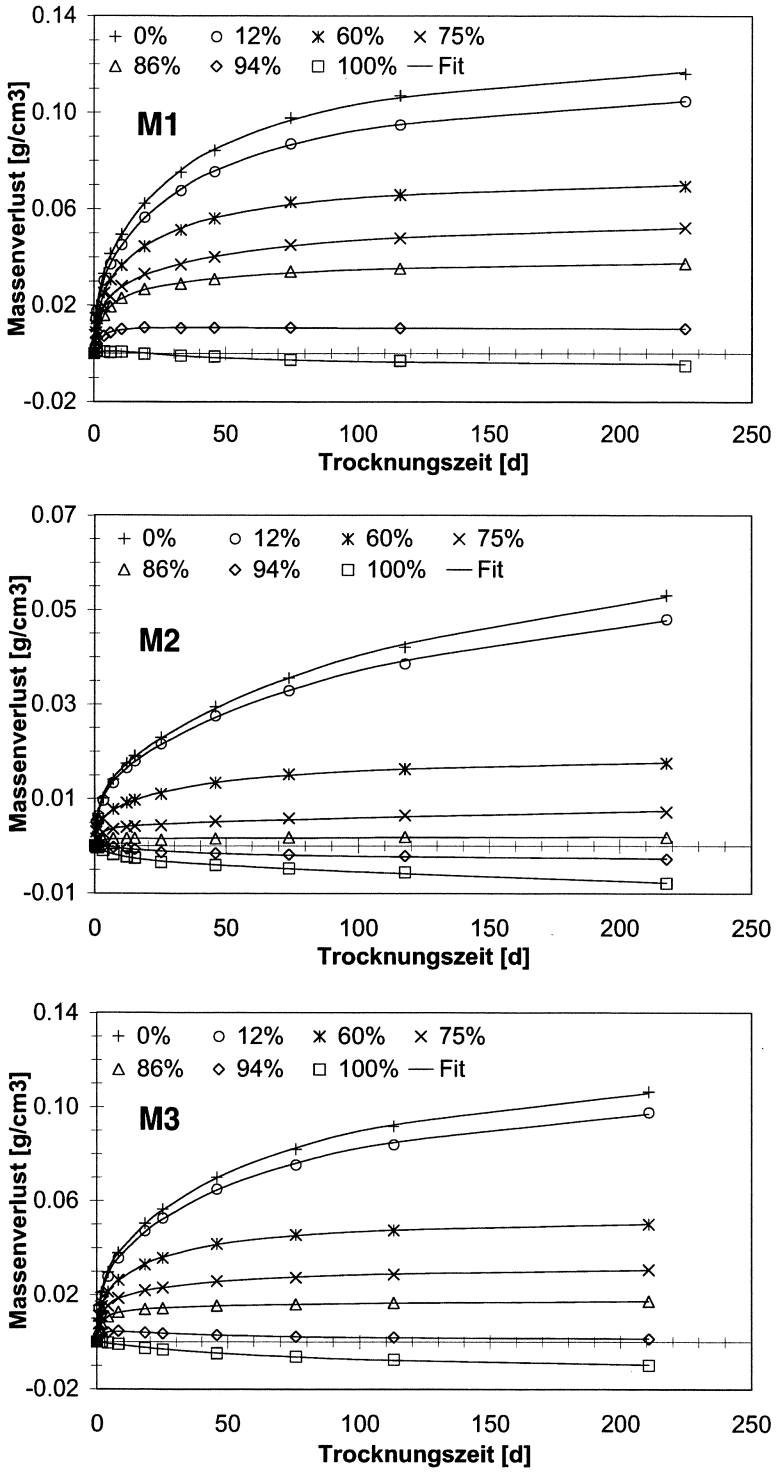


Abb. 4.5: Austrocknungskurven M1, M2 und M3

Da sich M3 und M7 nur durch eine niedrige Menge Polymerfasern unterscheiden, sind bei der Bestimmung der hygrischen Eigenschaften keine Unterschiede feststellbar, weshalb im folgenden auf die Darstellung der Werte für M7 verzichtet wird.

Aus den extrapolierten Endwerten der Trocknungskurven können nun die Sorptionsisothermen bestimmt werden, die den für einen Werkstoff charakteristischen funktionalen Zusammenhang zwischen Gleichgewichtswassergehalt und relativer Feuchte angeben und die zentrale Aussage der Trocknungsversuche darstellen. Aus diesem Grund werden die Trocknungskurven der Mischungen M4 bis M9 nicht dargestellt und lediglich der Verlauf der Sorptionisothermen (siehe *Abbildung 4.6*) diskutiert. Für den Normal- und den hochfesten Beton (M1 und M2) ist deutlich ein S-förmiger Verlauf zu erkennen, der darauf zurückzuführen ist, dass die Feuchteadsorption im porösen Gefüge des Betons durch zwei unterschiedliche Prozesse gesteuert wird. Bei niedrigen relativen Feuchten (im unteren Bereich der Kurve) wird eine erste Molekülschicht Wasser auf der inneren Werkstoffoberfläche angelagert, indem Wasserdampf in den freien Porenraum aufgenommen wird. Bei höheren Feuchten werden weitere Wassermolekülschichten durch Oberflächenkräfte an den Porenwänden angelagert. Die Aufnahme dieser sogenannten Sorptionsfeuchte wurde von Brunauer, Emmett und Teller mit Hilfe der BET-Gleichung beschrieben, die bis zu einer relativen Feuchte von ca. 70% den Zusammenhang beschreibt. Steigt die relative Feuchte auf Werte über 70%, beginnt in den feinen Poren Kapillarkondensation, die mit weiter wachsendem Feuchtepotential auch in immer grösseren Poren stattfindet, da der relative Dampfdruck, bei dem dieser Prozess beginnt, vom Porenradius abhängig ist. In diesem Bereich ist der Zusammenhang durch die Kelvin-Gleichung gegeben. Das durch Kapillarkondensation aufgenommene Wasser ist im Gegensatz zur Sorptionsfeuchte nicht durch Oberflächenkräfte gebunden und wird deshalb auch als ungebundenes Wasser bezeichnet.

Bei den Sorptionsisothermen der Mischungen M3 bis M9 fällt auf, dass deren Verlauf weniger S-förmig ausgeprägt ist, sondern vielmehr linear verläuft und der infolge Kapillarkondensation zu erwartende steilere Anstieg der Kurve überhalb 70% kaum erkennbar ist. Dies lässt darauf schliessen, dass die Porengrössenverteilung der SCC sich von derjenigen konventioneller Betone unterscheidet. Verantwortlich hierfür ist deren hoher Anteil an puzzolanisch reagierender Flugasche, die ein im Vergleich zum hydratisierten Zement wesentlich dichteres CSH-Gel-Gefüge bildet. Da der Wasseranspruch der Flugasche bezüglich der Verarbeitbarkeit jedoch mit derjenigen des Zementes vergleichbar, der Wasserverbrauch durch die puzzolanische Reaktion aber im Vergleich zur Hydratationsreaktion niedrig ist, weisen SCC einen hohen Anteil an Kapillarporen auf. Die Kelvin-Gleichung ergibt nun, dass bei 99% relativer Feuchte alle Poren bis zu einem Durchmesser von 0.1 μm mit ungebundenem Wasser gefüllt sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Anteil an Poren, deren Durchmesser darüber liegt, bei SCC hoch ist. Rougeau, Maillard und Dippe bestätigen diese Vermutung, indem sie die Porengrössenverteilung an hochfesten und selbstverdichtenden Betonen bestimmen *[Roug 99]*. Wird ein Teil der Flugasche durch inertes Kalksteinmehl ersetzt, wird die lineare Ausprägung der Isotherme noch deutlicher (M4 und M8). Eine Reduktion des Wasser-Bindemittelwertes (M5) hingegen bewirkt erwartungsgemäss das Gegenteil. Der Einsatz von HPMC-Stabilisatoren bei gleichem W/B-Wert bewirkt abgesehen vom niedrigeren Maximalwassergehalt keine messbaren Änderungen. Die Mischung M9 hingegen zeigt das beschriebene Verhalten sehr deutlich, was auf den hohen Anteil inerten Kalksteinmehls (33 Massen-%) zurückzuführen ist.

Die Reduktion des Feuchtepotentials infolge endogener Trocknung und der dadurch verursachte innere Wasserverbrauch der Mischungen M2, M5 und M9 sind in Abbildung 4.7 dargestellt und bestätigen die Abhängigkeit dieses Phänomens vom Massenverhältnis zwischen Wasser und reaktivem Bindemittel (Zement, Mikrosilika und Flugasche) W/B. Die Werte des Wasserverbrauchs werden durch Umrechnung der mit kapazitiven Sonden bestimmten Feuchtepotentialen mit Hilfe der Sorptionsisothermen ermittelt. Bei den Mischungen M1, M3, M4, M6, M7 und M8 liegen diese Werte zwischen 0.99 und 1.0 und damit an der Messbereichsgrenze des verwendeten Sondentyps. Endogene Trocknung wird bei selbstverdichten-

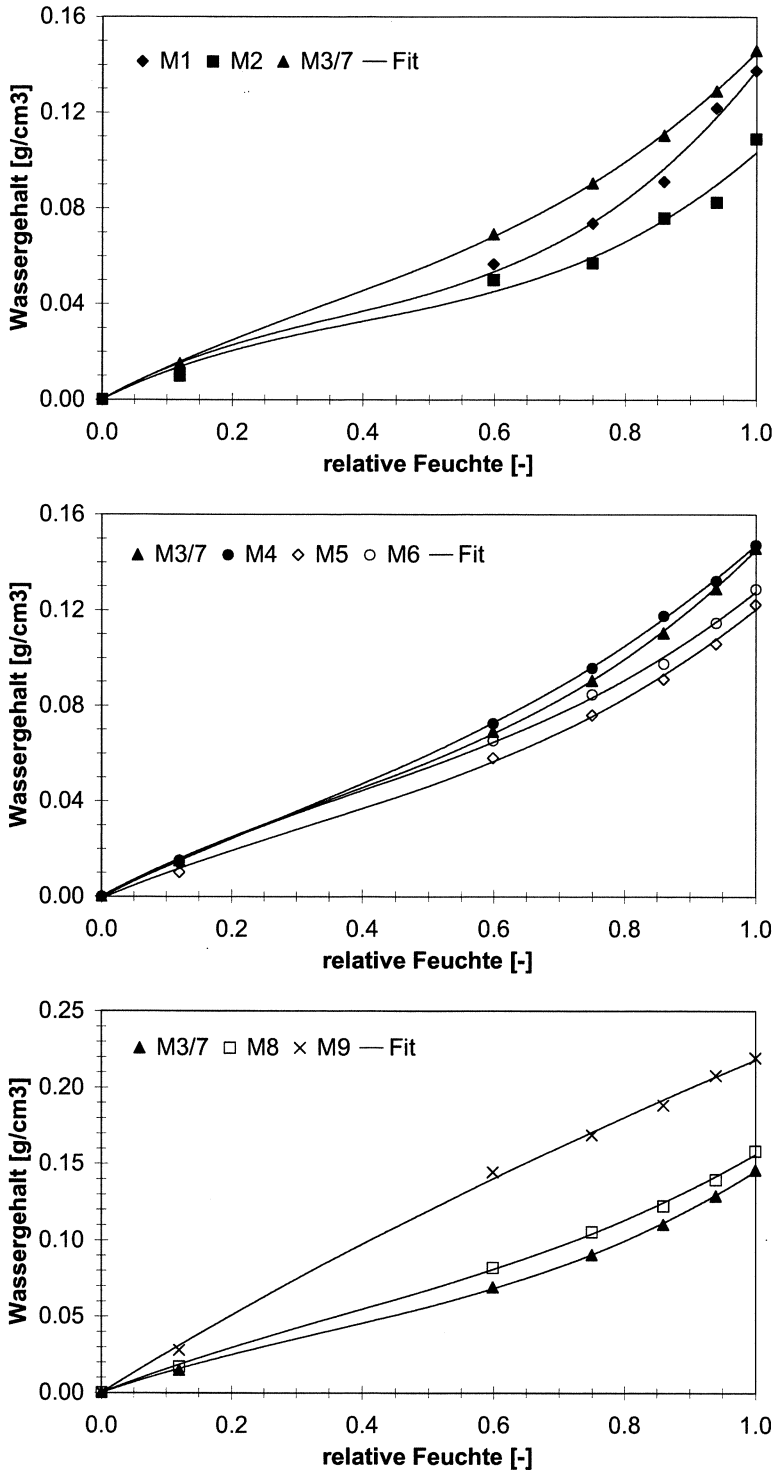


Abb. 4.6: Sorptionsisothermen (Gleichgewichtswassergehalte)

den Betonen (M5 und M9) demzufolge nur durch hohe Verflüssigergehalte erreicht, die im Bereich des Sättigungspunktes liegen und ist bezüglich ihers Ausmasses nicht mit demjenigen hochfester Betone (M2) vergleichbar.

Mit den bisher dargestellten Ergebnissen sind die Input-Grössen zur Bestimmung des globalen Feuchtetransportkoeffizienten $D(w)$ nach *Abbildung 4.2* gegeben. Die endogene Trock-

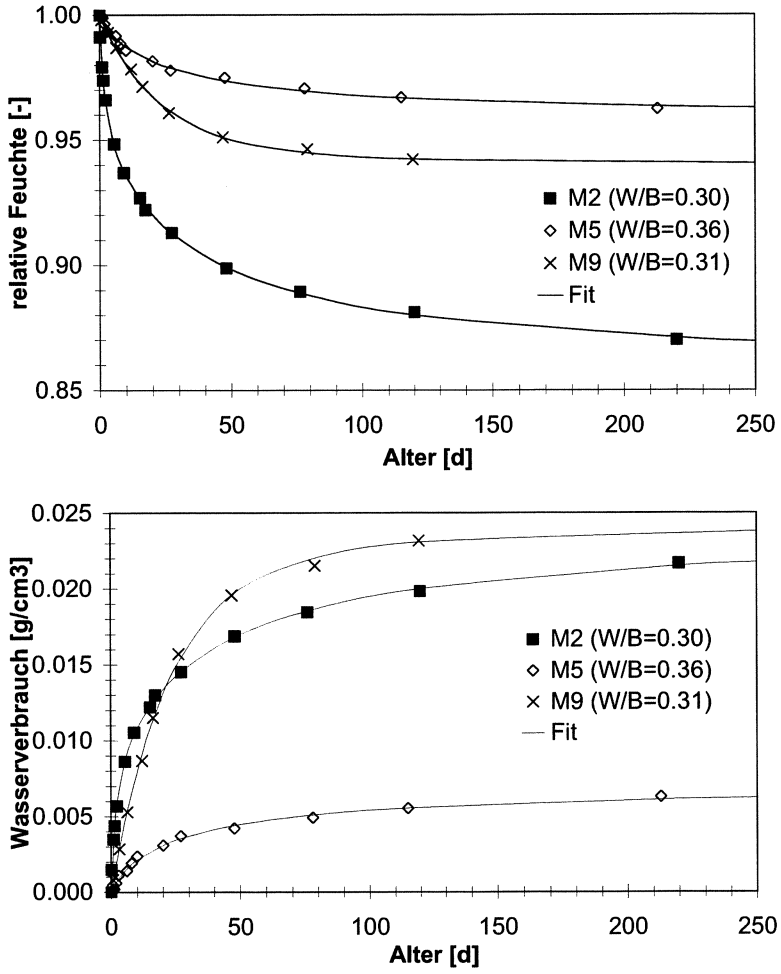


Abb. 4.7: Endogene Trocknung

nungsfunktion $Q(t)$ entspricht hierbei dem in *Abbildung 4.7 (unten)* dargestellten Verlauf. Die so für $D(w)$ erhaltenen Funktionen erlauben die Berechnung der experimentell bestimmten Austrocknungskurven. Selbst die durch endogene Trocknung verursachten Massenzunahmen der Probekörper der Mischungen M2, M5 und M9 bei hohen Feuchten werden zufriedenstellend wiedergegeben. Mit Hilfe der Sorptionsisotherme kann der Transportkoeffizient schliesslich als Funktion des Feuchtepotentials angegeben werden. Die entsprechenden Exponentialfunktionen in der Form von *Gleichung (3.5)* sind in *Abbildung 4.8* dargestellt.

Beim Vergleich der Transportkoeffizienten von M1, M2 und M3 fällt auf, dass derjenige des hochfesten Betons (M2) niedrig ist, jedoch eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Feuchtepotential aufweist. Der infolge des Mikrosilikas und des tiefen W/B-Wertes dieses Betons hohe Anteil an Gel- und Mikorkapillarporen bei niedriger Gesamtporosität und die ausgeprägte endogene Trockung reduzieren die Geschwindigkeit der Feuchtediffusion bei relativen Feuchten bis ca. 80% auf einen Bruchteil derjenigen von Normal- und selbstverdichtendem Beton, wohingegen bei höheren Feuchtepotentialen der relative Unterschied abnimmt. Die Mischungen M1 und M3 unterscheiden sich im Gegensatz dazu nur wenig, wobei die Abhängigkeit vom Feuchtepotential bei M3 sogar weniger deutlich ausgeprägt ist. Dies bestätigt den nahzu linearen Verlauf der Sorptionsisotherme von M3 und den hohen Anteil an Poren, die auch bei hohen Feuchten infolge ihres Durchmessers nicht durch Kapillarkondensation füllbar sind. Der Ersatz von Flugasche durch Kalksteinmehl bei konstantem Wassergehalt (M4) erhöht den Transport-

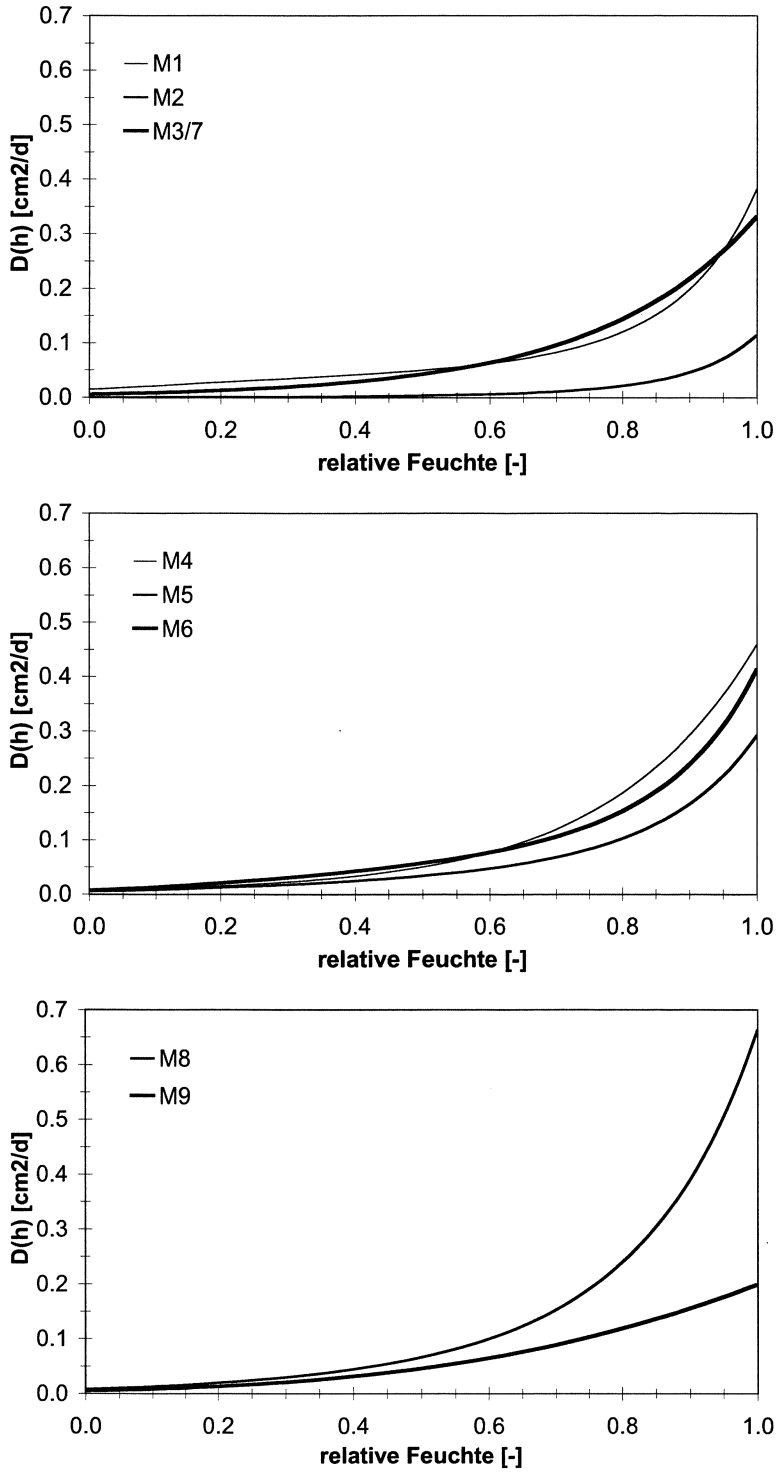


Abb. 4.8: Globale Feuchtetransportkoeffizienten $D(h)$

koeffizienten im gesamten Feuchtebereich, wohingegen eine Reduktion der Flugasche bei identischem W/B-Wert (M6) zu einer Reduktion bei hohen Feuchtepotentialen führt. Eine Reduktion des W/B-Wertes (M5) bestätigt die auch bei M2 festgestellte höhere Abhängigkeit des Transportkoeffizienten von der relativen Feuchte mit steigendem Feuchtepotential. Für hohe Bindemittel- und Fasergehalte (M8) ergeben sich deutlich höhere Maximalwerte, was auf ei-

nen hohen Anteil an Makro- Meso- und Mikrokapillarporen schliessen lässt. Eine Besonderheit ist bei M9 festzustellen, dessen Transportkoeffizient auch bei hohen Feuchten keine überproportionale Steigerung aufweist. Im wesentlichen handelt es sich bei diesem Beton um ein faserverstärktes Bindemittel ohne Zuschläge, das demzufolge keine Grenzflächenübergangszonen zwischen Matrix und Zuschlagskörnern aufweist, deren Porosität im Vergleich zum ungestörten Bindemittel höher ist.

Auf eine detailliertere Diskussion der Feuchtetransportmechanisemen anhand der gemessenen Daten wird verzichtet, da es für den weiteren Verlauf der Arbeit ausreichend ist, mit den bestimmten Diffusionskoeffizienten, die Feuchteverteilung in trocknenden Betonbauteilen berechnen zu können. Die zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Austrocknungskurven soll als Rechtfertigung hierfür ausreichen. Eine tiefergehende Auseinandersetzung mit diesem Thema findet sich z.B. bei Pleinert *[Plei 98]* und deren Anwendung auf zementgebundene Werkstoffe unter anderem bei Martinola *[Mart 00]*.

4.2.2.2 Hygrischer Ausdehnungskoeffizient

Um anhand der orts- und zeitabhängigen Feuchteverteilung, die sich nun mit Hilfe der *Gleichung (3.2)* bestimmen lässt, die dadurch verursachten Verformungen berechnen zu können, wurde anhand der Schwindkurven der Verlauf des hygrischen Ausdehnungskoeffizienten für Feuchtepotentiale zwischen 50 und 100% bestimmt.

Exemplarisch sind in *Abbildung 4.9* die zeitabhängigen Schwindverformungen der Mischungen M1 bis M3 dargestellt. Vergleichbar mit der bei den Austrocknungskurven zu beobachtenden Massenzunahme der Mischung M2 zeigt sich hier bei hohen Umgebungsluftfeuchten ein Quellvorgang, der auf eine Feuchtigkeitsaufnahme infolge endogener Trocknung zurückzuführen ist. Messungen des endogenen Schwindens bestätigen diesen Prozess für die Mischungen M2, M5 und M9. Da die endogene Trocknung und damit auch das endogene Schwinden ortsunabhängig stattfinden, verursacht dieser Teil der Schwindverformung keine Verformungsgradienten und reduziert demzufolge das Risiko der Oberflächenrissbildung. In selbstverdichtenden Betonen jedoch kann endogenes Schwinden nur durch hohe Verflüssiger- und niedrige Wassergehalte erreicht werden (M5). Wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, führt dies jedoch zu hohen Viskositätswerten und damit zu niedrigen Fliessgeschwindigkeiten, was nicht für alle Applikationen geeignet ist.

Den Schwindkurven der Mischung M3 bei Umgebungsluftfeuchten von 100% zu Folge, sollte auch hier endogenes Schwinden messbar sein. Da dies nicht bestätigt werden konnte, ist der leichte Quellprozess in diesem Fall auf einen Feuchteverlust der Probekörper bei deren Vorbereitung zurückzuführen.

Die aus den Schwindkurven ermittelten Endwerte des Schwindmasses werden nun in Abhängigkeit der relativen Feuchte aufgetragen. Die resultierende Kurve, deren Verlauf in etwa demjenigen eines Polynoms fünften Grades entspricht, ist für die Mischungen M2, M5 und M9, die zusätzlich endogen schwinden, in *Abbildung 4.10* dargestellt. Die Koordinaten der dicht beieinander liegenden Messpunkte (M9) bei hohen Feuchtegehalten stammen hierbei von den Ergebnissen der Bestimmung des endogenen Trocknens (Abszissenwerte) und des endogenen Schwindens (Ordinatenwerte).

Es ist zu erkennen, dass sie dem Verlauf der Endschwindmasskurve exakt folgen. Der Verlauf dieser Kurven ist im betrachteten Bereich zweiteilig. Während sie im Bereich zwischen 40 und 70% relativer Feuchte flach verläuft, wird ihre Steigung bei höheren Feuchtepotentialen grösser. Dies entspricht dem aufgrund des Münchner Modells zu erwartenden Verlauf (siehe *Kapitel 3.2.2*).

In *Tabelle 4.6* sind die Endwerte des endogenen ($\varepsilon^{\infty}_{end}$) und des Trocknungsschwindens ($\varepsilon^{\infty}_{hyg}(h)$) für unterschiedliche Gleichgewichtsfeuchtepotentiale zusammengefasst:

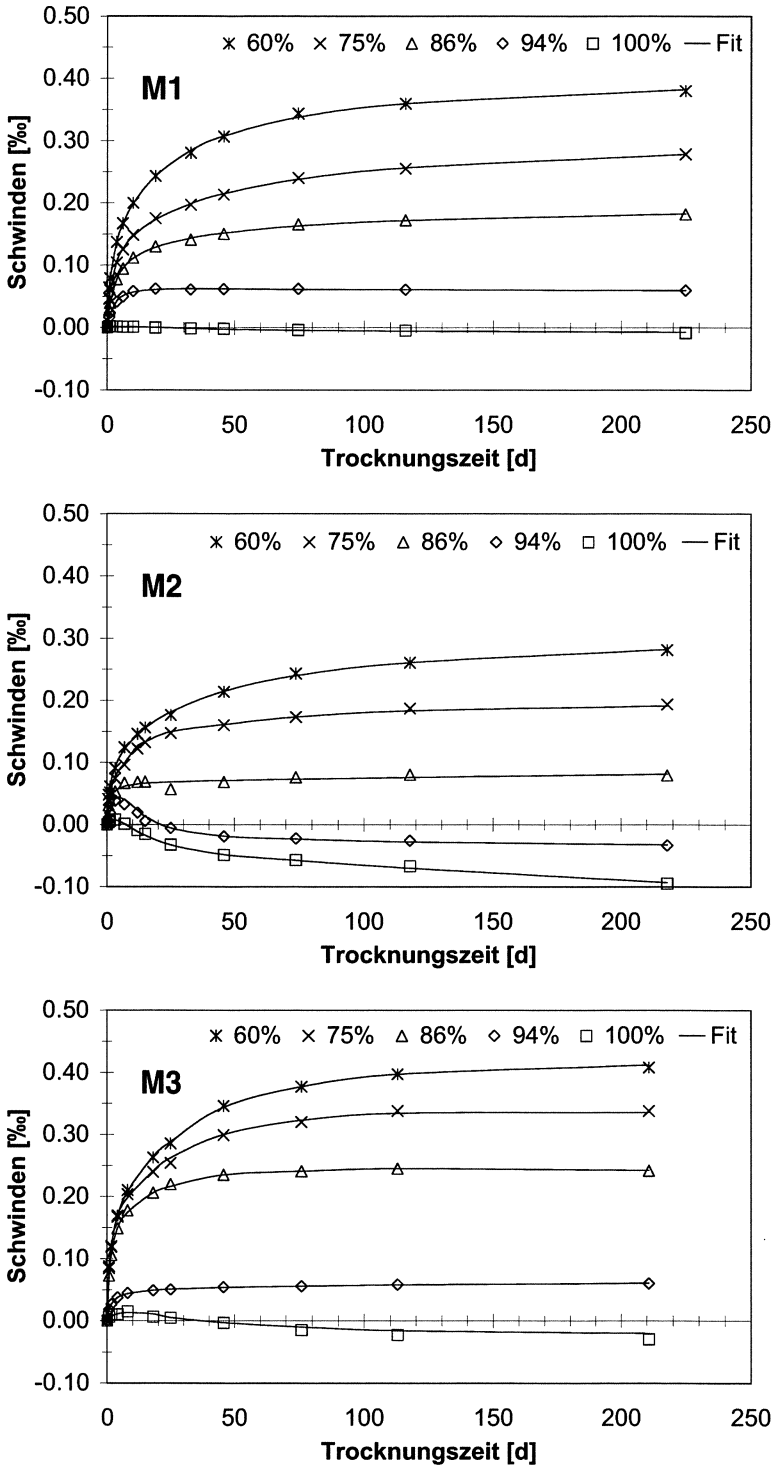


Abb. 4.9: Schwindkurven M1, M2 und M3

Wie nun der Werkstoff während eines Trocknungsprozesses auf die entsprechende Änderung des Feuchtepotentials reagiert, lässt sich besser an den in *Abbildung 4.11* dargestellten hygrischen Ausdehnungskoeffizienten ablesen, die aus diesen Werten ermittelt werden können. Es ist deutlich die starke Abhängigkeit von der relativen Feuchte zu erkennen.

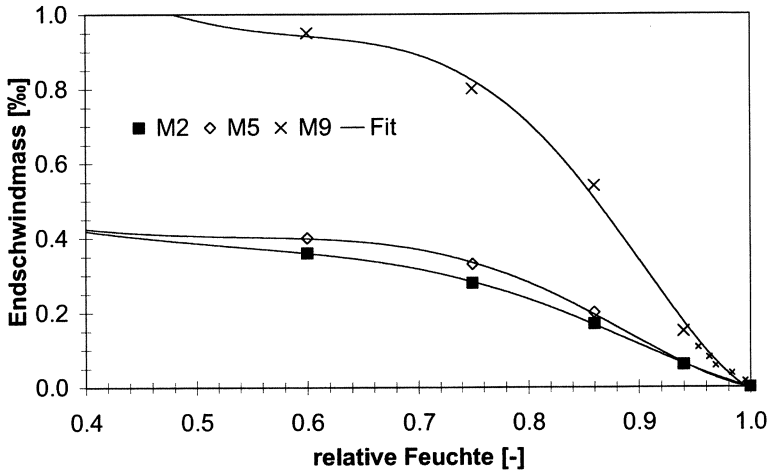


Abb. 4.10: Endschwindmasskurven für M2, M5 und M9

Tab. 4.6: Endschwindmasse [Promille]

	$\varepsilon^{\infty}_{hyg}(0.6)$	$\varepsilon^{\infty}_{hyg}(0.75)$	$\varepsilon^{\infty}_{hyg}(0.86)$	$\varepsilon^{\infty}_{hyg}(0.94)$	$\varepsilon^{\infty}_{end}$
M1	0.421	0.323	0,208	0.068	-
M2	0.363	0.281	0.168	0.060	0.081
M3/7	0.452	0.375	0.275	0.092	-
M4	0.440	0.381	0.237	0.079	-
M5	0.420	0.328	0.207	0.071	0.042
M6	0.460	0.400	0.253	0.090	-
M8	0.532	0.452	0.285	0.081	-
M9	0.950	0.800	0.541	0.149	0.350

Anhand der dargestellten Verläufe wird ersichtlich, wie durch ein hohes Mass an endogenem Schwinden eine weitere Reduktion des Rissbildungsrisikos erreicht werden kann. Es bewirkt nicht nur einen flacheren Gradienten der Schwindverformung im oberflächennahen Bereich, sondern führt auch dazu, dass der Beton durch innere Trocknung ein Feuchtepotential erreicht, in dessen Bereich die durch weiteren Feuchteverlust verursachte Schwindverformung gegenüber hohen Feuchtepotentialen kleinere Werte erreicht.

Beachtet man, dass die Fläche unterhalb der Kurve mit der unteren Grenze x dasjenige Endschwindmass darstellt, das bei einer Austrocknung vom gesättigten Zustand bis zur Feuchte x erreicht wird, lassen sich die wesentlichen Unterschiede des Schwindverhaltens der untersuchten Betone diskutieren. Das hygrische Schwinden zwischen 100 und 80% relativer Feuchte liegt bei allen SCC sowohl über demjenigen des Normal- als auch des hochfesten Betons. Unterhalb von 80% verhält es sich umgekehrt. Dem Münchner Modell zur Folge beruht das Schwinden bei relativen Feuchten überhalb von 80% ausschliesslich auf einer Erhöhung

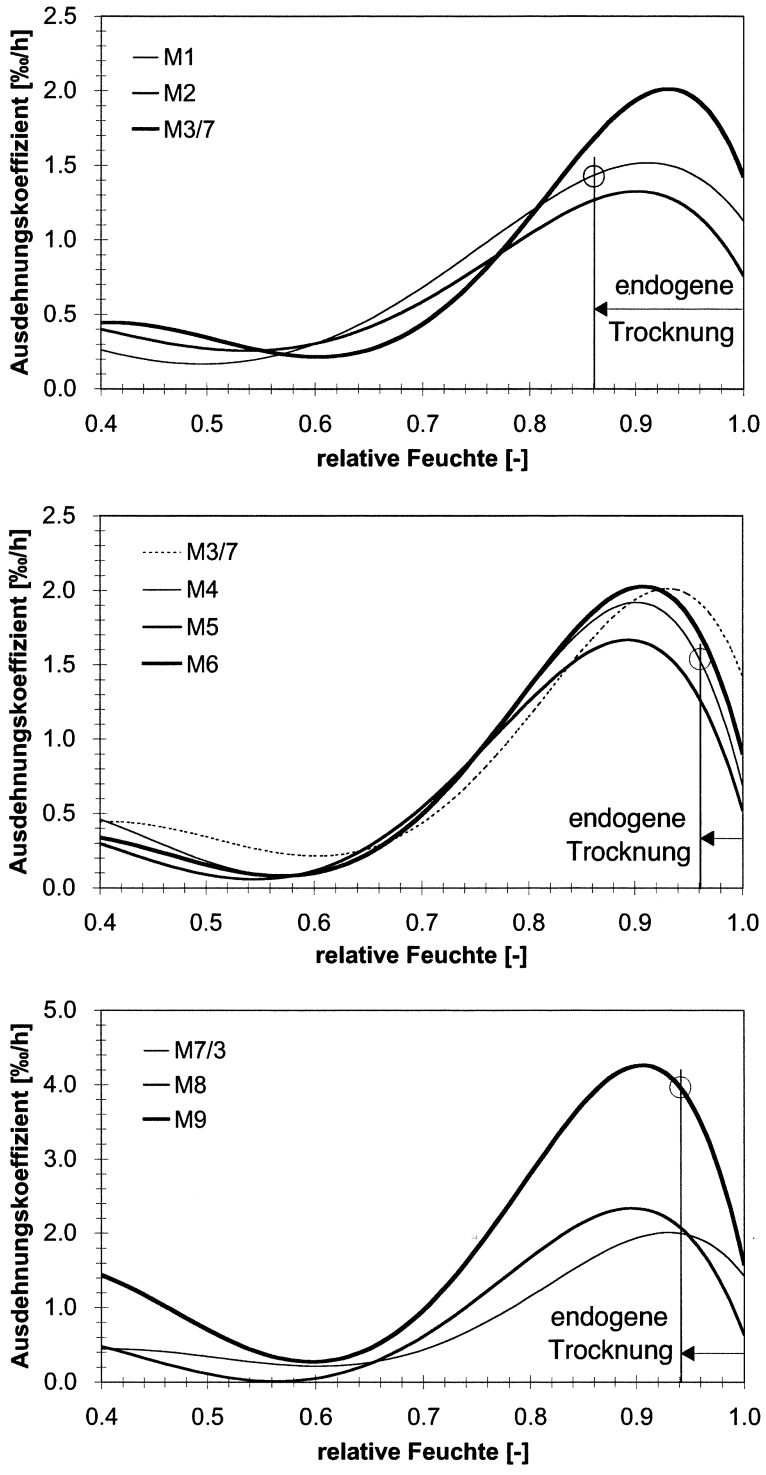


Abb. 4.11: Hygrische Ausdehnungskoeffizienten und Ausmass der endogenen Trocknung

des Spaltdrucks innerhalb des Xerogels, während bei niedrigeren Feuchten, zusätzlich die durch den adsorbierten Wasserfilm reduzierte Oberflächenenergie Einfluss auf das Ausmass der Schwind- bzw. Quellverformung hat. Bei den selbstverdichtenden Betonen scheint der erste Prozess einen grösseren Anteil am Gesamtschwinden einzunehmen.

Allgemein ist festzustellen, dass die Endschwindmasse aller selbstverdichtenden Betone bei 60% relativer Feuchte über denjenigen des Normalbetons (M1) liegen. Eine Reduktion ist weder durch den Teilersatz der puzzolanisch reagierenden Flugasche durch einen inerten Füllstoff (Kalksteinmehl), noch durch die Reduktion des Flugascheanteils mittels stabilisierenden Zusatzmitteln möglich. Im ersten Fall (M4) ist dies darauf zurückzuführen, dass der Wassergehalt konstant gehalten werden musste, um die Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, weshalb der effektive W/B-Wert steigt und der durch die Flugaschereduktion erzielte Effekt kompensiert wird. Im zweiten Fall (M6) sinkt zwar der Bindemittelgehalt bei konstantem W/B-Wert, die sterische Wirkungsweise des HPMC-Stabilisators jedoch führt zu einem weniger dichten CSH-Gel-Gefüge. Auch hier findet eine Kompensation zweier gegenläufiger Einflüsse statt.

Die Mischungen M2 und M5 zeigen, dass unter den betrachteten Variationen lediglich eine Reduktion des W/B-Wertes durch den Einsatz hoher Verflüssigermengen eine messbare Reduktion des Endschwindmasses ermöglicht. Im Gegensatz zu den in der Literatur zu findenden Endschwindmassen selbstverdichtender Betone allerdings fallen die hier bestimmten Werte vergleichsweise niedrig aus und liegen bis lediglich 10% über denen des konventionellen Betons. Grund hierfür ist ein häufig angewendetes Mix-Design-Verfahren, das einen relativ hohen Bindemittelgehalt zur Folge hat (siehe *Kapitel 2.3*). Mischung M8 entspricht einem so entworfenen Beton und weist ein Endschwindmass auf, das um 20% höher liegt als dasjenige von M3 und sogar 28% über dem des Normalbetons (M1). Wie erwartet, weist Mischung M9 (nur Zement und Füllstoffe) mit 0.95mm/m das mit Abstand höchste Schwindmass auf. Selbstverdichtbarkeit und hohe Fasergehalte machen also Rezepturen nötig, die zwangsläufig mit hohen Schwindwerten gekoppelt sind.

4.2.3 Mechanische Eigenschaften

4.2.3.1 Festigkeiten und E-Modul

Die Werte der mechanischen Werkstoffparameter sind in *Tabelle 4.7* für je drei Alter angegeben. Die Standardabweichung liegt für alle Messungen unterhalb von 3%. Die Bruchenergien der faserverstärkten Betone M7, M8 und M9 werden in *Kapitel 5* diskutiert.

Aufgrund der kleinen Anzahl untersuchter Betone ist es nicht möglich, einen statistisch abgesicherten Zusammenhang zwischen Rezeptur und mechanischen Kenngrössen zu ermitteln. Es lassen sich jedoch einige Tendenzen erkennen, die kurz aufgezeigt werden sollen:

Tab. 4.7: Werte der Druck- und Spaltzugfestigkeiten (f_c, f_s) und E-Moduli E

	f_c [MPa]			f_s [MPa]			E [GPa]		
Alter	7d	28d	90d	7d	28d	90d	7d	28d	90d
M1	30.2	39.7	45.6	2.45	2.58	2.78	30.1	31.5	32.2
M2	67.8	80.4	82.4	3.95	4.15	4.31	40.2	42.8	44.2
M3	41.2	52.1	63.2	3.11	3.41	3.76	30.9	33.1	34.8
M4	39.1	46.3	52.2	2.73	3.00	3.31	33.1	34.2	35.1
M5	47.9	59.6	74.6	3.28	3.60	3.97	35.3	36.1	36.9
M6	40.7	50.1	59.0	2.69	2.96	3.15	31.2	32.3	33.1

Tab. 4.7: Werte der Druck- und Spaltzugfestigkeiten (f_c, f_s) und E-Moduli E

	f_c [MPa]			f_s [MPa]			E [GPa]		
Alter	7d	28d	90d	7d	28d	90d	7d	28d	90d
M7	41.0	50.9	61.8	3.05	3.36	3.80	27.6	30.7	33.7
M8	39.4	53.4	63.7	2.79	3.00	3.38	27.1	29.3	33.0
M9	39.7	59.9	75.2	2.90	3.18	3.6	15.4	18.5	20.5

Nimmt man an, dass eine Steigerung des Luftporengehaltes um 1% dieselbe Festigkeitsreduktion bewirkt wie eine Steigerung des W/B-Wertes um 0.02 und trägt man die 28-Tage-Druckfestigkeit über den so korrigierten Wert auf, so ergibt sich der in *Abbildung 4.12* dargestellte Zusammenhang mit guter Korrelation. Die zur Korrektur der W/B-Werte verwendeten Luftporengehalte stammen aus *Tabelle 4.4.* Da das Bindemittel der SCC zwischen 15 und 50% Flugasche enthält, verläuft die Kurve verglichen mit der alleinigen Verwendung von Zement wesentlich flacher und im Bereich zwischen W/B-Werten von 0.36 und 0.56 beinahe linear. Während sich für die 3-Tage-Werte der Druckfestigkeit ein ähnliches Bild ergibt, liegen die 90-Tage-Werte für die selbstverdichtenden Betone relativ zu M1 und M2 höher. Dies ist auf die im Vergleich zur Zementhydratation langsamer verlaufende puzzolanische Reaktion der Flugasche zurückzuführen.

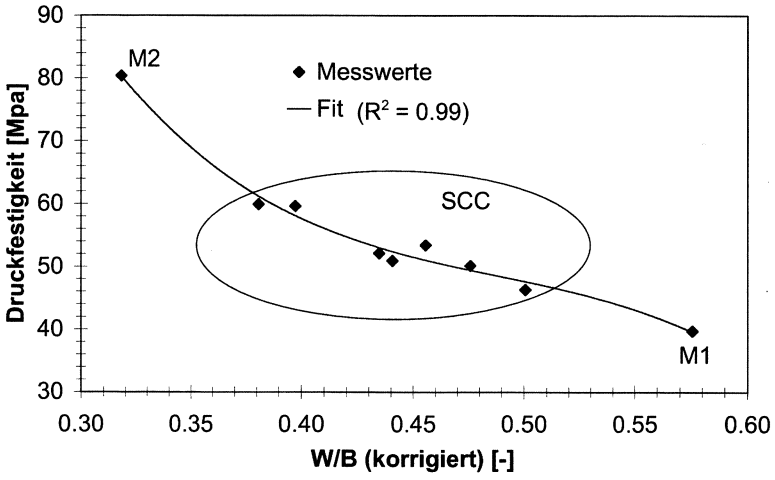


Abb. 4.12: 28-Tage-Druckfestigkeit als Funktion des W/B-Wertes

Die Werte der Spaltzugfestigkeiten liegen für alle Mischungen zwischen 5.3 und 6.5% der jeweiligen Druckfestigkeitswerte, wobei keine eindeutige Korrelation zur Betonzusammensetzung erkennbar ist. Lediglich die tiefen Werte der Mischung M9 lassen sich auf die infolge des hohen Fasergehaltes ebenfalls hohe Fehlstellendichte zurückführen. Der Beitrag der Fasern zum Lasttragvermögen wird bei der Bestimmung der Spaltzugfestigkeit nicht erfasst, da die Versuche kraftgesteuert ablaufen und infolge des plötzlichen Kraftabfalls beim Versagen der

Matrix abgebrochen werden, unabhängig davon, ob bei grösseren Verformungen ein Beitrag der Fasern messbar wäre.

Da der E-Modul eines Kompositwerkstoffes wie Beton als gewichtete Summe der Steifigkeiten seiner Komponenten bestimmt werden kann, und der E-Modul der Bindemittelmatrix verglichen mit dem der Zuschlagstoffe klein ist, weist die Mischung M9 (keine Zuschläge) einen im Vergleich zu ihrer Druckfestigkeit kleinen E-Modul auf. Für die anderen selbstverdichtenden Betone ist, da Ihr Volumenanteil an Bindemittel verglichen mit konventionellen Betonen hoch ist, auch das Verhältnis von Druckfestigkeit zu E-Modul grösser. In *Abbildung 4.13* liegen aus diesem Grund die Messpunkte der SCC unterhalb des in verschiedenen Normen als Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen angegebenen konkaven Bogens zwischen M1 und M2. Wie bei der Spaltzugfestigkeit ist auch beim E-Modul aufgrund der in vielen Punkten unterschiedlichen Rezepturen eine Quantifizierung des Zusammenhangs nicht möglich.

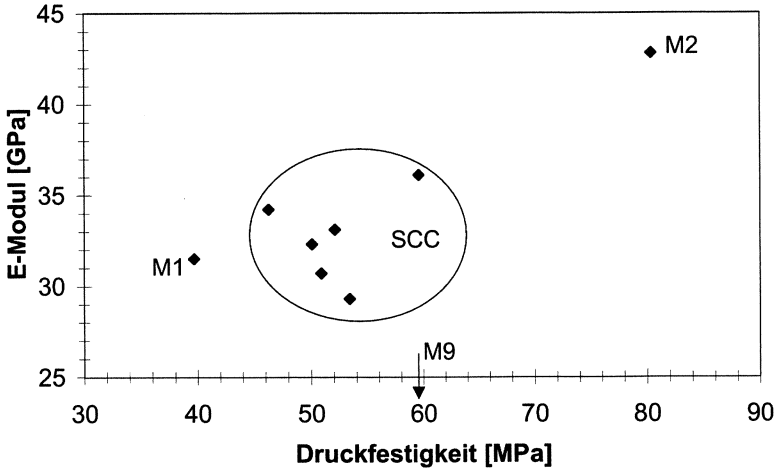


Abb. 4.13: Zusammenhang zwischen E-Modul und Druckfestigkeit (28d)

4.2.3.2 Kriechen

Abbildung 4.14 zeigt das in *Kapitel* beschriebene spezifische Grundkriechen der untersuchten Mischungen in doppelt-logarithmischer Darstellung. Da die relevanten Unterschiede an den Ergebnissen derjenigen Messungen, die bei einem Beton-Alter von 3 Tagen begonnen wurden, ausreichend deutlich werden, wird auf eine Darstellung der im Alter von 28 Tagen begonnenen Messungen verzichtet. Ausserdem erweist sich die Möglichkeit, als Kriechfunktion einen Potenzansatz zu wählen, als geeignet.

Wie andere zeitabhängige Verformungsparameter, wie beispielsweise das Schwinden, wird auch das Ausmass der Kriechverformung primär von der Beschaffenheit und dem Volumenanteil des Bindemittels beeinflusst. Der hochfeste Beton (M2) mit einem infolge seines tiefen W/B-Wertes und dem zur Anwendung gekommenen Mikrosilika äusserst dichten Gefüge und einer niedrigen Gesamtporosität zeigt die mit Abstand kleinste Kriechverformung.

Die Kurven der Normal- und selbstverdichtenden Betone liegen ausnahmslos höher und unterscheiden sich, abgesehen von M9, untereinander weniger stark als von M2.

Die Zugabe geringer Fasermengen verursacht auch hier keine messbare Änderung (M3/7), wohingegen der Ersatz von Flugasche durch Kalksteinmehl eine leichte Reduktion der Kriech-

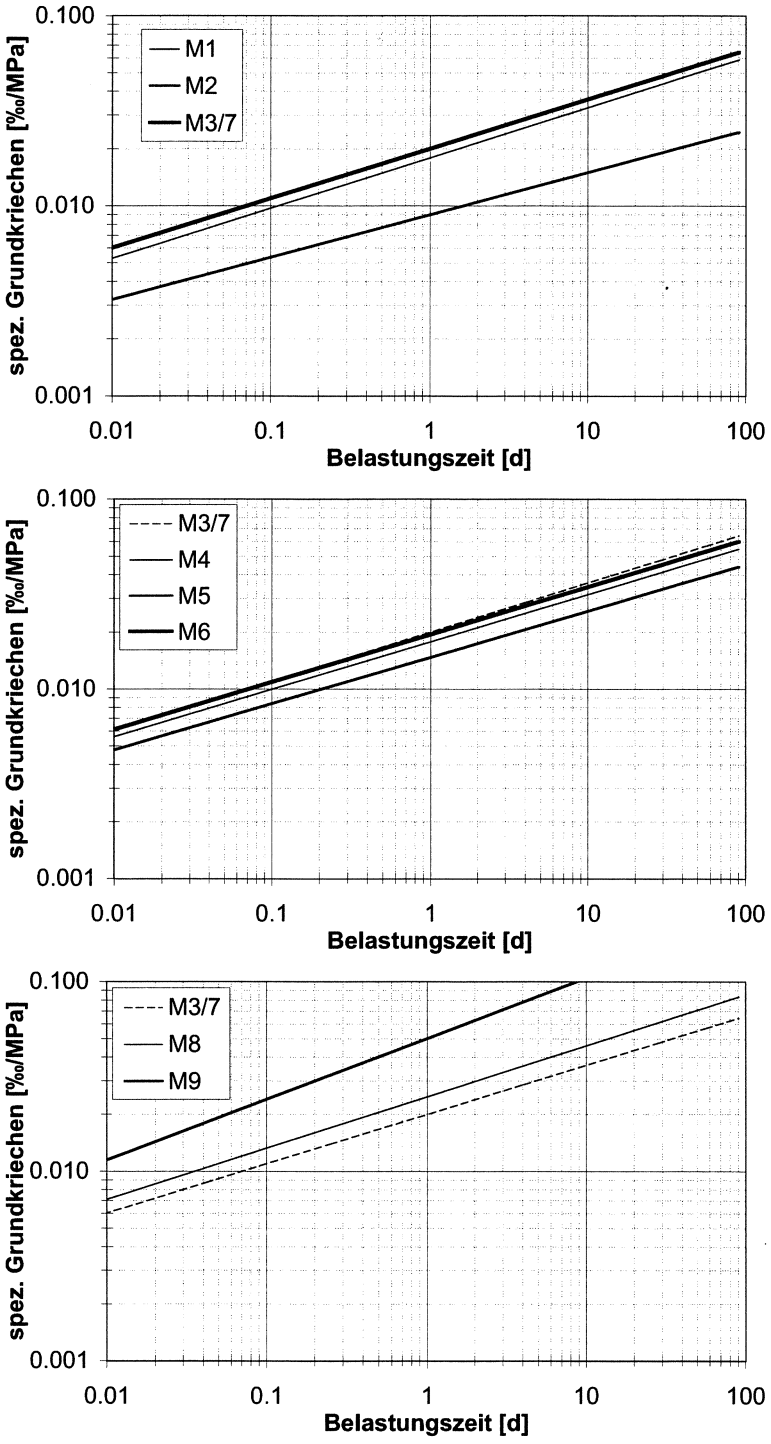


Abb. 4.14: Spezifisches Grundkriechen (Belastungsbeginn im Alter von 3d)

verformung bewirkt (M4). Eine Wirkung der Reduktion des Gesamtbindemittelgehaltes bei M6 bleibt aus, da eine Wirkung dieser Massnahme durch die höhere Gesamtporosität infolge des HPMC-Stabilisierers kompensiert wird. Bei konstantem Bindemittelgehalt bewirkt eine Reduktion des W/B-Wertes von 0.4 (M3) auf 0.36 (M5) hingegen eine Reduktion der Kriechverformung um etwa 15%.

Umgekehrt verhält es sich bei der Mischung M8, deren Bindemittelvolumenanteil um knapp 30% über demjenigen von M3 liegt und die infolgedessen eine um ca.15% höhere Kriechdehnung aufweist. Noch deutlicher wird der Zusammenhang bei M9, deren zeitabhängige Verformung unter konstanter Belastung nach 100 Tagen diejenige der anderen Betone um nahezu eine Grössenordnung übersteigt, was auf das Fehlen der Zuschlagstoffe zurückzuführen ist.

4.2.3.3 Bruchenergie und Dehnungsentfestigungsverhalten

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Ergebnissen weisen die Resultate der Bruchenergiebestimmung eine vergleichsweise hohe Standardabweichung von bis zu 20% auf. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass sich die Ligamentfläche der Probekörper mit einer Dimension von 67.5x70mm bezogen auf den Grösstkorndurchmesser von 16mm an der unteren Grenze der repräsentativen Probengrösse befindet, und dass die entstehende Bruchfläche nicht in jedem Fall vertikal verläuft, was dazu führt, dass ihre Grösse schwierig bestimmbar ist. Die zeitliche Veränderung der spezifischen Bruchenergie bewegt sich im betrachteten Zeitrahmen von 7 bis 90 Tagen in einem Bereich, der deutlich kleiner ist als derjenige der Standardabweichung, weshalb die Diskussion auf die im Alter von 28 Tagen bestimmten Werte beschränkt wird.

Neben der spezifischen Bruchenergie werden ausserdem mittels inverser Analyse die Parameter der bilinearen Entfestigungsfunktion bestimmt. Am Beispiel der Mischung M3 zeigt *Abbildung 4.15* einen Vergleich der experimentell und der numerisch bestimmten Kraft-Verformungskurve für diejenigen Entfestigungsparameter, die die beste Übereinstimmung ergeben. Die 5 pro Mischung und Alter experimentell bestimmten Kurven wurden zu diesem Zweck gemittelt.

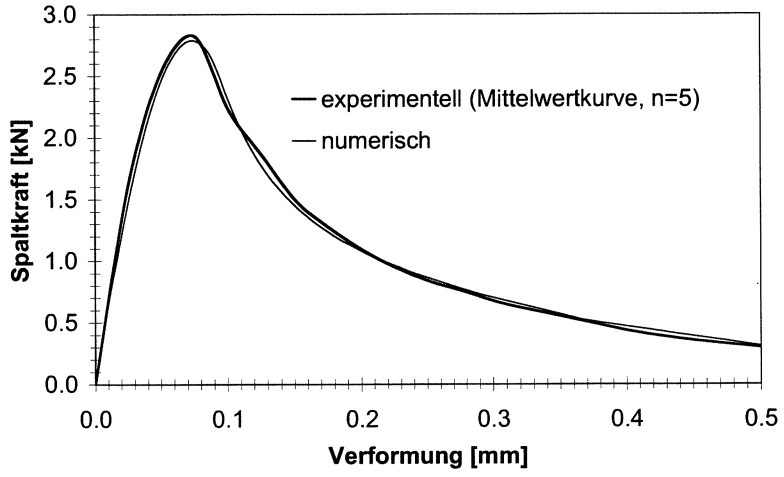


Abb. 4.15: Ergebniss des Keilspaltversuchs an M3 (28d)

Die so ermittelten Entfestigungsfunktionen und deren Parameter sind für die nicht faserverstärkten Betone M1 bis M6 in *Abbildung 4.16* dargestellt.

Die niedrige Bruchenergie und der flach verlaufende zweite Ast der entsprechenden Entfestigungsfunktion der Mischung M2 sind auf die im Vergleich zu den anderen Betonen deutlich weniger geschwächte Grenzflächenübergangszone zwischen Matrix und Zuschlägen zurückzuführen. Diese Schwächung ist auf eine im Vergleich zur sonstigen Matrix hohe Porosität die-

ser Zone zurückzuführen, die im Fall des Einsatzes von Mikrosilika stark reduziert wird. Dies hat zur Folge, dass die Festigkeit dieser Zone diejenige der Zuschläge übertrifft, weshalb es zum Bruch der Zuschläge kommt. Dies reduziert die Wirkung der Zuschläge als sogenannte „crack arrester", die dazu führt, dass ein Matrixriss während seines Wachstums auf ein Zuschlagskorn trifft und für eine weitere Ausbreitung seine Richtung in der Art ändern muss, dass er entlang der Grenzflächenübergangszone weiterwachsen kann. Dieser Prozess absorbiert mehr Energie als das Brechen des Zuschlagskorns. Bricht nun infolge einer ungeschwächten Grenzflächenübergangszone ein grosser Anteil der Zuschläge, ist auch der Prozess der Zuschlagskornverzahnung überhallb von w_1 weniger stark ausgeprägt. Der dadurch bedingte Unterschied im Dehnungsentfestigungsverhalten der Mischungen M1 und M2 ist deutlich zu erkennen.

Neben der Ausbildung der Grenzflächenübergangszone beeinflusst auch der Bindemittelvolumenanteil die Intensität des Phänomens des „crack arresting". Je niedriger dabei der Zuschlagstoffanteil ist, desto weniger Energie wird durch die Rissbildung absorbiert. Die Ergebnisse für die Mischungen M3, M4 und M6 bestätigen diese Vermutung. Ihre Bruchenergie liegt zwischen derjenigen des Normal- und des hochfesten Betons. Relevante Unterschiede zwischen diesen selbstverdichtenden Betonen werden nicht deutlich.

Dass neben dem Mikrosilika auch der W/B-Wert Einfluss auf die Ausbildung der Grenzflächenübergangszone und damit die Sprödigkeit hat, wird am Ergebnis für M5 deutlich, dessen Bruchenergie nur wenig über derjenigen des hochfesten Betons liegt. Ursache hierfür ist ebenfalls eine Stärkung dieser Zone, wodurch der Bruch der Zuschläge begünstigt wird.

Tabelle 4.8 zeigt sämtliche Ergebnisse der durchgeführten inversen Analysen der Keilspaltversuche.

4.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ein Vergleich der untersuchten Fest- und Frischbetoneigenschaften zeigt, dass eine Änderung der hygrischen bzw. mechanischen Werkstoffparameter durch Rezepturanpassungen immer auch eine daran gekoppelte Variation der Fliesseigenschaften mit sich bringt. Primär die die Viskosität und damit auch die Thixotropie repräsentierende Trichterlaufzeit, die durch die Verwendung des selbstverdichtenden Betons zum Teil vorgegeben ist, kann nicht immer mit den entsprechenden Festbetoneigenschaften in Einklang gebracht werden (siehe *Kapitel 7*). Die im Vergleich zu konventionellen Betonen möglichen Eigenschaftsklassen sind bei SCC aufgrund der notwendigerweise einzuhaltenden rheologischen Randbedingungen (siehe *Relationen (4.5)* und *(4.6)*) auf eine wesentlich engere Bandbreite beschränkt.

Abbildung 4.17 zeigt einen Vergleich derjenigen Werkstoffeigenschaften, die mit dem Ziel einer Dauerhaftigkeitssteigerung durch Reduktion des Rissbildungsrisikos infolge verformungsgesteuerter Belastungen (z.B. differentielles hygrisches Schwinden) relevant sind, mit der Trichterlaufzeit, die im Gegensatz zum Ausbreitmass um knapp eine Grössenordnung variiert werden kann. Als Mass für die Sprödigkeit dient hierbei die charkteristische Länge, die gemäss *Gleichung (4.7)* definiert ist. Grosse Werte deuten auf eine hohe Duktilität hin, die, bei identischem Schwindmass, das Rissbildungsrisiko reduziert.

$$l_{ch} = \frac{G_f E}{f_t^2} \tag{4.7}$$

Die Duktilität (l_{ch}) der faserverstärkten Varianten von M7, M8 und M9 wird in *Kapitel 5.2.2* diskutiert.

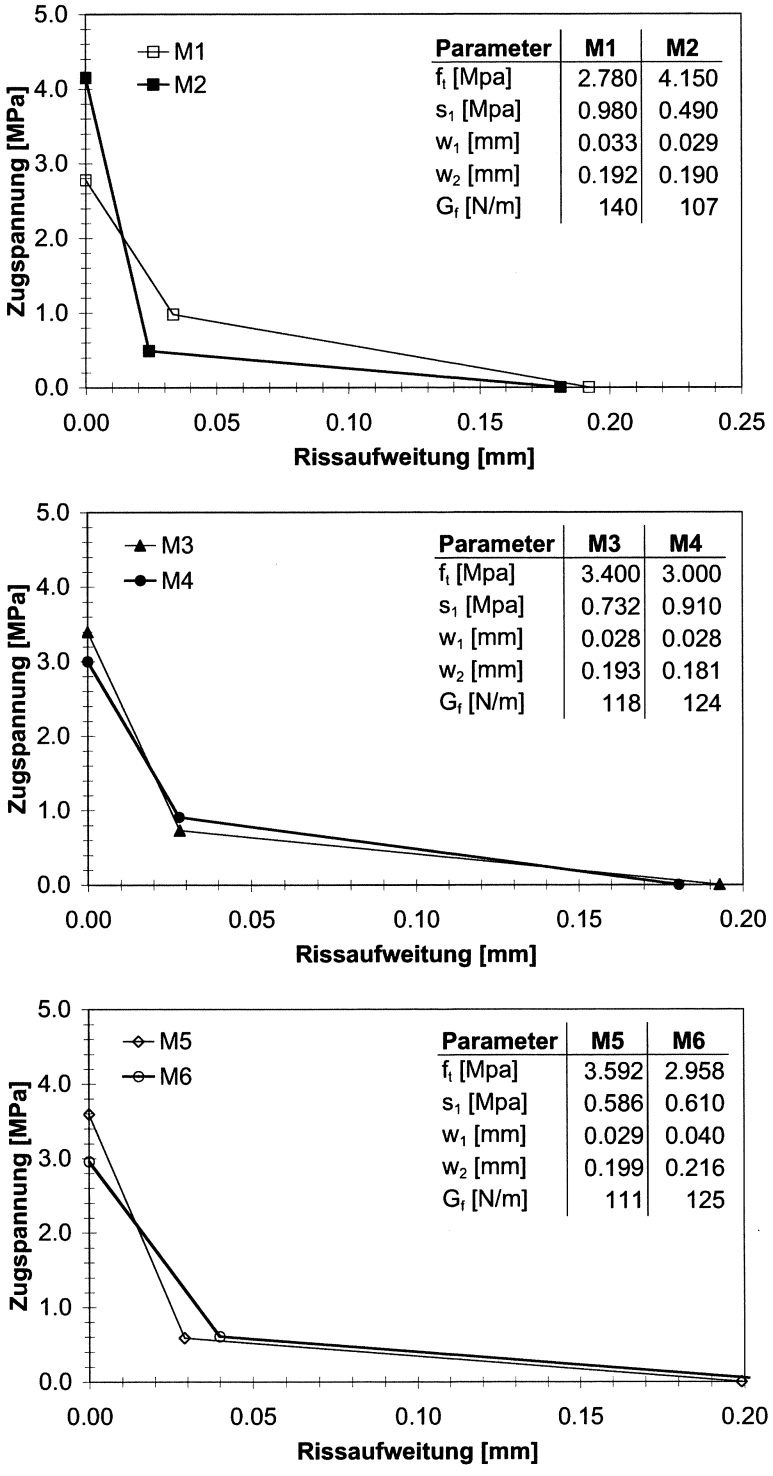


Abb. 4.16: Bilineare Entfestigungsdiagramme (28d)

Das Endschwindmass liegt bei allen selbstverdichtenden Varianten über dem des Normal- und hochfesten Betons und lässt sich nur in relativ engen Grenzen beeinflussen. M8 stellt aufgrund seines hohen Bindemittelgehaltes und M9 aufgrund seiner Konzeption als faserverstärkter Feinstmörtel eine Ausnahme dar. Das tiefste Endschwindmass wird mit 0.42mm/m bei Einsatz grosser Verflüssigermengen und entsprechend niedrigen W/B-Werten erreicht (M5).

Tab. 4.8: Dehnungsentfestigungsparameter und spezifische Bruchenergie G_f

	Alter [d]	f_t [MPa]	s_1 [MPa]	w_1 [mm]	w_2 [mm]	G_f [N/m]
M1	7	2.580	0.710	0.040	0.182	133
	28	2.780	0.980	0.033	0.192	140
	90	2.850	0.988	0.038	0.213	147
M2	7	3.950	0.520	0.024	0.181	95
	28	4.150	0.490	0.029	0.190	107
	90	4.400	0.640	0.024	0.205	118
M3	7	3.100	0.704	0.031	0.183	112
	28	3.400	0.732	0.028	0.193	118
	90	3.764	0.610	0.036	0.203	129
M4	7	2.730	0.656	0.030	0.189	103
	28	3.000	0.910	0.028	0.181	124
	90	3.300	0.834	0.030	0.200	134
M5	7	3.275	0.431	0.035	0.177	95
	28	3.592	0.589	0.029	0.199	111
	90	3.970	0.500	0.033	0.221	120
M6	7	2.695	0.653	0.033	0.187	105
	28	2.958	0.610	0.040	0.216	125
	90	3.150	0.710	0.032	0.240	135

Verbunden damit ist jedoch eine hohe Sprödigkeit, die die Wirkung des reduzierten Schwindens kompensiert. Ausserdem steigt die Viskosität, die für den Einsatz gerade im Bereich der Betonsanierung zu hoch ist (Pumpbarkeit, siehe *Kapitel 7*).

Für M4 und M6 ergibt sich ein anderes Bild. Durch die Verwendung eines kombinierten Flugasche/Kalkstein-Füllstoffes sinkt das Endschwindmass nur geringfügig, da zur Gewährleistung der Fliessfähigkeit ein zu M3 identischer Wassergehalt nötig ist. Die Duktilität jedoch steigt um gut 12%, da der Anteil an Flugasche, die die Festigkeit der Grenzflächenübergangszone zwischen Zuschlag und Matrix beeinflusst indem sie durch puzzolanische Reaktion die Porosität dieser Zone und damit auch das „crack arresting" reduziert, geringer ist. Für die Hertsellung von M6 wurde ebenfalls der Flugascheanteil reduziert, wobei zur Aufrechterhaltung der Fliessfähigkeit und Entmischungsstabilität kein alternativer Füllstoff, sondern ein stabilisierendes Zusatzmittel verwendet wurde. Diese Wirkung ist jedoch mit einer Steigerung der Viskosität verbunden, die die Trichterlaufzeit sogar über den Wert für faserverstärkte Betone des Typs M7 erhöht.

Eine wesentlich ausgeprägtere Beeinflussung der hier diskutierten Festbetoneigenschaften ist durch den Einsatz von Fasern möglich, die aufgrund eines hohen E-Moduls die Duktilität des

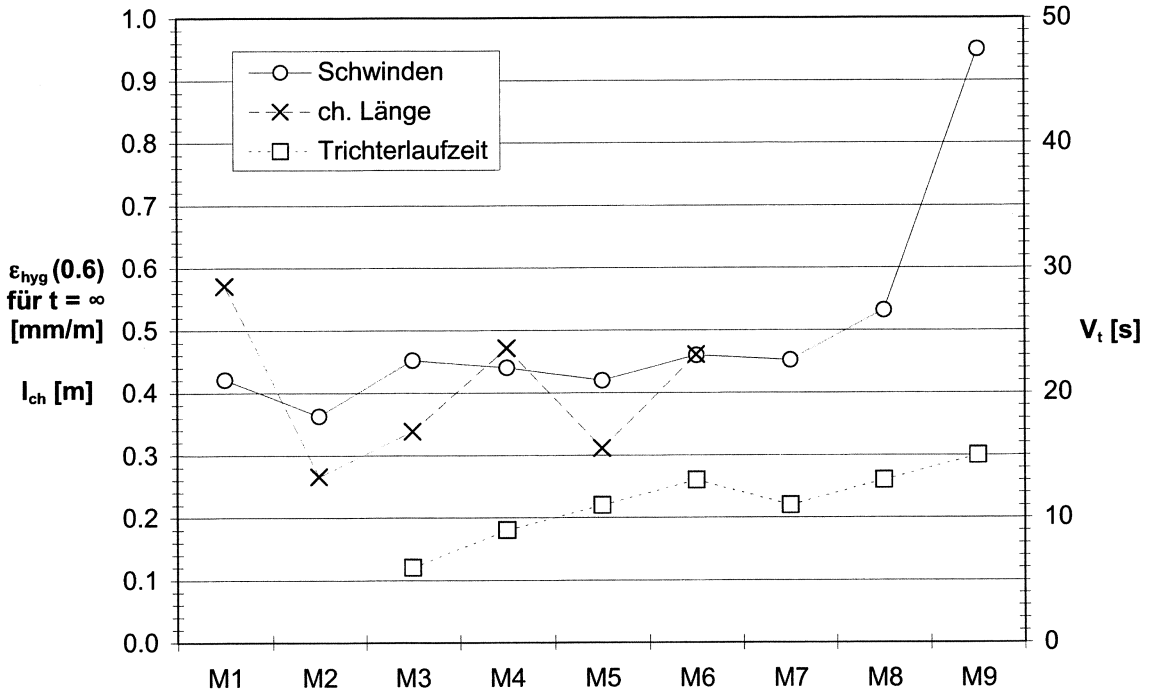


Abb. 4.17: Gegenüberstellung ausgewählter Fest- und Frischbetoneigenschaften

Betons stark erhöhen. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Kriterien für einen gezielten Einsatz solcher Polymerfasern.

5 Optimierung der Faserbewehrung

5.1 Messverfahren, Materialien und Versuchsprogramm

5.1.1 Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften der zur Herstellung der Betone verwendeten Bindemittelleime werden mit einem Rotationsrheometer bestimmt. Da sich der verwendete Typ nicht zur Untersuchung fasermodifizierter Bindemittel eignet, werden zudem Ausbreitmass s_f und Trichterlaufzeit v_t sowohl der Mischungen ohne als auch mit Fasern gemessen. Die so bestimmten empirischen Werte sind indirekt proportional zu den rheologischen Parametern der Fliessschubspannung τ_0 (Ausbreitmass) und der Viskosität η (Trichterlaufzeit) *[Ouch 98c]*. Für die Bestimmung dieser Werte werden der Mörtelkonus nach Haegermann und der Auslauftrichter für Leime und Mörtel verwendet. Da, wie im Fall des Betons, dieser Trichter nicht einheitlich genormt ist, zeigt *Abbildung 5.1* die entsprechenden Abmessungen. Die Durchführung beider Messungen entspricht derjenigen beim Beton.

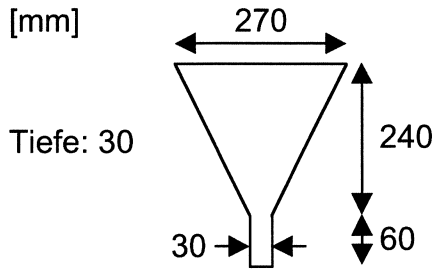


Abb. 5.1: Abmessungen des Auslauftrichters

Um die Übertragbarkeit der so gewonnen Erkenntnisse vom Bindemittel auf den Beton zu überprüfen, werden Ausbreitmass S_f und Trichterlaufzeit V_t auch am Beton bestimmt (siehe *Kapitel 4.1.3.1*). Folgende Überlegungen erlauben eine Ableitung der rheologischen Werkstoffparameter aus den so bestimmten Kenngrössen:

Verantwortlich für die Verformung des Leim- oder Betonkonus bei der Bestimmung des Ausbreitmasses ist die auf den Werkstoff wirkende Gravitation. Die Grösse des sich ergebenden Ausbreitkuchens besagt, welcher Kraft das Material ausgesetzt werden kann, ohne sich zu verformen. Je kleiner das Ausbreitmass, desto höher liegt der Schwerpunkt des Kuchens und desto grösser ist demzufolge die Belastung, bei der das Material nicht weiter verformt werden kann. Dies entspricht der Definition von τ_0, deren Wert somit indirekt proportional zum Ausbreitmass ist.

Beim Auslauftrichter hingegen ist die Belastung, durch die der Werkstoff verformt wird, konstant und die Zeit, die er zum vollständigen Auslaufen benötigt, hängt vom inneren Widerstand des Materials gegen diese Verformung ab. Das Reziprok der Auslaufzeit, also die Verformungsgeschwindigkeit bei konstanter Belastung jedoch, lässt bei Kenntnis des Fliesswiderstandes, die Konstruktion einer Geraden in einem Belastungs-Verformungsgeschwindigkeits-

Diagramm zu, deren Steigung zur Viskosität η des Werkstoffes bei kleinen Verformungsgeschwindigkeiten proportional ist. Diese Bedingung ist bei der Bestimmung der Trichterlaufzeit gegeben.

Parallel dazu werden mit Hilfe eines Rotationsrheomters vom Typ „Viskomat PC" Fliesskurven nach dem Muster von *Abbildung 3.5* bestimmt, indem die sich bei 4 unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten nach Abwarten des Strukturversagens einstellenden Drehmomente bestimmt werden. Durch Regression mit einem geeigneten rheologischen Modell können so Viskositätskoeffizient h und Fliesswiderstand g ermittelt werden.

5.1.2 Mechanische Eigenschaften

5.1.2.1 Einzelfaserauszugversuch

Um die Anwendbarkeit der in *Kapitel 3.4.1* hergeleiteten Beziehung für $P(\delta)$ zu überprüfen, werden Einzelfaserauszugversuche durchgeführt. Die Geometrie der hierfür verwendeten Probekörper und die Versuchseinrichtung sind in *Abbildung 5.2* schematisch dargestellt. Die schräge Mantelfläche des inneren Konus im PVC-Ring ist aufgerauht, so dass während des Versuchs keine vertikale Verschiebung des Probekörpers stattfindet, die infolge von Klemmkräften auf die Faser den Verbund beeinflusst. Nach ihrer Erhärtung wird die Probe einschliesslich des PVC-Rings von der Stahlplatte gelöst und an der fixen Traverse einer Universalprüfmaschine befestigt. Die Kraft wird mit einer 100N Wägezelle gemessen. Die Belastungsgeschwindigkeit beträgt 20μm/s. Um den Einfluss der elastischen Dehnung der Faser entlang ihrer freien Länge und eines eventuellen Schlupfes der Faser in der Klemmbacke zu eliminieren, wird die Steifigkeit dieser beiden Systembestandteile bestimmt und die gewonnen Ergebnisse der Auszugversuche entsprechend korrigiert. Gemessen wird die Verformung v.

5.1.2.2 Direktzugversuche

Während das Verformungsvermögen der faserverstärkten Betone M7 (*Tabelle 4.3*) und M8_1-5 (*Tabelle 5.3*) mit Hilfe der inversen Analyse der Resultate von Keilspaltversuchen charakterisiert wird, werden zur Überprüfung der Anwendbarkeit der in *Kapitel 3.4.2* beschriebenen Beziehung für die Rissüberbrückungsspannung Direktzugversuche an gekerbten Probekörpern der Mischungen M9_1-3 (*Tabelle 5.4*) durchgeführt. Die horizontalen Stirnflächen dieser in *Abbildung 5.3 (links)* dargestellten prismatischen Probekörper werden planparallel geschliffen und auf die ebenfalls planparallel geschliffenen Oberflächen zweier Aluminiumklötze identischer Dimension geklebt, die starr an der festen und beweglichen Traverse der Prüfmaschine fixiert sind. Gemessen werden die Öffnungen v der gegenüberliegenden Kerben mittels Rissweitenaufnehmern, deren Signale gemittelt werden.

Zur Beobachtung des Phänomens der Pseudo-Dehnungsverfestigung von M9_3 infolge Mehrfachrissbildung kamen hingegen Schulterproben (siehe *Abbildung 5.3 rechts*) zum Einsatz, die mit Klemmbacken starr in der Prüfmaschine fixiert werden. Hier wird die Verlängerung v der Probe längs des Bereiches mit konstantem Querschnitt gemessen. Beide Versuche sind verformungsgesteuert. Die Belastungsgeschwindigkeit beträgt in beiden Fällen 20μm/s.

5.1.3 Verwendete Materialien und Versuchsprogramm

Die Rezepturen der untersuchten Bindemittelleime sind in *Tabelle 5.1* zusammengestellt. Die Rezepturen werden so gewählt, dass sie sich bei identischem Ausbreitmass bzw. Fliesswiderstand nur durch ihre Trichterlaufzeit bzw. Viskosität unterscheiden. Dies wird durch die in *Kapitel 3.5.4* beschriebene Variation des Wasser-Verflüssiger-Verhältnisses erreicht, wobei als Ba-

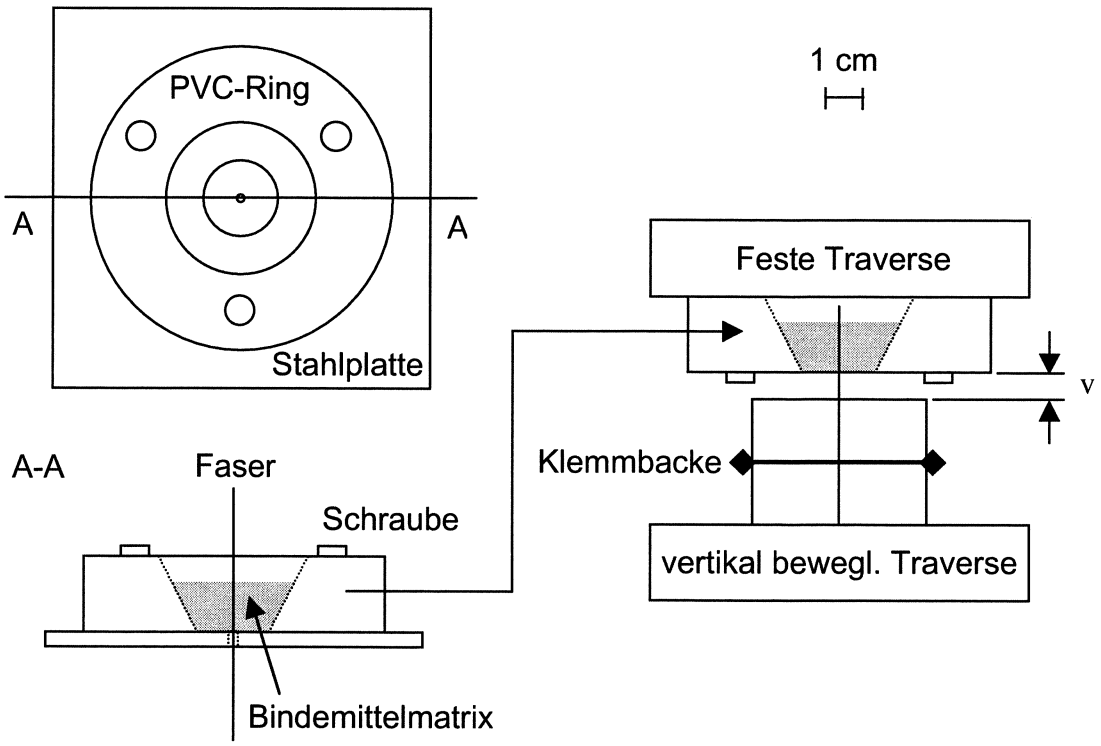


Abb. 5.2: Probekörperschalung (links) und Versuchseinrichtung (rechts)

sis das Bindemittel m_V2 von Beton M8 dient. An diesen Mischungen werden die Grössen g, h, s_f und v_t bestimmt

Der Einfluss der Fasern auf die Rheologie von Bindemitteln unterschiedlicher Viskosität wird mit folgenden Fasermodifikationen der Mischungen m_V1, m_V2 und m_V3 bestimmt, indem s_f und v_t gemessen werden:

Keilspaltversuche und die Bestimmung der Fliesseigenschaften S_f und V_t werden (neben M7) an folgenden Betonrezepturen durchgeführt, deren Bindemittel der Mischung m_V2 entspricht und die, abgesehen von ihren Fasermodifikationen, mit M8 identisch sind.

Für die Einzelfaserauszugversuche werden die Bindemittelmatrizen m_V1, m_V2 und m_V3 sowie Polyvinylalkoholfasern mit einem Durchmesser von 0.1mm verwendet. Die Einbindelänge l_b beträgt in allen drei Fällen 6mm.

An folgenden Variationen der Mischung M9, deren W/B-Wert und Viskosität dem der Bindemittelmatrix m_V2 entspricht, werden die oben beschriebenen Direktzugversuche durchgeführt.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Rheologische Eigenschaften

Abbildung 5.4 zeigt 3 Fliesskurven unterschiedlicher Viskosität bei nahezu identischem Fliesswiderstand. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bei der Berücksichtigung hoher Schergeschwindigkeiten alle Mischungen dem Hershel-Bulkley-Modell entsprechend verhalten. Bei Fliessprozessen, die lediglich durch das Eigengewicht verursacht werden, sind die Verfor-

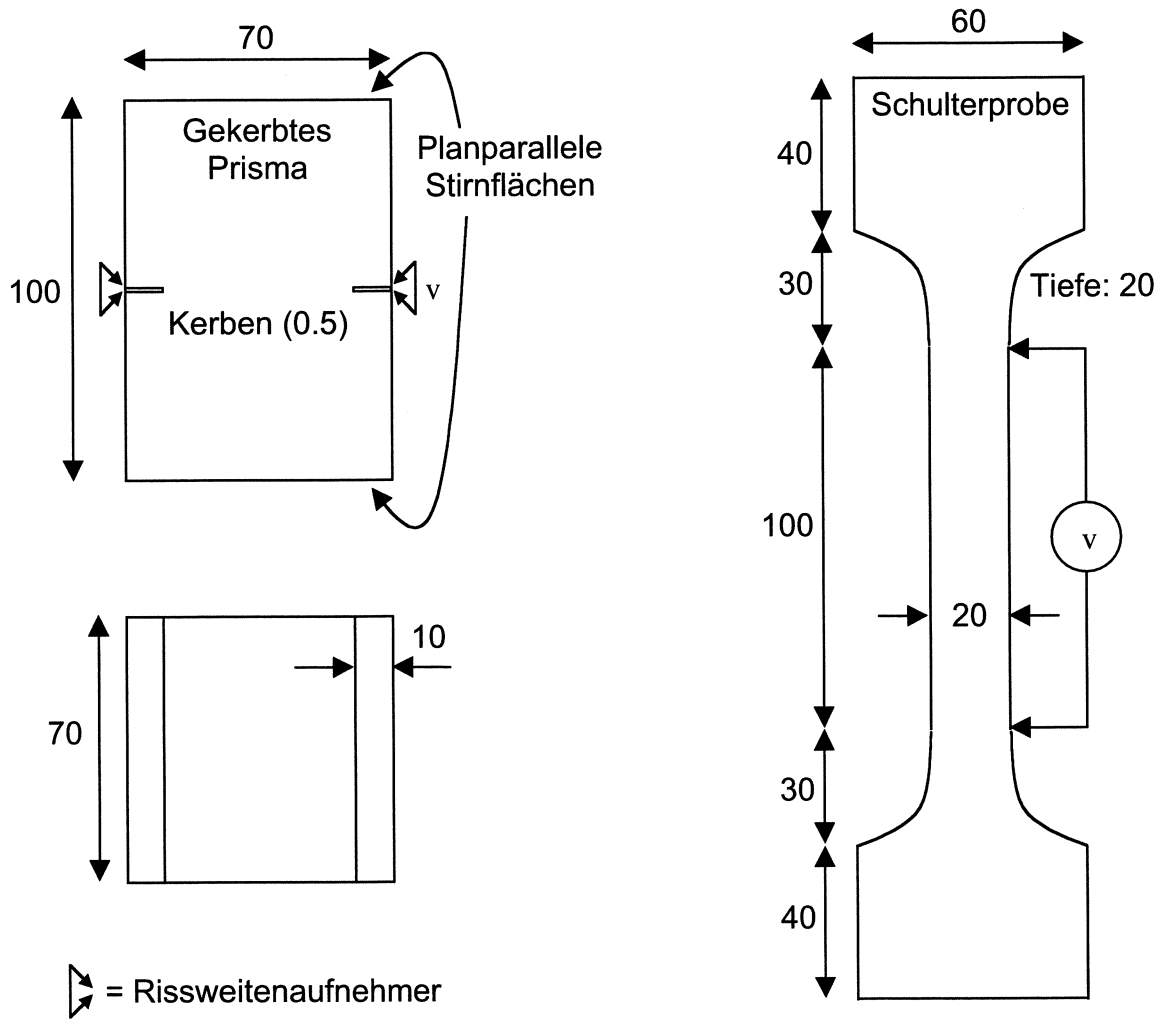


Abb. 5.3: Probekörper für Direktzugversuche (Abmessungen in mm)

Tab. 5.1: Zusammensetzung der Bindemittelleime [kg/m^3]

	m_V1	m_V2	m_V3
Z	853	883	902
F	427	441	451
K	427	441	451
W	364	337	314
v	12.80	18.54	29.74

mungsgeschwindigkeiten jedoch klein. Berücksichtigt man entsprechend nur die Messpunkte, die bei kleinen Schergeschwindigkeiten ermittelt werden und beschreibt das rheologische Ver-

Tab. 5.2: Fasermodifikationen, V_f in Vol-%, L_f und d_f in mm

	V_f = 1.0			
d_f/L_f	6	12	18	24
0.014		x		
0.044		x		
0.100		x		
0.200	x	x	x	x
0.400		x		
0.660		x		

	d_f = 0.200		
V_f/L_f	6	12	18
0.5	x		
1.0		x	
1.5			x
2.0		x	
3.0		x	
4.0		x	

Tab. 5.3: Zusammensetzung der fasermodifizierten Betone

		M8_1	M8_2	M8_3	M8_4	M8_5
Z/F/K/W/A/v		(siehe M8 in *Tabelle 4.3*)				
f	[kg/m^3]	10.4	6.5	13.0	13.0	13.0
	L_f/d_f [mm]	18/0.400	12/0.100	24/0.200	24/0.400	24/0.660

Tab. 5.4: Variationen von M9 (KP: gekerbtes Prisma; SP: Schulterprobe)

	M9_1	M9_2	M9_3
Fasergehalt [Vol-%]	0.5	1.0	2.0
Versuchstyp	KP	KP	KP und SP

halten mit dem Bingham-Modell, erhält man tiefere Werte für den Fliesswiderstand g und den Viskositätskoeffizienten h.

Für einen Vergleich mit den Ergebnissen empirischer Verfahren (Ausbreitmass und Trichterlaufzeit), bei denen dies der Fall ist, sollten die mittels des Bingham-Modells gewonnenen rheologischen Kenngrössen besser geeignet sein. Wie *Abbildung 5.5* zeigt, trifft dies für den Zusammenhang zwischen Ausbreitmass und Fliesswiderstand zu. Hierbei ist zu beachten, dass der Fliesswiderstand keine unmittelbar gemessene Grösse darstellt, sondern lediglich durch Regression aus den Versuchsdaten gewonnen werden kann. Während sich das Ausbreitmass der drei Mischungen in einem für praktische Anwendungen schmalen Fenster von 26.5 bis 28.5 cm bewegt, schwankt der nach Hershel-Bulkley bestimmte Fliesswiderstand zwischen 1.8 und 2.9 Nmm. Die Bingham-Regression hingegen weist eine bessere Überseinstimmung

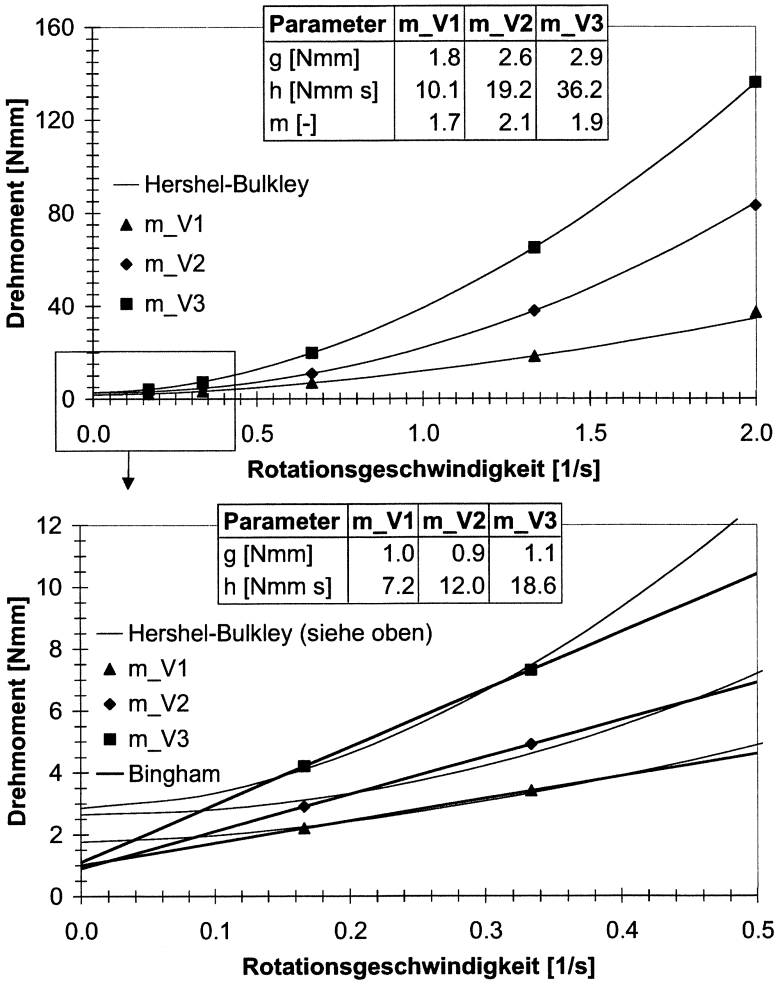


Abb. 5.4: Fliesskurven der Bindemittel m_V1, m_V2 und m_V3

auf (siehe *Abbildung 5.5 links*). Für Trichterlaufzeit und Viskositätskoeffizient ergibt sich in beiden Fällen ein nahezu linearer Zusammenhang im betrachteten Viskositätsbereich (siehe *Abbildung 5.5 rechts*).

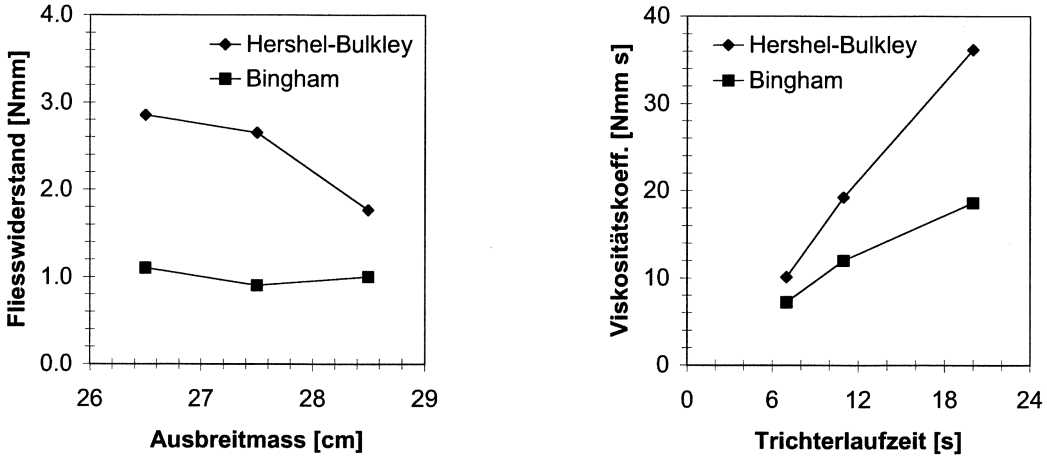


Abb. 5.5: Vergleich der rheologischen Parameter

Abbildung 5.6 zeigt, dass mit steigendem Verflüssiger- und sinkendem Wassergehalt der Feststoffanteil in der Reihenfolge m_V1 -> m_V2 -> m_V3 zunimmt. Bezieht man die unterschiedlichen Viskositätskenngrössen auf die Mischung m_V1 zeigt ein Vergleich mit *Gleichung (3.51)* nach Krieger für $\phi_m = 0.74$ aus *Gleichung (3.62)* und $A = 3.38$, dass sich die Viskositätszunahme in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration abschätzen lässt. Da für hohe Schergeschwindigkeiten die Viskosität überproportional zunimmt, gilt dieser Zusammenhang mit dem für A gewählten Wert nur für die nach Bingham bzw. mittels Trichterlaufzeit bestimmten Viskositätskenngrössen.

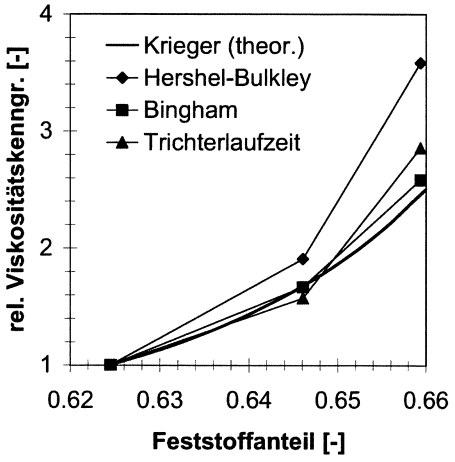


Abb. 5.6: Abhängigkeit der Viskositätskenngrössen vom Feststoffanteil

Während die Fliesskurven aus *Abbildung 5.4* das Phänomen der Strukturviskosität (Thixotropie) nicht zeigen, kann dieses an Hand der Drehmomentänderung über die Zeit abgeschätzt werden. *Abbildung 5.7* zeigt die Abstufung der Rotationsgeschwindigkeit und den sich einstellenden Drehmomentverlauf der drei Bindemittelleime.

Sowohl das Versagen der thixotropen Struktur bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit als auch der partielle Wiederaufbau nach einer plötzlichen Reduktion der Verformungsgeschwindigkeit sind zu erkennen. Je höher die Viskosität des Materials ist, desto grösser wird auch der Unterschied zwischen dem Verformungswiderstand der thixotropen und der gebrochenen Struktur. Hierin liegt der Grund dafür, dass die Entmischungsneigung selbstverdichtender Betone mit zunehmender Matrixviskosität zunimmt. Verantwortlich hierfür ist jedoch die sich in ruhendem Zustand selbst stabilisierende Struktur und demzufolge die Thixotropie des verwendeten Bindemittels. Zurückgeführt werden kann die Thixotropiezunahme mit wachsendem Verflüssigergehalt primär auf den so ebenfalls ansteigenden Feststoffanteil (Packungsdichte). Indem der Wasseranteil bei steigendem Verflüssigergehalt sinkt, wird der mittlere Abstand der Zement,- Flugasche- und Kalksteinpartikel zueinander kleiner und die für eine Relativbewegung der Teilchen notwendige Energie steigt. Dies äussert sich also neben einer niedrigen Fliessgeschwindigkeit bei gegebener Belastung (siehe *Abbildung 5.4*) auch in der zeitabhängigen Reduktion der Belastung bei gegebener Verformungsgeschwindigkeit (siehe *Abbildung 5.7*).

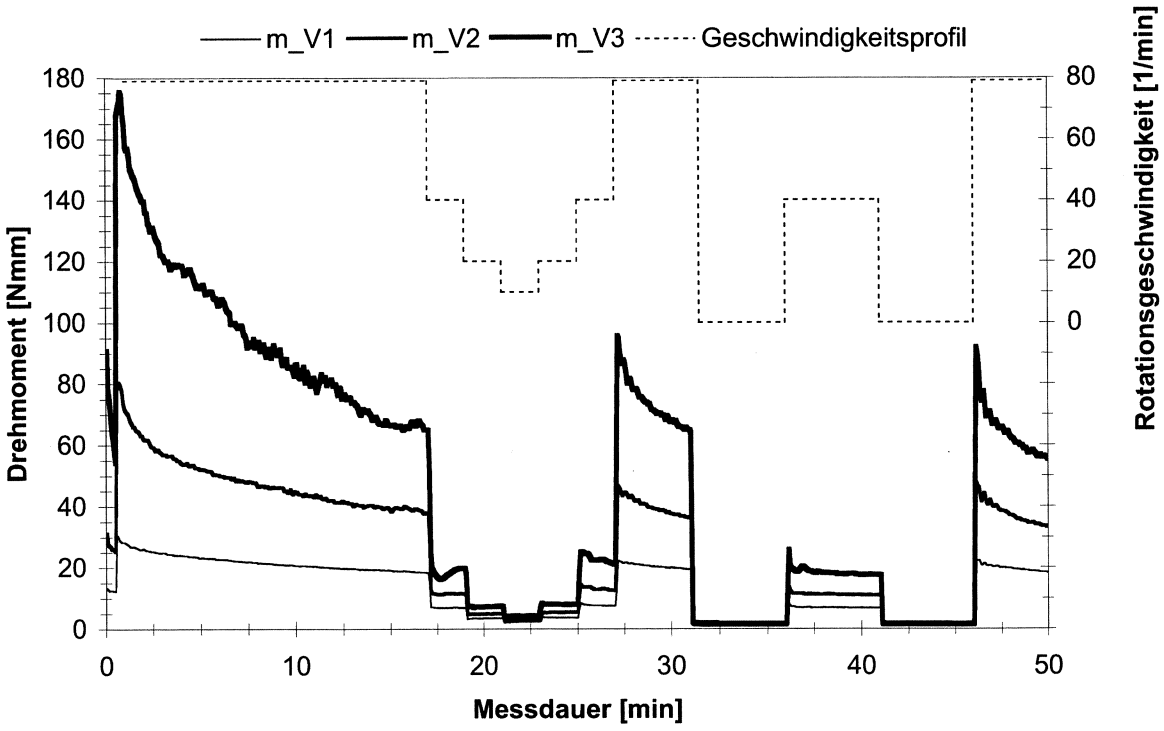


Abb. 5.7: Drehmomentverlauf als Funktion der Belastungsgeschwindigkeit und der Zeit

Auch ist zu erkennen, dass das Ausmass des Strukturversagens von der Belastungsgeschichte abhängt. Unmittelbar nach der Herstellung der Matrix, die infolge des Mischens bereits von einer Scherbelastung begleitet ist, zeigt die Messung zu Beginn des Strukturversagens eine Drehmomentreduktion pro Zeiteinheit, die sich von denjenigen im Verlauf des Expe-

rimentes nach kurzen Ruhephasen unterscheidet. Der Wiederaufbau der Struktur ist ebenfalls zeitabhängig.

In *Abbildung 5.8* ist die Abhängigkeit des als Mass für die Thixotropie tauglichen Strukturversagens als relative Abnahme des Drehmomentes pro Zeiteinheit in Abhängigkeit des Feststoffanteils für die Messperiode zwischen 1 und 17min dargestellt. Im Gegensatz zum Potenzgesetz für die Viskosität (siehe *Abbildung 5.6*) zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Das Entmischungsrisiko eines SCC sinkt demzufolge mit steigendem Feststoffanteil.

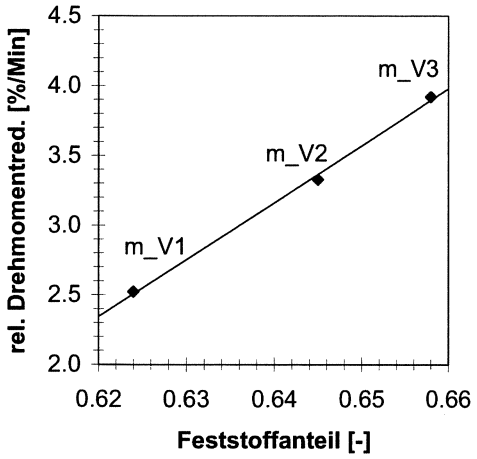


Abb. 5.8: Thixotropes Verhalten als Funktion des Feststoffanteils

Die Untersuchung des Einflusses von PVA-Faserkurzschnitt auf Ausbreitmass und Trichterlaufzeit zeigt ein unerwartetes Ergebnis. Werden Faservolumenanteil V_f und Faserlänge L_f konstant gehalten, existiert ein Faserdurchmesser d_f, dessen Überschreiten zu einer Erhöhung des Ausbreitmasses und einer Reduktion der Laufzeit führt, die Fliesseigenschaften also verbessert. Mit steigender Viskosität der Matrix sinkt dieser Durchmesser. Indem die Längsachsen der Fasern sowohl beim Füllen der Versuchseinrichtung als auch beim Fliessprozess parallel zur Fliessrichtung ausgerichtet werden, findet bei diesen Fasern keine direkte Faser-Faser-Wechselwirkung statt. Faser und Matrixmantel bilden eine Einheit, die während des Fliessprozesses keine inneren Verformungen erfährt, was die für das Fliessen nötige Energie reduziert. In den folgenden Darstellungen wird die relative Trichterlaufzeit (siehe *Gleichung (5.1)*) als Funktion der Fasergeometrie und des Faseranteils dargestellt.

$$v_{t,\,rel} = v_t / v_{t,\,Ref} \tag{5.1}$$

$v_{t,\,rel}$	relative Trichterlaufzeit [-]
v_t	Trichterlaufzeit [s]
$v_{t,\,Ref}$	Trichterlaufzeit der Matrix ohne Fasern [s]

Wird der Faserdurchmesser bei konstantem Faseranteil und konstanter Faserlänge variiert, zeigt sich eine logarithmische Abhängigkeit der relativen Trichterlaufzeit vom Reziprok des Durchmesserquadrates (*Abbildung 5.9*). Entscheidend hierbei ist die Erhöhung der Anzahl Einzelfasern pro Volumeneinheit, die die Häufigkeit und Intensität der Faser-Faser-Wechselwirkung im wesentlichen mitbestimmt. Die Zunahme der Faseranzahl hat ausserdem zur

Folge, dass sich die Fliessfelder der Einzelfasern auch ohne direkten Faserkontakt beeinflussen und demzufolge die relativen Trichterlaufzeiten mit sinkendem Faserdurchmesser stark überproportional zunehmen.

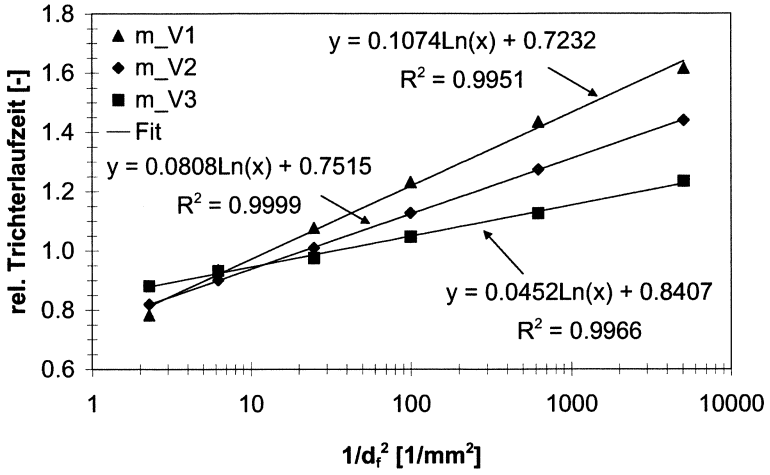


Abb. 5.9: EInfluss des Faserdurchmessers auf die relative Trichterlaufzeit, L_f=12mm, V_f=1Vol-%

Steigt der Faservolumenanteil bei konstantem Faserdurchmesser und konstanter Faserlänge, entspricht dies ebenfalls einer Zunahme der Faseranzahl pro Volumeneinheit. Auch hier lässt sich die Abhängigkeit durch eine logarithmische Funktion von V_f mit guter Korrelation beschreiben. Wie bei allen Ergebnissen ist auch hier der starke Einfluss der Matrixviskosität zu beobachten (*Abbildung 5.10*).

Wird bei konstantem Volumenanteil durch eine Erhöhung der Faserlänge, das Seitenverhältnis (aspect ratio) der Fasern vergrössert, wird der Einfluss der Faseranzahl pro Volumenanteil deutlich. Während bei der Orientieurng der Faserlängsachse parallel zur Fliessrichtung bei steigender Faserlänge mehr Energie absorbiert wird, sinkt die Intensität der Faser-Faser-Wechselwirkung infolge der Reduktion der Faseranzahl. Im Gegensatz zu einer Erhöhung des Volumenanteils, ist der Einfluss der Faserlänge weniger stark ausgeprägt (*Abbildung 5.11*)

Kombiniert man nun die Variation des Faservolumenanteils und der Faserlänge, so stellt man fest, dass sich die Kombination nicht durch Superposition der einzeln ermittelten Einflüsse beschreiben lässt. Vielmehr beeinflussen sich beide Grössen gegenseitig. *Abbildung 5.12* zeigt, dass die experimentell bestimmten relativen Trichterlaufzeiten eine logarithmische Abhängigkeit vom Produkt der die einzeln bestimmten Werte beeinflussenden Faktoren L_f und $V_f^{1.7}$ zeigen. Auch diese Ergebnisse verdeutlichen, dass zur Beschreibung die Faseranzahl pro Volumenanteil, die bei diesen Mischungen konstant ist, alleine nicht ausreicht.

Unter der Annahme, dass sich nicht nur Länge und Volumenanteil, sondern auch der Durchmesser der Fasern bezügliche ihrer Wirkung auf das Fliessverhalten gegenseitig beeinflussen, können nun alle Ergebnisse in einem Diagramm dargestellt und die Abhängigkeit der Trichterlaufzeit von einer gemeinsamen Grösse ermittelt werden (*Abbildung 5.13*). Der so gewonnene Zusammenhang kann zur Abschätzung der Wirkung einer Fasermodifikation verwendet werden, die infolge einer Bemessung bruchmechanischer Eigenschaften notwendig ist.

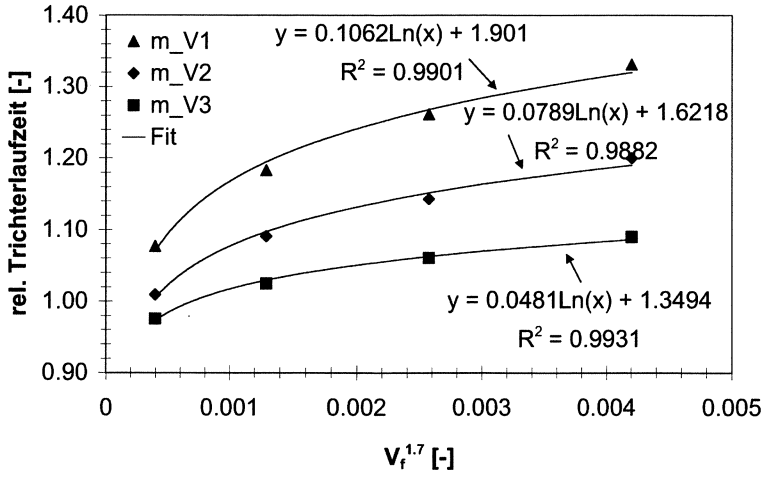


Abb. 5.10: Einfluss des Faservolumenanteils auf die relative Trichterlaufzeit, d_f=0.2mm, L_f=12mm

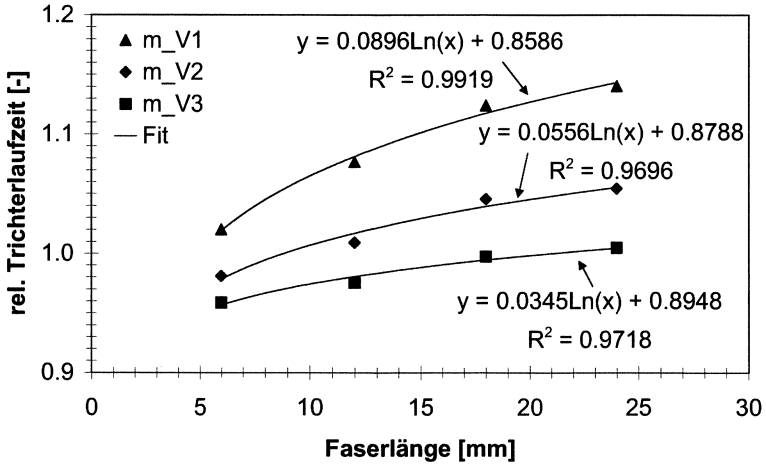


Abb. 5.11: Einfluss der Faserlänge auf die relative Trichterlaufzeit, d_f=0.2mm, V_f=1Vol-%

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen erlauben lediglich die Formulierung eines empirischen Zusammenhanges zwischen den Eigenschaften der Fasermodifikation und einer Viskositätskenngrösse. Eine quantitative Bestimmung der Einflüsse erfordert die Messung der physikalischen Viskosität η und der Faser-Faser-Wechselwirkungen *[Serv 00]*. Im Gegensatz zu den vielen, in der Literatur zu findenden empirischen und semi-empirischen Ausdrücken für den Einfluss einer Fasermodifikation auf die relative Viskosität *[Hoch 97]*, konnte hier jedoch nachgewisen werden, dass die Viskosität der Matrix einen bedeutenden Einfluss auf die Wirkung der Fasern ausübt. So bewirkt eine Steigerung des Bingham-Viskositätskoeffizienten von 7.2 Nmm s (m_V1) auf 18.6 Nmm s (m_V3) eine Reduktion des Fasereinflusses um ca. zwei Drittel.

Da sich die Fliesswiderstände und entsprechend auch die Ausbreitmasse der verwendeten Matrizen kaum unterscheiden, konnten bei der Bestimmung des Ausbreitmasses keine mess-

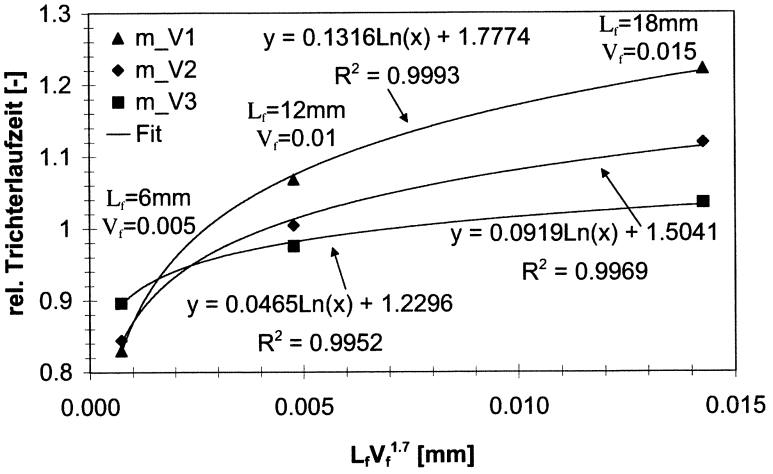


Abb. 5.12: Kombinierter Einfluss der Faserlänge und des Volumenanteils, d_f=0.2mm

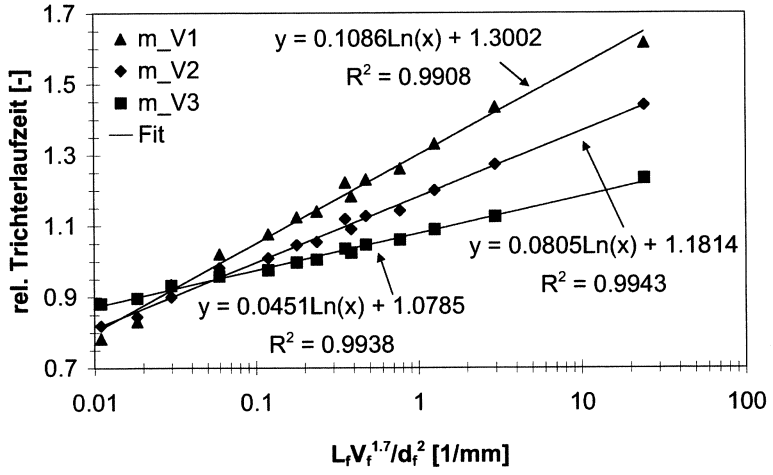


Abb. 5.13: Einfluss einer Fasermodifikation auf die relative Trichterlaufzeit

baren Unterschiede bezüglich des Einflusses der Matrixviskosität festgestellt werden. Definiert man analog zu *Gleichung (5.1)* ein relatives Ausbreitmass

$$s_{f,\,rel} = s_f / s_{f,\,Ref}, \tag{5.2}$$

$s_{f,\,rel}$	relatives Ausbreitmass [-]
s_f	Ausbreitmass [cm]
$s_{f,\,Ref}$	Ausbreitmass der Matrix ohne Fasern [cm]

so ergibt sich der in *Abbildung 5.14* dargestellte Zusammenhang für die Matrix m_V2. Wird dieselbe empirisch ermittelte Einflussgrösse gewählt wie für die Trichterlaufzeit, ergibt sich mit guter Korrelation auch für diese Fliesseigenschaft eine logarithmische Abhängigkeit von der Fasermodifikation. Der wesentliche Unterschied zur Trichterlaufzeit liegt darin, dass die

Grösse desjenigen Durchmessers, dessen Überschreiten zu einer Verbesserung der Fliesseigenschaft führt, grösser ist. Während der Fliessprozess im Auslauftrichter primär in vertikaler Richtung verläuft, fliesst der Werkstoff bei der Bestimmung des Ausbreitmasses radial. Der Unterschied zwischen grösstem und kleinstem Durchmesser der sich ergebenden Fliessform ist bei fasermodifizierten Werkstoffen wesentlich grösser, da durch die Füllung des Konus bereits eine Orientierung der Fasern vorgegeben wird, die eine Fliessrichtung begünstigt. Da das Ausbreitmass aber als Mittelwert beider Durchmesser bestimmt wird, ergibt sich grundsätzlich eine grössere Abweichung vom Referenzwert. Im Gegensatz zu den niedrigviskosen Matrizen m_V1 und m_V2 wird bei m_V3 die Änderung des Ausbreitmasses relevant.

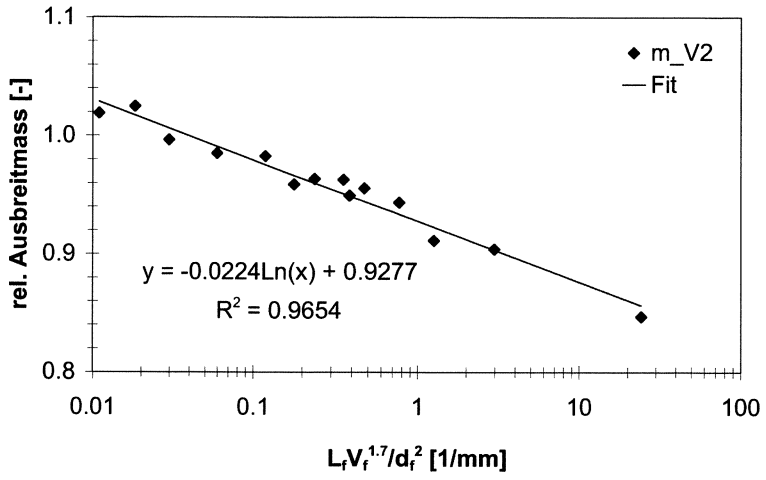


Abb. 5.14: Einfluss einer Fasermodifikation auf das relative Ausbreitmass, Matrix: m_V2 (nahezu identische Werte für m_V1 und m_V3)

Geht man nun davon aus, dass bei identischem Zuschlagstoffgehalt und identischer Korngrössenverteilung Ausbreitmass S_f und Trichterlaufzeit V_t eines Betons lediglich von den Fliesseigenschaften der Bindemittelmatrix abhängen, muss sich aufgrund der oben beschriebenen empirischen Zusammenhänge derjenige Fasergehalt eines Betons bestimmen lassen, dessen rheologische Eigenschaften nur in gewünschtem Masse vom Referenzbeton ohne Fasern abweichen. Die Ergebnisse der zur Überprüfung dieser These durchgeführten Messungen sind in *Abbildung 5.15* dargestellt. Die Bindemittel der Betone M8 und M9 entsprechen bezüglich ihrer Viskosität der Matrix m_V2, dasjenige von M7 hingegen der Matrix m_V1.

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Beeinflussung der Fliesseigenschaften der Betone durch die für fasermodifizierte Bindemittel hergeleiteten empirischen Zusammenhänge unterschätzt wird. Die Grösse der Abweichung zwischen prognostizierter und gemessener Fliessgrösse ist hierbei vom Verhältnis zwischen Faserlänge und Grösstkorndurchmesser abhängig. Abgesehen von M9 (reines Bindemittel, siehe *Kapitel 5.1.3*) beträgt dieser 16mm, so dass lediglich die Faserlänge der Mischungen M7 und M8_2 (je 12mm) unterhalb der Dimension des Grösstkorns liegt und demzufolge die Prognose der Fliesseigenschaften für diese Betone präziser ist.

Übersteigt die Faserlänge den Grösstkorndurchmesser wird die Bewegung der Zuschläge während des Fliessprozesses stärker behindert, da es durch die langen Fasern zu einer Blockierung der gegenseitigen Verschiebung der groben Zuschlagskomponenten kommt.

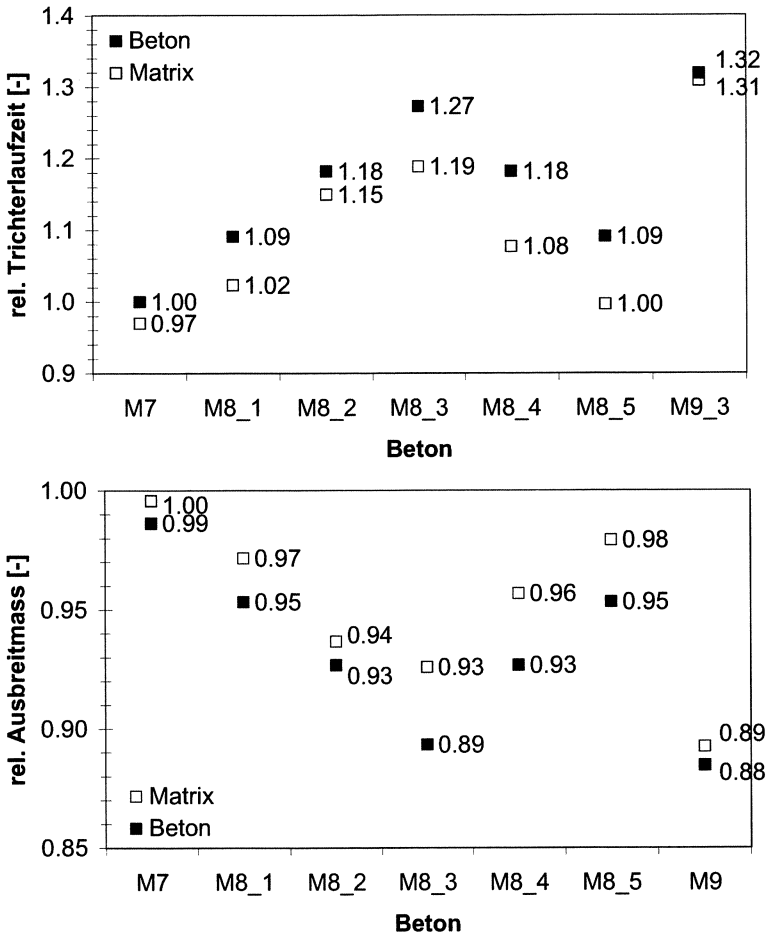


Abb. 5.15: Vergleich der relativen Fliessgrössen von Matrix und Beton

5.2.2 Mechanische Eigenschaften

5.2.2.1 Einzelfaserauszugversuche

Abbildung 5.16 zeigt die Ergebnisse der Einzelfaserauszugversuche. Aus den Ergebnissen von je zehn Versuchen wurden die mit „exp." bezeichneten Mittelwertkurven bestimmt. Da der E-Modul der Faser und deren Einbindelänge gegeben sind, kann aus dem Maximalwert der Auszuglast und dem zugehörigen Wert der Verschiebung δ_0 mit *Gleichung (3.13)* für jeden Matrixtyp die mittlere Verbund-Festigkeit bestimmt werden, die es schliesslich erlaubt mit Hilfe der *Gleichungen (3.12)* und *(3.14)* den theoretischen Verlauf der Kurve gemäss dem in *Abbildung 3.4* dargestellten Modell zu berechnen. Für die Phase des Debonding stimmt der so ermittelte Kraft-Verschiebungs-Zusammenhang gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. In *Tabelle 5.5* sind die aus den Versuchen gewonnenen Grössen einschliesslich ihrer Standardabweichungen dargestellt.

Es fällt auf, dass die Verbund-Festigkeit mit abnehmendem W/B-Wert der Matrix steigt. Wie die Festigkeit der Matrix auch, beeinflusst die Porosität und demzufolge die Dichtigkeit des Bindemittels die Eigenschaften der Grenzflächenübergangszone zwischen Faser und Matrix. Der Einfluss des W/B-Wertes ist jedoch gering und erlaubt lediglich eine kleine Veränderung von τ (ca. +/- 10%), während der Einfluss der Einbindelänge l_b, die durch die Wahl der Faser-

Tab. 5.5: Werte für die Kenngrössen des Faser-Matrix-Verbundes

Matrix	$P_{D, max}$ [N]	δ_0 [mm]	τ [MPa]
m_V1	4.15 +/- 0.27	0.102 +/- 0.011	2.181 +/- 0.219
m_V2	4.52 +/- 0.31	0.111 +/- 0.017	2.392 +/- 0.366
m_V3	4.89 +/- 0.33	0.123 +/- 0.020	2.618 +/- 0.427

länge beliebig variiert werden kann, für eine Bemessung faserverstärkter Betone von weit grösserer Bedeutung ist (siehe *Gleichungen (3.12)* und *(3.13).*

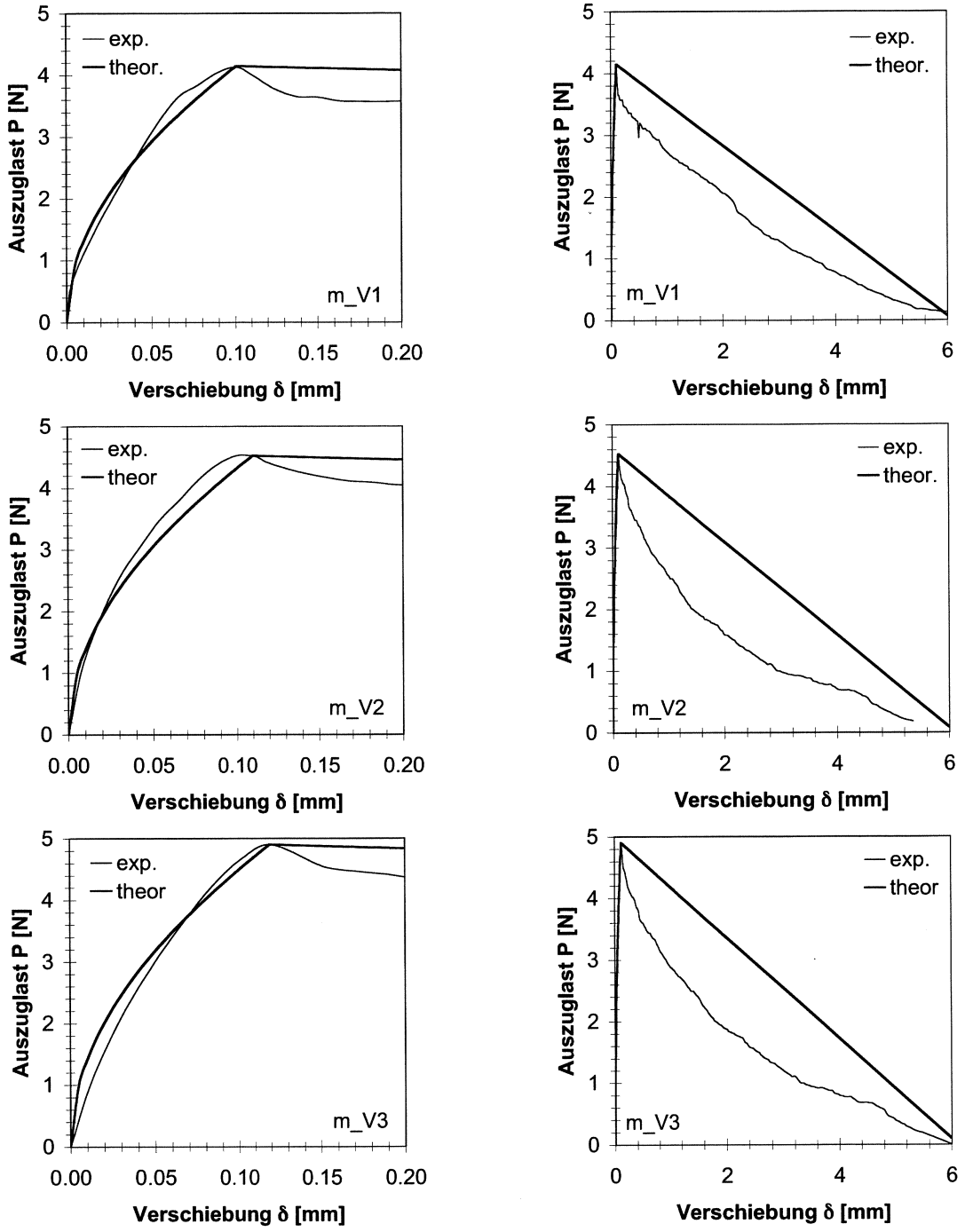


Abb. 5.16: Einzelfaserauszugversuche für unterschiedliche Matrixwerkstoffe, d_f=0.1mm, l_b=6mm

Im Gegensatz zur Phase des Debonding, zeigt sich während des eigentlichen Ausziehens der Faser, ein in zwei Punkten vom verwendeten Modell abweichendes Verhalten (siehe *Abbildung 5.16 rechts*). Nach dem Erreichen des Hochpunktes, fällt der Wert der Auszuglast abrupt und sinkt danach nicht linear, sondern zeigt einen konvexen Entfestigungsverlauf. Die in *Kapitel 3.4.1* beschriebene Voraussetzung, dass sich Haft- und Gleitreibung der Faser durch denselben Wert einer Verbund-Festigkeit beschreiben lassen, trifft also nicht zu. Vielmehr ist der Wert von τ ebenfalls eine Funktion der Verschiebung δ. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wird die ursprünglich getroffene Annahme eines konstanten Wertes dennoch aufrecht erhalten, da die Verformung (Rissöffnung), bei denen hierdurch ein relevanter Fehler auftritt, die für die Dauerhaftigkeit zementgebundener Werkstoffe interessante Grössenordnung von 100 μm übersteigt.

Da sich die unterschiedlichen PVA-Faser-Typen, die zur Anwednung kamen, lediglich bezüglich ihres Durchmessers und E-Moduls, nicht jedoch hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit unterscheiden und im weiteren Verlauf nur Matrix-Werkstoffe vom Typ m_V2 betrachtet werden, wird ein repräsentativer Wert für τ von 2.4 MPa angenommen.

5.2.2.2 Direktzugversuche

Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der Direktzugversuche an gekerbten Prismen für drei unterschiedliche Fasergehalte (M9_1-3). Die mit „theor." bezeichneten Kurven wurden mit Hilfe der *Gleichungen (3.37)* und *(3.38)* ermittelt. Zu diesem Zweck wird, ausgehend vom Maximalwert der Zugspannung, der die Wirkung der statistischen Verteilung des Einbindewinkels beschreibende Parameter g bzw. f bestimmt, der für alle drei Mischungen nahezu identisch ist.

Die zum Spannungsmaximum gehörende Rissöffnung $2\delta_0$, die durch Gleichung (3.13) gegeben ist, liegt für alle drei Fasergehalte um ca. 60% niedriger als der experimentell bestimmte Wert ($(2\delta_0)_{theor.}$ = 0.98mm). Unter der Voraussetzung, dass die zur Bestimmung von δ_0 nötigen Werte den Material- und Systemspezifikationen entsprechen, deutet dies darauf hin, dass neben der Dehnung der Fasern im Verlauf der Rissöffnung ein weiterer Verformungsanteil existiert, der vom verwendeten Modell nicht berücksichtigt wird. Die Vernachlässigung der Matrixdehnung (siehe *Kapitel 3.4.1*) beeinflusst die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment nur geringfügig.

So leitet Marti mit Hilfe der Differentialgleichung des verschieblichen Verbundes folgende Beziehung für die halbe Rissöffnung δ_0 her, die diesen Verformungsanteil berücksichtigt *[Mart 97]*:

$$\delta_0 = \frac{4\tau_b l_b^2}{E_f d_f} \cdot \frac{1 + V_f(E_f/E_m - 1)}{1 - V_f} \tag{5.3}$$

E_m E-Modul der Matrix [MPa]

Der Wert des zweiten Faktors beträgt für die hier verwendeten Materialien mit $V_f \leq 0.02$ und $E_f/E_m \leq 2$ maximal 1.04 und vermag die beobachtete Abweichung nicht zu beschreiben.

Eine wahrscheinlichere Erklärung für das beobachtete Phänomen liegt darin, dass unter Zugbelastung die Matrix am Faseraustrittspunkt abhängig vom Einbindewinkel ϕ teilweise absplittert. Hierdurch wird das Erreichen der Maximallast der Faserüberbrückung zu grösseren Rissöffnungen verschoben. Li, Wang und Backer bestätigen dieses Phänomen, indem sie Auszugversuche mit Polymerfasern bei unterschiedlichen Einbindewinkeln durchführen *[Li 90]*. Da sich dieses sogenannte „wedge splitting" ähnlich äussert wie eine Reduktion des wirksamen Faser-E-Moduls, wird ein effektiver Faser-E-Modul $E_{f,eff}$ eingeführt, der mit Hilfe der *Gleichung (3.13)* bestimmt werden kann. Der Wert dieser Grösse ist kein für die Faser charakteristischer Werkstoffparameter, sondern eine Systemkenngrösse, die sowohl von Eigenschaften

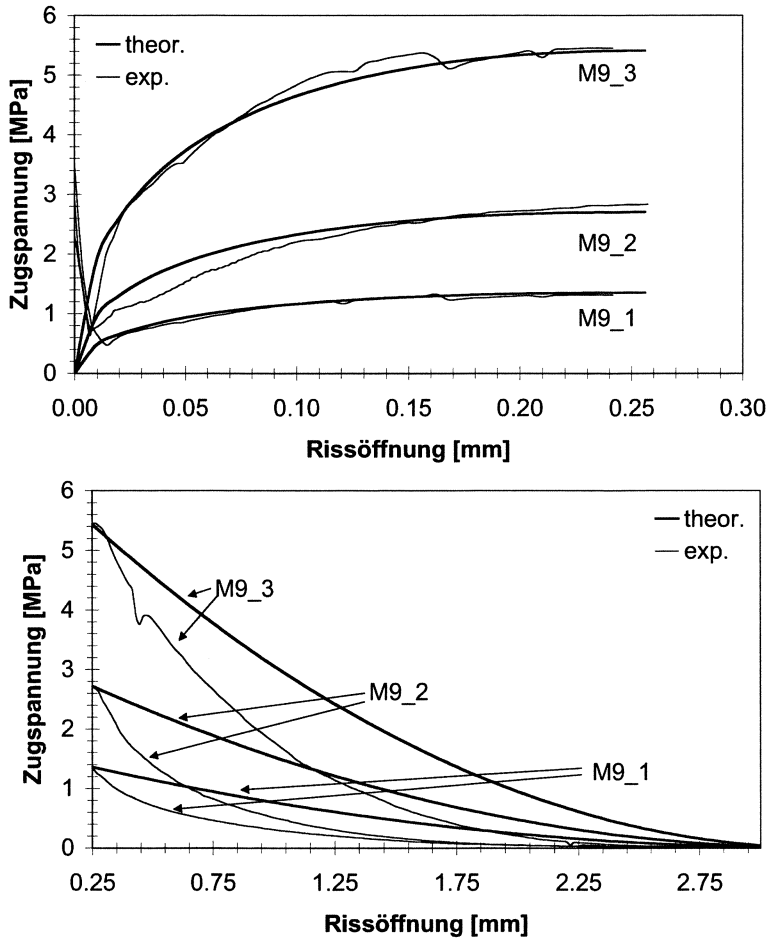


Abb. 5.17: Ergebnisse der Direktzugversuche am gekerbten Prisma

der Faser als auch der Matrix abhängt. Für eine Prognose der Rissöffnung spielt sie jedoch eine bedeutende Rolle. In *Tabelle 5.6* sind die aus den Versuchen gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt.

Es fällt auf, dass die Erstrissfestigkeit der Matrix mit steigendem Fasergehalt und entsprechend wachsender Fehlstellendichte sinkt. Die hier untersuchten Fasermodifikationen sind infolge niedriger Fasergehalte nicht in der Lage die Betonzugfestigkeit zu erhöhen, da die Mobilisierung des Lasttragvermögens der Fasern Verformungen nötig macht, die grösser sind als die maximale elastische Dehnung der Matrix.

Nach dem Überschreiten der Maximalspannung zeigt sich der bereits anhand der Einzelfaserauszugversuche festgestellte, im Vergleich zum angenommenen Modell stärker konvexe Verlauf der Entfestigungsfunktion.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wird für den Winkelfaktor f ein Wert von 0.5 angenommen. Für das Verhältnis zwischen wirklichem und effektivem E-Modul der Faser ist die Annahme eines pauschal gültigen Wertes problematisch, da dieser sowohl vom Faserdurchmesser als auch der Faserlänge abhängig ist. Es wird sich jedoch zeigen, dass bei (im Vergleich zu M9) duktileren Matrixwerkstoffen (M7 und M8) die Intensität des „wedge splitting" abnimmt und der Wert des genannten Verhältnisses entsprechend weniger von 1 abweicht.

Tab. 5.6: Ergebnisse der Direktzugversuche am gekerbten Prisma (M9_1-3)

V_f [Vol-%]	f_t [MPa]	$\sigma_{B,max}$ [MPa]	g [-]	f [-]	$(2\delta_0)_{exp.}$ [mm]	$E_{f,eff}$ [MPa]
0.5	4.02 +/- 0.71	1.36 +/- 0.15	1.46	0.47	0.242 +/- 0.023	17'851
1.0	3.60 +/- 0.82	2.70 +/- 0.28	1.57	0.55	0.258 +/- 0.022	16'744
2.0	3.13 +/- 0.90	5.45 +/- 0.40	1.51	0.51	0.251 +/- 0.017	17'211

f_t : Zugfestigkeit der Matrix (Erstrissfestigkeit)

$\sigma_{B,max}$: Maximalwert der Rissüberbrückungsspannung

Betrachtet man den im Vergleich zur Matrixzugfestigkeit wesentlich höheren Maximalwert der Rissüberbrückungsspannung bei einem Faservolumenanteil von 2%, ist davon auszugehen, dass bei der Durchführung eines Zugversuches, bei dem die Stelle des Werkstoffversagens nicht vorgegeben ist, das Phänomen der Pseudo-Dehnungsverfestigung infolge Mehrfachrissbildung zu beobachten ist. *Abbildung 5.18* zeigt den Last-Verformungsverlauf einer Schulterprobe der Mischung M9_3 unter Zugbelastung bis zum Erreichen der Maximallast. Der sägezahnartige Verlauf der Kurve ist auf den Spannungsabfall nach der Bildung eines Matrixrisses zurückzuführen. Der Grund für die sukzessive Steigerung der Zugspannung im Verlauf der Mehrfachrissbildung liegt in der statistischen Verteilung sowohl der Matrixfestigkeit als auch der maximalen Rissüberbrückungsspannung. Dies führt auch dazu, dass die definitive Schadenslokalisierung vor dem Erreichen der theoretisch maximalen Zugspannung stattfindet. Die Anzahl der im Bereich konstanten Querschnittes entstandenen Risse beträgt bei den 10 geprüften Probekörpern 10+/-3. Entsprechend schwankt die maximal erreichbare Verformung bis zur definitiven Schadenslokalisierung zwischen 1.7 und 3.3mm. Das durch diesen Mechanismus erreichbare Verformungsvermögen übersteigt dasjenige herkömmlicher zementgebundener Werkstoffe, das ca. zwischen 0.02 (Zementstein) und 1mm (Staumauerbeton) liegt, um bis zu zwei Grössenordnungen. In *Kapitel 6* wird das Phänomen der Mehrfachrissbildung detailliert behandelt.

5.2.2.3 Keilspaltversuche

Aufgrund des Anteils der Faserbewehrung an der nach Überschreiten der Maximallast wirksamen Zugspannung ist das bilineare Entfestigungsmodell für faserverstärkte Betone ungeeignet. Die Ent- bzw. Verfestigung des im vorangegangenen Kapitel untersuchten Werkstoffes M9, dessen Matrix infolge des Fehlens von Zuschlagstoffen ein äusserst sprödes Versagen aufweist, wird fast ausschliesslich durch die Wirkung der Faserbewehrung bestimmt. Die Entfestigung faserverstärkter Betone vom Typ M7 und M8 mit Zuschlagstoffen bis zu einem

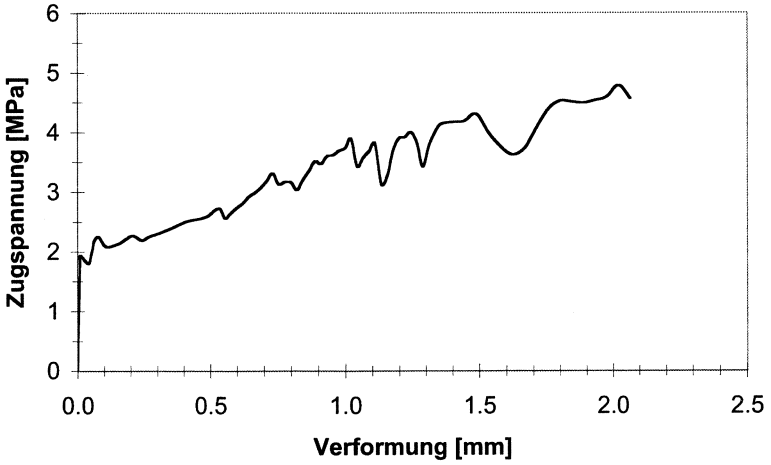


Abb. 5.18: Last-Verformungs-Kurve einer Schulterprobe der Mischung M9_3

Durchmesser von 16mm dagegen wird durch die Überlagerung der Betonentfestigung und der Faserüberbrückung bestimmt. *Abbildung 5.19* zeigt die Superposition der bilinearen Entfestigungsfunktion des Betons ohne Fasern und der Rissüberbrückungsspannung gemäss *Gleichung (3.37)* und *(3.38)* am Beispiel von M8_5. Es wird davon ausgegangen, dass die Wirkung der Fasern bei derjenigen Verformung beginnt, bei der die maximale elastische Dehnung des Betons erreicht wird und die Entstehung der Bruchprozesszone beginnt. Die resultierende Kurve zeigt, dass sich so drei Bereiche ergeben. Zwischen P1 und P2 wird die Entfestigung primär durch die Matrix des Werkstoffes bestimmt, während zwischen P2 und P3 die Entfestigung infolge der Fasern verzögert wird. Überschreitet die Rissöffnung den Verformungswert von P3, bestimmt lediglich der Faserauszug den weiteren Verlauf der Reduktion des Lasttragvermögens.

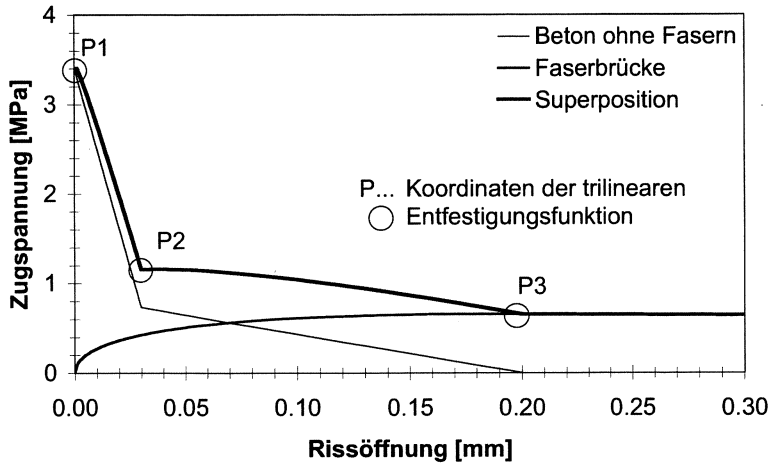


Abb. 5.19: Superposition der Betonentfestigung und Faserüberbrückung (M8_5)

Da sich die Aussagekraft des zur Bestätigung dieses trilinearen Verlaufes durchgeführten Keilspaltversuches auf Rissöffnungen beschränkt, die kleiner 1mm sind, wird davon ausgegan-

gen, dass der Verlauf der Entfestigungsfunktion für grössere Verformungen keinen relevanten Einfluss auf die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation hat.

Die Lage des Punktes P4 wird aus diesem Grund als Schnittpunkt zwischen Verformungsachse und Tangente an die Kurve der Rissüberbrückungsspannung im Punkt P3 angenommen. Wie die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels gezeigt haben, verläuft diese Kurve stärker konvex als infolge des verwendeten Modells zu erwarten ist, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Verformungskoordinate des Punktes P4 nur ca. ein Drittel der halben Faserlänge beträgt. In *Abbildung 5.20* ist diese Situation für M8_5 schematisch dargestellt. Diese Vereinfachung bedingt, dass die Bestimmung der gesamten Bruchenergie bis zum vollständigen Verlust des Lasttragvermögens nicht präzise erfolgen kann. Beachtet man jedoch, dass die Steigerung der Dauerhaftigkeit eine Beschränkung der Rissweiten auf weniger als 100 μm notwendig macht, kann diese Ungenauigkeit akzeptiert werden.

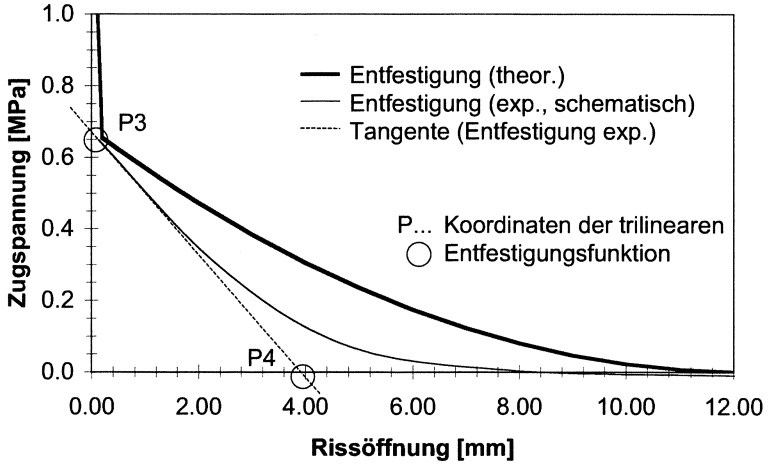


Abb. 5.20: Entfestigungsverhalten bei hohen Verformungen (Beton M8_5)

Für niedrige Fasergehalte können die Koordinaten der Punkte P1 bis P4, die als erste Näherung der Inputgrössen für die inverse Analyse zur Bestimmung der Entfestigungsfunktion verwendet werden, unter diesen Voraussetzungen und mit den entsprechenden Parametern des Betons M8 ohne Fasern (f_t = 3.4MPa, s_1 = 0.75MPa, w_1 = 0.03mm und w_2 = 0.2mm) folgendermassen bestimmt werden:

Tab. 5.7: Erste Näherung der Entfestigungsparameter eines faserverstärkten Betons (σ_{B1} siehe *Gleichung (3.37)*)

	P1	P2	P3	P4
Zugspannung [MPa]	f_t	$s_1 + \sigma_{B1}(\delta = w_1)$	$\sigma_{B1}(\delta = w_2)$	0
Rissöffnung [mm]	0	w_1	w_2	$L_f/6$

Da die Fasergehalte der untersuchten Betone mit maximal 1.0 Vol-% gering sind, kann die Zugfestigkeit ohne relevanten Fehler vom nicht fasermodifizierten Beton übernommen werden.

Exemplarisch sind die mit diesen Werten simulierten Last-Verformungskurven von M8_4 und M7 in *Abbildung 5.21* den experimentell bestimmten Verläufen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist für alle untersuchten Betone zufriedenstellend.

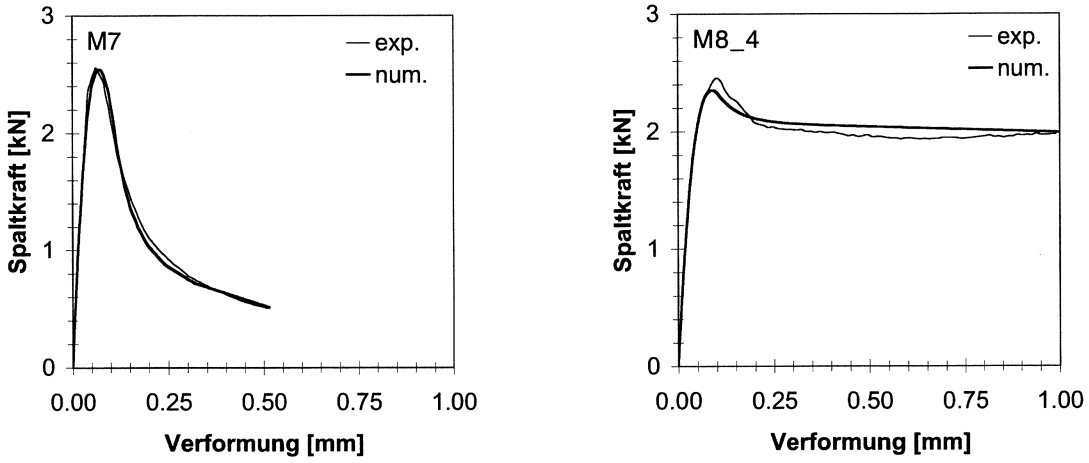


Abb. 5.21: Ergebnisse der Keilspaltversuche an M7 (links) und M8_4 (rechts)

Bezüglich der experimentell bestimmten Werte der spezifischen Bruchenergie bis zu einer Verformung von 1mm kann diese Übereinstimmung auch durch einen Vergleich mit den nach *Gleichung (3.41)* und *(3.42)* analytisch bestimmten Werten bestätigt werden. *Tabelle 5.8* stellt die experimentell und rechnerisch bestimmten Werte der spezifischen Bruchenergieen einander gegenüber.

Tab. 5.8: Spezifische Bruchenergien bis zu einer Rissöffnung von 1mm

Beton	$G_{f,\ experimentell}$ [N/m]	$G_{f,\ numerisch}$ [N/m]	$G_{f,\ analytisch}$ [N/m]
M7	254 +/- 47	226	267
M8_1	648 +/- 88	652	688
M8_2	1'005 +/- 123	1'016	1042
M8_3	877 +/- 56	945	976
M8_4	1102 +/-120	1'043	1082
M8_5	710 +/- 92	728	803

Beachtet man die hohen Standardabweichungen der experimentell ermittelten Daten, ist die Prognose der Bruchenergie anhand der Superposition der Betonentfestigung und der Faserüberbrückung eine geeignete Methode, die es erlaubt, ausgehend von den Eigenschaften der beiden Werkstoffkomponenten (Matrix, Fasern) und deren Grenzfläche, die Grössenordnung dieses Werkstoffparameters zu ermitteln.

Wie bei Betonen ohne Fasern das bilineare Modell zur numerischen Simulation des Verhaltens unter verformungsgeseuerter Zugbelastung gut geeignet ist, lassen sich für fasermodifizierte Betone des hier untersuchten Typs mit Hilfe des trilinearen Ansatzes gute Simulationsergebnisse erzielen.

5.3 Schlussfolgerungen

Da die Bildung von Oberflächenrissen und die dadurch lokal stark erhöhte kapillare Saugfähigkeit ein wesentliches Kriterium für die Dauerhaftigkeit von Beton-und Stahlbetonkonstruktionen darstellt, kann mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse eine Optimierung dieses Dauerhaftigkeitskriteriums vorgenommen werden. Der Widerstand gegen die Rissbildung und die dadurch begünstigte Verteilung der durch Trocknungsschwinden induzierten und behinderten Verformung auf eine möglichst hohe Anzahl nur wenig weit geöffneter Risse, ist bei gegebener Schwindverformung von der Bruchenergie des Betons abhängig *[Mart 00]*. Im Vergleich zu Änderungen der Betonrezeptur, ist durch den Einsatz moderner Polymerfasern, deren E-Modul eine hohe Steifigkeit der Rissüberbrückung ermöglicht, eine um Grössenordnungen höhere Steigerung der Bruchenergie möglich. Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, wie anhand der Werkstoffparameter die erreichbare Bruchenergie bestimmt werden kann. Ausserdem konnte eine empirische Abschätzung des Einflusses der Fasermodifikation auf die Fliesseigenschaften hergeleitet werden, die es erlaubt, die gewonnenen Erkenntnisse auf das Mix-Design selbstverdichtender Betone anzuwenden.

Ziel der Optimierung ist also eine Maximierung des durch *Gleichung (3.41)* gegebenen Anteils der spezifischen Bruchenergie, der die unmittelbar nach Entstehung einer Bruchprozesszone im Beton absorbierte Energiemenge bis zu einer Verformung von $2\delta_0$ bestimmt, die in den hier betrachteten Fällen in der Grössenordnung der maximalen fiktiven Rissöffnung w_2 des Betons ohne Fasern liegt. Mit diesem Wert als obere Grenze des Integrals *(3.39)* ergibt sich zusammen mit *Gleichung (3.20)* folgender Zusammenhang zwischen den Werkstoffparametern und dem erwähnten Anteil der spezifischen Bruchenergie:

$$G_{f,B1} = \frac{5g\tau^2}{6E_f} V_f L_f \left(\frac{L_f}{d_f}\right)^2 \tag{5.4}$$

Der erste Quotient ist hierbei ein bei gegebener Beton-Faser-Kombination konstanter Wert. Die Reduktion dieses Anteils der Bruchenergie durch eine Steigerung des Faser-E-Moduls ist darauf zurückzuführen, dass dadurch die obere Grenze der Gültigkeit von *Gleichung (5.4)* reduziert wird.

Es ist leicht ersichtlich, dass dieses Kriterium allein einen hohen Fasergehalt, eine hohe Faserlänge und ein grosses Seitenverhältnis der Fasern L_f/d_f (aspect ratio) nötig macht, um möglichst hohe Bruchenergien zu erreichen. Es muss jedoch verhindert werden, dass die Fasern während des Prozesses der Rissüberbrückung infolge zu grosser Zugbeanspruchung reissen. Berücksichtigt man die Erhöhung der maximal erreichbaren Auszuglast einer Einzel-

faser bei Einbindewinkeln $\phi > 0$ ergibt sich folgende Obergrenze für das Faser-Seitenverhältnis:

$$\frac{L_f}{d_f} \leq \frac{f_{t,f}}{2\tau\, e^{f\phi}} \tag{5.5}$$

Für die verfügbaren Faserdurchmesser der verwendeten PVA-Fasern, die sich gemäss *Tabelle 4.2* in ihren Zugfestigkeiten unterscheiden, erhält man mit *Gleichung (5.5)* folgende Maximalfaserlängen und die entsprechenden Faser-Seitenverhältnisse:

Tab. 5.9: Max. Faserlänge $L_{f,max}$ in Abhängigkeit des Faserdurchmessers

d_f [mm]	0.014	0.044	0.100	0.200	0.400	0.660
$L_{f,max}$ [mm]	2.8	8.5	18.4	34.2	62.6	95.5
$L_{f,max}/d_f$ [-]	200	195	184	171	157	145

Abbildung 5.22 zeigt den Verlauf der Rissüberbrückungsspannung eines faserverstärkten Betons gemäss *Gleichung (3.37)* und *(3.38)* schematisch. Für einen maximalen Widerstand gegen die Rissbildung muss die schattierte Fläche bei möglichst grossem Spannungsmaximum minimal werden.

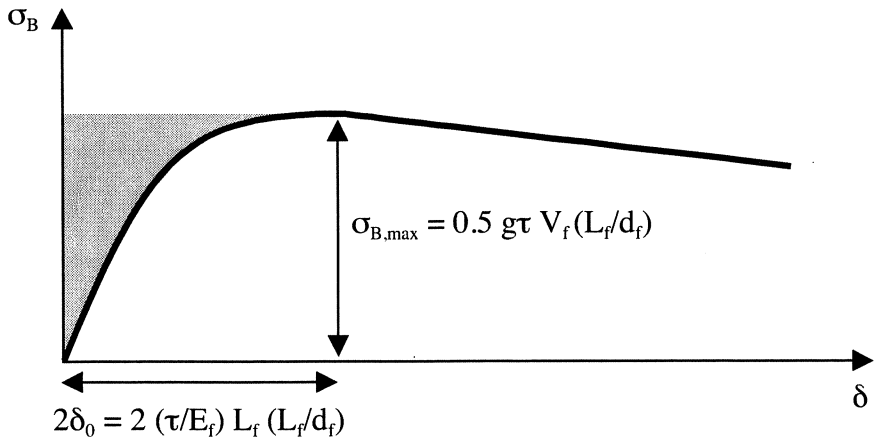


Abb. 5.22: Rissüberbrückungsspannung als Funktion der Rissöffnung

Die Spannung wird bei gegebenem Fasergehalt am grössten, wenn das Faser-Seitenverhältnis maximal ist. Da für eine grösstmögliche Bruchenergie (Fläche unterhalb der Kurve) eine dem maximalen Spannungswert entsprechende minimale Rissöffnung notwendig ist, muss die Maximierung des Faser-Seitenverhältnisses mit minimaler Faserlänge realisiert werden.

Diese Überlegung spricht für die Verwendung desjenigen Fasertyps, der den kleinsten Durchmesser aufweist (siehe *Tabelle 5.9*).

Ein weiteres Kriterium für die Beschaffenheit der Fasermodifikation ist jedoch deren Einfluss auf die Fliesseigenschaften des Betons (*Kapitel 5.2.1*). Der dort empirirsch hergeleitete Zusammenhang fordert, dass der Wert des Faktors $(L_f V_f^{1.7})/d_f^2$, mit dem Ziel einer möglichst geringfügigen Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften, minimal ist. Die Verwendung der Faser mit einem Durchmesser von 0.014mm würde bei einem Fasergehalt von 1Vol-% bezogen auf das Bindemittelvolumen und der idealen Faserlänge von 2.8mm selbst für den Fall einer hochviskosen Matrix vom Typ m_V3 zu einer Erhöhung der Trichterlaufzeit des Betons um ca. 50% führen, wodurch die Selbstverdichtbarkeit nicht mehr gewährleistet wäre.

Indem für den Wert $2\delta_0$ eine Obergrenze definiert wird, die der maximalen fiktiven Rissöffnung des Betons w_2 ohne Fasern entspricht, ist es möglich ein Optimum zwischen hoher Bruchenergie bis zu diesem Verformungswert und geringer Beeinflussung der Fliesseigenschaften zu ermitteln. Die Beschränkung auf w_2 ist sinnvoll, da die Energieabsorption durch den Beton bei dieser Verformung auf 0 reduziert ist, während diejenige der Faserbrücke ihr Maximum erreicht. Wie die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Messungen zeigen, liegen die Werte für $2\delta_0$ bei den untersuchten Betonen mit noch realisierbaren Fasermodifikationen ca. zwischen 150 und 250 μm und weichen damit kaum von zu erwartenden Werten der maximalen fiktiven Rissöffnung w_2 für SCC mit einem Grösstkorndurchmesser von 16mm ab.

Mit einem gegebenen Fasertyp und dessen Werkstoffeigenschaften (g, τ und E_f) sowie für einen als Bruchteil von w_2 festgelegten Maximalwert von $2\delta_0$ ergeben sich folgende Maximalwerte der Faserlänge in Abhängigkeit des Durchmessers:

$$L_f \leq \sqrt{\frac{x w_2 E_f}{2\tau}} d_f \tag{5.6}$$

x Bruchteil von w_2, auf den $2\delta_0$ beschränkt ist [-]

In einem zweiten Schritt kann ausgehend von den so gegebenen Werten für Faserlänge und Faserdurchmesser für jede Viskositätsklasse anhand der Regressionsgleichungen in *Abbildung 5.13* der Maximalfasergehalt bestimmt werden, der die Trichterlaufzeit und damit die Viskosität nur in tolerierbarem Mass beeinflusst. Dieses Mass kann als Vielfaches der relativen Trichterlaufzeit $v_{t,rel}$ festgelegt werden. Der resultierende Maximalfasergehalt bezieht sich auf das Bindemittelvolumen und muss als Funktion des Bindemittelgehaltes des zur Anwendung kommenden Betons auf das Gesamtvolumen umgerechnet werden.

Die so ermittelten Kombinationen der Werte von L_f, d_f, V_f und der Viskositätsklasse können bezüglich ihrer bis zur Rissöffnung w_2 absorbierten Bruchenergie verglichen werden. Für diejenigen Fasermodifikationen, deren Spannungsmaximum vor Erreichen dieser Rissöffnung liegt, kann die nach diesem Verformungswert absorbierte Energiemenge anhand der in *Kapitel 5.2.2.3* beschriebenen Beobachtung mittels der Fläche unterhalb der Tangente an den zu erwartenden Spannungsverlauf abgeschätzt werden (siehe *Abbildung 5.23*).

Während $G_{f,B1}$ gemäss Gleichung (5.4) bestimmt werden kann, gilt unter diesen Bedingungen für $G'_{f,B2}$:

$$G'_{f,B2} = (1-x)w_2 \cdot \sigma_{B,max}\left(1 - \frac{(1-x)w_2}{L_f/3 - 2x w_2}\right) \tag{5.7}$$

Im folgenden werden die Zusammenhänge am Beispiel der in *Tabelle 5.10* aufgeführten Werte gezeigt. Bei der hochviskosen Matrix m_V3 wird hierbei keine Abweichung vom Referenzwert der Trichterlaufzeit zugelassen, da ansonsten der für das Bindemittel eines SCC maximal zu-

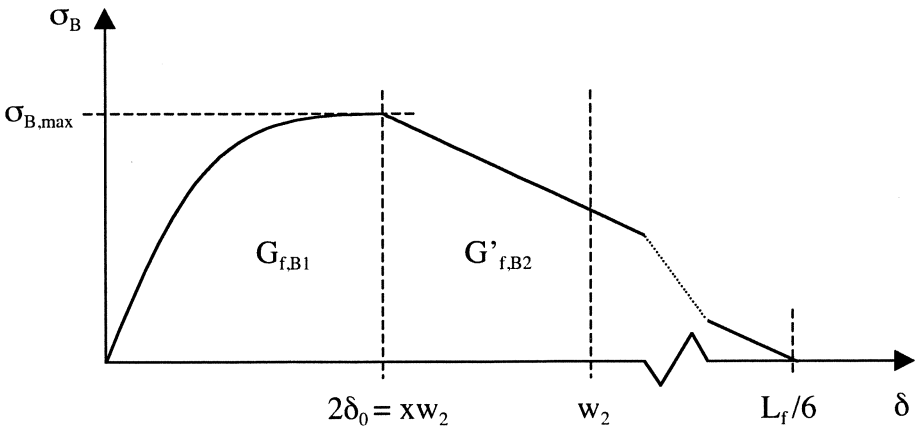


Abb. 5.23: Bruchenergie infolge Faserüberbrückung bis zur maximalen fiktiven Rissöffnung des Betons ohne Fasern (Ordinate verzerrt)

Tab. 5.10: Werkstoffparameter

Matrix	w_2 [mm]	x [-]	τ [MPa]	g [-]	E_f [MPa]	$v_{t,\,rel,\,max}$ [-]
m_V1	0.200	0.0	2.4	1.5	40'000	1.1
m_V2						1.1
m_V3						1.0

lässige Wert von 20s überschritten wird. Keine Berücksichtigung findet der Unterschied zwischen den Verbundschubfestigkeiten der verschiedenen Matrixtypen, da deren Auswirkung auf die maximal erreichbare Bruchenergie klein ist. Es wird von einem Bindemittelgahalt von 40Vol-% des Betons ausgegangen.

In *Abbildung 5.24* sind die sich so ergebenden Faserlängen, Faser-Seitenverhältnisse, Faservolumenanteile und Bruchenergieen bis zu einer Rissöffnung von w_2 dargestellt.

Es wird deutlich, dass für eine Beschränkung der zum Maximalwert der Rissüberbrückungsspannung gehörenden Verformung auf w_2 der Wert der Bruchenergie mit wachsendem Faserdurchmesser zunimmt. Dies ist nur darauf zurückzuführen, dass die in die Darstellung mit einbezogene Beeinflussung der Fliesseigenschaften wesentlich empfindlicher auf eine Reduktion des Durchmessers als auf eine Erhöhung der Faserlänge bzw. des Fasergehaltes reagiert. Ist diese Beschränkung nicht gegeben, steigt der maximal erreichbare Wert der Bruchenergie bei konstantem Faseranteil mit sinkendem Faserdurchmesser bzw. steigendem Faser-Seitenverhältnis (siehe *Abbildung 5.25*). Für den Einsatz beim Mischungsentwurf faserverstärkter Betone, kann dieser Zusammenhang allein nicht verwendet werden.

Der für die bisher dargestellten Ergebnisse verwendete Wert von x (1.0) kann grundsätzlich auch anders festgelegt werden. Eine Erhöhung ist nicht sinnvoll, da mit dem Ziel einer maximalen Reduktion des Rissbildungsrisikos, die Energieabsorption bei möglichst kleinen Rissöffnungen hoch sein muss. Allgemein gilt jedoch, dass die Bruchenergie für die gewählten

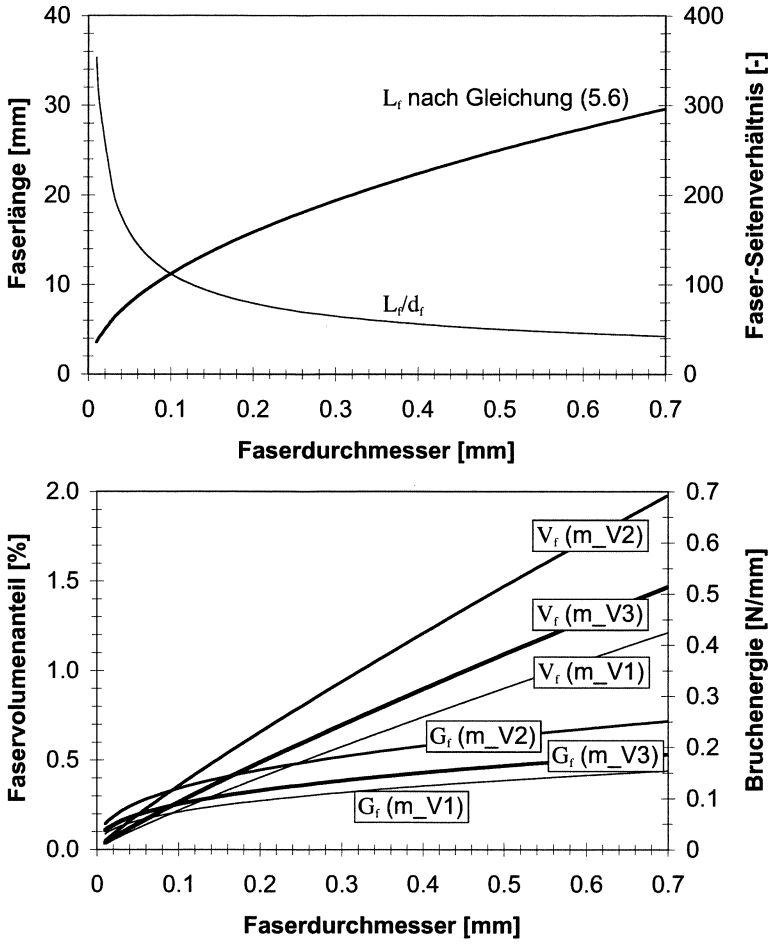


Abb. 5.24: Fasermodifikationen und deren Einfluss auf die Bruchenergie bis w_2

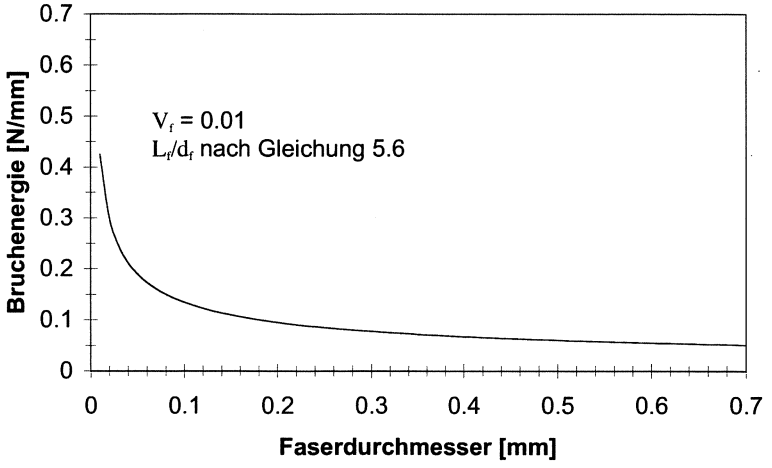


Abb. 5.25: Bruchenergie bis w_2 als Funktion des Faserdurchmessers bei konstantem Fasergehalt

Werte sowohl von x als auch von $2\delta_0$ (hier w_2) immer für $x = 1$ maximal sind. *Abbildung 5.26* zeigt die Spannungsverläufe für unterschiedliche Werte von x. Der für kleine x steilere Anstieg der Spannungskurve vermag den Energieverlust infolge früher beginnendem Spannungsabfall nicht zu kompensieren. Umgekehrt verhält es sich für $x > 1$. Die für die drei Varianten unterschiedlichen Faserspezifikationen ergeben sich aus dem oben beschriebenen Vorgehen, das in Abhängigkeit von x für jeden Faserdurchmesser die entsprechende Faserlänge definiert (siehe *Gleichung (5.6)*). Das wiederum führt infolge der Randbedingungen für die Fliesseigenschaften zu einem maximalen Fasergehalt. Die in *Abbildung 5.26* dargestellten Spannungsverläufe sind also diejenigen, die in einem selbstverdichtenden Beton mit PVA-Fasern des grössten verfügbaren Durchmessers die maximal erreichbare Bruchenergie aufweisen.

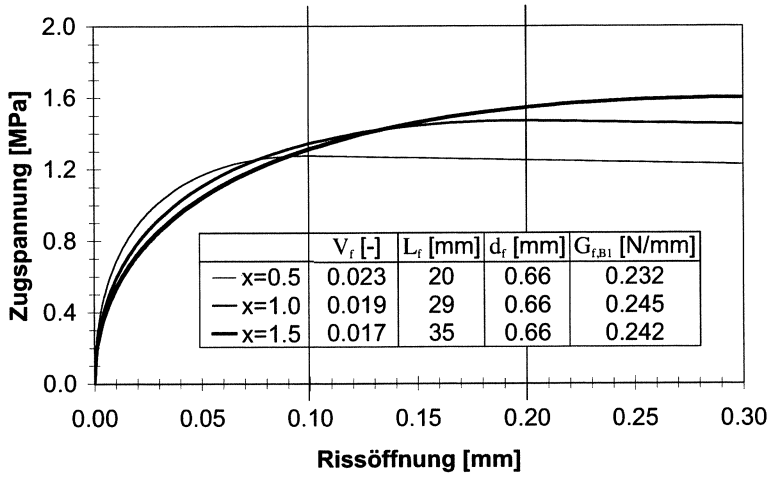


Abb. 5.26: Rissüberbrückungsspannung für unterschiedliche Werte von x

In *Abbildung 5.24* fällt ausserdem auf, dass die Viskosität des verwendeten Bindemittels grossen Einfluss auf die erzielbare Bruchenergie hat. Obwohl das Bindemittel vom Typ „m_V3" die höchste Viskosität aufweist, erlaubt es keine wirkungsvolleren Fasermodifikationen als dasjenige vom Typ „m_V2", da bereits die Trichterlaufzeit der reinen Matrix mit 20s die Obergrenze des für einen SCC zulässigen Wertes erreicht. Entscheidend ist jedoch, dass hochviskose Bindemittelmatrizen leistungsfähigere Fasermodifikationen zulassen und demzufolge beim Einsatz von Faserkurzschnitt den in der Praxis häufig zur Anwendung kommenden niedrigviskosen Bindemitteln vorzuziehen sind. Ist infolge der zu erwartenden Belastung durch aufgezwungene und behinderte Verformungen (z.B. Trocknungsschwinden) die notwendige Bruchenergie gegeben, kann die Viskosität des Bindemittels so gewählt werden, dass die notwendige Fasermodifikation die Selbstverdichtbarkeit nur in tolerierbarem Mass beeinflusst.

Im Gegensatz zu den Betonen M7 und M8_1-5 bestand das Ziel beim Entwurf des Betons M9 nicht primär in einer Steigerung der Bruchenergie eines einzelnen Risses, sondern darin, durch eine Überschreitung der Matrixzugfestigkeit durch die Rissüberbrückungsspannung das Phänomen der Mehrfachrissbildung zu erreichen. Im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen, setzt dies nicht eine Maximierung der Bruchenergie bei möglichst kleinen Verformungen, sondern lediglich das Erzielen einer maximalen Rissüberbrückungsspannung voraus. Für eine gegebene Kombination aus Matrix- und Faserwerkstoff ist der Maximalwert der Riss-

überbrückungsspannung sowohl proportional zum Fasergehalt als auch zum Faserseitenverhältnis:

$$\sigma_{B1,max} = \frac{\tau g}{2} \cdot \frac{V_f L_f}{d_f} \tag{5.8}$$

In *Abbildung 5.27* ist dieser Zusammenhang für die in *Tabelle 5.10* gegebenen Werte graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Spannung unabhängig von der Faserlänge für einen gegebenen Fasergehalt nur vom Faser-Seitenverhältnis abhängt, dessen Wert maximal sein muss.

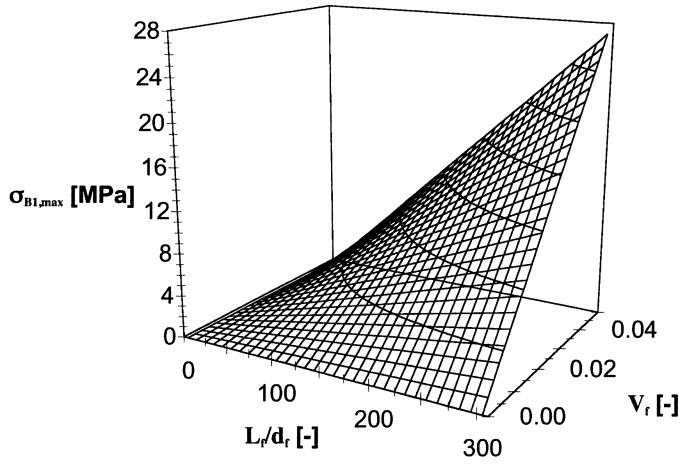


Abb. 5.27: Maximale Rissüberbrückungsspannung gemäss *Gleichung (5.8)*

Während bei der Maximierung der Bruchenergie, die Beschränkung der Verformung für die Faserlänge das relevante Kriterium ist, wird diese hier nur durch die Zugfestigkeit der Faser beschränkt. Betrachtet man einen horizontalen Schnitt der in *Abbildung 5.27* dargestellten Fläche für den Spannungswert $\sigma_{B1,max}$ = 5MPa, der die Zugfestigkeit der Matrix der Mischung M9 um ca. 60% übertrifft, kann aus den verfügbaren Fasern derjenige Typ ausgewählt werden, der mit minimalem Fasergehalt die Anforderung an den Maximalwert der Spannung erfüllt. Neben diesem Kriterium ist ausserdem zu berücksichtigen, dass für den Einsatz von Betonen des Typs M9, die bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihres mechanischen Verhaltens mehr einem Faserzement als einem Beton ähnlich sind, für dünnwandige Bauteile oder dünne rissüberbrückende Beschichtungen, die Verwendung grober Fasern ungeeignet ist, da sie die Homogenität des Werkstoffes negativ beeinflussen. Für die Auswahl des Fasertyps ist ausserdem entscheidend, dass nur diskrete Durchmesser und vor allem auch Längen verfügbar sind. In *Abbildung 5.28* sind die notwendigen und maximal möglichen Fasergehalte für $v_{t,rel} < 1.3$ einer Matrix mittlerer Viskosität (m_V2) dargestellt. Da die empirisch ermittelten Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Fasermodifikation und dem entsprechenden Einfluss auf die Fliesseigenschaften streng genommen nur bis zu einem Faseranteil von 4 Vol-% gelten, ist die Darstellung entsprechend beschränkt.

Die notwendigen Fasergehalte für die lediglich durch die Zugfestigkeiten der Fasern beschränkten Faserlängen sind für alle Faserdurchmesser nahezu identisch. Der leichte Anstieg ist auf die mit wachsendem Durchmesser sinkende Zugfestigkeit zurückzuführen (siehe *Tabelle 5.10*). Da die feinste Faser lediglich in einer Länge von 6mm vorliegt, führt deren Einsatz

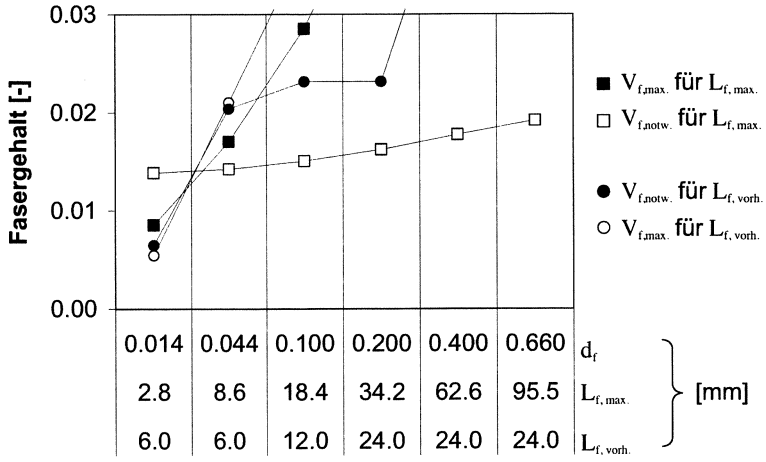


Abb. 5.28: Maximal mögliche und notwendige Fasergehalte für $\sigma_{B1,max}$ = 5MPa

in zugbeanspruchten zementgebundenen Werkstoffen zum Faserbruch. Die mit dem niedrigsten Fasergehalt die geforderte Maximalspannung gewährleistende Faser ist aus diesem Grund diejenige mit einem Durchmesser von 0.044mm und einer Länge von 6mm, die aufgrund ihrer Feinheit zudem die Forderung nach einer hohen Werkstoffhomogenität bei Bauteilen mit kleinen Minimalabmessungen erfüllt. Der Fasergehalt beträgt 2.0 Vol-% und findet sich in der Rezeptur der Mischung M9_3 wieder.

6 Konstitutives Modell der Mehrfachrissbildung

6.1 Einleitung

Für das mechanische Verhalten faserverstärkter Betone des Typs M7 und M8_1-5, die sich von konventionellen Betonen primär durch ihre Bruchenergie unterscheiden, existieren realistische konstitutive Modelle mit denen sich deren Verhalten unter verformungsgesteuerter Zugbelastung beschreiben lässt. In *Kapitel 5.2.2.3* konnte gezeigt werden, dass durch eine Superposition der Dehnungsentfestigung des Betons ohne Fasern und der Rissüberbrückungsspannung infolge der Faserbewehrung das Zugtragverhalten dieser Kompositwerkstoffe abgeschätzt und beispielsweise der Spaltkraft-Verformungsverlauf eines Keilspaltversuches bis zu einer gewissen Rissöffnung mittels der Methode der finiten Elemente simuliert werden kann.

Dieses Kapitel dient der Erläuterung einiger Ansatzpunkte, die es ermöglichen sollen, ein konstitutives Modell des Zugtragverhaltens faserverstärkter zementgebundener Werkstoffe des Typs M9_3 zu entwickeln, das in der Lage ist, das Phänomen der Mehrfachrissbildung realistisch zu beschreiben. Eine erste Validierung des Modells erfolgt hierbei durch die Simulation der an Schulterproben von M9_3 durchgeführten Direktzugversuche mit Hilfe des Finite-Elemente Softwarepaketes DIANA, auf dessen Benutzerhandbücher und die dortigen Referenzen für ein tieferes Verständnis der Berechnungsverfahren verwiesen wird (*[DIAN 96a]*, *[DIAN 96b]*, *[DIAN 96c]* und *[DIAN 98]*).

6.2 Finite-Elemente-Netz und Input-Parameter

Für die Simulation des Direktzugversuches wird der Bereich konstanten Querschnittes der Schulterprobe in 800 rechteckige Elemente vom Typ Q8MEM mit 3x3 Integrationspunkten unterteilt *[DIAN 98]*. Parallel zur Belastungsrichtung beträgt die Seitenlänge eines Elementes 1.0, quer dazu 2.5mm. Da es sich bei der Beanspruchung um einachsialen Zug handelt, wird von einem ebenen Spannungszustand ausgegangen und die Simulation auf zwei Dimensionen beschränkt. *Abbildung 6.1* zeigt die Lage des FE-Netzes im Probekörper. Da bei der Durchführung der Versuche beobachtet wurde, dass sich ein Riss in allen Fällen über den gesamten Probenquerschnitt erstreckt, wurde die Anzahl der Elemente in Querrichtung (8) im Gegensatz zu derjenigen in Längsrichtung (100) klein gehalten.

Das infolge der Rissbildung nichtlineare Werkstoffverhalten wird in Form der folgenden Input-Parameter berücksichtigt:

- Als Bedingung für die Entstehung eines Risses wird die Überschreitung der Erstrissfestigkeit f_t in Belastungsrichtung gewählt. Da es sich um einen ebenen Zugspannungszustand handelt, gilt dieses Kriterium hier unabhängig von Vorzeichen und Wert der zweiten Hauptspannung („linear tension cut-off" *[DIAN 96b]*).
- In DIANA wird das verschmierte Rissmodell verwendet, welches die totale Zugdehnung ε in elastische Dehnung ε_{el} und Rissdehnung ε_{cr} unterteilt. Mit Hilfe der Breite h des Rissbandes (hier: h = Höhe des finiten Elementes = 1.0mm) kann mit $w_{cr} = h\varepsilon_{cr}$ die Rissöffnung berechnet werden. Die Reduktion der Steifigkeit infolge Rissbildung wird durch die Definition einer Normalsteifigkeit D^I des Risses berücksichtigt, deren Wert in Abhängigkeit der Entfestigungsfunktion variiert (siehe *[DIAN 96c]*). Zur Beschreibung

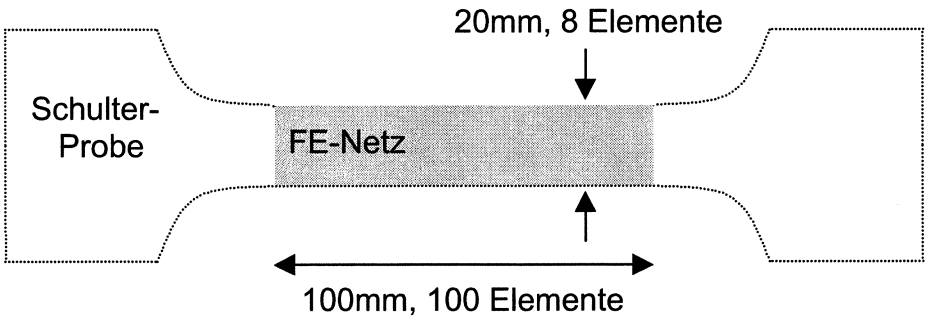


Abb. 6.1: Lage des zweidimensionalen FE-Netzes in der Probengeometrie (siehe auch *Abbildung 5.3*)

der Entfestigung wird eine multi-lineare Funktion gewählt, deren Form später beschrieben wird.

- Auch die Schubverformungen werden analog zu den Dehnungen (siehe oben) in zwei Bestandteile unterteilt. Die Reduktion des Schubmoduls infolge Rissbildung wird durch die Definition einer Tangentialsteifigkeit D^{II} des Risses berücksichtigt, die mit Hilfe des Schubwiderstandsfaktors β als Bruchteil des Schubmoduls bestimmt werden kann. Da Schubverformungen für die hier betrachtete Belastung durch einachsialen Zug keine zentrale Rolle spielen, wird β als konstant angenommen *[DIAN 96c]*.

Tabelle 6.1 fasst die zur Beschreibung des machanischen Verhaltens unter einachsialer Zugbeanspruchung notwendigen Werkstoffparameter nochmals zusammen:

Tab. 6.1: Werkstoffparameter des verschmierten Rissmodells

	Erläuterungen
E	**E-Modul** des Kompositwerkstoffes
ν	**Querdehnzahl**: Bestimmung des Schubmoduls
f_t	**Erstrissfestigkeit der Matrix**: Kriterium für die Risslokalisierung
G_f	**Bruchenergie**: Bestimmung der Normalsteifigekeit D^I eines Risses
$k(\varepsilon_{cr})$	**Entfestigungsfunktion**: Festlegung des Spannungsübertragungsvermögens während des Risswachstums
β	**Schubwiderstandsfaktor**: Bestimmung der Tangentialsteifigkeit D^{II} eines Risses

Die im Rahmen der numerischen Simulation notwendigen Iterationen werden mit Hilfe der modifizierten Newton-Raphson Methode durchgeführt *[DIAN 96c]*. Die Grösse der Verformungs-

inkremente, die die notwendige Anzahl Berechnugsschritte festlegt, wird mit zunehmender Unstetigkeit des zu simulierenden Kraft-Verformungs-Verlaufs kleiner gewählt.

6.3 Definition der Entfestigungsfunktion der Finiten Elemente

Das Phänomen der Mehrfachrissbildung beruht darauf, dass das Überschreiten der maximalen elastischen Dehnung und damit der Erstrissfestigkeit an einer Stelle des belasteten Probekörpers kurzzeitig zwar zu einer Entfestigung führt, bei zunehmender Verformung jedoch eine Verfestigung infolge der Aktivierung der den Riss überbrückenden Fasern stattfindet. Wird im Laufe dieses Prozesses die Erstrissfestigkeit erneut überschritten, entsteht an einer anderen Stelle des Bauteils ein zweiter Riss. Die Anzahl der Wiederholungen dieses Prozesses bis zur definitiven Schadenslokalisierung hängt neben der Länge des Bereiches mit konstantem Querschnitt auch von der statistischen Verteilung der Erstrissfestigkeit und der maximalen Rissüberbrückungsspannung ab (siehe *Kapitel 6.4*).

Es ist zu beachten, dass das Last-Verformungsdiagramm des Werkstoffes M9, makroskopisch zwar einer Verfestigung gleichkommt, in Realität aber die Kombination des Zugverhaltens einzelner Probekörperbereiche darstellt, die, isoliert betrachtet, vom Verhalten des gesamten Bauteils abweichende Eigenschaften aufweisen. Demzufolge unterscheidet sich das Last-Verformungsverhalten eines einzelnen finiten Elementes von demjenigen, das als Resultat von Direktzugversuchen an Schulterproben gewonnen wird (*Abbildung 5.18*) und entspricht vielmehr demjenigen der gekerbten Prismen (*Abbildung 5.17*), die infolge der lokalen Querschnittsreduktion keine Mehrfachrissbildung zulassen (siehe *Abbildung 6.2*).

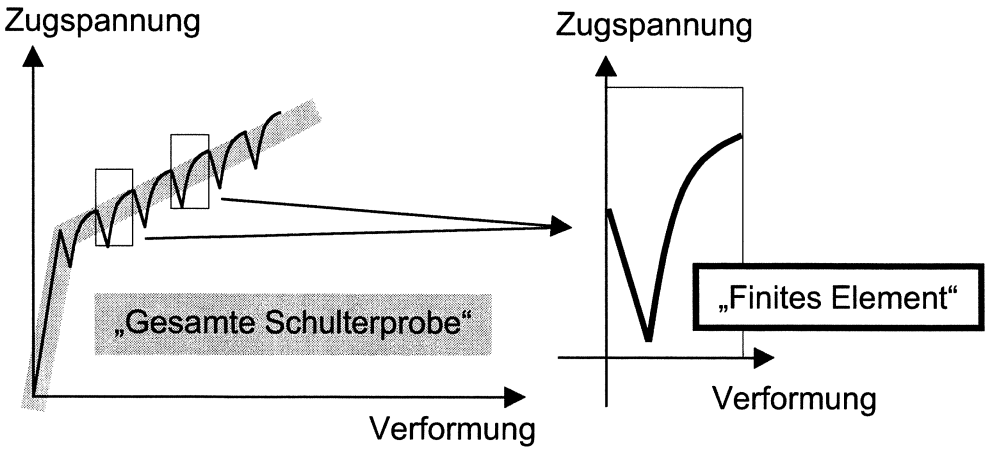


Abb. 6.2: Unterschiedliche Beobachtungsebenen des Direktzugversuches

Geht man davon aus, dass aufgrund der kleinen Ausdehnung der finiten Elemente in Belastungsrichtung (1.0mm), die Anzahl Risse pro Element auf 1 beschränkt ist, kann somit aufgrund der in *Kapitel 5.2.2.2* gewonnen Erkenntnisse das für ein Einzelelement gültige Entfestigungsverhalten bestimmt werden. Am Begriff der „Entfestigung" wird der Einfachheit halber festgehalten, obwohl die Fasermodifikation zu einem Überschreiten der Erstrissfestigkeit des Elementes führt.

Der für die Spannungs-Dehnungskurve vorgeschlagene Verlauf ergibt sich also aus den Ergebnissen der Direktzugversuche am gekerbten Prisma und demzufolge in Analogie zur Superposition der Spannungs-Dehnungs-Kurve der Matrix und der Rissüberbrückung. Im elastischen Bereich wird sie durch den E-Modul und die Erstrissfestigkeit der Matrix definiert. Im Bereich der Rissdehnung ergibt sich der in *Abbildung 6.3* schematisch dargestellte Verlauf, der sich theoretisch ab Punkt P2 gemäss *Gleichung (3.37)* und *(3.38)* beschreiben lässt und für die Implementierung in DIANA als multilineare Kurve (P1 bis P5) diskretisiert wird.

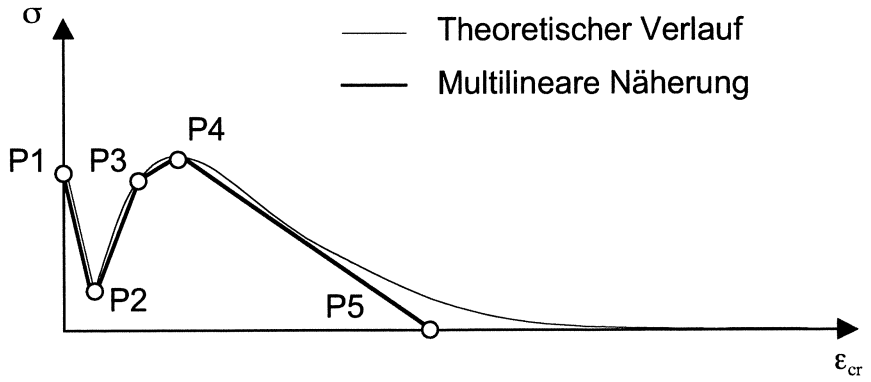


Abb. 6.3: Diskretisierung der Entfestigungskurve

Die Ordinate $\varepsilon_{cr,\,1}$ des Punktes P1 hat den Wert 0. Die Entfestigung der Matrix M9 ohne Fasern wird als linear mit einer maximalen fiktiven Rissöffnung von 0.02mm angenommen *[Trun 99]*, was für das Rissbandmodell mit einer Rissbandbreite von h = 1.0mm einem $\varepsilon_{cr,\,max}$ von 0.02 entspricht. Dieser Wert ist gleichzeitig die Ordinate $\varepsilon_{cr,\,2}$ des Punktes P2, da bei dieser Dehnung der Übergang von der Matrixentfestigung zur Rissüberbrückung stattfindet. Ein weiterer Fixpunkt ist die Ordinate des Punktes P4, bei der die Spannung maximal wird und deren Wert durch $2\delta_0/h$ gegeben ist. Die zu Punkt P3 gehörende Dehnung wird als Funktion der Lage von P2 und P4 zu $(2/5)\cdot(\varepsilon_{cr,\,4}-\varepsilon_{cr,\,2})$ festgelegt, um den anfänglich steileren Anstieg des Spannungsverlaufes berücksichtigen zu können. Punkt P5 liegt bei dem in *Kapitel 5.2.2* hergeleiteten Dehnungswert $(L_f/6)/h$. Die zugehörigen Werte der Spannungen können für die Punkte P2 bis P4 mit *Gleichung (3.37)* ermittelt werden und entsprechen für P1 der Erstrissfestigkeit der Matrix f_t und für P5 dem Wert 0.

6.4 Heterogenität des Werkstoffes

Faserverstärkte Werkstoffe, wie beispielsweise der Beton M9, sind aufgrund der Kurzfaserbewehrung heterogen. Die aleatorische Natur dieser Heterogenität beeinflusst primär die Risslokalisierung, weshalb ein leistungsfähiges konstitutives Werkstoffmodell auch diese Eigenschaft berücksichtigen muss. Da dies mit deterministischen Ansätzen nicht möglich ist, erfolgt die Implementierung dieser Werkstoffeigenschaft mit Hilfe eines probabilistischen Modells. Die Realisierung erfolgt durch die Bildung von Materialklassen, die eine bestimmte Kombination von Werkstoffparametern beinhalten und nach einem definierten Verfahren den finiten Elementen einzeln zugeordnet werden.

Hierfür werden die Werte der Erstrissfestigkeit, des E-Moduls und des Fasergehaltes statistisch verteilt, wobei letzter zu einer Variation der Spannungswerte der Punkte P2 bis P4 (*Abbildung 6.3*) führt. Um die Anzahl der Variationsmöglichkeiten zu beschränken wird jedoch der Wert von σ_2 auf 0.4MPa fixiert. Während die Variationen von f_t und E gekoppelt sind, ist die Schwankung des Fasergehaltes unabhängig von diesen Grössen. Für die einem finiten Element zugewiesene Spannungs-Dehnungskurve ergeben sich so die in *Abbildung 6.4* schematisch dargestellten Möglichkeiten.

Für die Variation der Erstrissfestigkeit und des E-Moduls sowie für diejenige des Fasergehaltes werden je 13 Materialklassen gebildet, die beliebig miteinander kombiniert werden können. Die Zuordnung der Klassen zu den finiten Elementen erfolgt zeilenweise, da bei der Versuchsdurchführung beobachtet werden kann, dass sich ein Riss grundsätzlich unmittelbar nach seiner Lokalisierung über den ganzen Querschnitt ausbreitet. Die Häufigkeit der einzelnen Klassen wird mit Hilfe der Gauss'schen Dichtefunktion festgelegt.

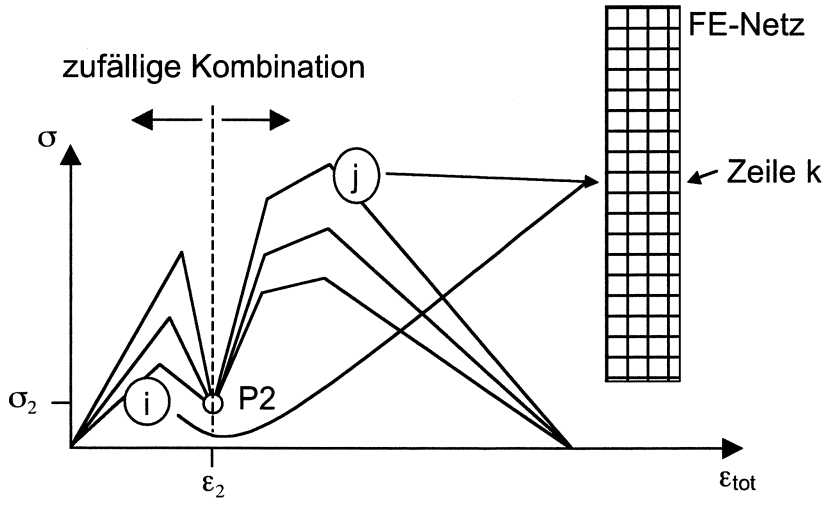


Abb. 6.4: Auswahl zufälliger Kombinationen der Materialklassen i und j für Verformungen kleiner bzw. grösser ε_2 und deren Zuordnung

Während die Mittelwerte der statistisch verteilt angenommenen Grössen der Erstrissfestigkeit und des E-Moduls aus den Ergebnissen der Direktzugversuche (*Kapitel 5.2.2.2*) und des Fasergehaltes aus der Rezeptur von M9 gewonnen werden können, muss die Streuung entweder durch die Auswertung einer repräsentativen Stichprobe, die eine grosse Anzahl Versuche notwendig macht, oder aber durch eine inverse Analyse der Direktzugversuche mit Hilfe des vorgeschlagenen Modells ermittelt werden. Diese inverse Analyse dient sowohl der Variation der unteren und oberen Grenze als auch der Standardabweichung der Zufallsgrössen, bis diese aufgrund guter Übereinstimmung zwischen simulierter und tatsächlicher Last-Verfromungskurve festgelegt werden können. Der so ermittelte Streubereich wird in 13 Klassen eingeteilt, wobei das Intervall zwischen Werten benachbarter Klassen konstant ist. Die Häufigkeit der Zuordnung einer Klasse zu einer Zeile des FE-Netzes ergibt sich schliesslich an Hand der entsprechenden Gauss'schen Dichtefunktion, der als normalverteilt angenommenen Zufallsgrössen.

In *Tabelle 6.2* sind die Werte aller Inputparameter und deren Streuung zusammengefasst. Zusätzlich zu den in *Tabelle 6.1* dargestellten Werkstoffeigenschaften enthält diese Liste die für die Bestimmung der Koordinaten der Punkte P3 und P4 notwendigen Parameter der Fasermodifikation des untersuchten Betons M9_3.

Tab. 6.2: Input-Parameter für die Simulation der Mehrfachrissbildung

	Mittelwert	unterer Grenzwert	oberer Grenzwert	Standard-abweichung
f_t [MPa]	3.1	1.6	4.6	32%
E [MPa]	18'500	17'200	19'800	5%
V_f [-]	0.020	0.014	0.026	15%
ν [-]	0.2	konstant		
$E_{f,\,eff}$ [MPa]	17'000	konstant, siehe *Tabelle 5.6*		
L_f [mm]	6.0	konstant		
d_f [mm]	0.044	konstant		
g [-]	1.5	konstant		
τ [MPa]	2.4	konstant		
β [-]	0.0005	konstant		
$k(\varepsilon_{cr})$ [MPa]	Koordinaten der Punkte P1 bis P5: siehe *Kapitel 6.3*			
G_f [N/m]	Fläche unterhalb der multilinearen Entfestigungsfunktion $k(\varepsilon_{cr})$			

Die den Punkten P3 und P4 zugeordneten Spannungswerte werden mit *Gleichung (3.37)* bestimmt und variieren demzufolge in Abhängigkeit des Fasergehaltes. Gleiches gilt auch für den Wert der Bruchenergie. In *Abbildung 6.5* sind die aufgrund dieser Ergebnisse gebildeten Klassen graphisch dargestellt. Die Anzahl der Zuordnungen einer Klasse der Erstrissfestigkeit ist infolge der Koppelung an den E-Modul mit dessen Zuordnungshäufigkeit identisch. Ausserdem ist ersichtlich, dass sich die Werte der Erstrissfestigkeit und die der maximal erreichbaren Überbrückungsspannung überschneiden. Es ist also möglich, dass nach Überschreiten der Matrixfestigkeit an einer Stelle des Probekörpers mit hoher Festigkeit bei zunehmender Verformung nicht mehr genügend hohe Spannungen aufgebaut werden können, um die Bildung ei-

nes weiteren Risses zu verursachen. An dieser Stelle findet die definitive Schadenslokalisierung statt.

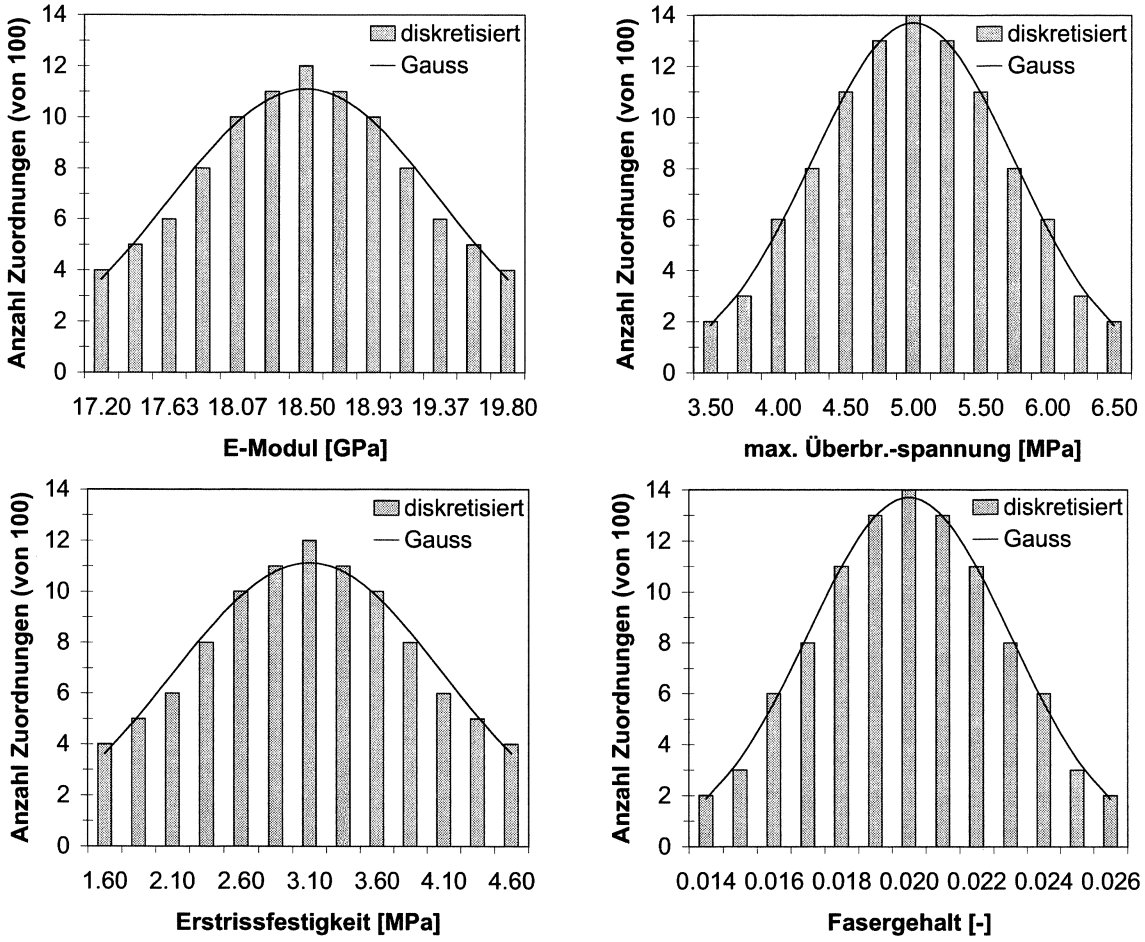


Abb. 6.5: Anzahl Zuordnungen der Materialklassen

6.5 Validierung

Mit dem oben beschriebenen Berechnungsverfahren und den in *Tabelle 6.2* zusammengefassten Inputgrössen und ihrer statistischen Verteilung werden sehr gute Übereinstimmungen zwischen den experimentell und numerisch bestimmten Last-Verfromungskurven erreicht. Sowohl die Anzahl der vor der endgültigen Schadenslokalisierung gebildeten Risse als auch die entsprechende maximale Verformung stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein (siehe *Abbildung 6.6*). Die an den unstetigen Krümmungswechseln der Last-Verformngskurve ablesbare Rissanzahl beläuft sich bei den 10 durchgeführten Versuchen auf 10+/-3. Die entsprechenden Rissöffnungen betragen zum Zeitpunkt der definitiven Schadenslokalisierung in etwa 200 μm.

Da der Verlauf nach Erreichen des maximalen Lasttragvermögens im Vergleich zum Bereich der Verfestigung nicht von primärem Interesse ist und die implementierte Entfestigungsfunktion durch die Beschränkung der maximalen Rissöffnung auf ein Sechstel der Faserlänge die

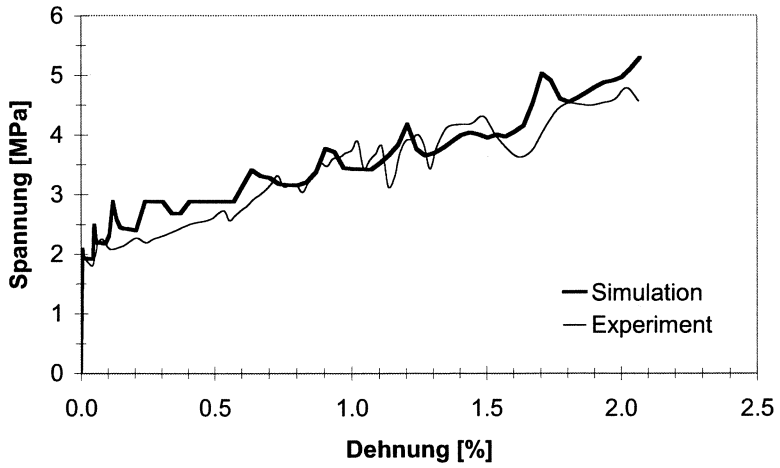


Abb. 6.6: Last-Verformungskurve (M9_3): Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Simulation des Spannungsverlaufes der definitiven Entfestigung nicht mit ausreichender Genauigkeit erlaubt, wird auf eine Darstellung verzichtet.

Ziel dieses kurzen Exkurses ist es, einen ersten Schritt zur Entwicklung eines konstitutiven Werkstoffmodells der Mehrfachrissbildung faserverstärkter zementgebundener Werkstoffe vorzuschlagen, das es erlaubt, anhand experimentell bestimmbarer Werkstoffparameter der Matrix, der Faser und deren Grenzfläche, mit Hilfe der Methode der finiten Elemente das Zugtragverhalten zu simulieren. Es ist gelungen in Analogie zum Verhalten faserverstärkter Betone vom Typ M7 und M8_1-5 unter verformungsgesteuerter Zugbelastung auch das Zugtragverhalten von Werkstoffen des Typs M9_3 durch die Superposition der Matrix-Entfestigung und der Faserüberbrückung zu beschreiben. Die Berücksichtigung der Heterogenität dieser Kompositwerkstoffe erlaubt ausserdem einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Mehrfachrissbildung.

Eine Verfeinerung des Modells ist durch unterschiedliche Ansätze möglich. So ist es zum Beispiel sinnvoll, die zeilenweise Zuordnung der Materialklassen zu den finiten Elementen nicht zufällig zu gestalten, sondern benachbarten Zeilen auch benachbarte Eigenschaftsklassen zuzuweisen, da es nicht wahrscheinlich ist, dass bei einer Zeilenhöhe von 1.0mm der Fasergehalt zwischen zwei Zeilen um den zweifachen Wert der entsprechenden Standardabweichung von 15% schwankt. Gleiches gilt auch für die Erstrissfestigkeit und den E-Modul. Ebenso müsste die Ursache dafür ermittelt werden, dass die Simulationsergebnisse nur mit einer sehr hohen Standardabweichung der Erstrissfestigkeit zufriedenstellend sind. Der entsprechende Wert von 32% kann durch experimentelle Untersuchungen nicht bestätigt werden. Desweiteren kann die Entfestigungsfunktion verfeinert werden, um auch die Simulation der definitiven Entfestigung zu ermöglichen.

7 Anwendung in der Praxis

7.1 Einleitung

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet selbstverdichtender Betone ist die Betoninstandsetzung. Ihre Eignung als Beschichtungswerkstoffe zum Ersatz schadhaften Überdeckungsbetons beruht einerseits auf dem meist erschwerten Einsatz konventioneller Verdichtungsgeräte und auf der vermeintlich höheren Dauerhaftigkeit infolge weniger stark ausgeprägter Gefügeheterogenität. Andererseits stellt gerade die bei dieser Anwendung angestrebte Schutzfunktion des Beschichtungsbetons hohe Anforderungen an spezifische Werkstoffeigenschaften, die von herkömmlichen Bemessungsmethoden nicht berücksichtigt werden.

Bei den beiden hier betrachteten Fallbeispielen handelt es sich um einen ca. 800m langen, innerstädtischen Tagbautunnel (TB) und um die Unterquerung (UB) eines ca. 100m breiten Gleisfeldes. Beide Bauwerke wurden Anfang der 70er Jahre erstellt, dienen der Nutzung durch den Individualverkehr und sind aufgrund ihrer Lage an zentralen Punkten des Strassennetzes einer hohen Verkehrsbelastung ausgesetzt. Die dem Verkehr zugewandte, oberflächennahe Randzone der in Stahlbeton ausgeführten Wände beider Bauwerke weist nach einer 30-jährigen Nutzungsdauer infolge des Einsatzes von Tausalzen eine Chloridkonzentration auf, die zur Aufrechterhaltung des Korrosionsschutzes der statischen Bewehrung eine Instandsetzungsmassnahme erfordert.

In beiden Fällen wird aus diesem Grund der kontaminierte Überdeckungsbeton bis kurz ausserhalb der ersten Bewehrungslage mittels Hochdruckwasserstrahl abgetragen und durch selbstverdichtenden Beton ersetzt. Die hierfür verwendete, einhäuptige Schalung wird im Fall des Tagbautunnels durch Öffnungen im bodennahen Bereich der Schalung von vorne mittels einer Betonpumpe gefüllt, während im Fall der Gleisunterführung die Füllung durch Schütten des Betons von oben erfolgt. Die Stärke der Beschichtung beträgt in beiden Fällen 65mm, was für den Einsatz von Innenrüttlern nicht ausreicht. *Abbildung 7.1* zeigt die Situation schematisch.

7.2 Identifikation der massgebenden Beanspruchung

Der Beschichtungsbeton erfüllt in beiden Fällen keine statische, sondern lediglich eine Schutzfunktion. Die massgebende Beanspruchung besteht demzufolge in der durch Austrocknung und differentielles Schwinden verursachten, behinderten Verformung. Im Gegensatz zur Situation eines monolithischen Bauteils birgt dies neben dem Risiko der Oberflächenrissbildung ausserdem die Gefahr der Delamination, also der Ablösung des Beschichtungsbetons vom Untergrund (Aufschüsseln). Haardt beschreibt die möglichen Versagensmechanismen eines solchen Instandsetzungssystems *[Haar 91]*. Die in *Abbildung 3.1* dargestellte Austrocknung eines Betonbauteils führt demzufolge nicht nur zur Entstehung von Spannungen an der Oberfläche sondern ebenfalls zu senkrecht zur Oberfläche wirkenden Zugspannungen, die die Grenzfläche zwischen Beschichtung und Untergrund belasten. In *Abbildung 7.2* sind die die Schadensmechanismen verursachenden Spannungen schematisch dargestellt.

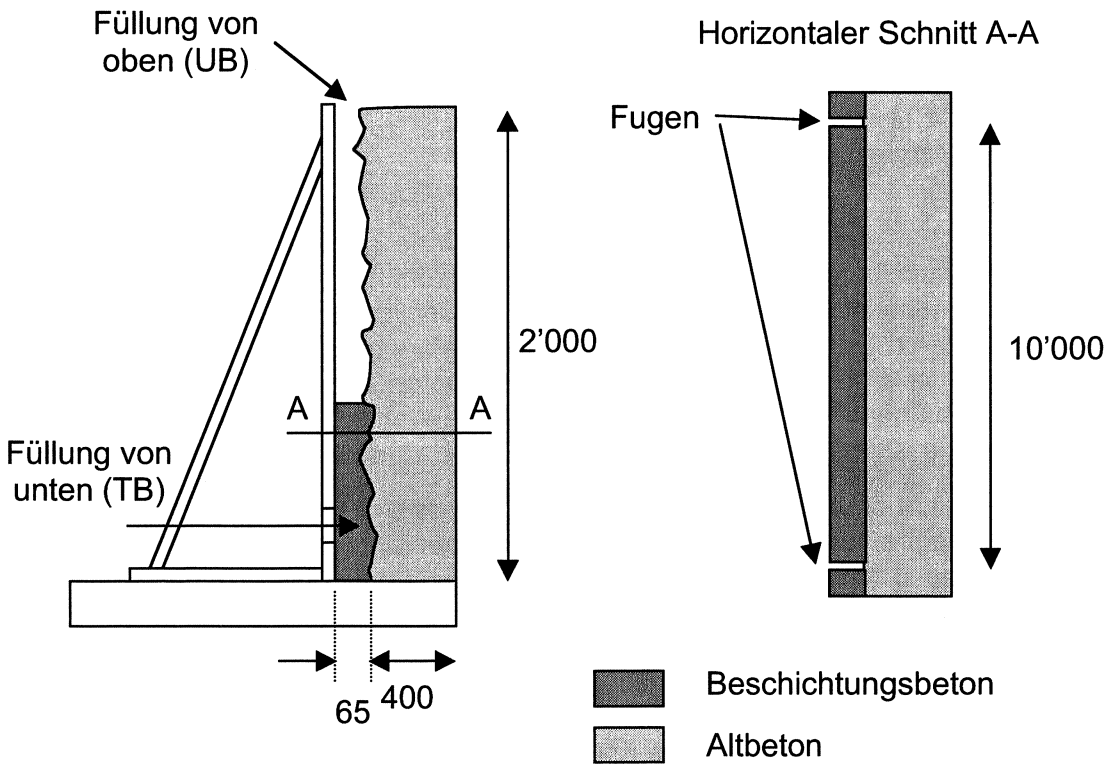


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Instandsetzungsmassnahme (Abmessungen in mm, nicht massstäblich)

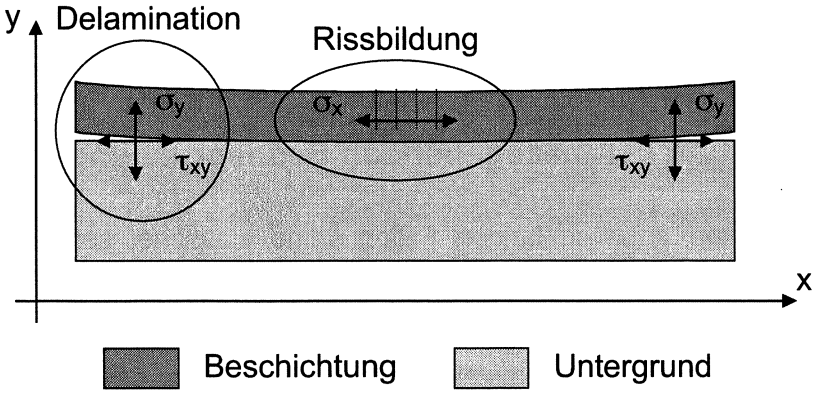


Abb. 7.2: Spannungen und Schadensmechanismen in einem austrocknenden Beschichtungssystem *[Haar 91]*

7.3 Definition der Anforderungen

Die Anforderungen an die mechanischen und hygrischen Eigenschaften des zur Anwendung kommenden Beschichtungsbetons folgen unmittelbar aus den im vorangegangenen Kapitel identifizierten Beanspruchungen. Massgebend wird das Risiko der Oberflächenrissbildung, da

durch die hohe mittlere Rauhtiefe von ca. 9mm infolge des Abtrags einer ca. 30mm starken Schicht des alten Überdeckungsbetons sowohl Haftzugfestigkeiten als auch Grenzflächenbruchenergien zwischen Beschichtung und Untergrund erreicht werden, die das Aufschüsseln verhindern. Trausch, Martinola, Sadouki und Wittmann erbringen den Nachweis hierfür anhand umfangreicher Parameterstudien und numerischer Simulationen an derartigen Beschichtungssystemen (*[Trau 96]* und *[Mart 97]*).

Um die Entstehung von Oberflächenrissen zu verhindern bzw. die gesamte im Beschichtungssystem auftretende Schwindverformung auf eine möglichst grosse Anzahl nur wenig weit geöffneter Risse zu verteilen, muss zum einen das Endschwindmass und der E-Modul des Beschichtungswerkstoffes gering, seine Bruchenergie jedoch möglichst gross sein. Martinola gibt als Ergebnis einer Parameterstudie in Abhängigkeit dieser drei Werkstoffparameter ein Kriterium für die Rissbildung an *[Mart 00]*. Für den hier betrachteten Fall einer 65mm starken Beschichtung auf einem im Vergleich zu dieser als starr modellierbarem Untergrund ergeben sich für eine Umgebungsluftfeuchte von 60%, die für beide Fallbeispiele realistisch ist, und für drei unterschiedliche E-Moduli die in *Tabelle 7.1* gezeigten Werte für die zur wirksamen Reduktion des Risikos der Oberflächenrissbildung notwendige Bruchenergie. Als das zu Grunde liegende Endschwindmass wird hierbei der in *Kapitel 4* bestimmte, für selbstverdichtende Betone bei 60% relativer Feuchte maximal zu erwartende Wert von 0.55mm/m mit einem Sicherheitsfaktor von 1.5 multipliziert, um örtliche Schwankungen der Betoneigenschaften zu berücksichtigen.

Tab. 7.1: Bemessungswerte der Bruchenergie für $\varepsilon_{hyg}^{\infty}(0.6)$ = 0.825mm/m

E-Modul E [MPa]	Bruchenergie G_f [N/m]
25'000	300
30'000	350
35'000	450

Während die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften für beide Applikationen identisch sind, erfordert die Pumpbarkeit des Betons im Fall des Tagbautunnels andere rheologische Eigenschaften als dies im Fall des Unterquerungsbauwerkes der Fall ist. Da mit steigender Viskosität der Widerstand gegen die lokal sehr hohen Scherbelastungen infolge des Pumpvorgangs stark ansteigt und da durch das Befüllen der Schalung von unten der sich bereits in der Schalung befindende Beton ständig bewegt wird, kommt für diesen Fall nur ein niedrigviskoser SCC in Frage. Für den Fall des Unterquerungsbauwerkes hingegen spielt die Viskosität für den Füllvorgang eine untergeordnete Rolle. Neben den Anforderungen bezüglich Oberflächenrissbildung und Selbstverdichtbarkeit müssen beide Betone eine hohe Frost-Tausalz-Beständigkeit aufweisen, da in beiden Fällen die Betonoberfläche unter direkter Einwirkung chloridhaltigen Spritzwassers steht.

7.4 Mischungsentwurf der Betone

Beim im folgenden mit „S" bezeichneten Beton zur Instandsetzung des Tagbautunnels wurde beim Mischungsentwurf primär auf die Erfüllung der Anforderungen bezüglich Fliessverhalten,

Pumpbarkeit und Oberflächenqualität geachtet. Ausserdem wurde aus Kosten- und Termingründen auf den Einsatz von Hochmodul-Fasern verzichtet. Die Rezeptur zeichnet sich entsprechend durch einen hohen Bindemittelgehalt, ein kleines Verhältnis von Verflüssiger- zu Wassergehalt und demzufolge einen relativ hohen W/B-Wert aus. Diese Massnahmen führen infolge einer Reduktion der Packungsdichte der Feststoffkomponenten zu einer niedrigen Viskosität des SCC, die ausserdem durch einen niedrigen k-Wert der Zuschläge (hoher Sandanteil) unterstützt wird (siehe *Kapitel 3.5.6* und *Gleichung (3.53)*). Der Maximalkorndurchmesser des Zuschlages wird mit 16mm auf ein Viertel der Beschichtungsstärke begrenzt.

Die Frost-Tausalz-Beständigkeit wird durch den Einsatz eines Luftporenbildners erreicht. Zur Reduktion des Schwindmasses kommt ausserdem ein Schwindreduktionsmittel auf der Basis von Hydroxyl-Verbindungen zum Einsatz, das die Hydratation des Klinkerminerals C_3A hemmt. Um trotz des hohen Bindemittelgehaltes den Anteil an Zementklinker gering zu halten, werden Kalksteinmehl und Flugasche eingesetzt. Infolge des Verzichtes auf den Einsatz von Hochmodul-Fasern kann mit der sich ergebenden Rezeptur die Forderung nach Bruchenergien in der Grössenordnung von 400N/m nicht erreicht werden. Wie die Untersuchungen in *Kapitel 4* zeigen, liegen die Maximalwerte für nicht fasermodifizierte Betone bei ca. 140N/m.

Bei dem zur Instandsetzung des Unterquerungsbauwerkes verwendeten Beton (FS) hingegen bestand das primäre Ziel im Erreichen eines minimalen Rissbildungsrisikos. Die rheologischen Eigenschaften mussten zwar den Anforderungen an einen SCC genügen, konnten aber in den vorgegebenen Grenzen (siehe *Gleichungen (4.5)* und *(4.6)*) vor allem bezüglich der die Viskosität repräsentierenden Trichterlaufzeit variiert werden.

Da der Beton keine Tragfunktion zu erfüllen hat, wird in einem ersten Schritt der Gehalt an Zementklinker auf den nach Norm zulässigen Minimalgehalt von 280kg/m^3 festgelegt. Ausgehend von den in *Kapitel 5.3* dargestellten Ergebnissen ist die grösstmögliche Steigerung der Bruchenergie bei gleichzeitig minimaler Beeinflussung der Fliesseigenschaften durch Fasern mit einem Durchmesser von 0.66 und einer Länge von 30mm möglich. Es wird von einer Bindemittelmatrix der Viskositätsklasse m_V2 mit einer Trichterlaufzeit v_t = 11s und einem maximalen Bindemittelgehalt des Betons von 40Vol-% ausgegangen, damit das zu erwartende Endschwindmass bei 60% relativer Feuchte den als Bemessungsgrundlage gewählten Wert nicht überschreitet (vergleiche Ergebnisse der Werkstoffcharakterisierung des Betons M8 in *Kapitel 4.2.2*). Die maximale Beeinflussung der Trichterlaufzeit des Bindemittels wird auf $v_{t,\,rel} \leq 1.1$ beschränkt.

Unter diesen Voraussetzungen ist gemäss *Abbildung 5.26* ein maximaler Fasergehalt von 1.9Vol-% möglich, der bis zu einer Verformung von 0.2mm allein infolge der Faserbewehrung eine Bruchenergie von 245N/m ermöglicht. Addiert man hierzu die Bruchenergie des Betons ohne Fasern, die mindestens 100N/m beträgt, ergibt sich ein Gesamtwert von 345N/m. Dies entspricht gemäss Tabelle 7.1 demjenigen Wert, der bei einem E-Modul von knapp 30'000MPa eine wirksame Reduktion des Rissbildungsrisikos ermöglicht. Um den E-Modul auf diese Grössenordnung zu reduzieren, wird der infolge Frost-Tausalz-Beständigkeit ohnehin nötige Luftporengehalt von mindestens 4% verdoppelt. Um den nötigen Bindemittelgehalt zu erzielen, kommen zusätzlich zum Zement Kalksteinmehl und Flugasche zum Einsatz.

Tabelle 7.2 zeigt die Betonrezepturen, Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie das Endschwindmass bei 60% relativer Feuchte. Es ist zu erkennen, dass infolge der Faserbewehrung die Trichterlaufzeit des Betons „FS" wesentlich stärker vom Referenzwert (ca. 11s) abweicht als beim reinen Bindemittel. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Einfluss der Faserlänge (30mm) in Wechselwirkung mit den Zuschlagstoffen wesentlich grösser ist als beim reinen Bindemittel. Wichtig ist jedoch, dass es infolge dieser Wechselwirkung nicht zur Bildung von Faseragglomeraten kommt, die den Fliessprozess beeinträchtigen. Ein Vergleich der Ausbreitmasse bestätigt die in *Kapitel 5.2.1* beschriebene, weitgehende Entkoppelung von Viskosität und Fliesswiderstand.

Die niedrige Rohdichte des Betons „FS“ ist auf das hohe Bindemittel- und Luftporenvolumen zurückzuführen. Dies äussert sich auch in den Werten der Festigkeiten und des E-Moduls, der für „FS“ unterhalb des für die Bestimmung der Bruchenergie angenommenen Wertes liegt. Die Spaltzugfestigkeit des Betons „FS“ ist trotz der Faserbewehrung niedrig, da die Fasern erst mit der Initialisierung der Rissbildung aktiviert werden und lediglich die Duktilität des Betons beeinflussen. Die Endschwindmasse liegen bei beiden Betonen höher, als dies bei konventionellen selbstverdichtenden Betonen (z.B M3) der Fall ist. Sowohl „S“ als auch „FS“ weisen hohe Bindemittelgehalte auf. Im Fall der faserbewehrten Variante wird dies bewusst in Kauf genommen, um ein ausreichendes Volumen für die Faserverteilung zu gewährleisten. Im Vergleich zu „S“ jedoch wird dies bezüglich des Rissbildungsrisikos durch eine wesentlich höhere Bruchenergie kompensiert. Endogenes Schwinden tritt bei keinem der beiden Betone auf.

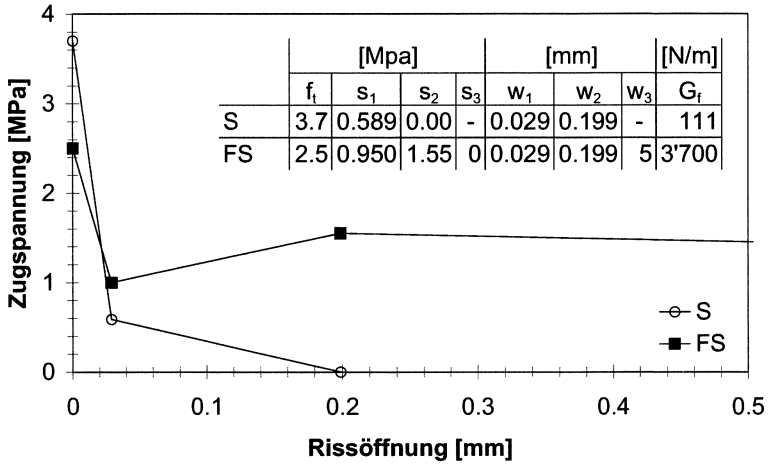
Tab. 7.2: Betonrezepturen [kg/m^3] und ausgewählte Eigenschaften

Projekt / Betonbezeichnung	Tagbautunnel / S	Unterquerung / FS
Zuschlag (0 -4mm; 4-8mm; 8-16mm)	995; 290; 355	635; 255; 380
Zement (CEM I 42.5)	315	280
Kalksteinmehl	55	50
Flugasche	110	280
Wasser	172	165
Verflüssiger	6.72	7.32
Schwindreduktionsmittel	4.80	6.10
Luftporenbildner	2.00	6.00
Fasern (L_f = 30mm, d_f = 0.66mm)	-	24.70
Frischbetonrohdichte [kg/m^3]	2‘305	2‘105
Luftporengehalt [%]	3.8	8.3
Trichterlaufzeit [s]	4	17
Ausbreitmass [cm]	68	70
Druckfestigkeit (28d) [MPa]	57	42
Spaltzugfestigkeit (28d) [MPa]	3.6	2.5
E-Modul (28d) [MPa]	33‘000	27‘500
Endschwindmass bei 60% r.F. [mm/m]	0.47	0.52

7.5 Werkstoffeigenschaften der Betone

Abbildung 7.3 zeigt das im Fall von „S“ durch die inverse Analyse von Keilspaltversuchen und für „FS“ durch die in Tabelle 5.7 gegebenen Gleichungen ermittelte Dehnungsentfestigungsverhalten sowie die Parameter der Entfestigungsfunktionen. Es ist deutlich zu erkennen, dass

die Mobilisierung der maximalen Faserüberbrückungsspannung erst bei einer fiktiven Rissöffnung von 0.2mm stattfindet. Dennoch hat die für die Verteilung der oberflächennahen Risse entscheidende Bruchenergie bis zu dieser Verformung ca. den dreifachen Wert verglichen mit derjenigen des Betons ohne Fasern (S). Die gesamte Bruchenergie bis zur vollständigen Entfestigung des Betons „FS" liegt bei ca. 3'700N/m und wird durch den vollständigen Auszug der Fasern aus der Matrix verursacht. Dies findet jedoch erst bei grossen Verformungen statt und ist demzufolge für eine Rissweitenbeschränkung nicht relevant.



	[Mpa]				[mm]			[N/m]
	f_t	s_1	s_2	s_3	w_1	w_2	w_3	G_f
S	3.7	0.589	0.00	-	0.029	0.199	-	111
FS	2.5	0.950	1.55	0	0.029	0.199	5	3'700

Abb. 7.3: Dehnungsentfestigungsverhalten

Die Abhängigkeit des hygrischen Ausdehnungskoeffizienten von der relativen Feuchte ist bei beiden Betonen vergleichbar. Das um ca. 10% höhere Endschwindmass des Betons „FS" ist auf grössere Schwindverformungen zwischen 100 und 80% relativer Feuchte zurückzuführen. Ausschlagebend für das höhere Schwinden von „FS" ist nicht nur der im Vergleich zu „S" höhere Gehalt an Bindemittel, sondern ebenfalls der hohe Anteil an Luftporen, der zu einer niedrigeren Steifigkeit des Werkstoffes führt und damit die makroskopisch messbare Verformung durch den hygrisch induzierten Volumenverlust erhöht. Dieser Effekt wird mit steigendem Gehalt an inertem Zuschlag geringer.

Der globale Feuchtetransportkoeffizient $D(h)$ liegt für „FS" ebenfalls höher und führt zu grösseren Trocknungsgeschwindigkeiten (*Abbildung 7.5*). Verglichen mit Beton M8 (siehe *Abbildung 4.8*) der einen mit „FS" vergleichbaren Bindemittelgehalt mit jedoch höherem Anteil inerten Kalksteinmehls aufweist, ist die Diffusionsgeschwindigkeit allerdings geringer. Dies ist auf die im Gegensatz zum Kalkstein puzzolanisch reagierende Flugasche zurückzuführen, die zu einem dichteren Porengefüge führt.

7.6 Rissbildung und numerische Simulationen

An beiden Objekten wurde nach 3 und 6 Monaten eine Aufnahme des Oberflächenrissbildes durchgeführt. Während im Fall des Tagbautunnels bereits nach 3 Monaten ein gleichmässiges Rissbild an der Oberfläche sichtbar ist, kann bei der Unterquerung selbst nach 6 Monaten Trocknungszeit keine optisch sichtbare Rissbildung an der Oberfläche festgestellt werden. Eine fotographische Aufnahme des Rissbildes an der Oberfläche der beschichteten Wand des Tagbautunnels zeigt *Abbildung 7.6*. Der Abstand der Risse beträgt sowohl in vertikaler als

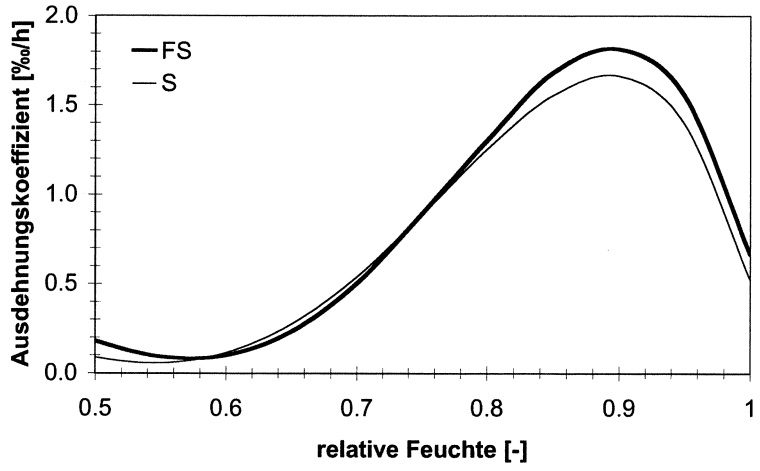


Abb. 7.4: Hygrische Ausdehnungskoeffizienten

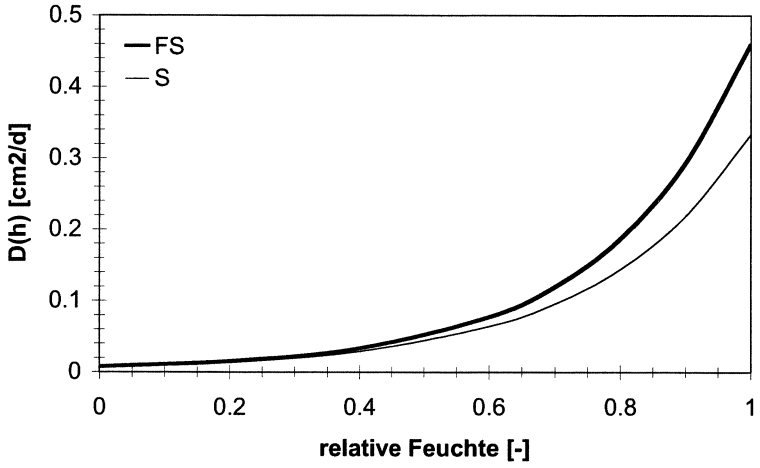


Abb. 7.5: Globale Feuchtetransportkoeffizienten

auch in horizontaler Richtung ca 0.3 bis 0.5m. Die reale Rissöffnung liegt zwischen 30 und 50μm, die Tiefe der Risse beträgt zwischen 20 und 40mm. Es muss davon ausgegangen werden, dass im Verlauf des weiter fortschreitenden Austrocknungsprozesses die Rissweiten zunehmen und eine Grössenordnung erreichen, die die kapillare Saugfähigkeit lokal stark erhöht, wodurch der Zutritt von Chloriden erleichtert und damit die Dauerhaftigkeit der Instandsetzungsmassnahme aufgrund des Korrosionsrisikos der unterhalb der Beschichtung liegenden Bewehrung erheblich reduziert wird.

Mit dem Finite-Elemente-Software-Paket DIANA wurde der Prozess der Austrocknung und der dadurch induzierten Rissbildung numerisch simuliert. Die zur Anwendung kommenden Berechnungsverfahren wurden unter anderen von Martinola auf die Austrocknung, Rissbildung und Delamination zementgebundener Beschichtungen auf Beton angewendet und durch Vergleiche mit zahlreichen Experimenten und Praxisapplikationen validiert *[Mart 00]*. Die Simulation wird auf einen 2-dimensionalen, 10m breiten, horizontalen Schnitt durch die beschichtete Tunnel- bzw. Unterquerungswand beschränkt (siehe *Abbildung 7.1*). In *Abbildung 7.7* ist das für die Simulation generierte FE-Netz dargestellt.

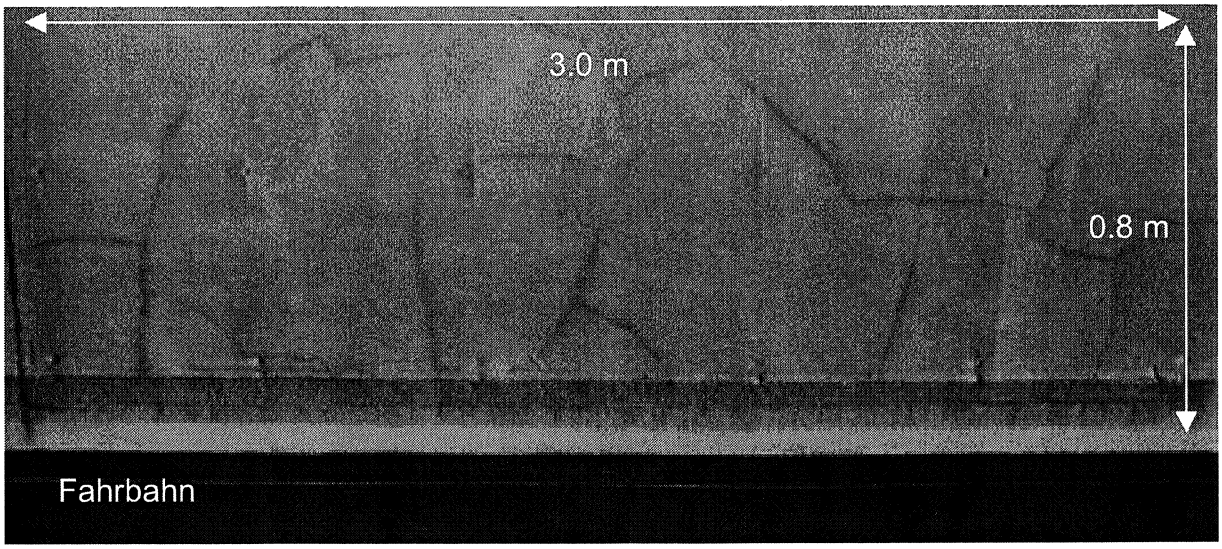


Abb. 7.6: Rissbild der instandgesetzten Beschichtungsoberfläche des Tagbautunnels 6 Monate nach der Applikation

Die Werkstoffparameter der Grenzfläche und des Untergrundbetons sind in *Tabelle 7.3* aufgeführt. Zur Beschreibung des Grenzflächenversagens wird eine lineare Entfestigungsfunktion angenommen.

Um der Heterogenität des Beschichtungswerkstoffes Rechnung zu tragen und um Konvergenzprobleme bei der numerischen Berechnung zu vermeiden, werden die Werte der Zugfestigkeit und des E-Moduls des Beschichtungsbetons statistisch verteilt und in Materialklassen zusammengefasst, die je mit einer mittels der Gauss'schen Dichtefunktion bestimmten Häufigkeit den einzelnen finiten Elementen zugeordnet werden. Als Standardabweichung der Zugfestigkeit wird ein Wert von 13% des jeweiligen Mittelwertes festgelegt. Oberer und unterer Grenzwert liegen symmetrisch um den Mittelwert und weichen je um das 1.5-fache der entsprechenden Standardabweichung von diesem ab. Für den Fall des E-Moduls wird mit 7% eine kleinere Standardabweichung gewählt. Die Mittelwerte dieser Grössen und die anderen Werkstoffeigenschaften sind *Tabelle 7.2* und *Abbildung 7.3* zu entnehmen.

In einem ersten Schritt werden nun die Feuchtegradienten bestimmt, wobei für die Anfangsfeuchtigkeit des Untergrundbetons die in *Abbildung 7.8* dargestellte Annahme getroffen wird. Es wird davon ausgegangen, dass sich im Laufe der Lebensdauer ein nahezu linearer Gradient im Bauteil eingestellt hat. Durch die Abtragung des Überdeckungsbetons und das mehrtägige Nässen der aufgerauhten Oberfläche vor der Applikation dringt Feuchtigkeit in den Beton ein, weshalb der Verlauf wie dargestellt gewählt wird.

Nach der Applikation und während der 3-tägigen Nachbehandlung (vollständige Abdeckung der Oberfläche) steht der Beschichtungsbeton im Gleichgewicht mit einer relativen Feuchte von 100%. Danach beginnt der Trocknungsprozess und Feuchtigkeit diffundiert in die Umge-

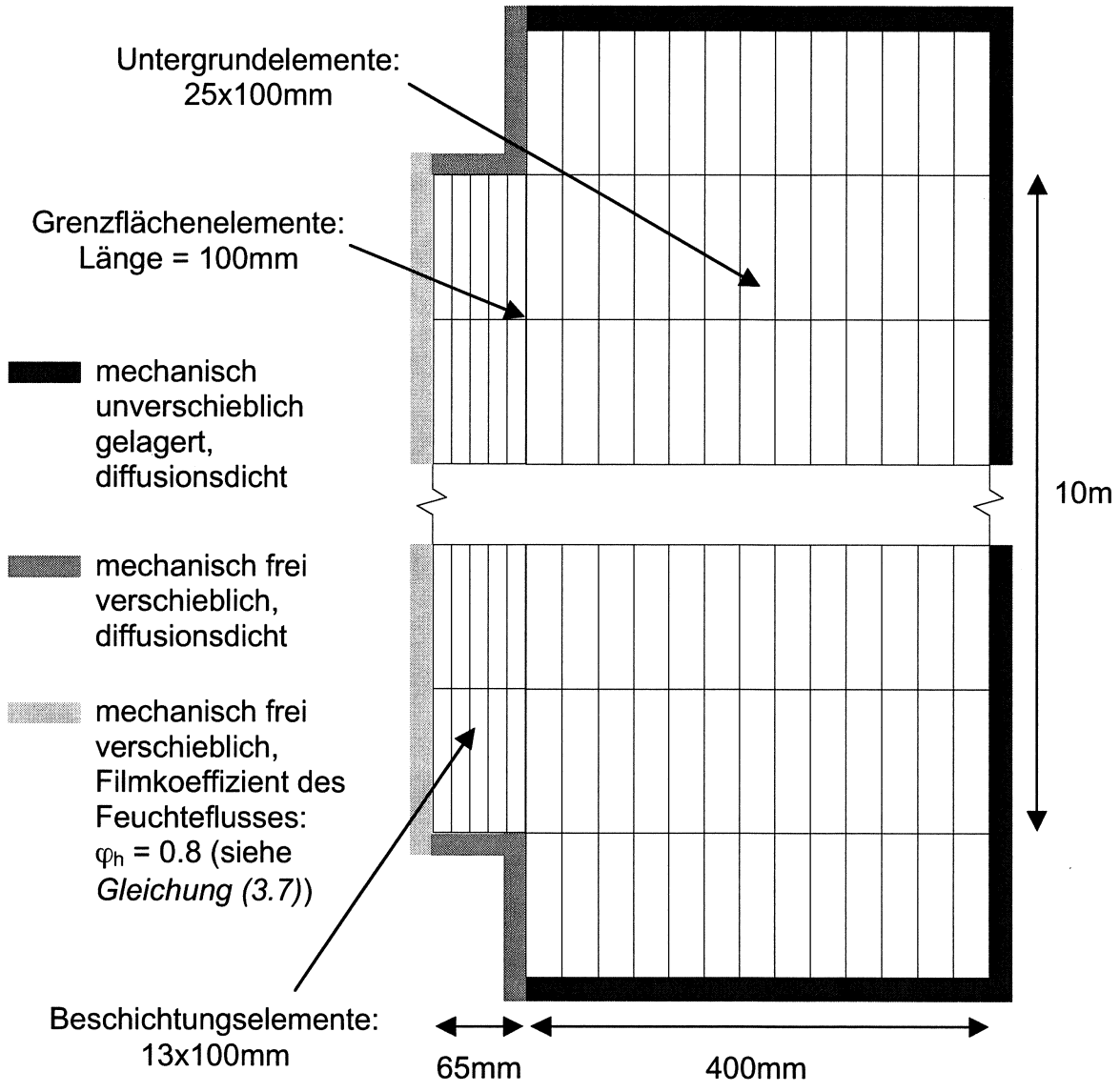


Abb. 7.7: FE-Netz mit mechanischen und hygrischen Randbedingungen sowie den verwendeten Elementdimensionen

Tab. 7.3: Werkstoffeigenschaften des Untergrundes (U) und der Grenzfläche (GF)

	E [MPa]	G_f [N/m]	f_t [MPa]	s_1 [MPa]	w_1 [mm]	w_2 [mm]	$\varepsilon^{\infty}_{hyg}(0.6)$ [mm/m]
U	41'000	143	4.1	0.5	0.041	0.21	0.45
GF	-	288	3.2	-	-	0.18	-

bungsluft, deren relative Feuchte 60% beträgt. *Abbildung 7.9* zeigt die sich bei 6 unterschiedlichen Trocknungszeiten einstellenden Feuchtegradienten.

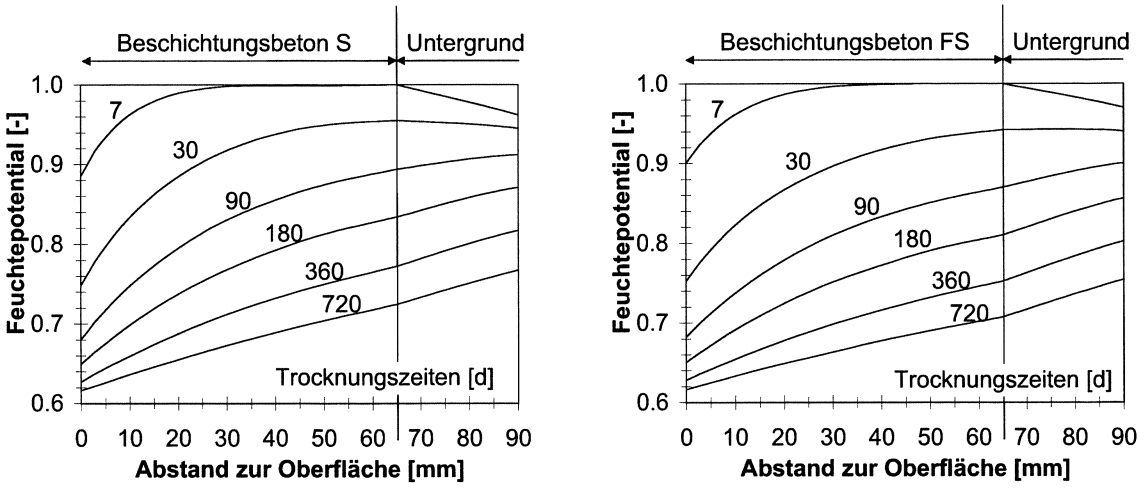


Abb. 7.9: Feuchtegradienten: Tagbautunnel (links), Unterquerung (rechts)

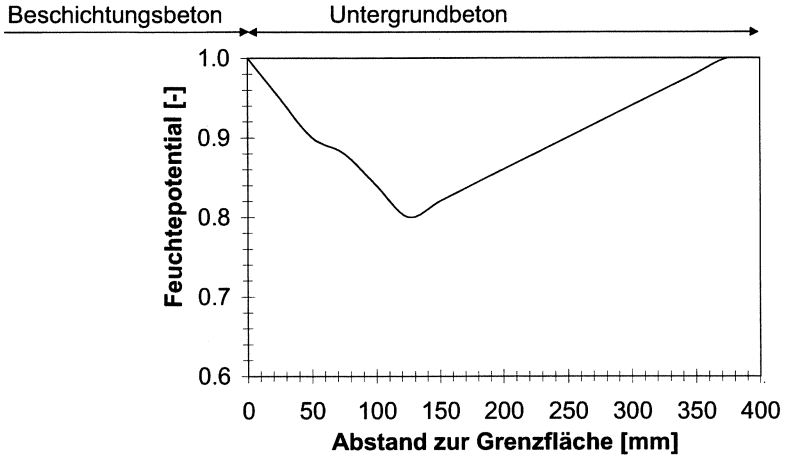


Abb. 7.8: Ausgangsfeuchteverteilung im Untergrundbeton

Der höhere Feuchtediffusionskoeffizient des Betons „FS" führt zu Gradienten, die vor allem im Alter von 7, 30 und 90 Tagen flacher sind als diejenigen im Beton „S". Die Unterschiede sind allerdings gering und da der hygrische Ausdehnungskoeffizient des Betons „FS" zwischen 100 und 80% höher ist, muss in beiden Fällen mit vergleichbaren Zwängungsspannungen als Ursache der Feuchtegradienten gerechnet werden.

Das zum Vergleich mit der Situation am Bauwerk herangezogene Resultat der numerischen Simulationen ist in *Abbildung 7.10* dargestellt und zeigt die zu erwartende Rissbildung infolge Trocknungsschwinden. Bereits nach einer Trocknungszeit von 30 Tagen ist ein Unterschied zwischen den zwei Betonen sichtbar.

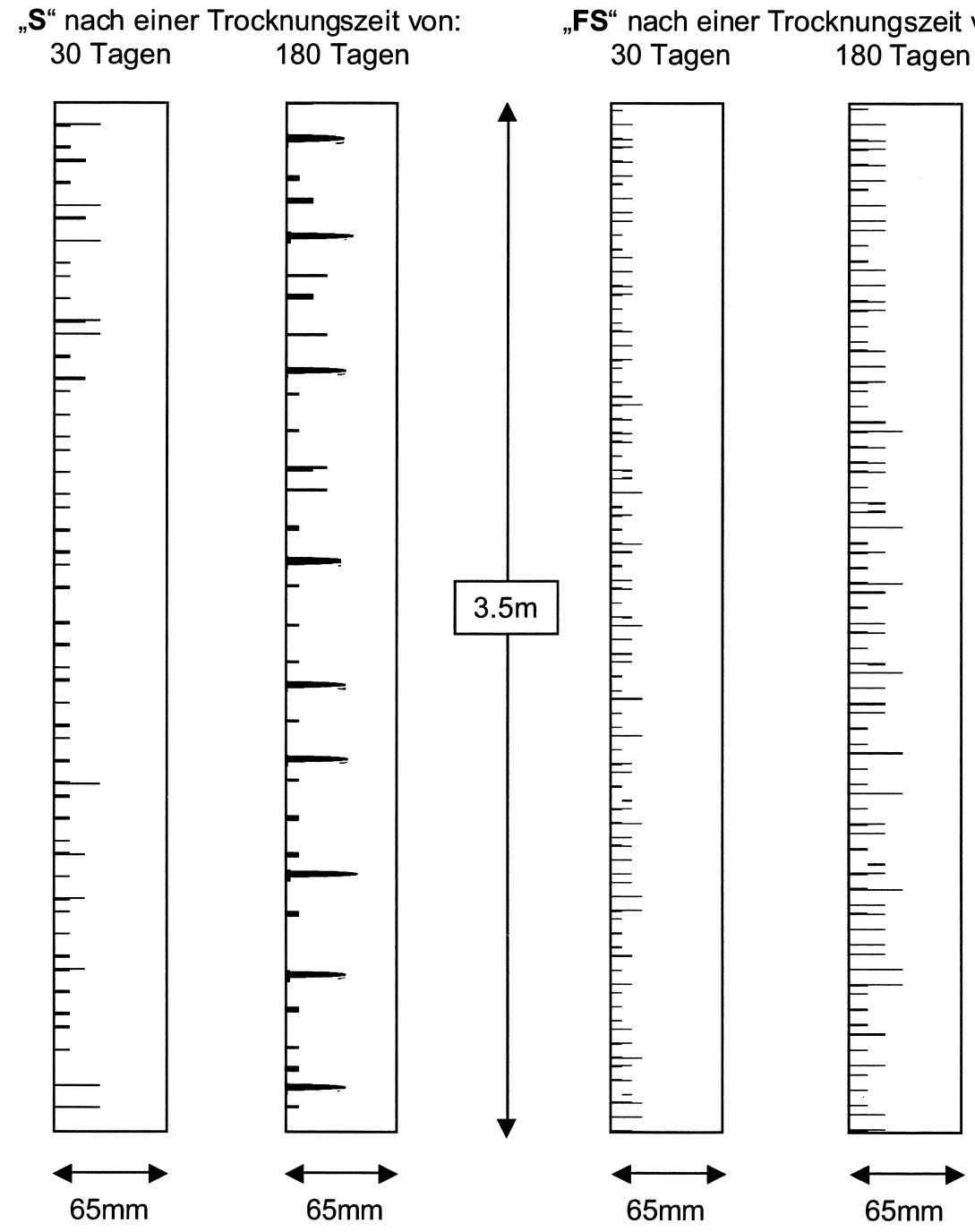


Abb. 7.10: Rissbildung in den zwei Beschichtungsvarianten (horizontaler Schnitt, Dicke der Beschichtung überhöht dargestellt)

Die Schwindverformung verteilt sich im Fall des faserverstärkten Betons auf eine wesentlich grössere Anzahl von Bruchprozesszonen, da der Verformungsprozess an der Stelle einer beginnenden Schädigung durch die Fasern teilweise verhindert wird. Wie das ähnliche Schwindmass der beiden Betone erwarten lässt, ist die Summe der Verformungen in beiden Fällen jedoch nahezu identisch. Nach einer weiteren Trocknungsperiode von 5 Monaten entwickeln sich im Beschichtungsbeton ohne Fasern in einem Abstand von ca. 500mm aus einem Teil der Bruchprozesszonen reale Risse mit einer Tiefe von bis zu ca. 45mm. Infolge der dadurch be-

dingten Konzentration der Verformung auf einige wenige Stellen der Oberfläche wird der Beton in der Umgebung der Risse entlastet und einige der Bruchprozesszonen schliessen sich.

Der faserverstärkte Beton reagiert auf den andauernden Trocknungsprozess hingegen mit einer Ausdehnung der bereits nach 30 Tagen vorhandenen Bruchprozesszonen. Die Faserbewehrung verhindert dabei das Überschreiten der maximalen fiktiven Rissöffnung der Betonmatrix, weshalb die Schädigungszonen an der Oberfläche nicht sichtbar werden. Ihre Ausdehnung in Richtung der Grenzfläche zum Untergrundbeton erreicht hierbei ca. 35mm.

Ein Vergleich zu den Beobachtungen an den beiden Bauwerken zeigt, dass die Ergebnisse der Simulationen bezüglich der oberflächlich sichtbaren Rissbildung auf den realen Fall übertragbar sind. Die Implementierung des Entfestigungsverhaltens eines faserverstärkten Betons durch einen trilinearen Ansatz (siehe *Abbildung 7.3*) ist in der Lage, den durch verformungsgesteuerte Zugbelastung verursachten Versagensmechanismus zu beschreiben.

Die zentrale Aussage dieser Fallstudie am realen Bauwerk besteht jedoch darin, dass durch eine gezielte Steigerung der Verformbarkeit eines primär durch Schwindverformungen belasteten Betons durch den Einsatz von Hochmodul-Polymerfasern das Risiko der Rissbildung zumindest so stark reduziert werden kann, dass im Vergleich zu nicht faserverstärkten Betonen eine erhebliche Verbesserung der Dauerhaftigkeit erreicht werden kann. Da das ursprüngliche Ziel der Anwendung selbstverdichtender Betone genau darin besteht, konnte mit der hier vorgestellten Applikation eine Möglichkeit aufgezeigt werden, mit der die Realisierung dieses Ziels im Rahmen der Betonsanierung umgesetzt werden kann.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Selbstverdichtende Betone (SCC) wurden Ende der 80er Jahre erstmals in Japan vorgestellt. Die Anforderungen, die an die Fliesseigenschaften dieses neuen Betontyps gestellt werden, führten sowohl in der Forschung als auch in der Praxis zu einer Konzentration des Interesses auf die Rheologie des Frischbetons. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Viskosität und Fliesswiderstand selbstverdichtender Betone für die Gewährleistung der entmischungsfreien Selbstverdichtung in sehr engen Grenzen liegen müssen. Die Einhaltung dieser Grenzwerte über eine grosse Anzahl Mischer-chargen ist mit herkömmlichen Herstellungsverfahren für Fertigbeton schwierig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Dosier- und Mischanlagen nicht auf die im Vergleich zu konventionellen Betonen hohe Sensibilität der Frischbetoneigenschaften von SCC auf Herstellungsschwankungen ausgelegt sind. Dies hat zur Folge, dass das ursprüngliche Ziel des Einsatzes selbstverdichtender Betone, das in einer Erhöhung der Dauerhaftigkeit von Betonkonstruktionen besteht, indem die grosse Streuung der Festbetoneigenschaften infolge unsorgfältigen Verdichtens reduziert wird, in den Hintergrund gerät. Bis heute fehlen repräsentative Untersuchungen, die belegen, dass diese Streuung beim Einsatz von SCC niedriger und infolgedessen die Dauerhaftigkeit höher ist, zumal zur Gewährleistung des notwendigen Fliessverhaltens Betonrezepturen notwendig sind, die im Vergleich zu konventionell verdichteten Betonen hohe Bindemittelgehalte aufweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass dies zu hohen Werten des Endschwindmasses und geringer Duktilität (Bruchenergie) führt, wodurch das Risiko der Oberflächenrissbildung infolge Trocknungsschwinden steigt. Wegen der rheologischen Anforderungen, die ein SCC erfüllen muss, können beide Grössen im Rahmen herkömmlicher betontechnologischer Massnahmen nur geringfügig beeinflusst werden. Risse im Überdeckungsbeton jedoch erhöhen lokal das kapillare Saugvermögen und erleichtern den Zutritt von in Wasser gelösten beton- und stahlaggressiven Substanzen. Basierend auf einem Verfahren zur Bemessung rissefreier zementgebundener Beschichtungswerkstoffe wurde der Einsatz eines neuen Polymerfasertyps vorgeschlagen, der durch einen E-Modul in der Grössenordnung desjenigen von Beton, eine hohe Steifigkeit der Rissüberbrückung ermöglicht und damit in der Lage ist, das Rissbildungsrisiko zu reduzieren.

Es wurde ein empirischer Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Fasermodifikation sowie einer Viskositätskenngrösse der Bindemittelmatrix und dem Fliessverhalten des fasermodifizierten Bindemittels hergeleitet, der zeigt, dass hochviskose SCC leistungsfähigere Faserverstärkungen zulassen als die meist zur Anwendung kommenden niedrigviskosen Betontypen. Ausgehend von den mechanischen Eigenschaften der Fasern und der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix kann der Beitrag der Bruchenergie infolge der Faserbewehrung bestimmt und demzufolge ein Kriterium für die Art der Fasermodifikation formuliert werden, die eine maximale Duktilitätssteigerung des Betons ermöglicht. Da der Faserdurchmesser einen stark überproportionalen Einfluss auf das Fliessverhalten des Betons hat, bedingt dies die Verwendung hoher Gehalte an groben Fasern, die eine Steigerung der bis zu einer fiktiven Rissöffnung von 0.2mm absorbierten Bruchenergie um maximal 400% erlaubt. Durch eine Superposition der Entfestigungsfunktion des Betons ohne Fasern und der Rissüberbrückungsspannung infolge der Faserverstärkung kann ausserdem die Entfestigung des faserverstärkten Betons bestimmt werden, die als Werkstoffgesetz zur numerischen Simulation der Rissbildung implementiert werden kann.

Basierend auf dieser Superposition ist es ausserdem möglich, ein konstitutives Werkstoffgesetz zur Beschreibung des Zugtragverhaltens faserverstärkter Feinstmörtel zu formulieren, die das Phänomen der Verfestigung infolge Mehrfachrissbildung aufweisen. Durch Anwendung eines probabilistischen Ansatzes zur statistischen Verteilung der mechanischen Werkstoffeigen-

schaften über das Bauteilvolumen konnte das Modell in einem ersten Schritt erfolgreich validiert werden.

Abschliessend wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf die Bemessung einer Sanierungsmassnahme angewendet, bei der zur Instandsetzung eines Verkehrsinfrastrukturbauwerkes ein faserverstärkter SCC zum Einsatz kam. Verglichen mit einer identischen Instandsetzung ohne die Verwendung der untersuchten Fasern, konnte im Verlauf der ersten sechs Monate nach Fertigstellung beobachtet werden, inwieweit das vorgeschlagene Vorgehen die Dauerhaftigkeit bezüglich Rissbildung verbessert. Während im Fall des konventionellen SCC (ohne Fasern) bereits nach drei Monaten sichtbare Oberflächenrisse auftraten, ist die Oberfläche des faserverstärkten SCC selbst nach sechs Monaten noch rissefrei. Ein erster Nachweis der Leistungsfähigkeit sogenannter Hochmodulpolymerfasern konnte damit erbracht werden.

In weiteren Schritten zur Entwicklung und Optimierung polymerfaserverstärkter Betone müssen primär zwei Dinge betrachtet werden:

- Zum einen sind die notwendigen Fasergehalte zur wirksamen Duktilitätssteigerung selbst bei der Verwendung von Polyvinylalkoholpolymeren mit E-Moduli bis zu 41'000 MPa relativ hoch, was zu einer erheblichen Preissteigerung des Betons führt. Eine Reduktion der Fasergehalte ist aber nur durch eine Steigerung des Faser-E-Moduls möglich. Es existieren bereits Polymere, deren E-Modul bis zu 120'000 MPa beträgt (hochkristallines Polyethylen). Neben einem hohen Preis liegt der Nachteil dieses Polymers in einer wesentlich tieferen Verbundschubfestigkeit mit zementgebundenen Werkstoffen. Eine enge Zusammenarbeit zwischen Betontechnologen und der Polymerfaserindustrie ist eine wichtige Voraussetzung dafür, die Akzeptanz und breitere Anwendung leistungsfähiger, faserverstärkter Betone zu ermöglichen.
- Zum anderen muss der Zusammenhang zwischen Fasermodifikation und Fliesseigenschaften verallgemeinert und nach Möglichkeit durch die Beschreibung der entsprechenden Phänomene mit realistischen Werkstoffgesetzen formuliert werden. Der hier vorgestellte empirische Ansatz ist dahingehend noch nicht ganz zufriedenstellend, da seine Gültigkeit auf einen Fasertyp beschränkt ist. Als Ansatz für eine allgemeine Formulierung können die im Rahmen des *Kapitel 3* zitierten Arbeiten von Hochstein und Servais dienen (siehe *[Hoch 97]* und *[Serv 00]*).

Abgesehen von dem in dieser Arbeit behandelten Aspekt der Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone, ist eine detaillierte Auseinandersetzung mit dem Einfluss der Schwankungen der Betonkomponenten und Herstellungsverfahren selbstverdichtender Betone nötig, um Massnahmen erarbeiten zu können, die eine gleichmässige Qualität des Werkstoffes gewährleisten und damit zum Erreichen des ursprünglichen Ziels des Einsatzes von SCC beitragen.

LITERATURVERZEICHNIS

[Aalv 94] Alvaredo, A. M.; *Drying Shrinkage And Crack Formation*; Building Materials Report No. 5; Aedificatio Publishers (1994)

[Adva 94] Advani, S.; *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*; Composite Material Series (1994)

[Banf 81] Banfill, P. E. G.; A *Viscometric Study of Cement Pastes Containing Superplasticisers with a Note on Experimental Techniques*; Magazine of Concrete Reserach; Vol 114, No 33; 37-47 (1981)

[Barn 89] Barnes, H. A. et al.; *An Introduction to Rheology*; Elsevier Science Publishers B.V. (1989)

[Bäum 02] Bäuml, M. F. und Wittmann, F. H.; *Application of PVA-fiber reinforced SCC for repair of concrete structures*; (to be published in:) International Journal for Restoration of Buildings and Monuments; Vol 8, No 6 (2002)

[Baza 72] Bazant, Z. P. und Najjar, L. J.; *Nonlinear Water Diffusion in nonsaturated Concrete*; Materials and Structures, Vol 5, No 25, 3-20 (1972)

[Baza 76] Bazant, Z. P. und Osman, E.; *Double Power Law for Basic Creep of Concrete*; Materials and Structures; Vol 9, No 49; 3-11 (1976)

[Belt 01] Beltzung, F., Wittmann, F. H. und Holzer L.; *Influence of Composition of Pore Solution on Drying Shrinkage*; Proceedings of the 6th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-Brtittle Materials; 39-48; Elsevier Amsterdam (2001)

[Berg 79] vom Berg, W.; *Influence of Specific Surface and Concentration of Solids upon the Flow Behaviour of Cement Pastes*; Magazine of Concrete Research; Vol 109, No 31 (1979)

[Brod 59] Brodnyan, J.; *Transactions of the Society of Rheology 3*; 162ff (1959)

[Bui 99] Bui, V. K. und Montgomery, D.; *Drying Shrinkage of Self-Compacting Concrete Containing Milled Limestone*; Proceedings of the First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete; 227-238 (1999)

[Caqu 35] Caquot, A.; *Role des Matériaux Inertes dans le Béton*; Mém. Soc. Ingrs Civils France; No 4 (1935)

[Corn 86] Cornelissen, H. A. W., Hordijk, D. A. und Reinhardt, H. W.; *Experimental Determination of Crack Softening Characteristics of Normalweight and Lightweight Concrete*; Heron 31; No 2; (1986)

[Cuse 56] Cusens, A. R.; *The Measurement of the Workability of Dry Concrete Mixes*; Magazine of Concrete Research; Vol 8, No 22; 23-30 (1956)

[DAfS 01] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hersg.); *DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton*; Beuth Verlag; Berlin (2001)

[DIAN 96a] DIANA; *User's Manual Release 6.1: Introduction and Utilities*; TNO Building and Construction Research (1996)

[DIAN 96b] DIANA, *User's Manual Release 6.1: Linear Static Analysis*; TNO Building and Construction Research (1996)

[DIAN 96c] DIANA, *User's Manual Release 6.1: Nonlinear Analysis*; TNO Building and Construction Research (1996)

[DIAN 98] DIANA, *User's Manual Release 7: Element Libraray*; TNO Building and Construction Research (1998)

[Eins 06] Einstein, A.; *Ann. der Physik*; Vol 19, No 289 (1906)

[Faro 99] Faroug, F., Szwabowski, J. und Wild, S.; *Influence of Superplasticizers on Workability of Concrete*; Journal of Materials in Civil Engineering, Vol ?, No 5; 151-157 (1999)

[Farr 68] Farris, R. J.; *Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions From Unimodal Viscosity Data*; Transactions of the Society of Rheology 12; 281-301 (1968)

[Glan 47] Glanville, W. H., Collins, A. R. und Matthews, D. D.; *The Grading of Aggregates and the Workability of Concrete*; Road Research Technical Paper No 5; HMSO; London (1947)

[Haar 91] Haardt, P.; *Zementgebundene und kunststoffvergütete Beschichtungen auf Beton*; Schriftenreihe des Institutes für Massivbau und Baustofftechnologie der technischen Universität Karlsruhe (1991)

[Hill 76] Hillerborg, A., Modéer, M. und Petersson, P. E.; *Analysis of Crack Formation and Crack Growth in Concrete by Means of Fracture Machanics and Finite Elements*; Cement and Concrete Research; Vol 6; 773-782 (1976)

[Hoch 97] Hochstein, B.; *Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten*; Dissertation; Universität Fridericiana Karlsruhe, TU (1997)

[Hu 95] Hu, C., De Larrard, F. und Gjørv, O. E.; *Rheological Testing and Modelling of Fresh High Performance Concrete*; Materials and Structures; Vol 28; 1-7 (1995)

[Hu 96] Hu, C. und De Larrard, F.; *The Rheology of Fresh High Performance Concrete*; Cement and Concrete Research; Vol 26, No 2; 283-294 (1996)

[Hu 98] Hu, C. und Barcelo, L; *Investigation on the Shrinkage of Self-Compacting Concrete for Building Structures*; Proceedings of the International Workshop on Self-compacting Concrete; 228-242; Japan Society of Civil Engineers (JSCE) (1998)

[Hunt 68] Hunter, R. J. und Nicol, S. K.; *Dependence of Plastic Flow Behaviour of Clay Suspensions on Surface Properties*; Journal of Colloid and Interface Science; Vol 28; 250-259 (1968)

[Hwan 96] Hwang, C. L., Lee, L. S., Lin, F. Y. und Liu, J. J.; *Densified Mixture Design Algorithm and Early Properties of High Performance Concrete*; Journal of the Chinese Institute of Civil an Hydraulic Engineering; Vol 8, No 2; 217-229 (1996)

[Ish 62] Ish-Shalom, M. und Greenberg, S. A.; *The Rheology of Fresh Portland Cement Pastes*; Proceedings of the 4th International Symposium on Chemistry of Cement; Monograph 43; Vol 2; 731-748 (1962)

[Jaco 00] Jacobs, F. und Hermann, K.; *Self-Compacting Concrete*; TFB Cementbulletin; Vol 69, No 1 (2000)

[Jaco 99] Jacobs, F. und Hunkeler, F.; *Design of Self-Compacting Concrete for Durable Concrete Structures*; Proceedings of the First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete; 397-407 (1999)

[Krie 72] Krieger, I. M.; *Rheology of Monodisperse Latices*; Advances in Colloidal and Interface Science; Vol 3; 111-136 (1972)

[Larr 97] De Larrard, F., Hu C., Sedran, T., Sztiker, J. C., Joly, M., Claux, F. und Derkx, F.; *A New Rheometer for Soft-to-Fluid Concrete*; ACI Materials Journal; Vol 94, No 3, 234-243 (1997)

[Larr 98] De Larrard, F., Ferrarais, C. F. und Sedran, T.; *Fresh Concrete: A Hershel-Bulkley Material*; Materials and Structures; Vol 31; 494-498 (1998)

[Li 01] Li, V. C., Kong, H. J. und Bike, S. G.; *Constitutive Rheological Design for Development of Self-Compacting Engineered Cementitious Composites*; Proceedings of the Second Inetrantional Symposium on Self-Compacting Concrete; 147-158 (2001)

[Li 90] Li, V. C., Wang, Y. und Backer, S.; *Effect of Inclining Angle, Bundling and Surface Treatment on Synthetic Fiber Pull-Out from a Cement Matrix*; Composites; Vol 21, No 2; 132-140 (1990)

[Li 92a] Li, V. C. und Leung, K. Y.; *Steady-State and Multiple Cracking of Short Random Fiber Composites*; Journal of Engineering Mechanics; Vol 118, No 11; 2246-2265 (1992)

[Li 92b] Li, V. C.; *Postcrack Scaling Relations for Fiber Reinforced Cementitious Composites*; Journal of Materials in Civil Engineering; Vol 4, No 1; 41-57 (1992)

[Litt 74] Litton, R. W.; *A Contribution to the Analysis of Concrete Structures under Cyclic Loading*; PhD Thesis; University of Berkely; California (1974)

[Maek 01] Maekawa, K. und Ishida, T.; *Service Life Evaluation and Durability Design System for Self-Compacting Concrete*; Proceedings of the Second Interantional Symposium on Self-Compacting Concrete; 33-56; COMS Engineering Cooperation (2001)

[Mart 00] Martinola, G.; *Rissbildung und Ablösung zementgebundener Beschichtungen auf Beton*; PhD Thesis; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich; Building Materials Reports No. 12; Aedificatio Publishers (2000)

[Mart 01] Martinola, G.; *Neue Wege zur Dimensionierung dauerhafter zementgebundener Beschichtungssysteme*; Haftzugfestigket-Bemessung, Prüfung, Beurteilung und Dauerhaftigkeit, WTA-Conference Notes; No 6; 1-28 (2001)

[Mart 02a] Martinola, G., Bäuml, M. F.; *Optimizing ECC in Order to Prevent Shrinkage Cracking*; Proceedings of the JCI International Workshop on Ductile Fiber Reinforced Cementitious Composites (DFRCC) - Application and Evaluation; Japan Concrete Institute (JCI); 143-152 (2002)

[Mart 02b] Martinola, G., Bäuml, M. F. und Wittmann, F. H.; *Modified ECC Applied as an Effective Chloride Barrier*; Proceedings of the JCI International Workshop on Ductile Fiber Reinforced Cementitious Composites (DFRCC) - Application and Evaluation; Japan Concrete Institute (JCI); 171-180 (2002)

[Mart 97] Marti, P., Sigrist, V. und Alvarez, M.; *Mindestbewehrung von Betonbauten*; Forschungsauftrag des Bundesamtes für Strassenbau (ASTRA), Bericht Nr. 529 (1997)

[Mart 97] Martinola, G.; Sadouki, H. und Wittmann, F. H.; *Fissuration et délamination d'une couche de réparation appliquée sur un élément de béton*; Proceedings des 15èmes rencontres universitaires de Génie civil: Expérimentation et Calcul; Vol 2; 267-276 (1997)

[Mort 76] Morton, J. and Groves, G. W.; *The Effect of Metal Wires on the Fracture of a Brittle Matrix Composite*; Journal of Materials Science; No 11; 617-622 (1976)

[Nevi 70] Neville, A. M.; *Creep of Concrete: Plain, Reinforced and Prestressed*; North Holland Publishing Company; Amsterdam (1970)

[Oh 99] Oh, S. G., Noguchi, T. und Tomosawa, F.; *Toward Mix Design for Rheology of Self-Compacting Concrete*; Proceedings of the First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete; 361-372 (1999)

[Okam 00] Okamura, H., Ozawa, K. und Ouchi, M.; *Self-compacting concrete*; Structural Concrete; Vol 1, No 1; 3-17 (2000)

[Okam 94] Okamura, H. und Ozawa, K.; *Self-Compactable High-Performance Concrete in Japan*; American Concrete Institute SP-169; 31-44 (1994)

[Okam 95] Okamura, H., Maekawak, K. und Ozawa, K.; *Mix-Design for Self-Compacting Concrete*; Concrete Library International of JSCE; No 25; 107-120 (1995)

[Ouch 98a] Ouchi, M.; *State-of-the-Art Report: Self-Compactability Evaluation for Mix-Proportioning and Inspection*; Proceedings of the International Workshop on Self-compacting Concrete; 111-120; Japan Society of Civil Engineers (JSCE) (1998)

[Ouch 98b] Ouchi, M.; *History of Development and Applications of Self-Compacting Concrete in Japan*; Proceedings of the International Workshop on Self-compacting Concrete; 1-10; Japan Society of Civil Engineers (JSCE) (1998)

[Ouch 98c] Ouchi, M.; *Quantitative Evaluation Method for Effect of Superplasticizer in Self-Compacting Concrete*; Proceedings of the Japan Concrete Institute; Vol 20, No 2; 355-360 (1998)

[Ozaw 89] Ozawa, K., Maekawa, K., Kunishima, M. und Okamura, H.; *Development of high performance concrete based on the durability design of concrete structures*; Proceedings of the 2nd East-Asia and Pacific Conference on Structural Engineering and Concstruction (EASEC-2); Vol 1; 445-450; Pergamon Press (1989)

[Pail 80] Paillère, A. M. und Briquet, P; I*nfluence of Fluidifying Synthetic Resins on the Rheology and Deformation of Cement Pastes Before and During Setting*; Proceedings of the 7th International Congress on Cemistry of Cements; Vol III; 186-191; Cement and concrete Association, London (1980)

[Pers 01] Persson, B.; *A Comparison between Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete and the Corresponding Propeties of Normal Concrete*; Cement and Concrete Research; Vol 1, No 2; 193-198 (2001)

[Pihl 65] Pihlajavaara, S. E.; *On the Main Features and Methods of Investigation of Drying and Related Phenomena in concrete*; PhD Thesis; University of Helsinki (1965)

[Plei 98] Pleinert H.; *Determination of Moisture Distributions in Porous Building Materials - Neutron Signal Transfer Analysis*; Builing Materials Reports; No 10; Aedificatio Publishers (1998)

[Powe 48] Powers, T. C.; *A Discussion of Cement Hydratation in Relation to Curing of Concrete*; Portland Cement Association, Chicago; Bulletin 25; 178-188 (1948)

[Rein 84] Reinhardt, H. W.; *Fracture Mechanics of an Elastic Softening Material like Concrete*; Heron 29; TU Delft; No 2; 1-42 (1984)

[RILE 92] RILEM; *Determination of the Specific Fracture Energy and Strain Softening of AAC*; Technical Recommendation AAC 13.1 (1992)

[Rosh 99] Roshavelov, T. T.; *Concrete Mixture Proprtioning with Optimal Dry Packing*; Proceedings of the First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete; 385-396 (1999)

[Roug 99] Rougeau, P., Maillard, J. L. und Dippe, C. M.; *Comparative Study of Self-Compacting and High Performance Concrete Used in Precast Construction*; Proceedings of the First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete; 251-261; Cachan RILEM Publications (1999)

[Sado 97] Sadouki, H. and Van Mier, J. G. M.; *Meso-Level Analysis of Moisture Flow in Cement Composites Using a Lattice-Type Approach*; Materials and Structures; Vol 30, No 304; 579-587 (1997)

[SBV 97] SBV Schweizerischer Baumeisterverband (Hrsg.); *Baumarkt Schweiz, Entwicklungsperspektive 1996-2010*; Zürich (1997)

[Sedr 99] Sedran, T. und De Larrard, F.; *Optimization of Self-Compacting Concrete, Thanks to Packing Model*; Proceedings of the First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete; 321-332; Cachan RILEM Publications (1999)

[Serv 00] Servais, C.; *Flow Modelling of Concentrated Long Fiber Suspensions*; PhD Thesis; Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne (2000)

[Tana 96] Tanaka, Y., Matsuo, S., Ohta, A. und Ueda, M.; *A New Admixture for High Performance Concrete*; Radical Concrete Technology; 291-300 (1996)

[Tatt 83] Tattersall, G. H. und Banfill, P. F. G.; *The Rheology of Fresh Concrete*; Pitman Publishing; Massachusetts (1983)

[Tatt 91] Tattersall, G. H.; *Workability and Quality Control of Concrete; E&FN Spon*, Chapman & Hall; London (1991)

[Trau 00] Trausch, J. L.; *Verhalten der grenzflächennahen Zone von Instandsetzungs- und Schutzsystemen für Stahlbeton*; PhD Thesis; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich; Building Materials Reports No. 13; Aedificatio Publishers (2000)

[Trau 96] Trausch, J. L. und Wittmann, F. H.; *Einfluss der Grenzfläche auf das Haftvermögen zementgebundener Beschichtungen*; Proceedings of the 4th International Colloquium on Materials Science and Restoration; Vol 1; 409-424; Aedificatio Publishers (1996)

[Trun 99] Trunk, B. G.; *Einfluss der Bauteilgrösse auf die Bruchenergie von Beton*; PhD Thesis; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich; Building Materials Reports No. 11; Aedificatio Publishers (1999)

[Wall 90a] Wallevik, O. H. und Gjorv, O. E.; *Modification of the Two-Point Workability Apparatus*; Magazine of Concrete Research; Vol 42; 135-142 (1990)

[Wall 90b] Wallevik, O. H. und Gjorv, O. E.; *Development of a Coaxial Cylinders Viscometer for Fresh Concrete*; Porceedings of the RILEM Colloquium on Properties of Fresh Concrete; 213-224; Chapman & Hall London (1990)

[Wall 98] Wallevik, O. H. und Nielsson I.; *Self-Compacting Concrete - A Rheological Approach*; Proceedings of the International Workshop on Self-compacting Concrete; 136-159 (1998)

[Witt 77] Wittmann, F. H.; *Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschfaten des Betons*; Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton; Heft 290; 43-101 (1977)

[Witt 82] Wittmann, F. H.; *Creep and Shrinkage Mechanisms*; Creep and Shrinkage in Concrete Structures; 129-161; Wiley New York (1982)

[Witt 92] Wittmann, F. H.; *Porosität und Feuchtigkeitsgehalt*; WTA-Schriftenreihe; Heft 3 (1992)

[Yasu 98] Yasumoto, A., Edamatsu, Y., Mizukoshi, M. und Nagaoka, S.; *A Study on the Shrinkage Crack Resistance of Self-Compacting Concrete*; Recent Advances in Concrete Technology; 651-669 (1998)

Deuxième partie

Influence de la teneur en alcalis des ciments sur le retrait

Françoise Beltzung

Premier chapitre

Introduction

Les matériaux cimentaires durcis sont fortement poreux. Entre 20 et 50 % du volume apparent d'une pâte de ciment est constitué de pores dont les rayons varient du nanomètre au millimètre.

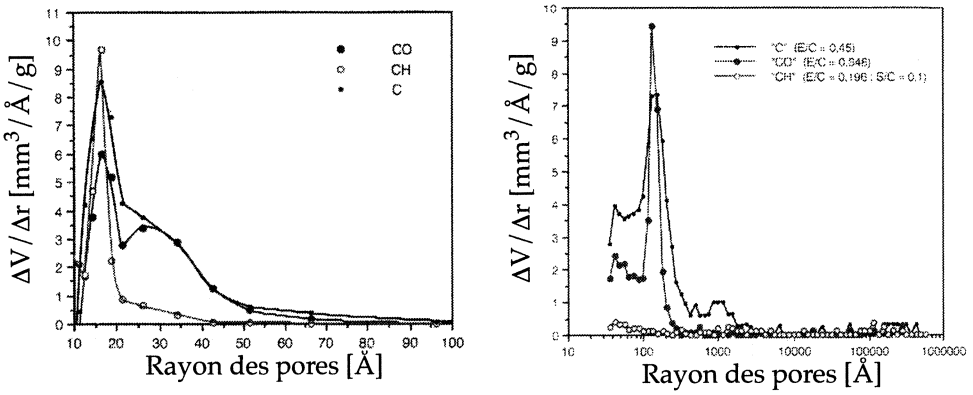


Figure 1.1: Distribution poreuse dans une pâte de ciment: à gauche, les micropores (r < 4 nm); à droite, les mésopores (4 nm < r < 60 μm). D'après Baroghel-Bouny [BABO94].

Les dimensions d'une telle structure dépendent de la quantité d'eau qu'elle renferme. A titre d'illustration, nous montrons à la figure 1.2 les isothermes de sorption et de déformation longitudinale tels qu'ils ont été établis par Feldman [FELD68].

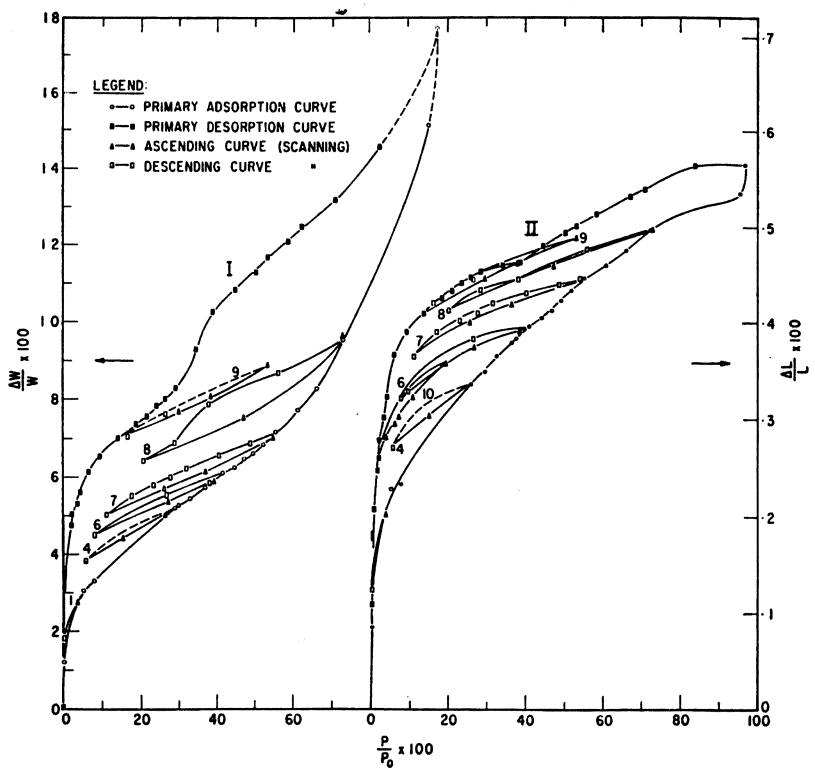


Figure 1.2: Sorption de vapeur d'eau et déformation hydrique d'une pâte de ciment durcie; E/C = 0,5. D'après Feldman [FELD68].

Au cours des quelques heures qui suivent le gâchage, tant que la pâte de ciment se tasse sous l'effet de son propre poids, la structure n'englobe qu'un seul type

de pores: les bulles d'air. Tandis qu'un réseau de substances solides nouvellement formées se développe, le système gagne peu à peu en rigidité. Dès que ce réseau acquiert une conformation connexe, capable d'empêcher le tassement, d'autres types de pores font leur apparition.

Le système poreux est dit saturé lorsque l'ensemble des pores est rempli d'eau. Cette situation ne se présente que lorsque des éprouvettes de petite taille sont conservées dans l'eau. Dans tous les autres cas, les pores se vident, conformément à l'humidité relative imposée soit par l'atmosphère extérieure, soit par l'hydratation, soit par les deux à la fois. La dessiccation se propage selon un ordre décroissant de la taille des pores.

La diminution de l'humidité interne s'accompagne d'une contraction du volume apparent, appelée retrait hydrique. Le retrait est dit *exogène* lorsque le matériau cimentaire équilibre son humidité avec l'atmosphère extérieure. On observe, dans ce cas, un gradient d'humidité entre la surface et le coeur de l'élément considéré, car la diffusion de la vapeur d'eau est lente. A la différence du retrait exogène, le retrait dit *endogène* présume une dessiccation homogène à travers tout le volume de la matrice cimentaire durcissante. Cette forme de dessiccation s'accroît en raison inverse du rapport E/C (figure 1.3). Lorsque le dosage en eau excède la quantité d'eau nécessaire à maintenir une éprouvette hydratée à l'équilibre avec une humidité relative proche de 100%, le retrait endogène ne se manifeste pas. En pratique, cette situation équivaut à $E/C > 0{,}5$.

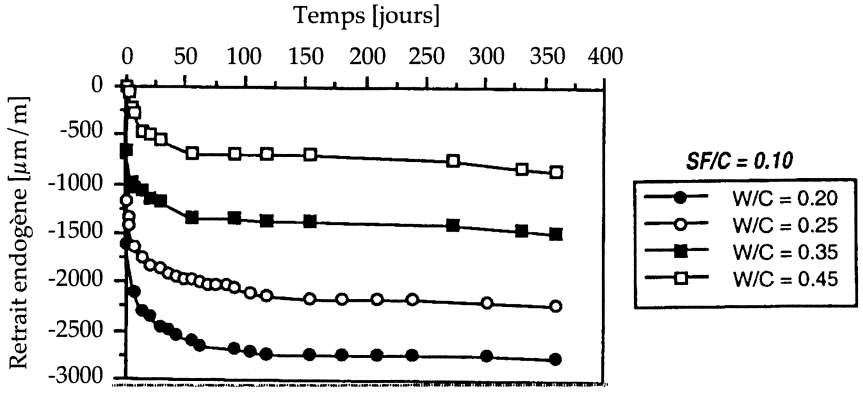


Figure 1.3: Retrait endogène en fonction du rapport E/C: pâte de ciment contenant 10% en masse de fumée de silice. D'après Baroghel-Bouny [BABO00].

Tant que le retrait n'est pas contrarié, l'état de contrainte interne demeure inchangé. C'est approximativement le cas d'une éprouvette de pâte de ciment préservée des échanges hydriques avec le milieu environnant.

Or, dans la pratique, les ouvrages sont en béton et, de plus, ils sont soumis aux aléas climatiques. La conséquence est double. Au niveau macroscopique, les zones superficielles subissent des contraintes de traction dont elles s'accommodent en se fissurant perpendiculairement à la surface. Cette forme d'endommagement a été schématisée par Martinola [MART01] et est illustrée à la figure 1.4. Le volume de matière y est représenté par un empilement de lames infiniment minces et indépendantes.

Dans le même temps, au mésoniveau, les contraintes s'accumulent à l'interface entre les granulats, bien plus rigides que la matrice cimentaire, et cette dernière. L'endommagement subséquent se présente comme un affaiblissement local de la microstructure autour des granulats pouvant, le cas échéant, s'aggraver en une fissuration

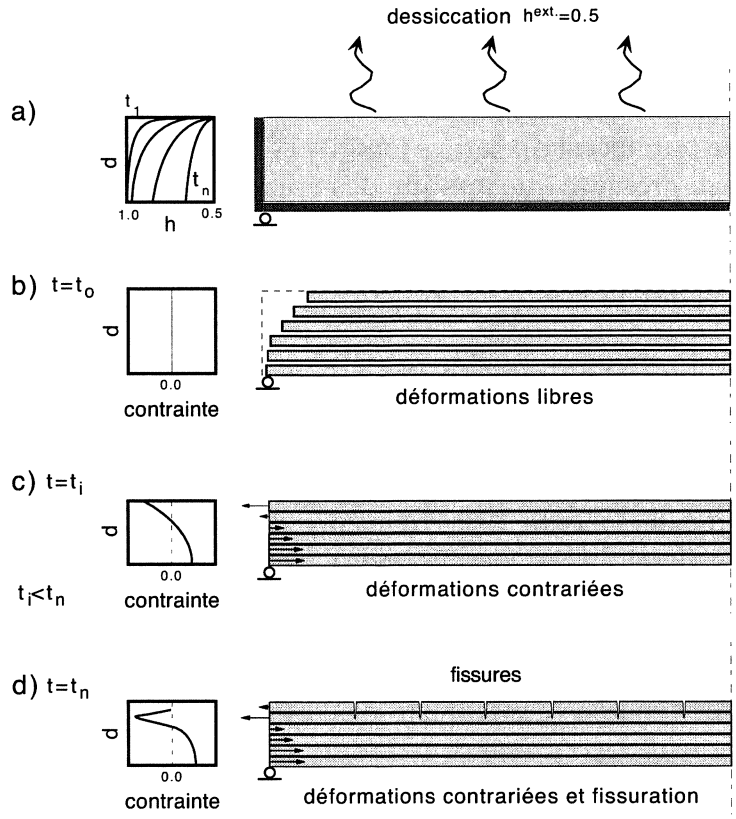


Figure 1.4: Répartition de l'humidité et des contraintes dans un matériau cimentaire en cours de dessiccation. D'après Martinola [MART01].

radiale [SADO01]. Il n'existe, pour l'heure, pas d'observation directe d'un tel type de fissuration. Toutefois, par le biais d'une modélisation biphasée du béton, Sadouki s'est attaché à simuler les évolutions de la dessiccation endogène et des contraintes internes dans un béton à haute performance. Son résultat est illustré à la figure 1.5. Il montre à la fois la réalité numérique de la microfissuration et sa répartition.

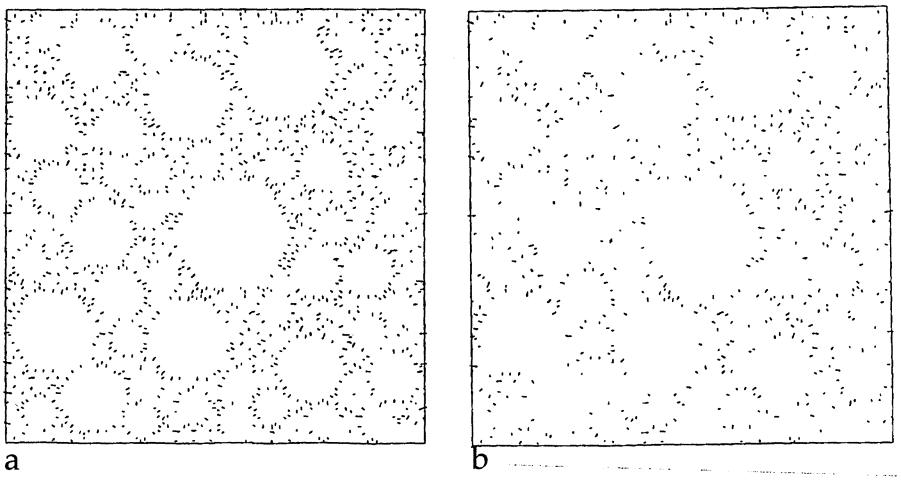


Figure 1.5: Répartition de la microfissuration dans un béton à haute performance soumis à une dessiccation endogène de a) 2 jours et b) 4 jours. D'après Sadouki [SADO01].

Par ailleurs, dans un ouvrage, le béton est presque toujours choisi pour son aptitude à résister à la compression. La superposition des contraintes internes de traction et des contraintes externes de compression influence, tant au mésoniveau qu'au macroniveau, le développement de la fissuration. La tendance, alors, est de voir apparaître une anisotropie prononcée de la direction de propagation des fissures. La fissuration perpendiculaire à l'axe de compression est inhibée, voire supprimée. Par conséquent, l'évolution du retrait diffère selon qu'un élément est chargé ou non. Cette déformation hydrique contrainte ne peut être déterminée expérimentalement, de sorte qu'il faut faire appel à l'analyse inverse. De tels calculs montrent un accroissement notable du retrait sous charge [SADO01]. Notons que, en réalité, la déformation mesurée ne peut être directement reliée aux mécanismes du retrait car elle résulte d'un état de contraintes complexe.

A l'échelle de l'éprouvette ou de l'ouvrage de génie civil, la distinction entre les deux formes de retrait hydrique revêt une importance pratique. Tandis que l'endommagement dû au retrait endogène adopte une forme diffuse, les fissures, souvent visibles, imputables au retrait exogène, marquent au contraire une nette détérioration de la protection des armatures d'acier. A l'échelle microscopique, toutefois, les mécanismes en jeu sont les mêmes.

Lorsque les armatures sont touchées par la corrosion il faut procéder à des travaux d'assainissement coûteux et fort longs, qui, souvent, paralysent le service durant plusieurs mois, notamment la circulation automobile ou la production d'énergie. Que faire?

Une solution élégante consiste à contourner le problème en remplaçant l'acier par des polymères. C'est ce qui se fait avec le béton de fibres. A ce jour, cependant, les fibres de polymère possédant les qualités mécaniques et chimiques requises sont chères. En outre, ne disposant pas de l'expérience et du recul nécessaires, nous ne sommes guère capables de prédire la longévité des polymères dans un milieu aussi complexe que la matrice cimentaire.

Une seconde solution, plus banale, revient à améliorer le concept existant, c'est-à-dire accroître la protection de l'acier en réduisant la perméabilité du béton. La perméabilité dépend à la fois de la porosité et de la fissuration. Agir sur la première est, grâce aux plastifiants, relativement simple. Mais il ne sert à rien d'éliminer la porosité capillaire si on ne prend garde à la microfissuration, invisible mais très efficace en terme d'absorption. Due aux contraintes de traction (qui se développent au cours du séchage endogène ou exogène du béton), la fissuration peut être réduite soit par une augmentation de la résistance à la traction de la matrice cimentaire, soit par une diminution du gradient de déformation hydrique (entre la surface et le coeur de l'élément ou entre la matrice et le granulat). C'est sur ce dernier point que nous axons nos travaux.

L'idéal serait, certes, l'élimination complète de la fissuration, mais un objectif plus réaliste consiste à réduire son ampleur par petites touches en agissant sur le coefficient de déformation hydrique. Notre contribution à cette démarche réside dans l'examen d'une hypothèse déjà ancienne: les alcalis du ciment favoriseraient le retrait hydrique [JAWE78]. Après avoir vérifié le bien-fondé de la corrélation mise en exergue, il nous a paru important de sortir du cadre empirique. Pour cela, nous nous som-

mes penchés sur les différents mécanismes du retrait hydrique et sur la formation du silicate de calcium hydraté (C-S-H) en relation avec la composition ionique de la solution aqueuse cimentaire.

Par ailleurs, il nous a paru important de classer d'une façon systématique les diverses formes de retrait, les désignations actuelles - retrait chimique, retrait endogène, retrait de dessiccation - étant entachées d'une certaine imprécision. Nous leur préférons les termes présentés dans le tableau 1.1. A l'ambiguïté des termes courants comme, par exemples, la nature endogène du retrait chimique ou bien l'identité des mécanismes qui gouvernent le retrait endogène et le retrait de dessiccation, nous opposons une classification fondée sur les descriptifs *endogène / exogène* et *chimique / hydrique*, qui, nous le souhaitons, contribue à clarifier la terminologie du retrait.

Tableau 1.1: Classification des retraits

<table>
<tr><th>Désignation courante</th><th colspan="2">Désignation systématique</th><th>Cause</th><th>Etat de la matière</th><th>Mécanisme</th><th>Effet</th></tr>
<tr><td>retrait chimique</td><td rowspan="2">endogène</td><td rowspan="2">chimique</td><td>dissolution</td><td rowspan="2">suspension</td><td rowspan="2">bilan volumique négatif</td><td rowspan="2">affaissement</td></tr>
<tr><td rowspan="2">hydratation</td></tr>
<tr><td>retrait endogène</td><td rowspan="3">hydrique</td><td rowspan="3">solide poreux</td><td>dépression capillaire</td><td>contraction isotrope</td></tr>
<tr><td>retrait de dessiccation</td><td rowspan="2">exogène</td><td>évaporation</td><td rowspan="2">pression de disjonction</td><td rowspan="2">contraction anisotrope</td></tr>
<tr><td>retrait de carbonatation</td><td>chimique</td><td>carbonatation des hydrates</td><td>réduction des contraintes internes</td></tr>
</table>

Deuxième chapitre

Porosité

1 Porosimétrie

2 Porosité du C-S-H

1 Porosimétrie

1.1 Intrusion de mercure: une méthode peu adaptée à la pdc

La porosimétrie par intrusion de mercure est depuis fort longtemps la méthode d'investigation la plus répandue dans le domaine des matériaux cimentaires. Le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon par application d'une pression hydrostatique. A chaque incrément de pression, on enregistre le volume de fluide injecté. L'équation de Young-Laplace pour un ménisque sphérique permet alors de relier la pression à un rayon de pore, dont la forme est supposée cylindrique. Techniquement, la méthode est limitée par une pression maximale de 430 MPa au-delà de laquelle le mercure se solidifierait [DIAM01]. Ce maximum correspond à un rayon de cylindre d'environ 3 nm, une dimension qui exclut de facto la majorité des pores du C-S-H.

Paradoxalement, cette méthode qui connaît une grande diffusion est fortement controversée. Diamond [DIAM00] considère qu'elle ne convient pas à la détermination de la distribution poreuse d'une pâte de ciment. Ce chercheur propose son abandon pur et simple. Il rappelle que par la technique de l'intrusion, on estime la dimension, non pas des pores, mais des rétrécissements. Ceux-ci offrent, au hasard, un passage qui peut mener aussi bien vers un canal plus étroit que vers une cavité plus large. Impossible donc de corréler l'incrément de volume injecté avec une taille et un nombre de pores. L'exemple extrême concerne l'incapacité de détecter les bulles d'air (10 μm < d < 500 μm) qui, sans conteste, sont visibles au microscope électronique à balayage. En guise d'illustration, les distributions poreuses, déterminées en parallèle par intrusion de mercure et par analyse d'image, sont comparées graphiquement à la figure 2.1. On s'aperçoit que les diamètres imputables aux bulles d'air sont largement sous-estimés par l'intrusion, tout comme les pores de la taille d'un micromètre.

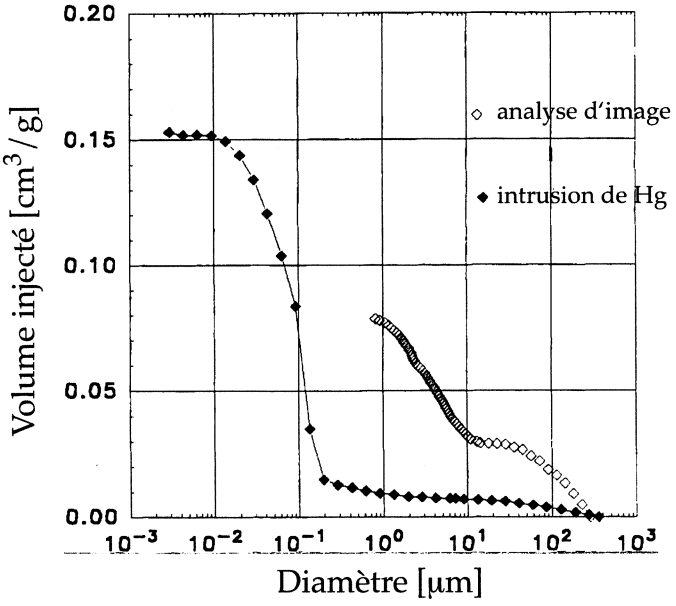


Figure 1.1: Distributions poreuses d'un même échantillon de pâte de ciment (âge: 28 jours, E/C = 0,40) obtenues avec un porosimètre à mercure et par analyse d'image. [DIAM00]

Wild [WILD01] fait valoir que l'intrusion de mercure fournit, au mieux, le volume poreux total ainsi qu'une information qualitative sur, par exemple, le vieillissement d'une microstructure. Il est vrai aussi que, conformément à une remarque de Diamond, ces résultats possèdent l'avantage d'être indépendants de la géométrie des pores et peuvent donc être utilisés sous leur forme brute (volume injecté en fonction de la pression).

En résumé, retenons que l'intrusion de mercure fournit une distribution de la taille des pores tronquée à chacune de ses extrémités et, dans la fourchette intermédiaire, des volumes supérieurs à la réalité. De plus, le modèle mis en avant, une succession de pores cylindriques, n'est pas compatible avec le matériau étudié ici.

1.2 Recensement non exhaustif de méthodes satisfaisantes

Adsorption d'azote

La porosimétrie à partir d'expériences de sorption s'effectue par la méthode proposée par Barrett, Joyner et Halenda [BARR51] en utilisant une isotherme complète de désorption. Le calcul est basé sur l'analyse pas à pas du volume désorbé en distinguant à chaque étape la part de liquide adsorbé de la part de liquide condensé [GREG82] [BABO94]. Le rayon moyen du ménisque est déterminé par l'équation de Kelvin-Laplace. L'épaisseur du film adsorbé est soit donné par l'expérimentation, soit calculé à partir d'une équation de la forme,

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{b}{\theta^s} \tag{2.1}$$

Dans cette expression, θ est le nombre statistique de couches adsorbées et b un paramètre qui reflète la force d'interaction entre la première couche et le substrat. Pour l'azote à 77 K, $s \approx 2{,}7$ et $b \approx 3$ [GREG82]. L'épaisseur d'une couche de molécules d'azote est évaluée à 3,54 Å [LIPP64].

La méthode BJH qui, à l'origine, a été développée pour des pores cylindriques, a connu plusieurs adaptations à d'autres géométries, parmi lesquelles on trouve la forme rectangulaire [LIPP64].

L'interaction de la molécule non polaire N_2 avec une surface est uniquement le fait de dipôles fluctuants, de sorte que l'adsorption est exclusivement physique. Dans le cas des argiles, et du C-S-H en particulier, l'azote ne participe à aucune modification de structure du feuillet ou de la particule (exception faite de l'effet de Bangham par adsorption sur les surfaces "extérieures"). Une remarque qui est confirmée par l'absence d'hystérésis dans le domaine des basses pressions de vapeur de l'isotherme de sorption [BABO94] [ADOL98].

Aussi, en plus de la nature inerte de l'azote, son diamètre moléculaire, estimé à 3,15-3,53 Å [CRC88/89], est plus grand que celui de l'eau (2,84 Å). Prenant en compte cette différence, on peut aisément s'imaginer que la molécule N_2 accède plus difficilement à une certaine catégorie de surfaces. A l'appui de cette hypothèse, il est avéré que l'adsorption d'azote fournit des surfaces spécifiques relativement faibles [THOM99]. Une pâte de ciment de rapport E/C = 0,35 aurait, par cette méthode, une surface spécifique de 17 m^2/g alors que la sorption d'eau mène à une valeur cinq fois plus élevée [BABO94].

On considère, en général, que cette méthode d'investigation détecte les pores de rayon supérieur à 1 nm.

Notons encore que les expériences de sorption d'azote sont réalisées à une température de 77 K, une température à laquelle toutes les eaux contenues dans le réseau poreux d'une pâte de ciment sont gelées.

Adsorption d'eau

La méthode BJH est également appliquée à des isothermes de désorption d'eau. La différence fondamentale, par rapport à l'azote, vient du caractère polaire de la molécule d'eau et, pour ce qui est des aluminosilicates hydratés, de son affinité chimique avec la matière solide. Ici, l'humidité relative influence l'écart entre les plans réticulaires si bien que la porosité fluctue.

Grâce aux isothermes de sorption d'eau, on décèle des pores dont le rayon avoisine 0,5 nm.

La diffusion aux petits angles

La description de la technique et la méthode d'interprétation des diagrammes obtenus ne sont pas redonnées ici. A ce propos, nous renvoyons le lecteur aux références ci-dessous.

A l'origine, cette méthode avait employé la diffusion de rayons X. Dans le domaine des matériaux cimentaires, il y eut, par exemple, les travaux de Winslow et Diamond [WINS74] qui se sont attachés à mesurer la surface spécifique en fonction de l'humidité relative. Employant la même technique, Renhe et al. ont estimé la distribution poreuse [RENH90].

L'emploi de la diffusion de neutrons a été introduite par Pearson et al. [PEAR83]. Le grand avantage de cette méthode réside dans la possibilité de réaliser des mesures in situ sur des éprouvettes vierges, saturées ou en cours de séchage. L'échelle des distances couvertes par la technique va de 200 nm à quelques Angströms.

La surface spécifique obtenue à l'aide de cette technique est indépendante de la géométrie des pores. Par contre, les calculs de la distribution poreuse nécessitent un choix de géométrie qui, pour Renhe et al. comme pour Pearson et al., tend vers la sphère.

L'abaissement du point de congélation: la cryoporométrie

Basée sur l'effet de Gibbs-Thompson qui relie la pression de cristallisation à l'enthalpie libre de solidification,

$$\frac{2\gamma_{ls}}{r_c} = f\int_{T_0}^{T}\frac{\Delta S_f}{v_l}dT \qquad (2.2)$$

où, r_c est le rayon de l'interface glace/eau, ΔS_f l'entropie de fusion, T_0 la température de surfusion et f un facteur de forme de l'interface, la méthode consiste à déterminer la quantité relative d'eau congelée en fonction de la température de surfusion. Fagerlund [FAGE73] fut le premier à proposer une distribution poreuse d'une pâte de ciment sur cette base thermodynamique.

Récemment, Schulson et al. ont fait de même en évaluant la quantité relative de glace en fonction de la température de surfusion par diffraction de neutrons [SCHU00]. Une autre technique fait intervenir la RMN [VALC02]. Le temps de relaxation transversale de la glace étant très court, son écho de spin n'est pas détecté. En revanche l'eau liquide est détectée et le signal RMN sera proportionnel à son volume.

L'unique inconvénient de la méthode se manifeste par la nécessité de définir une géométrie de pores. L'avantage réside bien sûr dans la possibilité de travailler avec des échantillons vierges.

1.3 La question du séchage préalable

Les porosimétries par intrusion de mercure et par sorption de gaz nécessitent le séchage du matériau. Celui-ci induit irrémédiablement un retrait susceptible de dénaturer la configuration spatiale des pores [TESS84] [CHAP99] ou même, d'endommager la microstructure [PARR80] [ZHANG00]. Une fraction importante du retrait de la pâte de ciment est irréversible [GARC02]. Le retrait irréversible est une manifestation du réarrangement de la microstructure sous l'effet des multiples contraintes qu'occasionne l'évaporation de l'eau. Il va de pair avec une perte d'eau, elle aussi irréversible, qui se répète à chaque cycle de sorption (figure 2.2). Aucune des deux méthodes citées ci-avant ne permet l'évaluation de la porosité d'une pâte de ciment vierge.

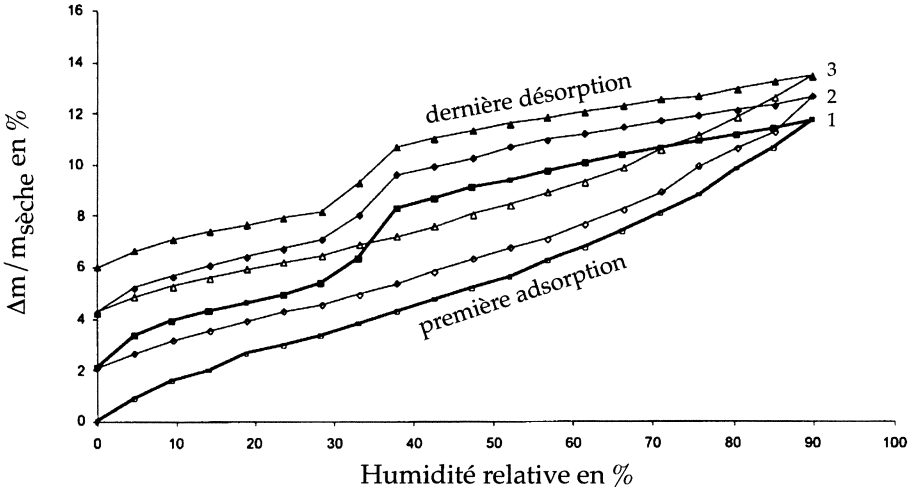


Figure 1.2: Trois cycles successifs de sorption sur une pâte de ciment (E/C = 0,4; âge = 1 an). La numérotation des cycles est indiquée en marge du maximum d'humidification. [ADOL02]

Un second point, à propos duquel les avis sont très partagés, concerne le choix de la "meilleure" procédure de séchage. Or, la gamme des possibilités est large et chacune conduit à une distribution poreuse qui lui est propre (figure 2.3).

Les principales procédures de séchage sont énumérées ci-dessous:

- Séchage au four à 105°C ou à 60°C.
- Echange de solvant organique miscible et possédant une pression partielle de vapeur supérieure à celle de l'eau. L'échange est suivi d'un séchage sous vide.
- Lyophilisation: congélation à -80°C suivie d'une sublimation sous vide.
- Déshydratation au moyen d'un dessiccatif tel que, par exemples, gel de silice, $CaCl_2$, perchlorate de Mg (séchage P).
- Séchage D: mise en équilibre à la pression de vapeur de la glace portée à -79 C cependant que les échantillons restent à température ambiante (méthode schématisée dans [ZHAN00]).
- Séchage sous vide

La porosité de la pâte de ciment sèche ne dépend pas seulement de la procédure, mais aussi de la durée du séchage (abstraction faite des dimensions de l'éprouvette). Certains auteurs préconisent un séchage intensif et court (105°C pendant 3

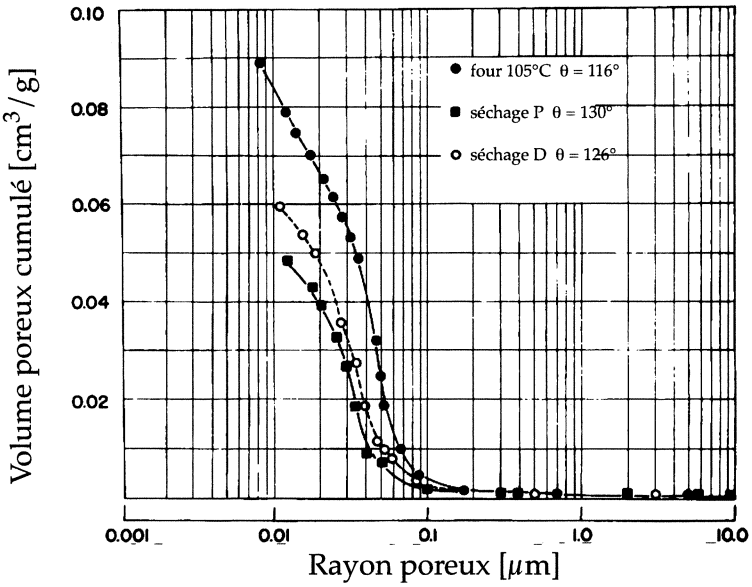


Figure 1.3: Influence de la procédure de séchage sur la porosité déterminée par intrusion de mercure et sur l'angle de contact θ (pâte de ciment: E/C = 0,4; âge = 158 jours). [WINS70]

heures) [BEAU02]. D'autres un séchage de type D long (14 jours) [GARC01] ou court (3 heures) [ZHAN00].

Quelque soit le type de séchage choisi, tous altèrent la structure du C-S-H et des autres produits d'hydratation de manière plus ou moins réversible. Les modifications englobent la contraction des espaces interfoliaires, la perte de cristallinité des hydrates (l'ettringite, par exemple, ne conserve sa structure cristalline qu'au-dessus de 30 H_2O/mole [ZHAN00]) ou la réorganisation de la microstructure. Par conséquent, lorsque l'information qui importe est une grandeur absolue, il est préférable de se tourner vers les méthodes de diffusion de particules ou de cryoporométrie qui, toutes deux, autorisent l'investigation d'échantillons vierges.

2 Porosité du C-S-H

2.1 Les modes poreux

Dans le cas d'une pâte jeune, de rapport eau sur ciment d'environ 0,4 ou plus, l'état des connaissances actuelles admet l'existence de 5 modes poreux. Nous les énumérons comme cela a été fait par Baroghel-Bouny [BABO94].

Premier mode poreux: il comprend tous les pores dont le rayon est plus grand qu'une certaine valeur seuil qui, elle seule est détectée par l'intrusion de mercure. En général, ce seuil apparaît entre 80 nm et 400 nm. Il est très dépendant du rapport E/C, de l'âge et de la procédure de séchage. Il ne s'agit donc, à proprement parler, pas d'un mode poreux. Les véritables modes poreux sous-jacents pourraient s'étaler entre 1 et 10 μm et autour de 100 μm (cf. figure 2.1).

Second mode poreux: il est représenté par un pic situé entre 10 et 20 nm et semble se développer quelque soit le rapport E/C (cf. figure 1.1). Il pourrait représenter les espaces vides entre les amas de C-S-H qui, en raison de l'appauvrissement en liquide, ne peuvent croître indéfiniment. Baroghel-Bouny estime qu'il s'agit d'une caractéristique intrinsèque de la distribution poreuse des pâtes de ciment.

Troisième mode poreux: il s'agit d'un pic que l'on observe quelque fois entre 3 et 4 nm et que Baroghel-Bouny attribue au C-S-H externe, plutôt fibrillaire.

Quatrième mode poreux: représenté par un pic vers 1,7 nm. Cette catégorie de pores est commune à toutes les formulations cimentaires. Elle pourrait correspondre à la porosité du C-S-H foliaire dont la texture, quoique perturbée, posséderait un élément de constance: la dimension de ses pores.

Cinquième mode poreux: il caractérise une porosité relative aux écarts réticulaires intracristallins. Les écarts sont estimés à 3, 5, voire 10 Å dans une matière sèche. L'humidification les accroît.

Les deux premiers modes forment les pores capillaires. Les troisièmes et quatrièmes modes, généralement désignés par les termes micropore ou nanopore, pourraient fort bien être englobés sous l'appellation "pores colloïdaux".

Pour un temps, relativement court (1-4 jours), le réseau de pores capillaires est connexe. Puis, au fur et à mesure que les hydrates se développent, ils remplissent l'espace capillaire, soit en l'obstruant soit en le coupant en plusieurs endroits. Finalement, les capillaires ne sont plus que reliés par des domaines de C-S-H traversés par des pores colloïdaux.

2.2 Prépondérance de la porosité colloïdale

Parce que cette étude porte sur le retrait hydrique des matrices cimentaires, nous focalisons notre intérêt sur les porosités colloïdale et intracristalline. Ce choix est justifié par de nombreux résultats expérimentaux. Nous allons en présenter deux espèces:

- L'influence de la microstructure sur le fluage et le retrait a été étudié par Bentur et al. [BENT80]. Ces auteurs fixent une coupure entre les pores de dimensions supérieure et inférieure à 25 Å et estiment la part de retrait qui revient à chaque ensemble. Le résultat est rassemblé à la figure 2.4. Ce graphique montre d'une part que le retrait est proportionnel au volume des pores et d'autre part que le coefficient de proportionnalité est bien plus élevé lorsque le retrait est corrélé avec le volume des micropores qu'il ne l'est avec le volume des mésopores.
- L'examen des conséquences d'un traitement hydrofuge à base de silane sur le profil d'humidité, effectué par Meier [MEIE02], a également permis de mettre en

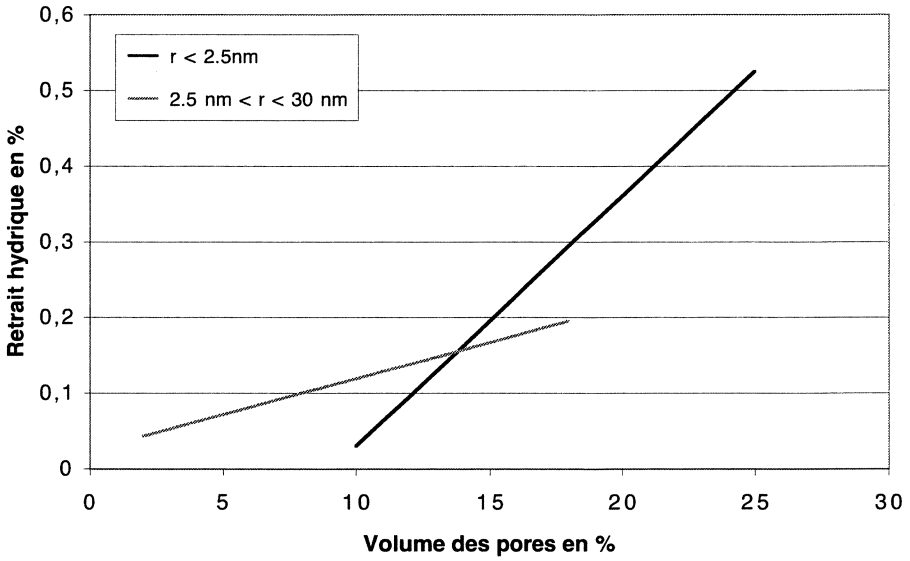


Figure 1.4: Ajustement linéaire d'un ensemble de données expérimentales: en rouge, retrait hydrique en fonction du volume des mésopores; en noir retrait hydrique en fonction du volume des micropores. [BENT80]

évidence l'importance relative de la porosité colloïdale à l'occasion d'une déformation hydrique. Il a clairement établi que le gonflement d'une matrice cimentaire ne dépend pas de son réseau capillaire. En effet, à la suite d'un traitement hydrofuge, l'eau ne mouille plus la surface des capillaires. Désormais, l'humidité présente dans les pores a tendance à former, d'abord des amas de molécules (selon un processus comparable à la germination hétérogène), puis des gouttelettes plus ou moins disséminées [CARM02].

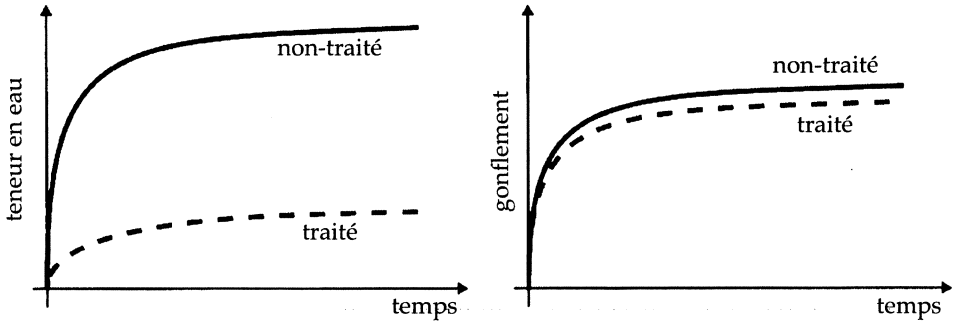


Figure 1.5: Accroissement de la teneur en eau et gonflement d'un matériau cimentaire préalablement conservé à 60% HR puis déplacé vers un environnement proche de la saturation. Les échantillons se distinguent par le caractère hydrophile (non-traité) ou hydrofuge (traité) de leurs pores capillaires. [MEIE02]

Par ailleurs, les monomères de silane possèdent un diamètre de l'ordre de 2,4 nm. Le polymérisat de cette substance est naturellement encore plus volumineux. On peut donc aisément concevoir que les pores colloïdaux échappent au traitement hydrofuge et qu'ils se remplissent et se vident conformément aux mécanismes décrits au deuxième chapitre. A l'observation des résultats expérimentaux de Meier, l'humidification des éprouvettes traitées et non-traitées conduit à une éléva-

tion différenciée de leur masse cependant que la déformation est quasi identique. Ces résultats ont été schématisés à la figure 2.5. Leur interprétation, nous conduit à la même conclusion que précédemment: l'eau contenue dans les pores capillaires participe très peu aux déformations hydriques

2.3 La distribution de la taille des pores colloïdaux

Le classement des pores colloïdaux proposé par Baroghel-Bouny repose sur la méthode BJH appliquée à des expériences de sorption d'eau. La désorption est réalisée à partir d'échantillons vierges conservés dans une ambiance à 100% HR. Nous allons comparer ces résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes d'investigations.

La sorption d'azote

A titre de comparaison, Baroghel-Bouny a également déterminé des distributions poreuses à partir d'isothermes de sorption d'azote. Nous montrons ses distributions dues à l'azote et à l'eau à la figure 2.6. Le calcul BJH admet des pores de forme cylindrique.

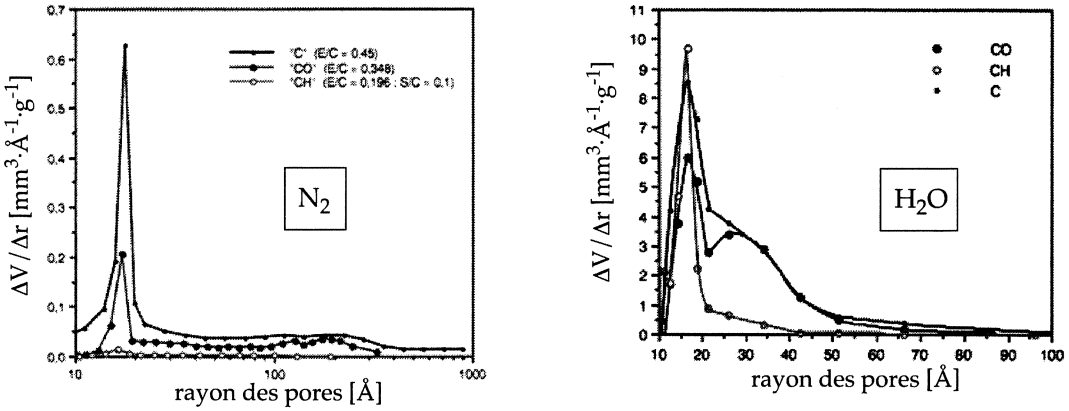


Figure 1.6: Distributions poreuses obtenues par application de la méthode BJH à l'isotherme de désorption pour des pâtes de ciment âgées de 18 mois: à gauche, N_2; à droite, H_2O. [BABO94]

La diffusion de rayons X

Les graphiques à la figure 2.7 comparent deux distributions poreuses. L'une a été déterminée par intrusion de mercure, l'autre par diffusion de rayons X. Les auteurs postulent que les pores sont sphériques.

La diffusion de neutrons

Les graphiques à la figure 2.8 montrent la distribution du diamètre des pores dans le domaine d < 30 nm. Les auteurs ont examiné les influences du rapport E/C et du séchage. Par ailleurs, ils présument que les pores sont approximativement sphériques.

La cryoporométrie

Nous proposons trois distributions. L'une a été publiée par Baroghel-Bouny [BABO94] (figure 2.9) tandis que la seconde a été obtenue par Schulson et al. [SCHU00] (figure 2.10). Ces auteurs ont retenu l'hypothèse de pores sphériques. Par ailleurs, une troisième distribution, proposée par Valckenborg et al. [VALC02] (figure 2.11), repose sur un modèle de pore cylindrique.

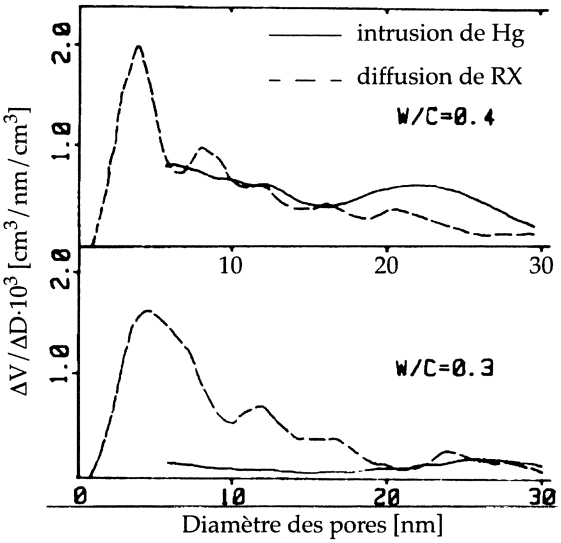


Figure 1.7: Distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure (trait continu) et par diffusion aux petits angles de rayons X (trait discontinu); pâte de ciment (âge = 28 jours). [RENH90]

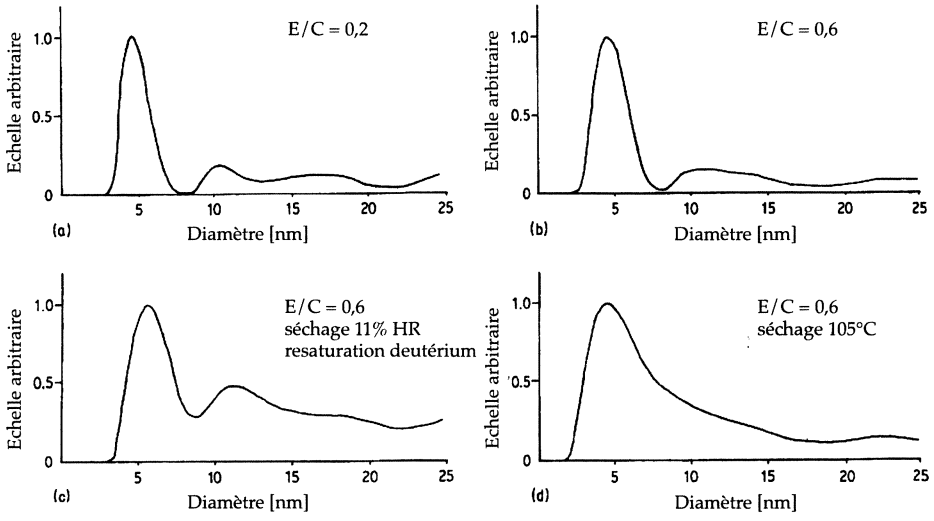


Figure 1.8: Distribution de la taille des pores exprimée en volume pondéré. Les données ont été obtenues par diffraction de neutrons au travers d'échantillons âgés de 36 jours. Les graphes (a) et (b) figurent la distribution dans des pâtes de ciment vierges et saturées. Les graphes (c) et (d) représentent des cas de pâtes de ciment préalablement séchées. [PEAR83]

2.4 Influence de la teneur en alcalis sur la porosité

La concentration en alcalis de la solution dans laquelle se déroule l'hydratation n'est pas sans influence sur la porosité. A raison d'un ajout de 1% massique de substance alcaline à l'eau de gâchage, Mori et al. [MORI74] ont comparé diverses propriétés

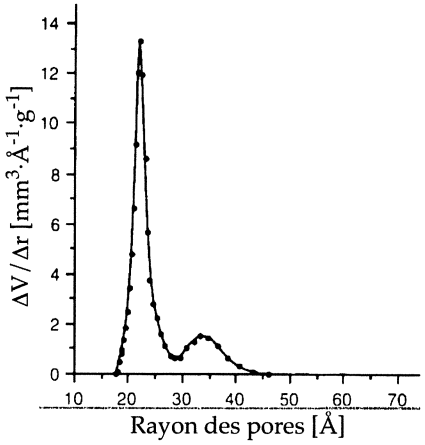


Figure 1.9: Distribution du rayon des pores obtenue par cryoporométrie. La pâte de ciment est âgée de 18 mois et a été gâchée avec E/C = 0,45. [BABO94]

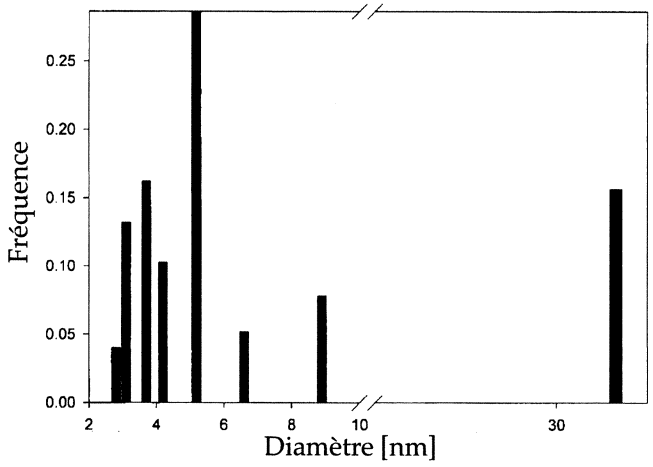


Figure 1.10: Distribution du diamètre des pores obtenue par cryoporométrie. La pâte de ciment est âgée de 3 mois et a été gâchée avec E/C = 0,36. [SCHU00]

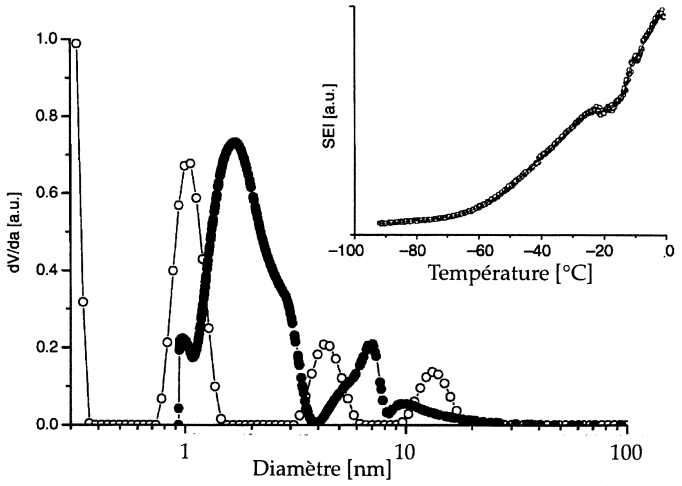


Figure 1.11: Distribution du diamètre des pores obtenues par cryoporométrie (cercles pleins) et par relaxométrie NMR (cercles vides). L'encart montre l'intensité de l'écho de spin en fonction de la température. La dérivation de cette courbe mène à la distribution en noir. La pâte de ciment est âgée de 1 an. [VALC02]

de la pâte d'alite. Ils ont, entre autres, mesuré le degré d'hydratation et la surface spécifique (par sorption d'azote) à 91 jours. Les résultats sont transcrits dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1: Degré d'hydratation [%] et surface spécifique BET [m^2/g] des pâtes d'alite. [MORI74]

Addition	aucune	NaOH	Na_2SO_4	Na_2CO_3
Degré d'hydratation	91,9	92,1	91,5	89,6
Surface spécifique BET	132	100	103	94

A degré d'hydratation constant, la surface spécifique des pâtes enrichies en alcalis est nettement inférieure à celle de la pâte pure. Cette différence est également perceptible, dans les mêmes proportions, à l'observation des distributions de la taille des pores colloïdaux (figure 2.12). Ces résultats suggèrent un changement de morphologie du C-S-H en présence d'alcalins, un changement à mettre sur le compte d'une diminution du rapport CaO/SiO_2 dans la solution. Les auteurs expliquent ce résultat par un accroissement du nombre de feuillets par particule de C-S-H, passant de 2 à 3 feuillets dans la pâte pure à plus ou moins 5 feuillets dans la pâte alcalinisée.

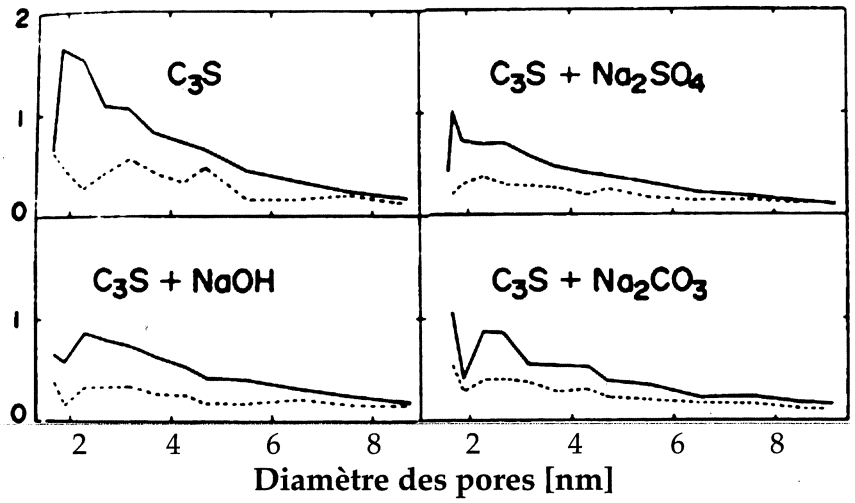


Figure 1.12: Distribution du diamètre des pores obtenue par application de la méthode BJH à l'isotherme de sorption d'azote pour des pâtes d'alite âgées de 7 (trait discontinu) et 91 (trait continu) jours; eau/alite = 0,5. Etude de l'influence de substances alcalines sur la distribution. [MORI74]

2.5 Synthèse

La compilation que nous venons de présenter révèle une grande cohérence. Chacun des graphes indique un pic centré sur un rayon compris entre 1,8 et 2,5 nm. Le nombre de paramètres en jeu ne permet pas d'estimer avec certitude les raisons de cet écart. La seule distinction significative apparaît en corrélant le centre du pic avec le modèle géométrique introduit dans les calculs. Les distributions BJH (figure 2.6) et celle de Valckenborg et al. sont basées sur un modèle cylindrique et le principal mode poreux du C-S-H est centré sur 1,8 nm. En revanche, les méthodes de diffusion de particules, ainsi que la cryoporométrie présentée aux figures 2.9 et 2.10, établissent leur

distribution poreuse en choisissant un modèle sphérique. Leur mode poreux est centré sur 2,4 ± 0,1 nm.

La majorité des mesures fait distinctement apparaître un second pic de moindre amplitude au voisinage de r = 4 ± 1 nm. Lorsque la pâte de ciment a subi un séchage ce pic secondaire ne se manifeste pas, ou alors par un étalement du pic principal vers les rayons croissants. C'est le cas de la pâte séchée avant la sorption d'azote (figure 2.6) et avant la diffusion de neutrons (figure 2.8 d). Une remarque confirmée à la figure 2.7 puisque l'intrusion de mercure gomme le pic visible par diffusion de rayons X et suggère, à la place, une distribution décroissante et continue de la taille des pores.

Il est désormais clair qu'un matériau cimentaire possède, dans son état vierge, une distribution bimodale de la taille de ses pores colloïdaux. De plus, l'estimation de la dimension des pores est influencée par la géométrie qui leur est assignée.

Tableau 2.2: Influence du choix de la géométrie des pores sur le calcul de leur rayon.

géométrie	**pic principal**	**pic secondaire**
cylindre	1,7 nm	< 3 nm
sphère	2,4 nm	3 - 6 nm

La forme réelle des pores du C-S-H n'est pas connue. Mais il est certain que les formes simples généralement choisies (sphère, fente, cylindre) ne représentent qu'une simplification de la réalité. Une suite de déductions permet à Pearson et al. [PEAR83] d'argumenter en faveur d'une forme de faible excentricité. Dans ce cas, le pore pourrait ressembler à un polyèdre. La longueur de ses arêtes serait alors relativement constante et comprise entre 3 et 10 nm. Une telle géométrie peut être envisagée au sein d'un assemblage de particules planes ou légèrement courbes, de faible extension et mal arrangées. Le point de "contact" entre les particules serait assuré par une force attractive (chapitre 4). A l'état saturé, et par analogie aux smectites-Ca (figure 4.x), la distance minimale entre les particules équivaudrait à environ 2 nm, une dimension qui n'apparaît pas sous forme de pores dans nos graphiques. A ce propos, il nous paraît essentiel de souligner que cette zone, fortement concentrée en cations et où l'eau présente un facteur d'ordre quasi-cristallin, ne vérifie certainement pas les paramètres physico-chimiques retenus pour les calculs des distributions poreuses. Par conséquent, elle se trouverait incorporée dans la distribution sous une dimension erronée, voire simplement ignorée.

Si l'extension des particules est plus importante (feuillets plus vastes), la morphologie des pores sera, elle aussi, différente [TOUR90]. Dans ce cas, les dimensions correspondant aux pics secondaires exprimeraient l'accroissement de l'excentricité.

Troisième chapitre

Le phénomène capillaire à l'échelle des pores colloïdaux

1 Les équations de Laplace et de Kelvin

2 Influence de la courbure sur la tension de surface

3 L'adsorption

4 La zone de transition entre les eaux adsorbée et capillaire

5 Influence de la géométrie des pores

1 Les équations de Laplace et de Kelvin

A l'approche d'une surface, l'interaction moléculaire devient anisotrope. La composante normale s'affaiblit, tandis que la composante tangentielle se renforce. Un gradient de densité s'oppose à la diffusion des molécules vers le volume. La figure 3.1 schématise cette distribution particulière des forces en tenant compte de l'asymétrie du mouvement moléculaire à proximité immédiate de la surface.

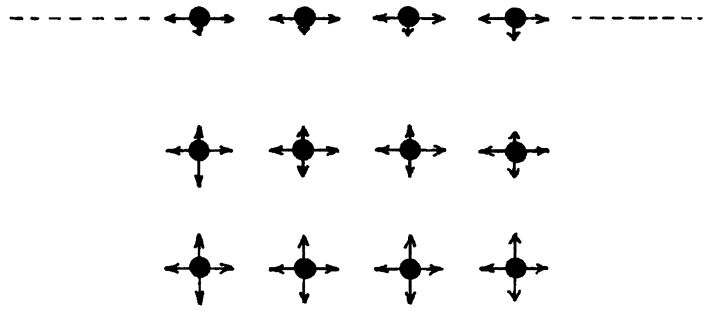


Figure 1.1: Modification des interactions moléculaires à la surface d'un liquide (d'après [MAUG00]).

L'épaisseur δ de cette zone perturbée varie entre une et trois couches moléculaires. Il y règne une forte tension transversale σ qui se laisse définir par la formule de Bakker dans laquelle p_N et p_T représentent respectivement les pressions normale et tangentielle:

$$\sigma = \int_{-\delta/2}^{\delta/2} (p_N - p_T) d\delta \tag{2.1}$$

Cette tension de surface s'exprime en N/m.

Dans le cas d'une surface plane, $dp_N/d\delta = 0$ et la condition de continuité des contraintes implique que $p_N^l = p_N^\delta = p_N^v$, les suffixes *l*, δ et *v* représentant respectivement la phase liquide, la zone de transition et la phase vapeur.

Si, par contre, la surface est courbe, la pression p_N^δ dans la zone de transition n'est plus constante. L'équilibre mécanique requiert alors une différence de pression entre les phases adjacentes afin de s'accommoder du gradient $dp_N/d\delta$.

Une définition simple de $(p^l - p^v)$ peut être obtenue à l'aide d'un modèle sphérique de rayon *r*. Il suffit pour cela de considérer l'équilibre des forces au niveau d'une coupe médiane: la tension σ qui agit sur la circonférence est compensée par la surpression qui règne en surface,

$$\sigma 2\pi r = (p^l - p^v)\pi r^2 \tag{2.2}$$

ce qui, après simplification, nous mène à l'équation de Laplace pour une interface sphérique:

$$p^l - p^v = \frac{2\sigma}{r} \tag{2.3}$$

Une forme plus générale de cette équation tient compte d'une éventuelle dissymétrie des rayons de courbure, soit:

$$p^l - p^v = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{2.4}$$

Notons encore que, souvent, on emploie indifféremment les notions de tension et d'énergie de surface, respectivement symbolisées par σ et γ. L'égalité entre σ et γ, à strictement parler, n'est vraie que pour les matières dans lesquelles la mobilité moléculaire est infiniment élevée. Notamment pour les liquides, on admet que $\sigma = \gamma$.

Après avoir considéré une approche mécanique, nous allons à présent définir la différence de pression d'un point de vue thermodynamique. Il existe une fonction d'état extensive, appelée énergie interne, notée U, telle que, lors d'une transformation infinitésimale:

$$dU = \partial W + \partial Q \tag{2.5}$$

ou ∂W est le travail élémentaire des forces et ∂Q la chaleur élémentaire échangée lors de cette transformation. Le travail élémentaire des forces de pression est $\partial W = -PdV$. Il existe une seconde fonction d'état extensive, appelée entropie, notée S, qui mesure le manque d'information ou le désordre d'un système. Lors d'une transformation infinitésimale $dS = \partial S_{\text{créée}} + \partial S_{\text{éch}}$ où, $\partial S_{\text{éch}} = \partial Q/T$ et $\partial S_{\text{créée}} = 0$ si la transformation est réversible. Dans le cas réversible, on obtient donc:

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS \tag{2.6}$$

La grandeur U s'exprime comme une fonction des paramètres V et S. Or, dans notre cas, c'est la pression qui est la variable pertinente du système en sorte que nous introduisons la fonction enthalpie libre $G = U + PV - TS$. Sa différentielle s'écrit:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \tag{2.7}$$

Rapportons les grandeurs extensives G, S, et V à la mole (dans la suite, les minuscules sont la marque d'une grandeur molaire), fixons la température et appliquons cette dernière équation aux phases liquide et vapeur du système.

$$dg^l = v^l \cdot dP$$

$$dg^v = v^v \cdot dP$$

Les deux phases sont en équilibre si elles ont les mêmes enthalpies libres molaires, $g^l = g^v$. La vapeur d'eau étant un gaz parfait, elle vérifie $PV = nRT$ ou, pour une mole, $v^v = RT/P$. En intégrant, on trouve:

$$g^l = v^l \cdot (p^l - p^v)$$

$$g^v = RT \cdot \ln(p/p_0)$$

p_0 étant la pression saturante de l'eau pure. Et finalement, il vient:

$$p^l - p^v = \frac{RT}{v^l} \cdot \ln\frac{p}{p_0} \tag{2.8}$$

En égalisant les définitions mécanique et thermodynamique de la pression capillaire, on obtient une relation entre la pression partielle relative qui règne dans le système poreux et la dimension maximale du ménisque en équilibre avec cette dernière. Cette relation, appelée équation de Kelvin, prend, dans le cas d'un ménisque sphérique et d'un mouillage parfait, la forme suivante:

$$r = \frac{2\gamma v^{l}}{RT\ln(p/p_0)} \tag{2.9}$$

Une correction de ces équations s'impose lorsque le système poreux se trouve en équilibre, non pas avec de l'eau pure, mais avec une solution saline. En effet, la pression de vapeur saturante d'une solution saline p_{sol} est inférieure à celle de l'eau pure p_0. Le remplacement de p_0 par p_{sol} dans les précédentes équations aboutit à une pression capillaire plus faible et, inversement, un rayon de ménisque en augmentation.

La solution cimentaire se caractérise par une valeur $p_{sol} \approx 97\%$ HR [LURA03-1].

Equation de Young : critère de mouillage

Une goutte macroscopique déposée sur une surface adopte, à l'équilibre, un angle de raccordement caractéristique des substances mises en contact. Une diminution de l'angle de raccordement θ entre le liquide et la surface se traduit par une augmentation de la mouillance. Un liquide peut ne pas mouiller ou partiellement mouiller la surface, la distinction sémantique étant définie par la valeur de θ. Si l'observation de θ indique une valeur supérieure à 90° le liquide est non mouillant. Si $0° < \theta < 90°$, on parle d'une mouillance partielle. Et, finalement, lorsque $\theta = 0°$, l'étalement est complet et on dit que le liquide est parfaitement mouillant. L'équilibre vectoriel au point de jonction entre les phases solide, liquide et vapeur est donné par l'équation de Young (1805).

$$\gamma_{lv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \tag{2.10}$$

où les indices s, l et v se rapportent au trois phases en présence et γ_{ij} représente l'énergie à l'interface *i-j* ou encore, en terme thermodynamique, l'enthalpie libre par unité de surface $(dG/dA_{ij})_{P,T}$.

Si on se place dans le cas d'un ménisque sphérique de rayon r_m en contact avec un pore cylindrique de rayon r_p, on a $r_m = r_p/\cos\theta$ et l'équation de Laplace va alors s'écrire:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r_p} \tag{2.11}$$

La modélisation du système poreux cimentaire fait souvent appel à un second type de pores, une succession de fentes, dont l'interface liquide-vapeur est cylindrique. Dans ce cas $\Delta p = (\gamma_{lv}\cos\theta/d_f)$ où d_f représente la largeur de la fente.

2 Influence de la courbure sur la tension de surface

Une stricte définition de la tension de surface fait apparaître une dépendance avec la courbure. Cet effet, cependant, est négligeable tant que le rayon de courbure est nettement plus grand que l'épaisseur de la zone de transition ($r >> \delta$). Par contre, dans les systèmes colloïdaux où les dimensions de la microstructure avoisinent à peine quelques nanomètres, l'influence de la courbure sur la tension est à prendre en considération. Les interfaces concaves voient leur tension de surface décroître et vice-versa. L'équation suivante, développée par Ono et Kondo [ONO60] puis reprise et simplifiée par Schubert [SCHU82], exprime la tension de surface en fonction du rayon de courbure:

$$\sigma = \sigma_\infty\left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) \tag{2.12}$$

où σ_∞ représente la tension d'une surface plane. Pour l'eau, on choisit le plus souvent $\delta = 0{,}3$ nm, une valeur qui correspond à l'épaisseur d'une couche moléculaire. En introduisant σ à la place de σ_∞ dans les équations de Laplace et de Kelvin, on identifie nettement une déviation croissante à partir de $r < 10$ nm (figures 3.2 et 3.3).

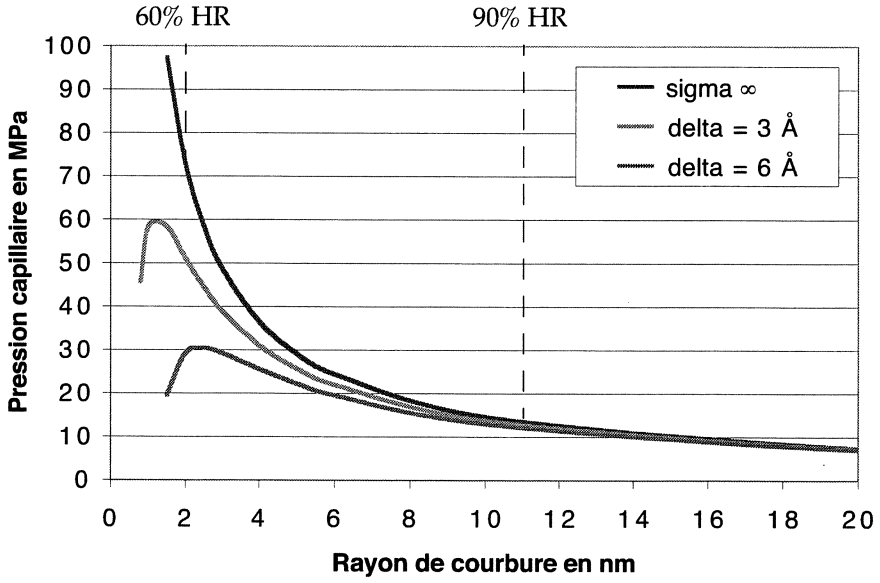


Figure 1.2: Pression capillaire calculée selon la formule de Laplace. La tension de surface a été corrigée afin de tenir compte de la structure discrète de l'eau à l'échelle du nanomètre: $\sigma = \sigma_\infty (1 - 2\delta/r)$. L'épaisseur de la zone de transition liquide/vapeur a été fixée à une (3 Å) et deux (6 Å) couches moléculaires.

Il n'existe, pour l'heure, pas de certitude concernant l'épaisseur de la zone perturbée d'une interface eau / vapeur. Nous avons, cependant, la possibilité d'extraire un indice d'origine expérimentale des travaux de Fisher [FISH82]. Ce dernier a mesuré la force d'adhésion entre deux surfaces de mica courbé en fonction de l'humidité relative (figure 3.4). Une analyse inverse de ses résultats fournit des valeurs de δ comprises entre 0,2 et 0,3 nm et contribue à confirmer le bien-fondé de la valeur $\delta = 0{,}3$ nm qui est généralement admise.

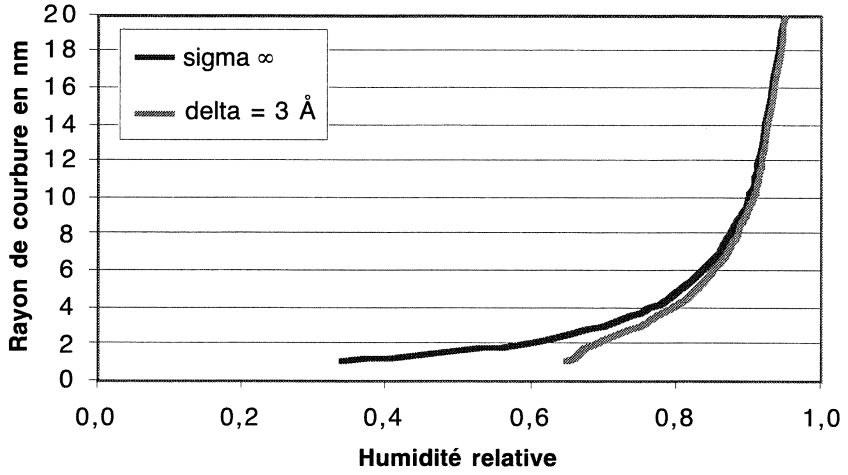


Figure 1.3: Application numérique de l'équation de Kelvin pour de l'eau à T = 293 K. La tension de surface a été corrigée afin de tenir compte de la structure discrète de l'eau à l'échelle du nanomètre: $\sigma = \sigma_\infty (1 - 2\delta/r)$. L'épaisseur de la zone de transition liquide/vapeur a été fixée à une (3 Å) couche moléculaire.

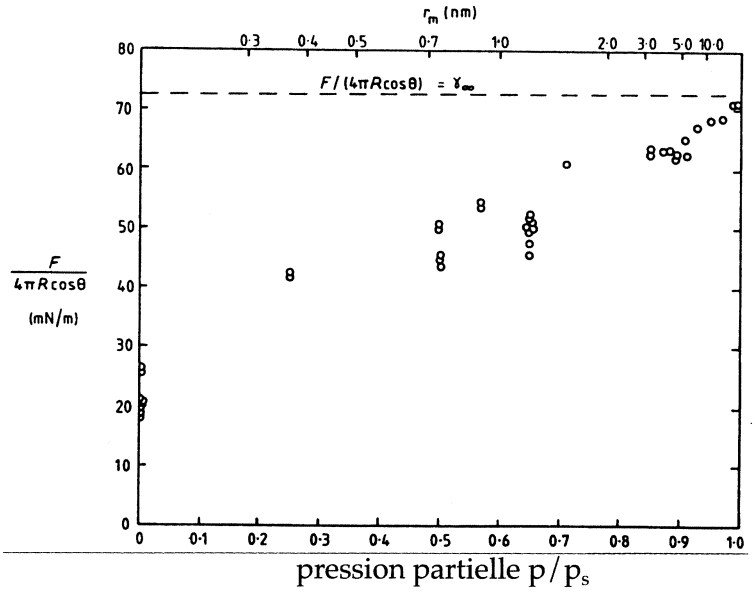


Figure 1.4: Force d'adhésion, rapportée à $4\pi R\cos\theta$, entre surfaces de mica en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et du rayon de courbure du ménisque (d'après [FISH82]).

La pression capillaire au sein de la pâte de ciment dépend donc de la géométrie des pores, de l'humidité relative de l'environnement, de la valeur corrigée de γ_∞ et de l'angle de contact θ. Sur ce dernier point il est généralement admis que $\theta = 0°$, pour la bonne raison que le C-S-H est une substance hydrophile. Nous allons voir plus loin que tel n'est peut-être pas le cas.

3 L'adsorption

La création d'une nouvelle surface s'accompagne spontanément d'une physisorption ou d'une chimisorption du gaz environnant.

La formulation thermodynamique de ce phénomène montre que l'adsorption sur une surface vierge est un processus spontané car elle va de pair avec une diminution de l'énergie emmagasinée dans l'interface.

L'énergie libre F^{δ} d'une interface δ est donnée par:

$$F^{\delta} = \gamma A + \sum_i \mu_i N_i - TS^{\delta} \tag{2.13}$$

où γ correspond à l'énergie de surface spécifique, A à l'aire, μ_i au potentiel chimique des molécules i et N_i, leur nombre présent dans l'interface. Une transformation isotherme infinitésimale de F^{δ} est obtenue par dérivation de l'équation 2.33 et dF^{δ} prend la forme:

$$dF^{\delta} = \gamma\, dA + A\, d\gamma + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \tag{2.14}$$

A l'équilibre, $dF^{\delta} = 0$ et si, de plus, on considère que le système n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur, on obtient une relation qui lie la réduction de l'énergie de surface au nombre de molécules adsorbées par unité de surface Γ:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \tag{2.15}$$

Cette formule est connue sous le nom d'équation de Gibbs-Duhem, un important corollaire étant l'isotherme d'adsorption de Gibbs qui s'écrit:

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_{T,\, \mu_{j \neq i}} \tag{2.16}$$

En revanche, l'accumulation de plusieurs couches de molécules et l'étalement du film ainsi formé ne relèvent pas d'un processus qui s'applique à l'ensemble des systèmes solide-vapeur car il dépend de l'interaction de type van der Waals entre le solide et la vapeur environnante. Si cette interaction est répulsive la quantité d'adsorbat s'accroît proportionnellement à la pression partielle de la vapeur.

4 La zone de transition entre les eaux adsorbée et capillaire

L'équation de Young-Laplace (3.11) décrit un ménisque dont la courbure serait constante. Elle ne tient nullement compte des interactions entre l'adsorbat et le solide. En réalité, la transition entre un film et un ménisque capillaire consiste en une couche de liquide d'épaisseur et de courbure variables. L'épaisseur de cette couche reflète la pression de gonflement $\Pi(h)$ (qui sera décrite au chapitre 4) tandis que sa courbure fixe la pression capillaire P_{cap}. La condition d'uniformité de la pression hydrostatique en tout point du liquide impose la constance de (P_{cap} - Π). L'action conjuguée de ses deux pressions conduit à un équilibre mécanique de la forme:

$$p^l - p^v = P_{cap} - \Pi \tag{2.17}$$

La figure 3.5 présente schématiquement trois cas de transition dans une fente.

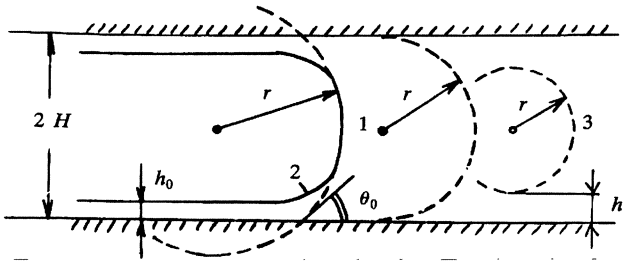


Figure 1.5: Représentation schématique de ménisques dans une fente: 1) ménisque en contact direct avec le substrat; 2) zone de transition entre un ménisque et un film de mouillage; 3) ménisque tangent au film de mouillage. D'après [CHUR88].

Le calcul de la distorsion du ménisque a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. Diverses solutions analytiques ont été proposées, notamment par Derjaguin et ses co-auteurs [DERJ76-1], Neimark et Kheifets [NEIM81], Churaev [CHUR88] ainsi que par Kagan et Pinczewski [KAGA96] [KAGA99]. Elles correspondent à des pores où la simplification $H >> h$ est admise, de sorte que les forces d'origine diélectrique qui agissent sur les films de mouillage ne se chevauchent pas.

Contrairement à ce qui précède, Derjaguin et Churaev [DERJ76-2] se sont également attachés à décrire l'équilibre des forces qui prévaut dans les fentes de très petite taille ($H < 10$ nm). Ici, chaque film de mouillage est soumis au champ de force émis par la surface opposée. Les films s'attirent et la courbure du ménisque varie à travers toute la largeur de la fente. L'équation d'équilibre entre le film et le ménisque est donnée par:

$$\Pi(h, H) = \frac{2\sigma + g(h, H) - F(H)}{H - 2h} = -\frac{RT}{v^l} \ln \frac{p}{p_0} \tag{2.18}$$

où $\Pi(h, H)$ est la pression de gonflement du film d'épaisseur h dans un pore de largeur H. Les fonctions $g(h, H)$ et $F(H)$ représentent l'excès d'enthalpie libre par unité de surface attribuable aux forces de van der Waals pour, respectivement, les portions non-saturée et saturée du pore. L'enthalpie libre $g(h, H)$ est la somme de deux composants: l'énergie d'interaction du film avec son substrat immédiat et l'énergie d'interaction entre les films séparés par la phase vapeur.

La description de la condensation capillaire par l'équation 3.18 représente une importante modification de l'équation de Kelvin. Son application au cas concret de la pâte de ciment reste, par manque de connaissance précise des valeurs numériques, approximative.

Les angles de contact mesurés par Derjaguin et Churaev [DERJ87] entre une surface de quartz et une solution de KCl varient entre 5° et 15°, les valeurs les plus élevées correspondant aux solutions les plus concentrées (figure 3.6). Par analogie avec la précédente expérience, l'angle de contact entre les phases liquide et solide de la pâte de ciment pourrait, en regard des concentrations ioniques élevées, également être supérieur à 0°.

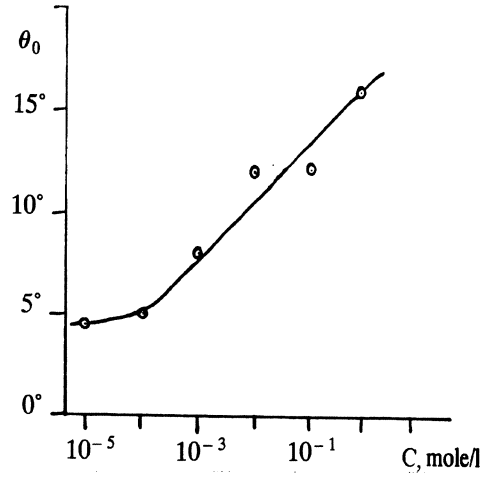


Figure 1.6: Valeurs calculées de l'angle de contact θ en fonction de la concentration en KCl de la solution en équilibre avec du quartz [CHUR88].

En mode dynamique, c'est-à-dire lorsqu'une condition extérieure varie ou lorsque la redistribution de masse est lente, un second modèle de zone de transition envisage l'existence d'un film précurseur (figure 3.7). De plus, les angles de mouillage du ménisque avançant et reculant sont différents de l'angle d'équilibre θ. On a généralement $\theta_a > \theta$ et $\theta_r < \theta$ (voir figure 3.8). On parle, dans ces cas là, d'hystérésis de l'angle de mouillage. A un film épais correspondrait un équilibrage plus rapide et une différence $\theta_a - \theta_r$ moins prononcée [CHUR88]

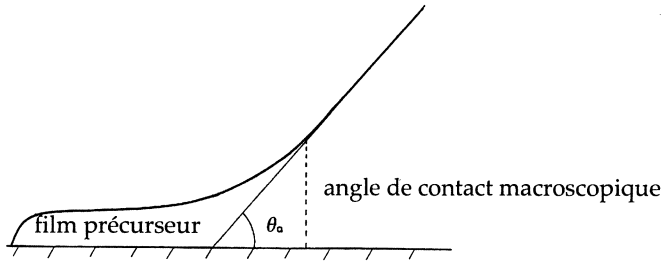


Figure 1.7: Etalement d'une gouttelette et film précurseur; le substrat est soit une surface sèche si le liquide est peu volatil, soit son propre film de mouillage si le liquide est fortement volatil. [MAUG00]

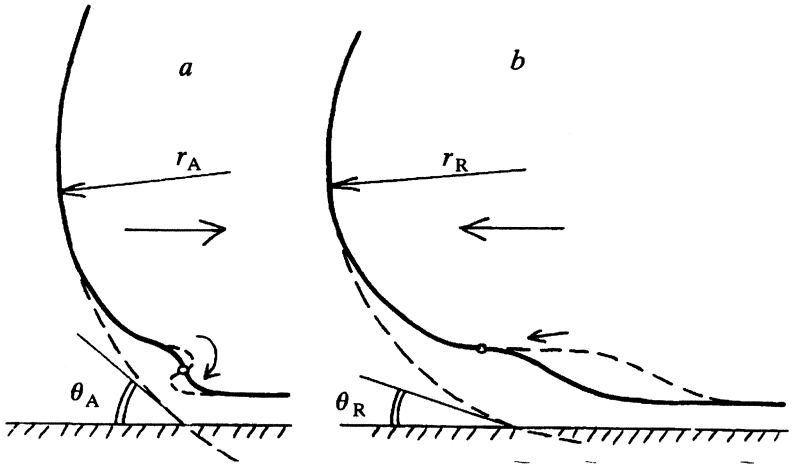


Figure 1.8: Influence de la zone de transition sur l'hystérésis de l'angle de mouillage dans une fente: a) le front liquide avance; b) le front liquide recule [CHUR88].

5 Influence de la géométrie des pores

Nous venons de voir que lorsque les dimensions de la porosité sont de l'ordre du nanomètre, la condensation capillaire n'obéit plus à la seule équation de Kelvin (Eq. 3.9) car, à cette échelle, il faut également tenir compte de la pression de gonflement et de l'attraction mutuelle des films. Ici l'épaisseur h du film de mouillage dépend, non seulement de p/p_0, mais aussi de la taille du pore. Pour une valeur critique h^*, une soudaine instabilité provoque la coalescence des films de sorte que, le pore se trouve saturé à une pression partielle de vapeur $P \neq P_{\text{Kelvin}}$.

Churaev et Adolphs [CHUR00] ont calculé les valeurs critiques de l'épaisseur h^* du film dans un pore cylindrique et dans une fente. Pour ce faire, ils appliquent à l'isotherme de pression $\Pi(h)$ (Eq. 3.17) la condition de stabilité formulée par Derjaguin: $d\Pi(h)/dh < 0$. Les isothermes sont exprimés par

$$\Pi(h) = \Pi_0 \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) + \frac{\sigma}{r-h} = -\frac{RT}{v^l}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{pour un cylindre de rayon r,}$$

et par

$$\Pi(h) = \Pi_0 \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) + \frac{2B}{(H-2h)^3} = -\frac{RT}{v^l}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{pour une fente de largeur H.}$$

En choisissant $\Pi_0 = 300$ ou 1000 MPa, $h_0 = 0{,}3$ nm, $\gamma = 70{\cdot}10^{-3}$ N/m, $B = 1{,}3{\cdot}10^{-21}$ J et $v_l = 18{\cdot}10^{-6}$ m^3/mol, et en posant $d\Pi(h)/dh = 0$, on établit les courbes de r^*, H^* et h^* en fonction de p/p_0 présentées à la figure 3.9.

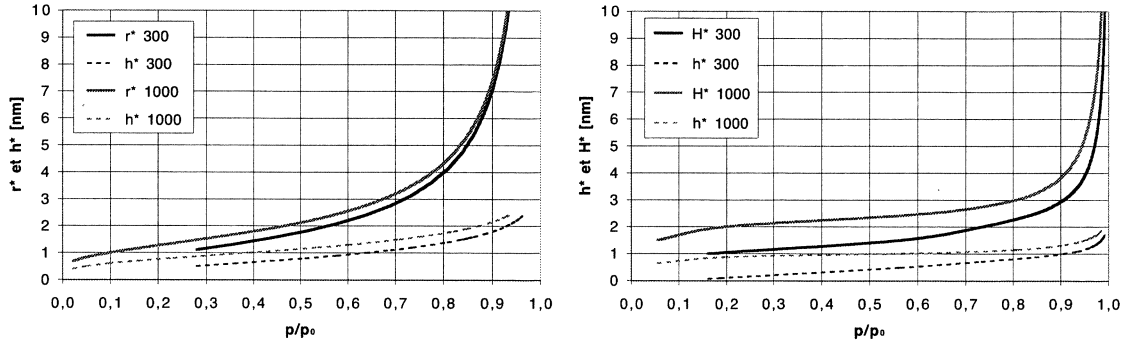


Figure 1.9: Valeurs critiques des dimensions du pore et du film en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. En rouge et en vert les courbes correspondent respectivement à $\Pi_0 = 300$ et 1000 MPa ; à gauche: pore cylindrique, à droite: fente.

L'allure des courbes diffère selon la géométrie des pores. D'une part, nous relevons que l'épaisseur calculée des films de mouillance est comparable aux épaisseurs déterminées expérimentalement par l'intermédiaire des isothermes de sorption, soit deux à trois couches moléculaires entre 20% et 90% HR (des indications plus précises à ce sujet peuvent être recherchées dans [BABO94] [FERR86] et [KOEN97]). La concordance est plus nette dans le cas des fentes. D'autre part, dans un pore cylindrique de rayon 2 nm, la saturation à lieu au voisinage de $p/p_0 = 0{,}5$. Par contre, dans une fente

de largeur 3 nm, des conditions d'humidité d'au moins 80% sont requises pour atteindre l'état saturé. Parallèlement, la valeur de HR calculée avec l'équation de Kelvin s'élève à 71% ($p/p_0 = \exp(-2\sigma v^l / RTH)$).

Un résultat similaire a été développé par Hilleborg [HILL85]. Partant de la théorie BET [BRUN38], il y a introduit une modification qui tient compte de la courbure de l'interface liquide/vapeur. Cette modification abolit la distinction entre eau adsorbée et eau condensée. Comme précédemment, les résultats numériques montrent que l'allure des isothermes d'absorption dépend de la géométrie des pores. A dimensions similaires, les pores cylindriques saturent à bien plus faible humidité relative que ne le font les pores de type fente (figure 3.10).

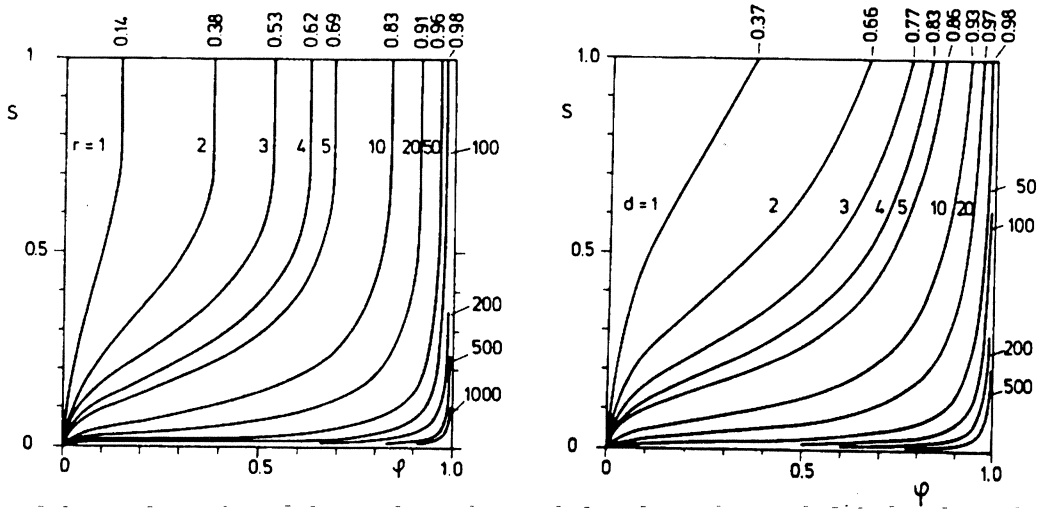


Figure 1.10: Degré de saturation en fonction de l'humidité relative: à gauche, pores cylindriques de rayon r; à droite fentes de largeur d. [HILL85]

Quatrième chapitre

La pression de gonflement

1 Introduction

2 La contribution de la double couche électrique

3 La contribution des forces structurales

4 Synthèse

1 Introduction

Un système colloïdal saturé, uniquement gouverné par les forces de van der Waals, formerait un agglomérat dense de particules. Or, le plus souvent, ce n'est pas ce que l'on observe. Il existe de toute évidence des forces dispersives qui s'opposent à l'attraction à laquelle sont soumises de facto deux surfaces identiques.

D'une manière générale, un milieu confiné entre deux interfaces expérimente trois types de pression:

- Π_{vdw} = -F(d), la pression électromagnétique due aux interactions de van der Waals;
- Π_{el}, la pression électrostatique due à la formation d'une double couche ionique;
- Π_{str}, la pression due à la structuration du solvant.

La somme de ces trois composantes est, aujourd'hui, appelée pression de gonflement.

Le concept, aussi appelé pression de disjonction, a été introduit par Derjaguin en 1935 pour légitimer des observations expérimentales non-conformes à l'hydrostatique conventionnelle. La définition initiale concerne un système formé de deux parallélépipèdes plongés dans un liquide et séparés par un film d'épaisseur h (figure 4.1).

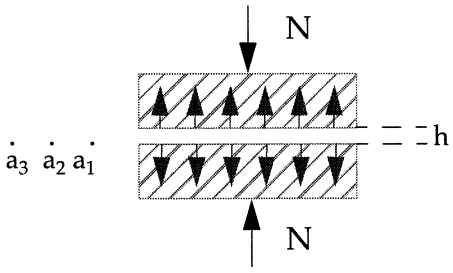


Figure 1.1: Représentation schématique de la pression de gonflement agissant dans l'espace situé entre deux parallélépipèdes immergés (d'après [DERJ55]).

La pression de gonflement Π est la pression d'équilibre du liquide interstitiel qui agit sur les solides adjacents et qui tend à les maintenir écartés. La grandeur de Π(h) équivaut à la force N à laquelle il faut soumettre les parallélépipèdes pour les maintenir à l'équilibre avec un écart *h*, N venant s'ajouter aux forces hydrostatiques et, le cas échéant, aux forces capillaires.

Pour la pression hydrostatique interne P_{int}, on écrit que:

$$P_{int} = P_{ext} - \Pi(h) \tag{2.1}$$

où P_{ext} est la pression hydrostatique qui agit au niveau des points a_1, a_2, a_3.

La pression de gonflement reste constante à travers toute l'épaisseur *h* du liquide interstitiel. A chaque surface elle disparaît brusquement, tandis qu'aux extrémités de l'interstice, un gradient de pression harmonise la transition entre P_{int} et P_{ext}.

Le même raisonnement sur l'équilibre des potentiels chimiques, tel qu'il a servi à établir l'équation 3.8, est ici appliqué à l'évaluation de la pression de disjonction [DERJ74] ou de gonflement [LOW58]. Ces auteurs ont introduit l'expression:

$$\Pi = \Pi_{vdw} + \Pi_{el} + \Pi_{str} = -\frac{RT}{v^l} \ln \frac{p}{p_0} \tag{2.2}$$

2 La contribution de la double couche électrique

La majorité des surfaces, mises en présence d'eau ou de tout autre liquide conducteur, se chargent par ionisation, par dissociation ou par adsorption sur des sites ioniques ou polaires. La neutralité électrique est rétablie par un afflux de substances de charge opposée, appelées les contre-ions. Ces derniers se répartissent de façon à former une couche d'adsorption et une couche diffuse. Cette distinction est illustrée à la figure 4.2.

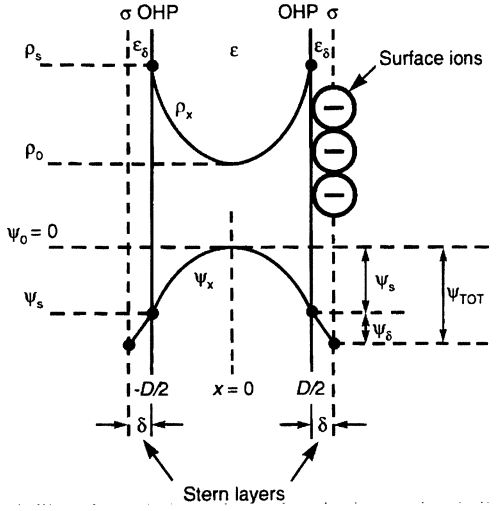


Figure 1.2: Couches de Stern, d'épaisseur δ*, comprises entre la surface solide de densité de charge* σ *et la frontière imaginaire qui sépare l'interface de la solution aqueuse (OHP pour Outer Helmholtz Plane). Les profils de densité en contre-ions et de potentiel électrique sont respectivement indiqués par* ρ_x *et* Ψ_x*. La pression qu'il faudrait exercer pour rapprocher les deux surfaces est indépendante de* δ *(d'après [ISRA92]).*

Le profil de concentration d'une espèce ionique i, ρ_{xi}, à proximité d'une surface immergée dans une solution électrolytique est décrit par une distribution de Boltzmann:

$$\rho_{xi} = \rho_{\infty i}\exp\left(\frac{-z_i e\Psi_x}{kT}\right) \tag{2.3}$$

où, z_i est la valence du ion i, e la charge électronique, Ψ le potentiel électrique, k la constante de Boltzmann et T la température.

L'excès de densité de charge à une distance x de la surface est fourni par l'équation de Poisson avec ε et ε_0 représentant respectivement la permittivité relative du liquide et la permittivité du vide:

$$ze\rho = -\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}\right) \tag{2.4}$$

La combinaison des équations 4.3 et 4.4 mène à l'équation de Poisson-Boltzmann avec laquelle il est possible de déterminer le potentiel Ψ, le champ électrique $E = \partial\psi/\partial x$ et la densité ρ des contre-ions à tout point x situé dans le domaine inter-

stitiel. La résolution de cette équation mène, par exemple, à la densité de surface des contre-ions ρ_s donnée par l'expression:

$$\sum_i \rho_{si} = \sum_i \rho_{\infty i} + \frac{\sigma^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} \tag{2.5}$$

qui, par incorporation de l'équation 4.5, se laisse transformer en une relation entre la densité de charge σ et le potentiel de surface Ψ_s. Pour de faibles potentiels ($\Psi_s < 25$ mV) cette dernière se simplifie et on obtient:

$$\sigma = \varepsilon\varepsilon_0 \kappa \Psi_s \tag{2.6}$$

avec,

$$\kappa = \left(\sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 z_i^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} \right)^{1/2} . \tag{2.7}$$

Le terme $1/\kappa$ représente une longueur qui caractérise l'étendue de la double couche électrique. Elle est connue sous la dénomination de longueur de Debye. Il est important de noter que cette grandeur dépend uniquement des propriétés du liquide. Sa valeur est d'autant plus petite que la densité ionique y est élevée.

Chaque système composé d'une surface flanquée de sa double couche étant électriquement neutre, la pression Π_{el} reflète l'excès de pression osmotique dans le plan de symétrie entre la solution interstitielle et le volume. Elle se laisse déterminer par la formule générale:

$$\Pi_{el}(D) = kT\left[\sum_i \rho_{mi}(D) - \sum_i \rho_{mi}(\infty) \right] \tag{2.8}$$

où, D représente la distance entre les surfaces et $\rho_{mi}(D$ ou $\infty)$ la densité de la substance i dans le plan médian lorsque les surfaces sont distantes de D ou infiniment éloignées l'une de l'autre. Après simplification, on obtient une expression de Π_{el} sous la forme suivante:

$$\Pi_{el} = 64 kT \rho_\infty \gamma^2 \exp(-\kappa D) \tag{2.9}$$

avec $\gamma = \tanh(ze\Psi_s / 4kT)$.

Si, pour de faibles valeurs de potentiel, on simplifie davantage, la pression entre surfaces planes s'écrit:

$$\Pi_{el} \approx 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \Psi_s^2 \exp(-\kappa D) = \frac{2\sigma^2 \exp(-\kappa D)}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{2.10}$$

Dans une solution qui contient des contre-ions bivalents, ceux-ci occupent en priorité la couche de Stern avec pour effet, des potentiels de surface relativement faibles. Autrement dit, les approximations 4.6 et 4.10 devraient, entre autres, s'appliquer aux surfaces négativement chargées en contact avec des solutions contenant du Mg^{2+}, Ca^{2+} ou du Ba^{2+}.

Les charges ioniques, les moments dipolaires ou la répartition des charges à la surface des solides deviennent, aux très faibles écarts (de l'ordre du nanomètre), des phénomènes énumérables. Chaque élément est identifiable séparément et l'hypothèse du continuum ne correspond plus à l'image de la réalité. Dans ce domaine discret, l'équation de Poisson-Boltzmann n'est plus en mesure de décrire fidèlement la distribution ionique ou les forces qui agissent entre les surfaces [BRAT86]. En outre, la formation d'une double couche électrique se trouve entravée par plusieurs effets secondaires. Citons quelques exemples:

- une force attractive de corrélation ionique dont l'origine est une polarisation fluctuante des couches diffuses (à comparer aux forces de van der Waals dues à des dipôles fluctuants). Cet effet est mesurable à D < 4 nm et d'intensité nettement plus élevée en présence de contre-ions bivalents;
- une répulsion coulombienne entre co-ions et contre-ions;
- une attraction coulombienne entre les ions et les charges ponctuelles disséminées à la surface du solide;
- les interaction entre le solvant polaire, notamment l'eau, et la surface.

Le gonflement hydrique des bentonites offre un exemple frappant de limitation du modèle de la double couche. L'importance du gonflement diffère très sensiblement avec la nature du cation échangeable, la bentonite-Ca^{2+} étant, contrairement à la bentonite-Na^{+}, très appréciée en géotechnique environnementale pour sa stabilité volumique. En présence de cations Ca^{2+} les particules d'argile forment des agglomérats et leur mise en suspension est quasi-impossible [JASM93] (figure 4.3).

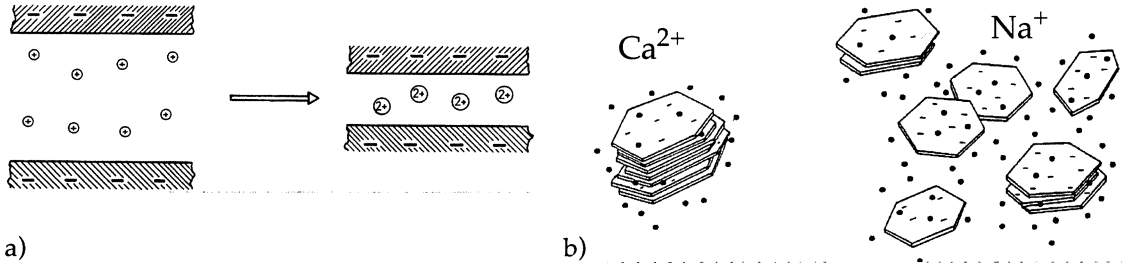


Figure 1.3: a) Couche diffuse d'ions Na et couche médiane d'ions Ca. b) Particules durablement agglomérées par la présence de Ca^{2+} et particules dispersées. D'après [JASM93].

Par ailleurs, Kjellander et al. [KJEL88] se sont attachés à le simuler en complétant la théorie de Poisson-Boltzmann et proposent une interprétation qui fait intervenir des forces de corrélation ionique. Leur résultat, présenté à la figure 4.4, rejoint les observations faites sur le gonflement des montmorillonites et des illites: l'expansion hygrique des minéraux de type Ca est bien moins prononcée que celle des minéraux de type Na. En effet, leur modèle fait apparaître une force attractive là où l'équation classique de PB prédit de la répulsion. A l'équilibre, P = 0, les surfaces se stabiliseraient à une séparation égale à 0,9 nm. Les auteurs soulignent que, n'ayant pas tenu compte de la structure discrète de l'eau, ni de son affinité avec les surfaces et les ions, cette localisation de l'état d'équilibre ne reflète probablement pas la réalité.

Par une démarche analogue, Pellenq et ses co-auteurs [PELL97] ont simulé un couplage contre-ion/surface chargée. D'après leur modèle, la distance d'équilibre en-

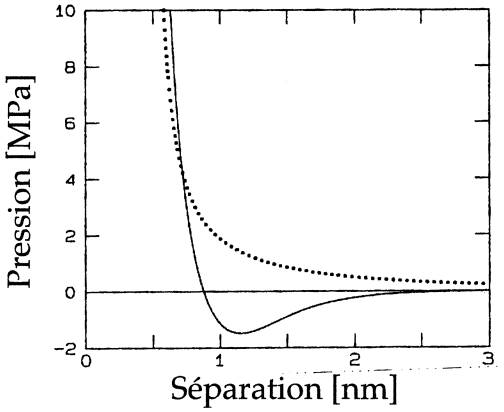


Figure 1.4: Pression nette entre deux particules de montmorillonite-Ca immergées dans de l'eau pure. Les courbes pleines et pointillées correspondent respectivement à la théorie développée par Kjellander et à la théorie classique de PB. D'après [KJEL88].

tre deux lamelles opposées s'établit à environ 1,3 fois le diamètre des ions hydratés. Une application numérique de ce critère au cas où d = 6 Å fournit une valeur approximative de 0,8 nm.

La vérification expérimentale de l'existence d'un effet de corrélation ionique entre surfaces de C-S-H a été réalisée par Lesko et. al [LESK01]. Ils ont, pour cela, fait usage de la microscopie à force atomique en mesurant les forces d'attraction et de répulsion entre la pointe en porte-à-faux et une surface, toutes deux recouvertes d'excroissances de C-S-H en équilibre avec la solution environnante. A la différence des simulations numériques, l'étendue du domaine d'attraction est supérieure à 2 nm et peut atteindre jusqu'à 10 nm, dépendant en cela de la concentration en $Ca(OH)_2$. En revanche, la méthode ne renseigne pas sur la distance d'équilibre (figure 4.5).

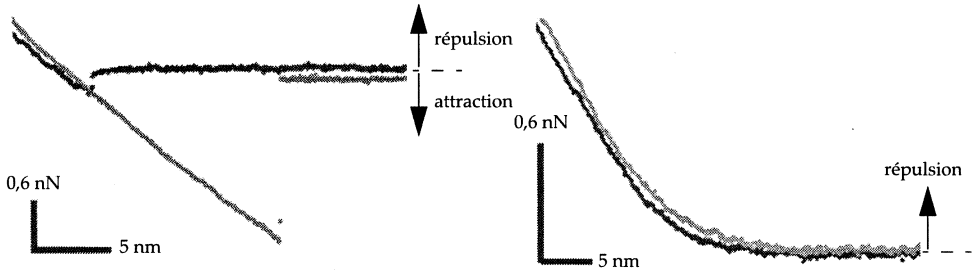


Figure 1.5: Courbes de déviation en fonction du soluté: à gauche, $Ca(OH)_2$; à droite, NaOH. Courbe noire, le bras avance. Courbe grise, le bras se retire. [LESK01]

Une publication récente de van Damme [DAMM03] impute la cohésion des produits d'hydratation, et donc la résistance mécanique des matériaux cimentaires, à l'action des forces attractives de corrélation ionique.

3 La contribution des forces structurales

Certaines caractéristiques de l'eau sont affectées par la présence de la surface d'un autre fluide ou d'un solide. Cette zone, aussi appelée couche limite, a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Nous allons en citer quelques exemples. Wittmann a déterminé la viscosité de l'eau dans des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 2 nm. Les valeurs dont il fait état dépassent de trois ordres de grandeur la viscosité usuelle de l'eau libre qui est de 0,01 $N \cdot s / m^2$ [WITT77]. Dans la même publication Wittmann montre encore que, contrairement à l'eau libre, l'eau adsorbée ne semble pas être sujette à un changement d'état radical lors de sa solidification.

Par ailleurs, une autre particularité concerne les températures de solidification et de vaporisation qui décroissent continuellement en même temps que la taille des pores. Dans un pore de rayon 2 nm, par exemple, Wittmann a estimé, sur la base de considérations thermodynamiques, que l'eau gèle à environ -90°C [WITT73] alors que Findenegg et Schreiber ont mesuré -40°C par une méthode calorimétrique [FIND02].

Dans un autre domaine, expériences [ISRA92] et simulations [DELV92] montrent une nette oscillation de la densité d'un solvant dans la couche limite. La figure 4.6a présente un profil de densité tel qu'il a été calculé dans l'espace interfeuillet d'une argile.

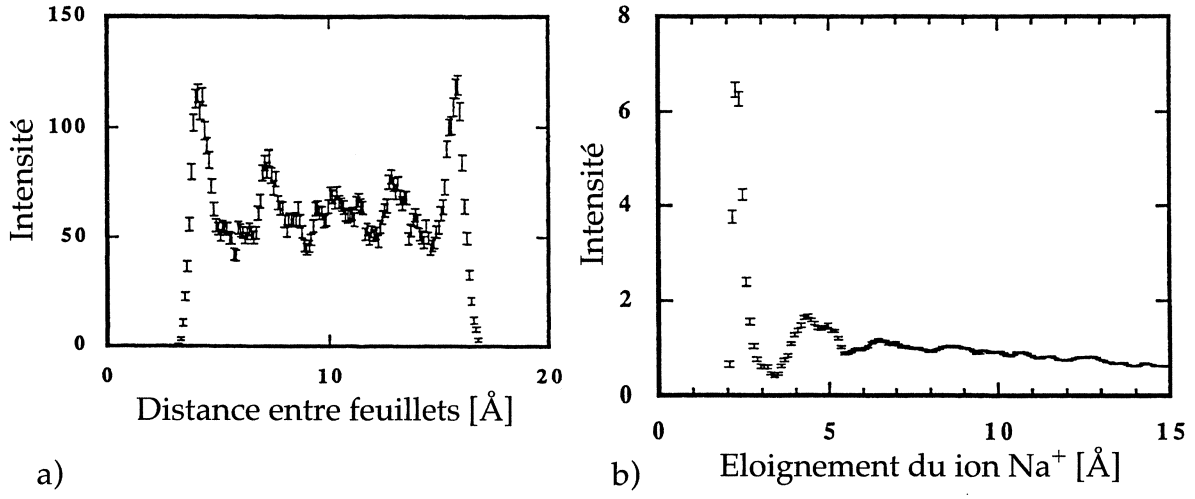


Figure 1.6: Profils de densité des molécules d'eau: a) dans un espace interfeuillet de largeur 2 nm; b) distribution radiale à la périphérie d'un ion Na^+. D'après [DELV92].

Les ions, aussi, exercent une forte attraction sur les molécules d'eau. En effet, en solution, ils possèdent un nombre de premiers voisins relativement constant. Cette enveloppe hydrique se compose d'une ou de plusieurs couches de molécules selon la taille et la valence du ion. Dans le cas du ion Na^+, par exemple, la simulation de Delville fait distinctement apparaître deux couches (figure 4.6b). Diverses techniques expérimentales ont permis d'évaluer le nombre de molécules que contient cette enveloppe, notamment la première couche de celle-ci. La compilation proposée par Nandan et al. [NAND93] indique une fourchette très ouverte entre 2 et 8 molécules pour les ions Na^+ et K^+. Le cation bivalent Mg^{2+}, quant à lui, lierait entre 6 et 15 molécules d'eau.

Une seconde référence [ISRA92] rapporte uniquement le nombre de premiers voisins en précisant qu'il s'agit avant tout d'un indicateur qualitatif. Ces valeurs, tout comme la variation de rayon ionique due à l'hydratation, sont transcrites dans le tableau suivant:

Tableau 2.1: Rayon ionique, rayon hydraté et nombre de premier voisin d'un échantillon de cations.

Ion	Rayon ionique [nm]	Rayon hydraté [nm]	Nombre de premiers voisins
Na^+	0,10	0,36	4-5
K^+	0,13	0,33	3-4
Ca^{2+}	0,10	0,41	6
Mg^{2+}	0,07	0,43	6

Une autre étude, portant sur deux espèces de bentonite, propose une description des enveloppes hydriques où l'ion Na^+ serait entouré de 6 et 12 molécules, réparties en deux couches, tandis que Ca^{2+} serait pourvu de trois couches de 6, 12 et 28 molécules [KAHR86].

Par ailleurs, Hu et ses co-auteurs ont suivi in situ la progression de l'adsorption d'eau sur du mica [HU95]. Ils ont pour cela utilisé un microscope à force atomique. La particularité de la technique consiste à mesurer l'interaction électrostatique entre la pointe mise sous tension, positionnée à environ 20 nm de la surface, et cette dernière. La phase aqueuse et le substrat se différencient alors par leur constante diélectrique. Les auteurs distinguent nettement deux phases aqueuses. L'une qui semble être régulièrement disséminée à la surface est attribuée à l'enveloppe hydrique des K^+. Vers 22-28% HR, elle disparaît au profit d'une seconde phase qui se développe en vastes domaines de forme polygonale. Le contraste s'évanouit entre 40 et 50% HR, marquant ainsi la complétion d'une couche. Dans ces domaines, la constante diélectrique de l'eau serait plus faible que dans la phase précédente. Les auteurs mettent cette caractéristique sur le compte d'une mobilité moléculaire réduite et suggèrent une structure proche de l'état solide.

Ces quelques exemples parmi d'autres étayent sans ambiguïté l'affinité particulière de l'eau envers une surface ou une particule chargées. Ce lien, conjugué à une orientation préférentielle des dipôles et à une restriction du mouvement moléculaire, engendre un état structuré de l'eau.

Nous pouvons maintenant nous imaginer que les ions peuvent soit contribuer à la structuration soit déranger l'alignement et l'orientation préférentielle des dipôles [LOW87]. En effet, pour certains matériaux, notamment le mica, la répulsion gagne en force lorsque la concentration ionique augmente. Pour d'autres, on observe que la pression de gonflement varie en raison inverse de la concentration. A cette dernière catégorie appartient la silice vitreuse ou cristalline [LAGA97].

La pression d'origine structurale est d'autant plus importante que la surface est hydrophile. Nous présentons les mesures d'épaisseur du film adsorbé réalisées par Pashley et Kitchener [PASH79] avec des surfaces de quartz en présence de vapeur d'eau (figure 4.7). Une comparaison des pressions dispersives correspondantes (figure

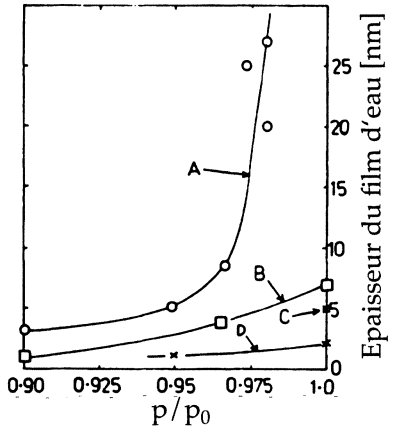


Figure 1.7: Isotherme d'adsorption d'eau sur différentes surfaces de quartz cristallin poli. A: surface hydroxylée de grande propreté (à $p/p_0 = 1$, l'épaisseur du film atteint 150 nm). B: surface déshydroxylée. C: surface légèrement contaminée. D: surface méthylée. [PASH79]

4.8) indique d'une part, que la contribution structurale est prépondérante ($\Pi_{str} >> \Pi_{el}$, Π_{vdw}) et d'autre part, que la mouillance influence Π_{str}.

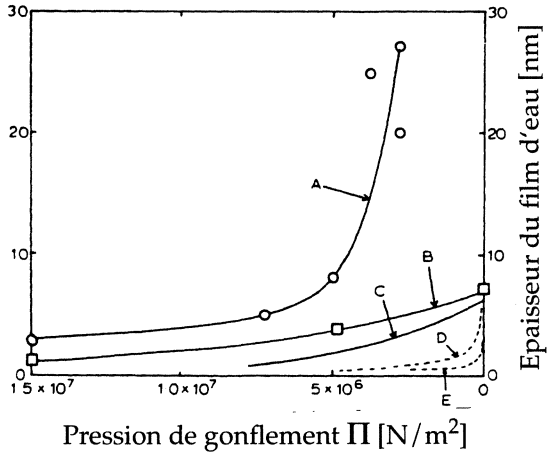


Figure 1.8: La pression de gonflement correspondant à l'isotherme de la figure 2.19 a été calculée selon l'équation 2.24. Les courbes D et E représentent respectivement Π_{el} et Π_{vdw}. [PASH79]

Pareillement avec du quartz, Splittgerber [SPLI76] et Ferraris [FERR86] ont démontré l'existence de forces de répulsion en mesurant l'écartement progressif d'une surface mobile par rapport à un support fixe en fonction de l'humidité relative de l'environnement.

Une simple approximation des pressions impliquées dans ce type de phénomène est fournie par l'expression suivante:

$$\Pi_{str}(h) = K\exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) . \qquad (2.11)$$

Elle exprime une décroissance exponentielle de la pression structurale lorsque l'épaisseur h du film liquide croît. Une certaine difficulté, voire même un certain flou, réside dans la détermination des constantes K et h_0. Marcelja et Radic [MARC76] associent K à un paramètre d'ordre qui décrit l'alignement des dipôles en contact immédiat avec la surface et h_0 à une distance d'interaction moléculaire. A titre d'exemple, ils citent une expérience réalisée sur un système formé par de l'eau confinée entre deux couches de lécithine adsorbée et pour lequel furent trouvées les valeurs $h_0 = 0{,}19$ nm et $K = 10$ GPa. Un exemple similaire, mentionné par Churaev et Derjaguin [CHUR85] retient les valeurs $h_0 = 0{,}24$ nm et $K = 500$ MPa. Ces derniers ont également publié des valeurs concernant des surfaces minérales. Leur démarche consiste à retrancher Π_{vdw} et Π_{el} théoriques d'un isotherme $\Pi(h)$ réellement mesuré. Leurs résultats sont énumérés dans le tableau 4.2.

La différence d'un ordre de grandeur entre les pressions de gonflement qui s'établiraient entre des surfaces de mica et de quartz est corroborée par les expériences de Ferraris (figure 4.9). Elle a mené une série de mesures pour chacun de ces deux matériaux. Les résultats montrent clairement que, contrairement au quartz, les surfaces de mica s'écartent fortement. Cependant, l'ampleur des déplacements se trouve en contradiction avec l'épaisseur maximale ($h = 150$ nm) du film d'eau que Pashley a mesuré sur du quartz (figure 4.7).

Tableau 2.2: Evaluation des constantes K et h_0 pour un échantillon de systèmes solide/liquide

Caractéristiques du système	K [MPa]	h_0 [nm]
Mica, 10^{-2} - 10^{-4} KNO_3	10	1,0
Mica, $5{\cdot}10^{-4}$ NaCl	14	0,9
Mica, $5{\cdot}10^{-3}$ NaCl	3	0,9
Verre, 10^{-4} KCl	1,5	0,9
Quartz, 10^{-4} KCl	1	1,0
Quartz, 10^{-3} KCl	0,8	1,0
Montmorillonite, 10^{-4} NaCl	2	2,2
Rutile, alcool	0,002	1,5-2,8

Les valeurs de K et de h_0 que nous avons présentées ci-dessus, nous appellent à conclure qu'elles sont éminemment dépendantes du système considéré. Les particules de C-S-H sont de part leur composition et structure proches des minéraux argileux. Nous allons donc retenir que, d'après les estimations de Churaev, dans une pâte de ciment durcie où la concentration en alcalins est élevée, l'ordre de grandeur de K serait de 1 MPa. En revanche, les isothermes de sorption établis par Feldman (figure 1.2) et Kahr [KAHR86] conduisent à des valeurs de K nettement plus élevées. A l'aide de l'équation 4.2 nous exprimons la pression de gonflement en fonction de la teneur en eau. Les données expérimentales de Feldman (figure 1.2) conduisent alors au graphique $\Pi = f(\Delta W / W)$ présenté à la figure 4.10.

De l'interprétation des graphiques $\Pi = f(\Delta W / W)$ nous pouvons retenir, aussi bien pour les bentonites que pour la pâte de ciment, que les valeurs de K pourraient être comprises entre 400 et 1500 MPa. Par ailleurs, une estimation basée sur des consi-

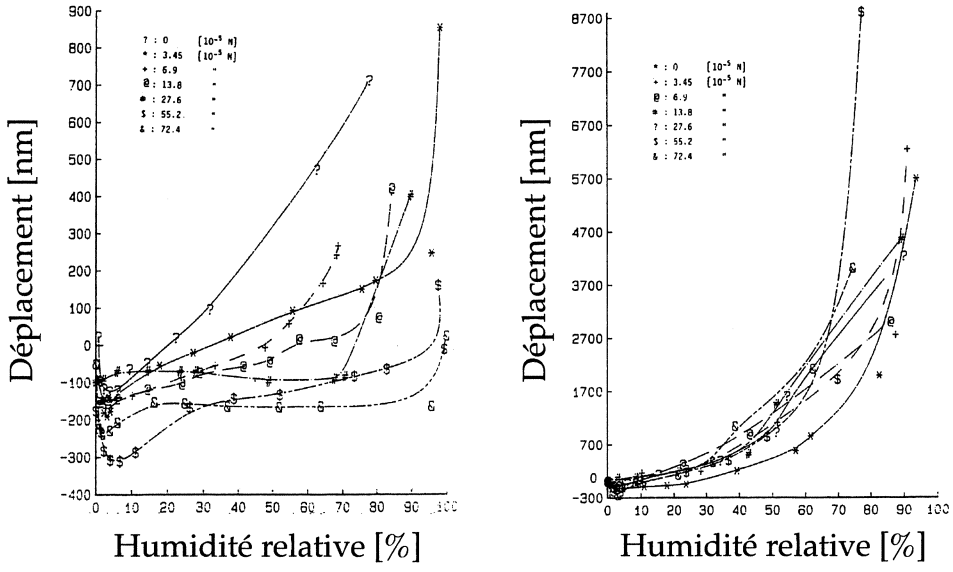


Figure 1.9: Déplacement relatif de deux surfaces courbes en fonction de l'humidité relative. En encart, valeurs de la force surimposée. Courbes de gauche, quartz. Courbes de droite, mica. D'après [FERR86].

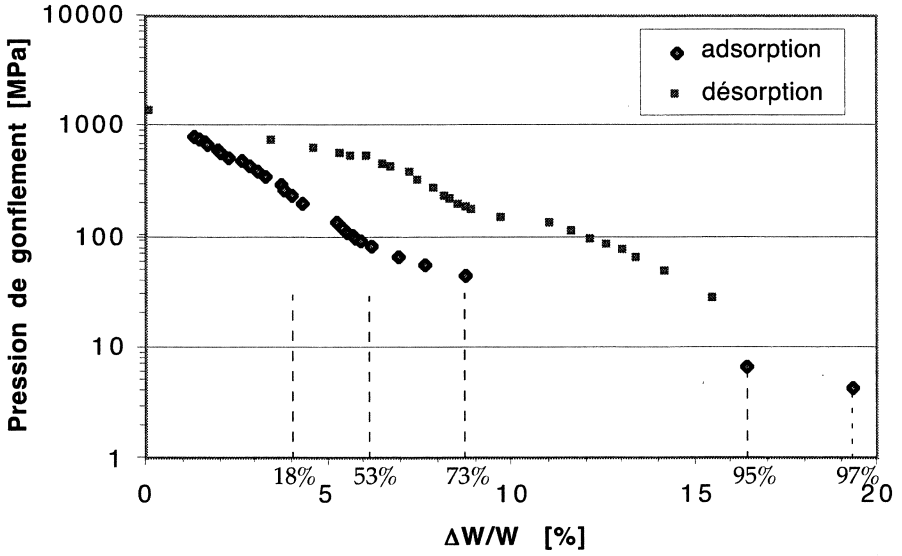


Figure 1.10: Pression de gonflement en fonction de la teneur en eau d'une pâte de ciment durcie. La pression est calculée sur la base de résultats expérimentaux établis par Feldman [FELD68]. A titre indicatif, quelques humidités relatives ont été sur-imprimées.

dérations purement thermodynamiques (les variations d'énergie sont exprimées en multiple de *RT/2*) formulées par Adolphs [ADOL96] fournit une fourchette comparable: entre 380 MPa et 1130 MPa. L'auteur précise que l'adsorption physique d'une molécule triatomique équivaut à une perte de 5 degrés de liberté par rapport à une même

molécule en phase gazeuse, ce qui, pour $T = 300$ K, correspond à $K = 760$ MPa. Il émet également l'hypothèse d'une adsorption chimique. Dans ce cas, K dépasserait le GPa.

La considérable divergence entre les valeurs de K estimées par Churaev (~1 MPa) et par Kahr ou Adolphs (~1 GPa) soulève un problème. Rappelons que les mesures de Churaev ont été réalisées entre deux surfaces lisses et compactes, tandis que celles de Kahr et Feldman concernent un volume poreux isotrope constitué de particules feuilletées. Les molécules d'eau ont, dans ce dernier cas, la possibilité de venir s'intercaler entre les feuillets et ce mécanisme est responsable d'une énorme pression de gonflement. La divergence des valeurs de K pourrait exprimer l'importance de ce mécanisme de pression structurale intracristalline.

4 Synthèse

En majorité, les pores de la pâte de ciment sont de taille nanométrique et, vraisemblablement, ni cylindrique, ni sphérique, mais en forme de fente. Dans ces espaces confinés, les lois de Laplace, Young et Kelvin ne permettent plus, à elles seules, d'expliquer les phénomènes que l'on observe, notamment le gonflement et le retrait hydriques. Parmi les forces supplémentaires dont il faut tenir compte il y a, avant tout, les forces électromagnétiques dues aux interactions de van der Waals et les forces coulombiennes qui se manifestent entre les particules chargées. Toutes agissent simultanément et sont regroupées sous le concept de pression de gonflement. Elles exercent principalement une influence structurante sur les molécules d'eau. La contribution structurale de la pression de gonflement est de loin la plus importante.

La cohésion entre les particules est due aux forces de corrélations ioniques. Ces forces attractives imposent , non pas un contact direct, mais une distance d'équilibre entre les surfaces solides. Celle-ci dépend de la concentration en cations bivalents Ca^{2+}, des charges de surface et des conditions hydriques.

Cinquième chapitre

Hydratation

1 Hydratation de l'alite

2 Formation des sulfoaluminates

3 La dessiccation et le retrait chimique endogènes

4 Structure du C-S-H

5 Solution interstitielle

1 Hydratation de l'alite

1.1 Description générale

L'ensemble des réactions et des produits qui caractérise l'hydratation du ciment Portland est complexe. Les fines particules solides, suspendues dans l'eau de gâchage réagissent très rapidement. En moins d'une minute, une multitude de réactions fortement exothermiques initie le processus. Il y a là, la dissolution des sulfates alcalins et des sulfates de calcium, l'hydroxylation des silicates et aluminates de calcium, les nucléations du silicate de calcium hydraté (C-S-H) et de l'ettringite ou encore l'adsorption. Au terme de cette étape, la solution contient de nombreuses substances ioniques, dont certaines vont progressivement se multiplier et d'autres se raréfier. Les plus abondantes d'entre-elles sont énumérées dans le tableau suivant:

Tableau 2.1: Composition ionique approximative de l'eau en contact avec du ciment quelques minutes après le gâchage.

ion	concentration [mol/l]
Na^+	10^{-1}
K^+	10^{-1}
SO_4^{2-}	10^{-2}
Ca^{2+}	10^{-2}
OH^-	10^{-1}
$CaOH^+$	10^{-3}
$HSiO_4^{3-}$	10^{-7}
$H_2SiO_4^{2-}$	10^{-5}
$H_3SiO_4^-$	10^{-6}
$Al(OH)_4^-$	10^{-5}
$Fe(OH)_4^-$	10^{-5}

Au cours d'une seconde étape, les réactions initiales se poursuivent selon une cinétique passablement ralentie. En effet, la solution étant partiellement saturée, ce sont les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline qui, dorénavant, contrôlent la réactivité du système. Finalement, une hydratation continuellement accélérée des quatre phases principales, mais avant tout du C_3S, mène à la prise (début du développement de la résistance) de la pâte de ciment.

Diverses techniques d'investigation permettent un suivi continu ou échelonné du déroulement de l'hydratation. Chacune de ces techniques fournit une information partielle qui, à sa façon, contribue à préciser les phénomènes impliqués.

La mise en parallèle de plusieurs paramètres est, par exemple, représentée à la figure 5.1. Des mesures simultanées de flux de chaleur, de conductivité électrique, d'atténuation ultrasonique et de résistance à la compression permettent de relier les pro-

cessus chimiques aux caractéristiques mécaniques. Vernet et Cadoret [VERN92] divisent les 24 premières heures en quatre séquences:

Iaccroissement fulgurant de la conductivité, pic thermique,

IIdécroissance du flux thermique, sursaturation en Ca^{2+}, légère atténuation ultrasonique due à la floculation,

IIIdécroissance de la conductivité liée à la précipitation de portlandite, augmentation du flux de chaleur dû à l'accélération de la dissolution du ciment, forte atténuation ultrasonique en réponse à la rigidification du système,

IVdurcissement.

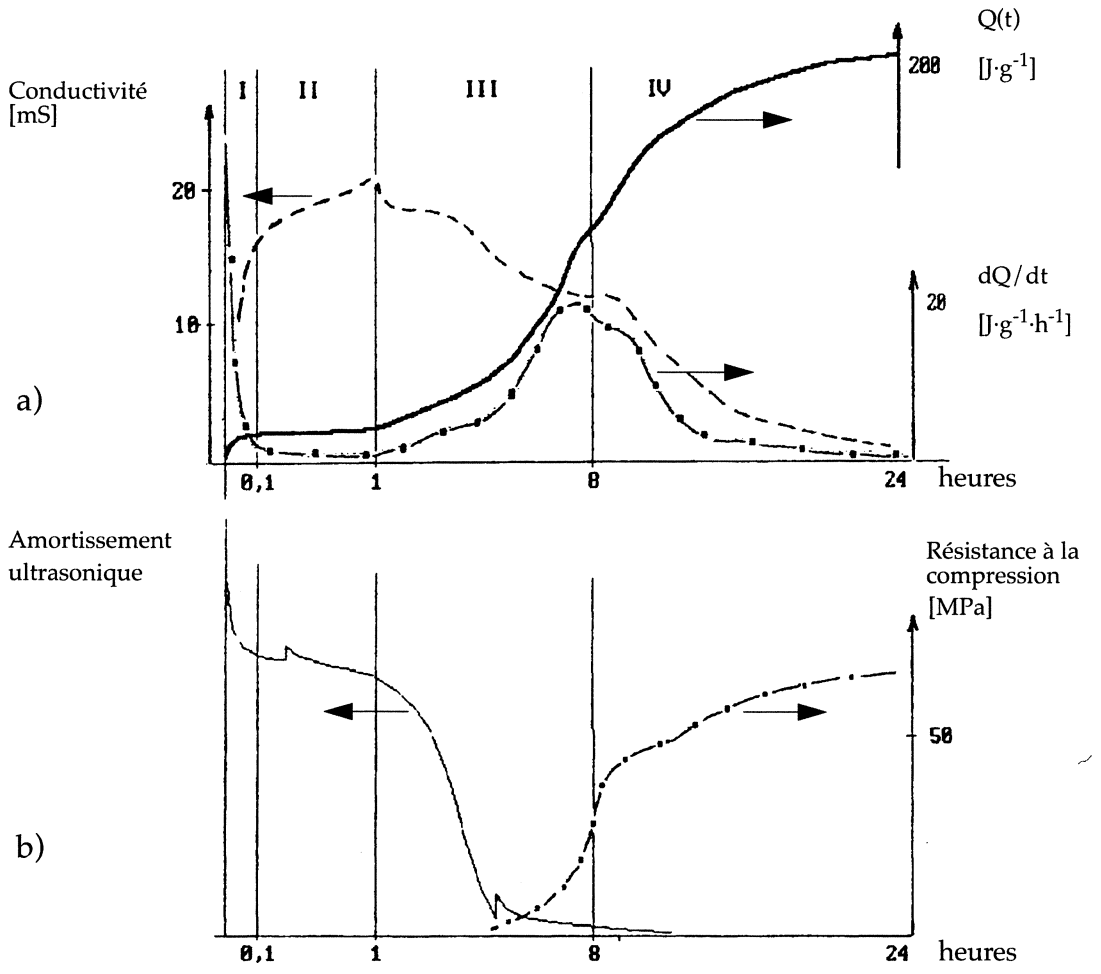


Figure 1.1: Moyens d'investigation de l'hydratation d'un mortier (à haute résistance initiale) d'après [VERN92]. Evolution simultanée en fonction du temps a) de la conductivité et du flux thermique, b) de l'amortissement ultrasonique et de la résistance à la compression.

Une autre technique expérimentale, très souvent mise à contribution, consiste à analyser la pâte de ciment par thermogravimétrie. Il s'agit de simultanément chauffer et peser l'échantillon. La perte de substances volatiles au cours de l'échauffement coïncide avec une diminution de la masse. Dans le cas de l'eau contenue dans la pâte de ciment, celle-ci s'évapore à des températures caractéristiques de son état. L'eau pure

et libre s'évapore bien sûr à 100°C, tandis que les molécules H_2O entrant dans la composition des produits d'hydratation se volatilisent à des températures plus élevées.

La dérivation de la courbe thermogravimétrique fait apparaître des pics dont l'intensité est fonction de la quantité de substance ayant rendu son eau de constitution. Un exemple, tiré d'une série d'analyses thermiques différentielles, est fourni par Bensted et Varma [TAYL90] et reproduit à la figure 5.2. Ces courbes montrent qu'après 7 jours d'hydratation, la pâte de ciment durcie est essentiellement constituée de C-S-H, de portlandite et, dans une moindre mesure, de monosulfates de calcium.

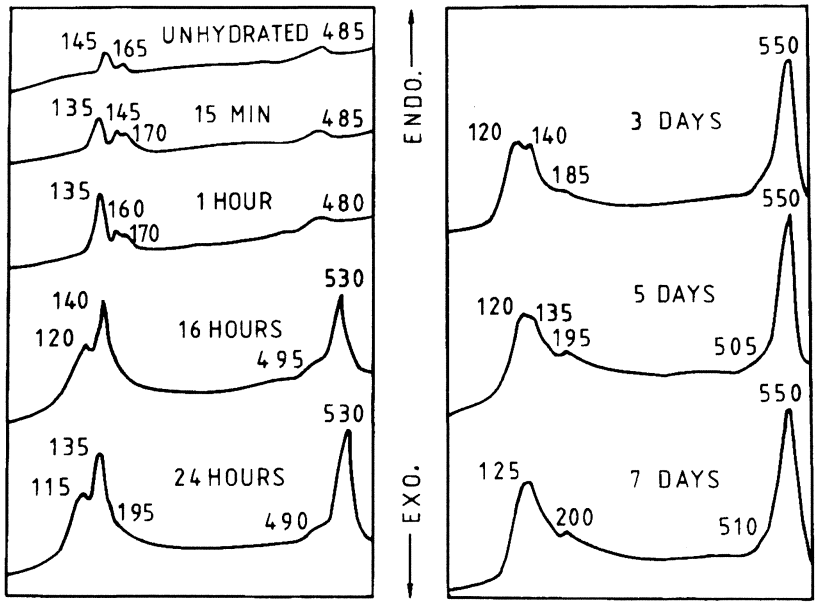


Figure 1.2: Analyse thermique différentielle d'une pâte de ciment Portland: évolution en fonction du temps des substances apparaissant et disparaissant au cours de l'hydratation. Les pics à 145 et 165 °C se rapportent au gypse, celui à 485 °C aux cristallites de portlandite. Le pic à 135/140 °C correspond à l'ettringite, son intensité passant par un maximum entre 16 et 24 heures. Le pic à 115/125 °C revient au C-S-H, celui à 530/550 °C à la portlandite. Le pic à 185/200 °C est dû aux monosulfates de calcium. (d'après [TAYL90])

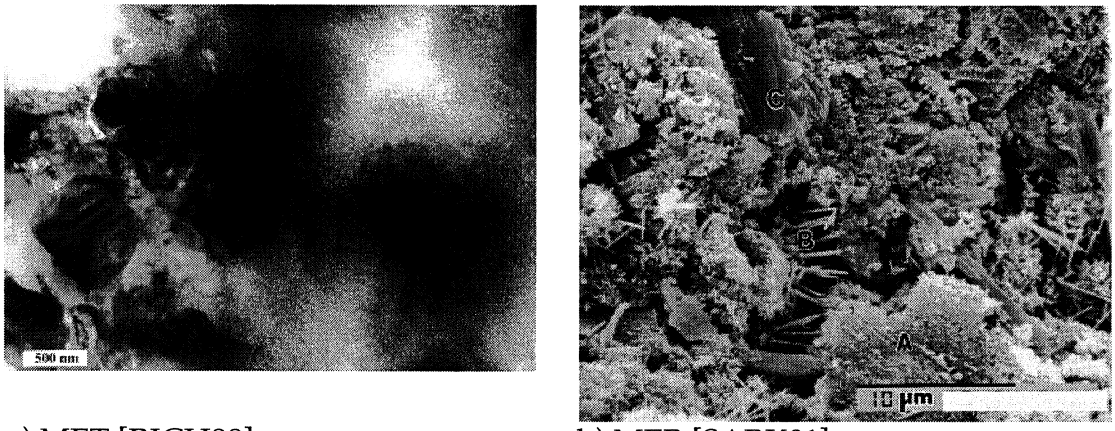
Les teneurs en portlandite augmentent avec le rapport eau / ciment et le temps de réaction. Elles varient, en général, entre 1/5 et 1/3 de la masse totale de pâte de ciment durcie calcinée. Les valeurs ci-dessous, publiées par Baroghel-Bouny [BABO00] et mesurées par ATD, illustrent cette tendance.

Tableau 2.2: Teneur en portlandite d'une pâte de ciment hydratée.

	teneur en $Ca(OH)_2$ [% en masse de ciment anhydre]	
E/C	**28 jours**	**2 ans**
0,25	18	21
0,35	25	30
0,45	31	35
0,60	33	39

En général, l'hydratation est limitée par la masse d'eau disponible. Lorsque par exemple E/C = 0,4, le degré d'hydratation global ne dépasse pas 80% [WINS70]. En pratique, cette limitation n'est pas perçue comme un inconvénient. On met à profit les remarquables propriétés mécaniques des grains anhydres pour réaliser des bétons à très haute résistance à la compression. Avec, par exemple, des volumes de ciment anhydre proche de 50% on atteint des résistances supérieures à 200 MPa [CHEY01].

La microscopie électronique, quant à elle, apporte de précieuses images, à l'exemple de celles qui sont présentées à la figure 5.3



a) MET [RICH99] b) MEB [SARK01]

Figure 1.3: a) Micrographie électronique à transmission d'une pâte de ciment à maturité. On y distingue du C-S-H plus ou moins dense et un grain de bélite anhydre entouré de portlandite. b) Micrographie électronique à balayage d'une pâte âgée de 28 jours. On y distingue les phases A = C-S-H, B = ettringite, C = portlandite.

La rapidité avec laquelle une pâte de ciment durcit se mesure à l'aide de l'appareil de Vicat. La consistance de la pâte est déterminée par la profondeur de pénétration d'une aiguille fixée sur une partie mobile dont la masse, prescrite par la norme, est de 300 g. De la même manière, le début et la fin de prise sont définis par des profondeurs maximales et minimales normées. En fait, cet appareil fournit, non pas une information sur les mécanismes réels en cours, mais plutôt une information arbitraire. Si, au lieu de 300 g, la masse en chute libre était de 400 g, début et fin de prise seraient décalés vers des temps plus long, sans que pour autant les étapes de l'évolution microstructurale propre à la pâte soient le moins du monde influencées. Par conséquent, il ne faut pas chercher de correspondance entre les résultats Vicat et le comportement rhéologique tel qu'il peut être observé par d'autres moyens.

1.2 Description détaillée de l'hydratation du C_3S

Cette description s'inspire, pour l'essentiel, des nombreux travaux effectués par Nonat et ses collaborateurs au Laboratoire de Recherches sur la réactivité des solides à l'Université de Bourgogne [DAMI92][DAMI94].

Quoique rapide à ses débuts, l'hydratation du C_3S est un processus infiniment long. Alors que les plus gros grains ne s'hydratent que partiellement, la fraction granulaire la plus fine est entièrement consumée durant le premier jour. Les diagrammes de la figure 5.4 illustrent la progression du degré d'hydratation en fonction du temps. Le résultat expérimental de Dörr [DÖRR79] montre qu'environ 1 % de C_3S s'hydrate dès les deux premières heures.

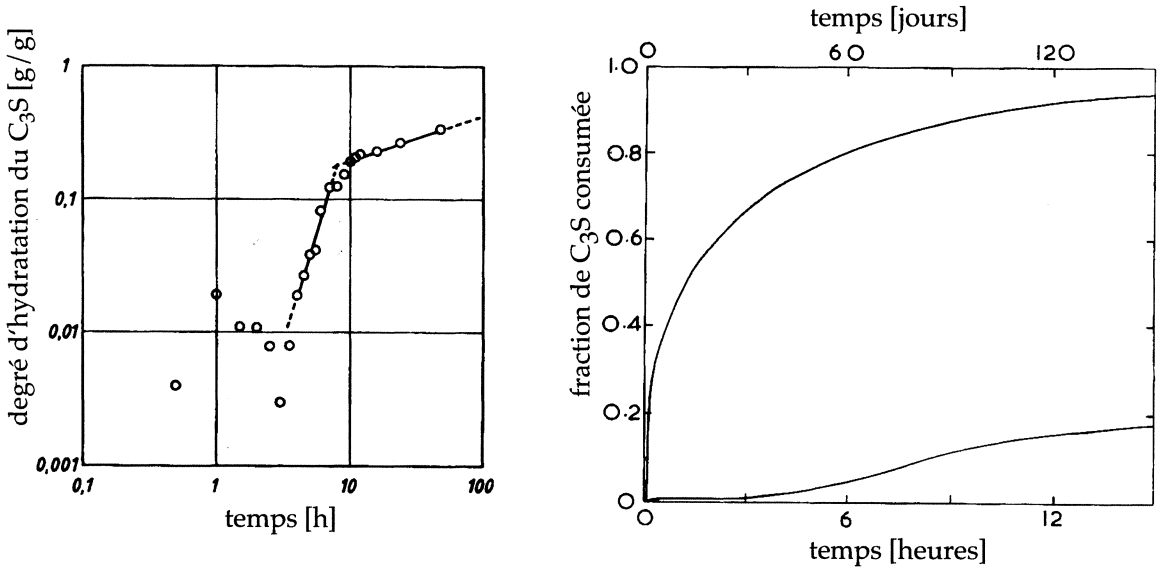


Figure 1.4: Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps. A gauche, résultats expérimentaux de Dörr (E/C_3S = 0,7; séchage "D" des échantillons) [DÖRR79]. A droite, forme générale établie par le comité technique 68-MMH de la Rilem [TAYL84-1].

La dissolution du C_3S est en soi extrêmement rapide. Un ou plusieurs protons H^+ se combinent avec les ions SiO_4^{4-} et O^{2-} à la surface du silicate. Les substances $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$ et OH^- ainsi formées contrarient l'électroneutralité du solide et, par conséquent, un nombre compensatoire d'ions calcium passe en solution. Cette séquence, ainsi que les suivantes, sont illustrées à la figure 5.5.

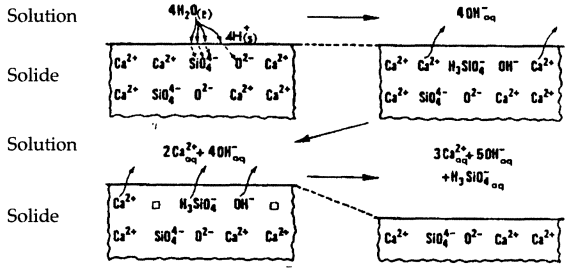


Figure 1.5: Hydroxylation superficielle du C_3S selon Barret [BARR80].

Pareillement, les acides siliciques étant solubles, leur départ provoque la dissolution d'une couche cristalline complète. La réaction ci-dessous résume l'ensemble du processus:

$$Ca_3SiO_5 + 3\,H_2O \leftrightarrow 3\,Ca^{2+} + 4\,OH^- + H_2SiO_4^{2-} \qquad (2.1)$$

L'Hydroxylation se poursuit à une cadence élevée jusqu'à ce que les concentrations de silice et de chaux atteignent des valeurs critiques qui correspondent à un état de sursaturation maximale en C-S-H: la concentration de SiO_2 culmine à environ

1,7 mmol par litre, tandis que celle du CaO, trois fois supérieure, stagne aux alentours de 5,5 mmol/l (figure 5.6).

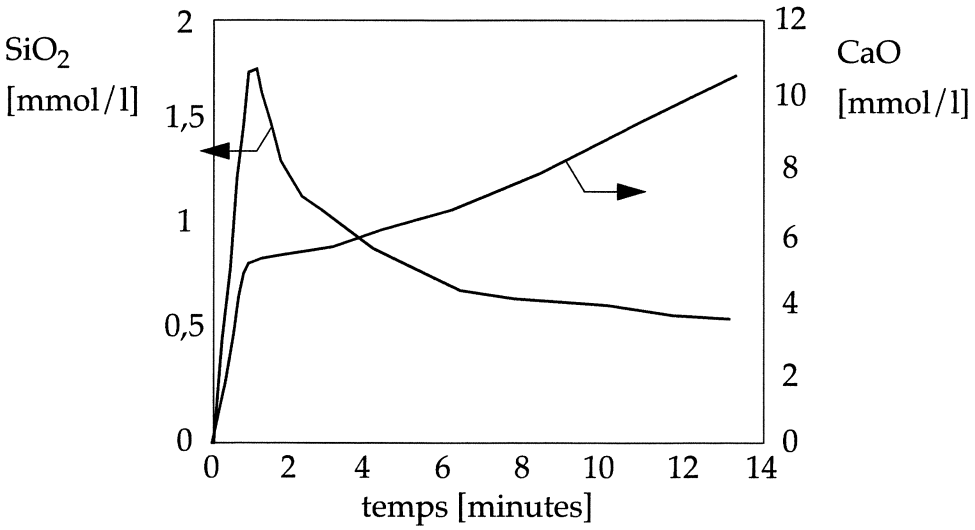


Figure 1.6: Evolution schématisée de [CaO] et [SiO2] en fonction de la durée d'hydratation; E/$C_3S \approx 5$. D'après [DAMI92].

Au-delà de cette limite, une phase de C-S-H riche en silice précipite spontanément en consommant un ion calcium par ion silicique:

$$Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} \leftrightarrow \text{C-S-H} \qquad (2.2)$$

Contrairement à la dissolution exothermique du C_3S, la précipitation de l'hydrate est endothermique et donc sensiblement ralentie au fur et à mesure que le degré de sursaturation régresse. Dès lors, s'instaure un régime quasi-permanent de dissolution limitée par la cinétique de germination-croissance du C-S-H.

Le produit de solubilité de l'hydrate C-S-H en équilibre avec la solution saturée s'écrit:

$$K_{(\text{C-S-H},25°C)} = (Ca^{2+})\cdot(H_2SiO_4^{2-}) \qquad (2.3)$$

où (n) désigne l'activité de la substance n avec $(n) = f_n \cdot [n]$ où f_n est le coefficient d'activité et [n] la concentration.

Une diminution notable de la concentration en ions $H_2SiO_4^{2-}$, sans apport d'ions Ca^{2+} supplémentaires, interromprait la germination de C-S-H. Néanmoins, la perturbation due à la consommation d'acide silicique est modérée par la libération continue de calcium en provenance du C_3S. Cette interdépendance des concentrations d'équilibre de $H_2SiO_4^{2-}$ et de Ca^{2+} est, d'une part illustrée par les résultats expérimentaux de Jennings, par exemple (figure 5.7), et d'autre part, mise en évidence par l'évolution divergente de [SiO2] et de [CaO] à la figure 5.6. Les résultats présentés par Damidot et Jennings ne sont pas concordants d'un point de vue quantitatif. Cela peut surprendre, mais il ne faut pas oublier que les courbes de Damidot reflètent des états de sursaturation en présence de C_3S, alors que celle de Jennings correspond à la solubilité du seul C-S-H à l'état d'équilibre.

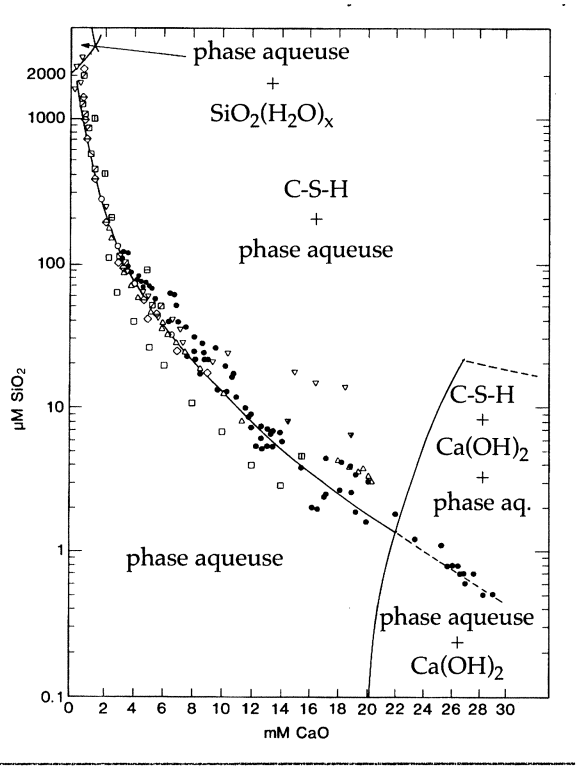


Figure 1.7: Courbe indiquant la concentration de SiO_2 en fonction de la concentration de CaO dans une solution aqueuse à l'équilibre avec du C-S-H (les valeurs expérimentales relèvent de différentes sources) d'après [JENN86].

La concentration en chaux, après avoir dépassé le seuil auquel le C-S-H précipite, s'accroît progressivement pour finalement atteindre le niveau de sursaturation qui déclenche la précipitation de $Ca(OH)_2$, soit environ 36 mmol/l à 25°C. A partir de là, la solubilité de la chaux tend à reculer et se stabilise autour de 30 mmol/l, cette valeur étant bien supérieure à sa solubilité usuelle, estimée à 20 mmol/l à 25 °C. Il est possible que cette différence proviennent du surcroît de pression capillaire qui s'établit dans un cristal de petite taille. En effet, la croissance cristalline suppose une différence de potentiel chimique dont l'ampleur est fonction du degré de sursaturation:

$$\Delta\mu = RT \ln((Ca^{2+})/(Ca^{2+})_{eq}) \tag{2.4}$$

où (Ca^{2+}) est l'activité effective du calcium dans la solution et $(Ca^{2+})_{eq}$ est l'activité à l'équilibre en présence d'un cristal de portlandite de grande dimension.

La loi de Rieke, à température constante, définit la pression de cristallisation comme le rapport de l'enthalpie libre de précipitation au volume molaire du précipité, de sorte que:

$$\gamma_{port} \cdot \kappa = 1/\nu_{port} \cdot RT \ln((Ca^{2+})/(Ca^{2+})_{eq}) \tag{2.5}$$

où γ_{port} est l'énergie de surface de la portlandite, κ la courbure du cristallite et ν_{port} le volume molaire de la portlandite [SCHE99]. Cette relation signifie que les cristaux de petite taille sont en équilibre avec des concentrations bien plus élevées que les cristaux de grande taille. La conséquence de ce qui précède est double; d'une part, cela permet d'expliquer les concentrations anormalement élevées en CaO que l'on mesure dans les

suspensions de C_3S et, d'autre part, cela permet de comprendre la raison pour laquelle la germination est subordonnée à un seuil de sursaturation.

En somme, l'évolution du système que nous venons de décrire est marquée par trois réactions qui démarrent successivement:

- la dissolution du C_3S
- la précipitation du C-S-H
- la précipitation du CH.

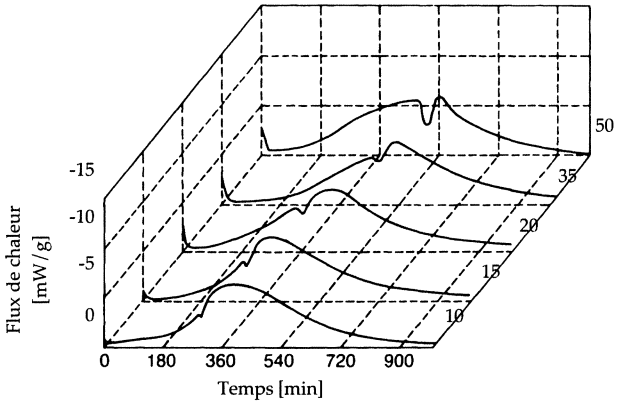


Figure 1.8: Evolution du flux de chaleur durant l'hydratation de C_3S dans une solution saturée en chaux. Les chiffres en marge des courbes indiquent le rapport E/C_3S. La précipitation de portlandite occasionne un pic endothermique. [DAMI94]

Il est souvent fait état du rôle de déclencheur de l'hydratation qu'aurait la précipitation de la portlandite. Damidot [DAMI94], au contraire, n'attribue pas tant d'importance à cet évènement car il constate que l'accélération de l'hydratation débute bien avant la précipitation (figure 5.8). En contrepartie, il considère que la cinétique d'hydratation du C_3S, dans son ensemble, est gouvernée par la quantité de C-S-H formé avant la précipitation de la portlandite. Cette quantité est fortement influencée par la concentration initiale en chaux puisque [$H_2SiO_4^{2-}$] est inversement proportionnel à [Ca^{2+}].

La concentration en chaux influence également le rapport C/S du C-S-H, et par là même, la perméabilité des premières couche d'hydrates sur les grains anhydres. En effet, la composition ionique de la solution détermine la nature chimique de l'hydrate qui s'y forme. Dans une solution enrichie en Ca^{2+} et appauvrie en $H_2SiO_4^{2-}$, se développent des C-S-H avec des facteurs CaO/SiO_2, non plus proches de 1, mais compris entre 1,5 et 2,0. Le graphique de la figure 5.9 illustre la fluctuation du facteur CaO/SiO_2 du C-S-H par rapport à la concentration en CaO de la solution. La présence d'alcalins dans le système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ réduit la concentration de CaO et accroît celle du SiO_2. C'est la raison pour laquelle on observe, à court terme, une cinétique d'hydratation plus élevée dans les systèmes riches en alcalins.

Lorsque, avec l'âge, l'hydratation d'une pâte est rendue difficile par le manque d'eau et de place, c'est-à-dire lorsque le mécanisme de dissolution-précipitation devient inopérant, les réactions se poursuivent de manière topochimique, à l'interface entre le C_3S anhydre et le C-S-H. Le réarrangement atomique qui s'engage alors nécessite la délocalisation des ions Ca^{2+} et Si^{4+} et la migration simultanée des ions H^+ man-

quants vers les sites réactifs. Le C-S-H ainsi produit est souvent appelé «inner product» par opposition aux hydrates qui ont investi l'espace poreux entre les grains anhydres.

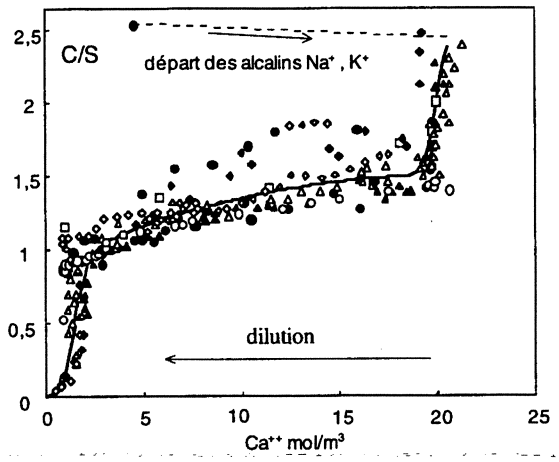


Figure 1.9: Courbe d'équilibre donnant la relation entre le facteur C/S et la concentration en ions Ca^{2+} des solutions en contact; courbe établie pour le système C_3S + β-C_2S + H_2O (d'après [GERA96]).

Le silicate bicalcique C_2S s'hydrate selon un processus similaire. Les différences tiennent, avant tout, à une cinétique de dissolution nettement plus lente et à une production de portlandite réduite de 3/4.

2 Formation des sulfoaluminates

Parmi les réactions précoces qui ont lieu entre le ciment et l'eau, outre l'hydroxylation du C_3S et la précipitation des premiers germes de C-S-H, la plus importante est certainement la formation d'ettringite qui met en jeu les phases C_3A et C_4AF, ainsi que les sulfates de calcium. D'un point de vue technologique, cette réaction est primordiale. En effet, la formation d'aluminates hydratés rigidifierait immédiatement et irréversiblement la structure et la mise en place du béton s'avérerait impossible. A l'opposé, la formation d'ettringite, en inhibant l'hydratation du C_3A, équivaut à un mécanisme de freinage. S'il fonctionne correctement, il autorise un délai d'ouvrabilité d'environ 60 minutes, compte tenu des moyens de vibration dont on dispose, tout comme un éventuel remalaxage.

L'ettringite se forme par l'intermédiaire de la solution interstitielle. La dissolution des anhydres C_3A, C_4AF et $C\bar{S}$ mène à la saturation ionique et donc à la précipitation d'ettringite selon la réaction suivante:

$$6\,Ca^{2+} + 2\,Al(OH)_4^- + 3\,SO_4^{2-} + 4\,OH^- + 26\,H_2O \leftrightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O \quad (2.6)$$

Le produit de solubilité de l'ettringite en équilibre avec la solution saturée s'écrit:

$$K(Ett,25°C) = (Ca^{2+})^6 \cdot (Al(OH)_4^-)^2 \cdot (SO_4^{2-})^3 \cdot (OH^-)^4. \quad (2.7)$$

Si les activités des ions Ca^{2+}, $Al(OH)_4^-$, SO_4^{2-} et OH^- sont telles que:

$$K(Ett,25°C) < (Ca^{2+})^6 \cdot (Al(OH)_4^-)^2 \cdot (SO_4^{2-})^3 \cdot (OH^-)^4 \quad (2.8)$$

la solution est sursaturée en ettringite et une précipitation est observée.

Le degré de sursaturation, comme pour le C-S-H, impose la cinétique de germination. Le produit de solubilité de l'ettringite montre que le degré de sursaturation est essentiellement dépendant de la concentration en Ca^{2+} (qui intervient à la puissance 6). Par ailleurs, la cinétique de croissance et la morphologie cristalline découlent avant tout des facteurs de concentrations ioniques et de leur évolution au cours du temps de sorte que, diverses morphologies d'ettringite coexistent au sein d'une pâte de ciment durcie [AMAT01].

Une indication à propos des cinétiques en jeu est apportée par les mesures de Thomas et Double [THOM81] présentées à la figure 5.10. En l'espace de deux minutes, les conditions propices à la précipitation de l'ettringite sont atteintes. De grandes quantités d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} se trouvent alors en solution. Elles réagissent rapidement, de sorte que leur concentration se stabilise après une vingtaine de minutes.

L'ettringite formée précédemment réagit à son tour avec l'aluminate. La réaction:

$$2\,C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4\,H_2O \leftrightarrow 3\,C_4A\bar{S}H_{12} \quad (2.9)$$

produit du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

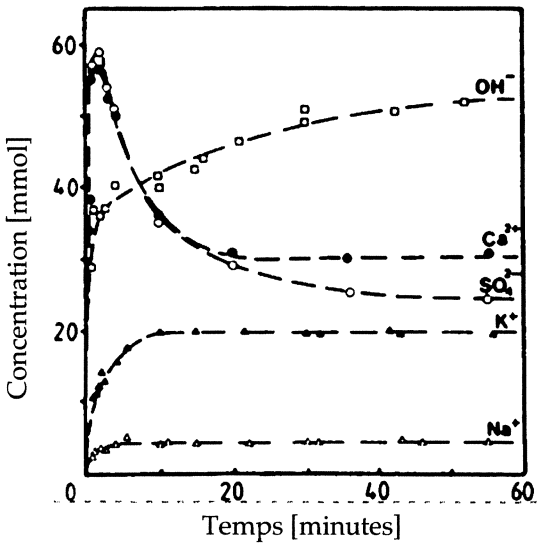


Figure 1.10: Evolution de la concentration ionique dans une phase aqueuse cimentaire filtrée; E/C = 2 (d'après [THOM81]).

3 La dessiccation et le retrait chimique endogènes

3.1 La dessiccation endogène

La fraction d'eau évaporable prélevée par les produits d'hydratation constitue une perte en eau que l'on nomme dessiccation endogène. Avant la prise, l'eau est massivement consommée par l'ettringite et, dans une moindre mesure, par le C-S-H. Rappelons qu'une mole d'ettringite renferme 32 moles d'eau de constitution:

$$C_3A + 3\,C\bar{S}H_2 + 26\,H \leftrightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}, \qquad (2.10)$$

et, en utilisant $C_{1,7}SH_4$ comme formulation chimique des C-S-H maintenus dans un environnement saturé en eau, la réaction d'hydratation du C_3S s'écrit:

$$C_3S + 5{,}3\,H \rightarrow C_{1,7}SH_4 + 1{,}3\,CH. \qquad (2.11)$$

A titre d'exemple, nous considérons la dessiccation endogène au terme des deux premières heures d'hydratation. Nous prenons pour cela 100g d'un ciment composé de 70% de C_3S et de 3% de gypse et nous retenons, à l'âge de deux heures, les hypothèses suivantes: (1) 1% de C_3S est hydraté et (2) tout le gypse est consommé. Le tableau 3.8 contient l'estimation de la perte en eau due aux réactions ci-dessus:

Tableau 2.3: Evaluation de la dessiccation endogène due à la formation d'ettringite et de C-S-H au terme des deux premières heures d'hydratation.

réactif	masse [g]	mol	mol H_2O	masse H_2O [g]
$C\bar{S}H_2$	3,0	0,0174	0,1512	2,7
C_3S	0,7	0,0031	0,0163	0,3

La consommation d'eau est estimée à environ 3 g par 100 g de ciment. Si, un béton est gâché avec un rapport E/C = 0,4, une perte de 3 g d'eau avant même le début de prise conduit à un rapport E/C effectif de 0,37.

Durant la prise et le durcissement, toutes les phases anhydres s'hydratent. Néanmoins, pour les besoins d'une simple estimation, nous allons nous borner à considérer la réaction du C_3S. A l'âge de 7 jours, nous faisons l'hypothèse que le degré d'hydratation atteint 70%. La masse de C_3S hydraté est alors de 49 g et le C-S-H produit contient 20,5 g d'eau de constitution. Cette simple approximation nous conduit à formuler deux remarques:

- la dessiccation endogène est un phénomène d'amplitude considérable,
- la quantité d'ettringite susceptible d'être formée au très jeune âge devrait être prise en considération au moment de la formulation d'un béton à haute performance. Il faudrait, notamment, ajuster la proportion de plastifiant, ainsi que le rapport E/C si l'on souhaite contrôler l'importance du retrait endogène.

3.2 Le retrait chimique endogène

Au cours de l'hydratation, la somme des volumes molaires entre réactants et produits décroît de façon significative. Le bilan volumique des réactions est négatif. Au niveau macroscopique, cela se traduit par une contraction volumique de la suspension cimentaire. Les bilans volumiques des silicates bi- et tricalciques sont détaillés

dans le tableau ci-dessous. La densité de 1,90 $g \cdot cm^{-3}$ retenue pour le C-S-H, en relation avec la formulation $C_{1,7}SH_{3,9}$, est tirée de [TAYL90]:

Tableau 2.4: Bilan volumique de la réaction d'hydratation du C_3S et du C_2S.

volume molaire [$cm^3 \cdot mol^{-1}$]				ΔV [cm^3/mol]
réactants		produits		
C_3S	5,2 H_2O	C-S-H	1,3 CH	-4,6
72,4	94,0	118,8	43,0	
C_2S	4,2 H_2O	C-S-H	0,3 CH	0,1
52,7	75,9	118,8	9,9	

Il apparaît que le choix de la stoechiométrie et de la densité du C-S-H influence profondément le calcul de la contraction volumique. Le tableau suivant compare les bilans volumiques calculés d'après diverses sources bibliographiques.

Tableau 2.5: Variation du retrait volumique en fonction de la stoechiométrie et de la densité du C-S-H.

sources	C_xSH_y	densité [$g \cdot cm^{-3}$]	ΔV(C_3S) [cm^3/mol]	ΔV(C_2S) [cm^3/mol]
[TAYL90]	$C_{1,7}SH_{3,9}$	1,9	-5	0
[TAYL84-2]	$C_{1,7}SH_{3,4}$	2,0	-6	-1
[BARC01]	$C_{1,7}SH_4$	2,1	-17	-12
[RAMA81]	$C_{1,6}SH_{2,0}$	2,34	-7	-3
[TZSC01]	$C_{1,5}SH_{2,5}$	2,35	-15	-10
[PAUL92]	$C_{1,5}SH_{1,5}$	2,63	-12	-7
[FELD68]	$C_{1,5}SH$	2,86	-11	-7

Notons que les C-S-H s'appauvrissent en H_2O suivant le degré d'hygrométrie régnant dans le réseau poreux d'une pâte durcie [BABO94]:

- pâtes à saturation, C-S-H ≈ 1,7 $CaO.SiO_2.4\ H_2O$
- pâtes à HR = 12%, C-S-H ≈ 1,7 $CaO.SiO_2.2{,}1\ H_2O$.

La diminution en eau s'accompagne, bien sûr, d'une densification de l'hydrate.

Le même bilan volumique a été établi pour toutes les autres réactions d'hydratation. Les valeurs indiquées dans le tableau ci-contre ne sont, bien sûr, qu'approximatives puisque, comme pour le C-S-H, la stoechiométrie et la densité des divers produits d'hydratation ne sont pas connues avec exactitude.

Tableau 2.6: Contraction volumique liée aux réactions d'hydratation du jeune âge.

réaction	ΔV [cm³/100 g de réactif]
$\mathbf{C_3A} + 3\,C\bar{S}H_2 + 26\,H \rightarrow E$	-27
$2\,\mathbf{C_3A} + E + 4\,H \rightarrow M$	0
$\mathbf{C_3S} + 5{,}3\,H \rightarrow$ C-S-H	-7
$\mathbf{C_2S} + 4{,}3\,H \rightarrow$ C-S-H	-7
$\mathbf{C\bar{S}H_{0,5}} + 1{,}5\,H \rightarrow C\bar{S}H_2$	-4

Les contractions volumiques au jeune âge, liées à l'hydratation, sont généralement mesurées par picnométrie ou par gravimétrie. De nombreuses études sur l'hydratation du ciment font état d'une contraction volumique voisine de 6 cm^3 par 100 g de ciment hydraté. Cette valeur est comparable à ce que nous venons de calculer pour le C_3S puisque, le maximum et le minimum de contraction sont compris entre 7,4 et 2,2 cm^3 par 100 g de C_3S (masse molaire = 228 g).

Une autre part importante du retrait d'une suspension cimentaire est attribuable à la dissolution des composants anhydres (C_3S, C_3A, $K\bar{S}$, $C\bar{S}$, CaO, MgO) car leurs solutés modifient la densité de l'eau. A titre d'exemple, nous allons détailler le bilan volumique de la dissolution de l'arcanite (K_2SO_4). Par adjonction de 1% massique d'arcanite, la densité de l'eau augmente, passant ainsi de 0,998 à 1,006 g/ml [CRC88/89]. Le bilan est résumé dans le tableau suivant:

Tableau 2.7: Bilan volumique de la dissolution de K_2SO_4.

	eau	arcanite	solution
densité *g/ml*	0,998	2,662	1,006
masse *g*	1000	10	1010
volume *ml*	1002,00	3,76	1003,98
somme *ml*	1005,76		1003,98
ΔV *ml*	-1,78		

Notons que la dissolution est proportionnelle à la quantité d'eau disponible. Son effet est donc d'autant plus important que le rapport E/C est élevé.

4 Structure du C-S-H

4.1 Introduction

Le C-S-H est une substance de composition mal définie. Sa stoechiométrie varie d'une part en fonction des concentrations en calcium et en silicate de la solution d'hydratation et d'autre part en fonction de l'hygrométrie environnante.

Dans une matrice de type cimentaire interviennent, de surcroît, des remplacements atomiques. Des atomes de Al, Fe ou S provenant des sulfoaluminates proches peuvent se substituer pour plus d'un sixième aux Si. Les ions Ca^{2+} peuvent être remplacés par des ions K^{+} ou Na^{+}.

Le C-S-H est également un minéral mal cristallisé. Bien que sa structure soit proche de celle de la tobermorite, elle est quasi amorphe vis-à-vis de la diffraction aux rayons X. Seul un ordre local existe, sur des distances voisines de 10 nm [KLUR96].

La stoechiométrie du C-S-H est définie par les rapports C/S et H/S. La figure 3.17 qui illustre par des résultats expérimentaux la relation entre le rapport C/S et la concentration en Ca^{2+} de la solution est reproduite de façon schématique par Klur [KLUR96] sur la figure suivante (figure 5.11):

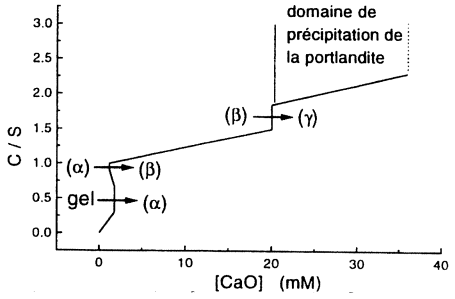


Figure 1.11: Les différentes variétés de C-S-H et leur domaine d'existence [KLUR96].

L'augmentation de la concentration en Ca^{2+} entraîne des changements de structure qui se traduisent par des décrochements de la courbe C/S = f([CaO]). Le gel de silice se transforme en C-S-H à [CaO] = 2 mmol/l. Le C-S-H lui-même existe en trois variétés polymorphes α, β et γ qui apparaissent aux conditions suivantes:

Tableau 2.8: Conditions d'existence des variétés polymorphes du C-S-H.

α	β	γ
[CaO] ≈ 2 mM 0,7 < C/S < 1,0	2 < [CaO] < 20 mM 1,0 < C/S < 1,5	[CaO] > 20 mM C/S > 1,8

Quant au rapport H/S, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 2.8, il dépend avant tout du degré d'hygrométrie régnant dans les pores du matériau. Il varie entre environ 4 à saturation et 2 à 11% HR [RAMA81].

4.2 L'ordre local

Les silicates sont formés à partir de tétraèdres dont les quatre sommets sont occupés par des ions O^{2-} et le centre par un ion Si^{4+}. Ce groupement n'est pas électrique-

ment neutre et ne peut donc pas exister à l'état libre. Il se forme ainsi des assemblages très variés où ces polyèdres sont reliés entre eux par leurs sommets (figure 5.12).

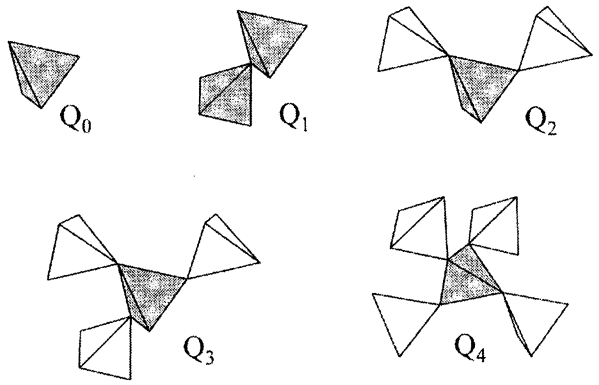


Figure 1.12: Différentes possibilités d'assemblages de tétraèdres SiO_4 et nomenclature correspondante. [KLUR96]

Le suivi par RMN du processus d'hydratation a révélé un processus de polymérisation. Il se forme d'abord des dimères Q_1 puis des chaînes Q_2. Les structures ramifiées Q_3 et Q_4 sont rares.

D'après l'analyse réalisée par Klur [KLUR96], la structure du C-S-H de composition C/S = 0,7 est très analogue à celle de la tobermorite (voir à ce sujet le très explicite travail de Merlino et al. [MERL99]). L'attribution des raies du spectre RMN de silicium montre que les tétraèdres Q_2 forment une large majorité tandis que les tétraèdres Q_1, associés à l'extrémité des chaînes, sont comparativement peu nombreux. Le rapport des surfaces des raies indique que les chaînes du C-S-H(α) sont relativement longues (n ≈ 12 unités).

La structure en feuillets du C-S-H de rapport C/S = 0,7 est schématisée à la figure 5.13. Chaque espèce de tétraèdres est rapportée à une raie du spectre RMN (préalablement décomposé). L'espèce Q_2 est sous-divisée en tétraèdres pontants (Q_{2p}) et tétraèdres liés aux plans de calcium (Q_2).

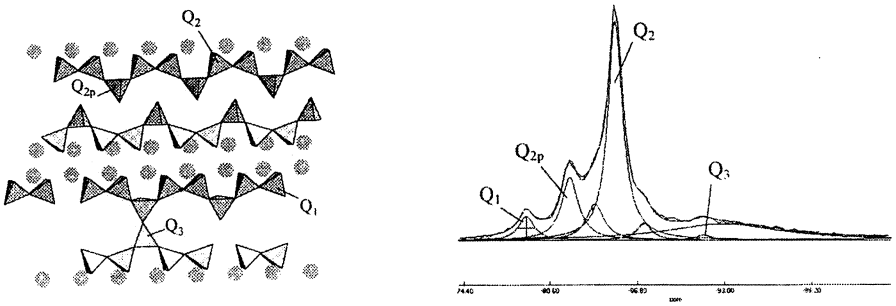


Figure 1.13: Schéma de la structure des C-S-H de rapport C/S = 0,7 (les atomes de calcium sont représentés par des cercles) et attribution des raies du spectre de silicium. [KLUR96]

La liaison des chaînes entre elles se fait par intégration d'ions hydroxyle. La structure comporte alors des groupements Si-O-H et Ca-O-H qui agissent comme ponts d'hydrogène. L'alignement de plusieurs chaînes dans un plan constitue une couche. La cohésion entre les couches est assurée, soit, comme précédemment, par des liaisons hydrogènes soit par des ponts de calcium. L'unité de base, le feuillet, est cons-

tituée de trois couches: un plan médian de calcium, flanqué de part et d'autre d'une couche de tétraèdres de silice. L'eau qui participe à cet assemblage est appelée eau de constitution ou de structure.

A un rapport C/S plus grand que 0,7 correspond un accroissement de la raie Q_1 au détriment de la raie Q_2. La figure 5.14 montre le développement du spectre RMN en fonction du rapport C/S.

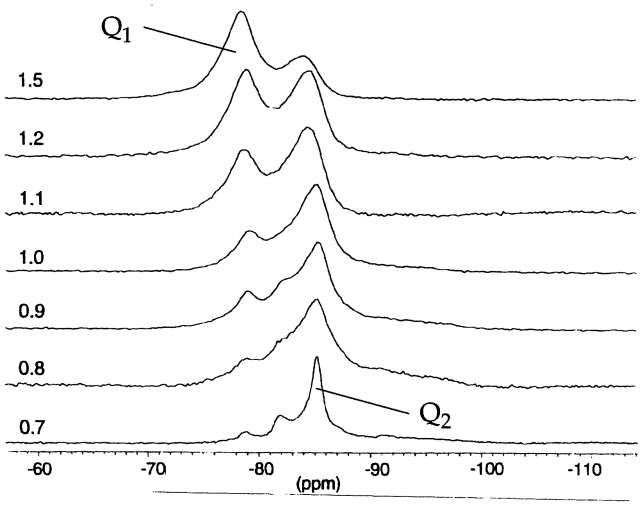


Figure 1.14: Spectres de C-S-H en fonction leur rapport C/S (indiqué en marge du spectre). [KLUR96]

Cette évolution est attribuée à une rupture des chaînes par transferts du groupe hydroxyle d'un atome Ca vers un atome Si selon la réaction ci-dessous (figure 5.15).

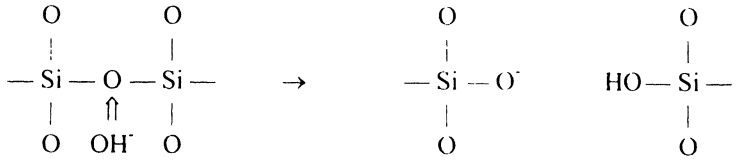


Figure 1.15: Transfert d'un groupe hydroxyle de Ca vers Si. [DRON98]

Leur longueur moyenne tend désormais vers n ≈ 3 unités. Cependant l'organisation générale de la structure de la tobermorite est conservée. Les variétés polymorphes du C-S-H sont graduellement préparées par une augmentation de la densité de défauts. Nonat [NONA94-2] en propose deux catégories: des lacunes en tétraèdres pontants (figure 5.16) et des inclusions d'ions calcium dans l'espace interfoliaire.

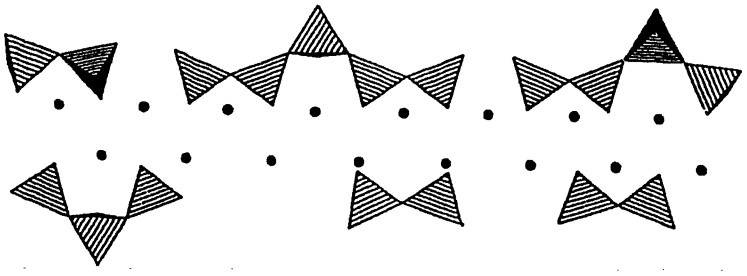


Figure 1.16: Représentation schématique de la tobermorite lacunaire. [CONG98]

Toutes les adsorptions d'eau et de cations échangeables dans l'espace interfoliaire entraînent une extension du réseau [MERL99]. L'écart entre les feuillets élémentaires varie entre 10 et 20 Å, dépendant en cela à la fois des conditions hydriques et du nombre de cations Ca^{2+} adsorbés. L'eau structurée au contact du feuillet et à proximité de l'ion Ca^{2+} exerce une pression de gonflement. Cette propriété est une caractéristique de la famille des montmorillonites (figure 5.17). A l'opposé, les espaces intrafoliaires conservent toujours la même distance réticulaire, correspondant en cela à un comportement typique de la famille des illites.

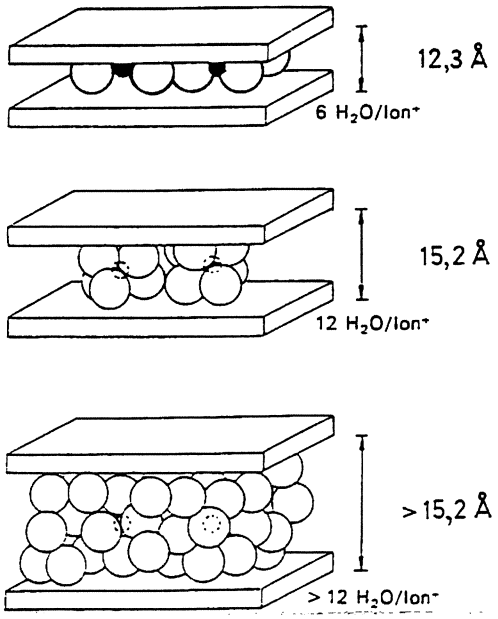


Figure 1.17: Etat d'hydratation d'une argile de type montmorillonite et variation de l'écart entre les feuillets. [JASM93]

Nous présentons à la figure 5.18 un modèle de C-S-H. Il décrit la structure en couches et feuillets ainsi que la présence de Ca et H_2O dans l'espace interfoliaire.

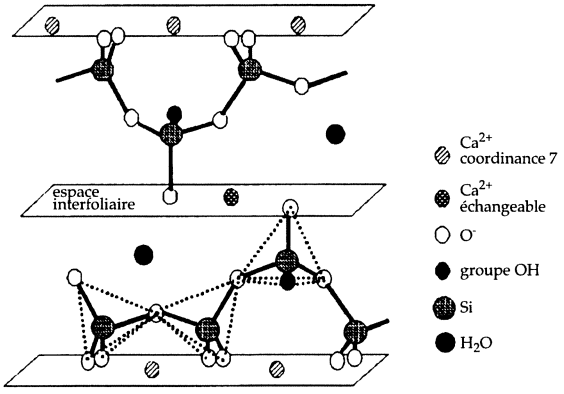


Figure 1.18: Représentations schématiques du C-S-H. [VIAL01].

Par analogie au minéral halloysite, qui possède la faculté de s'enrouler en tube, Richartz et Locher [RICH65] proposent ce même mécanisme pour les feuilles de C-S-H. La raison de cette courbure résulte de l'action conjuguée de deux phénomènes. Au

niveau du feuillet, une légère différence de dimension entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique induit une contrainte de cisaillement. Le feuillet compense la contrainte en se courbant, la couche tétraédrique se trouvant du côté convexe [JASM93]. Parallèlement, la couche d'eau interfoliaire confère une certaine indépendance aux feuillets de sorte que, leur courbure n'est pas empêchée par le feuillet adjacent [JOUE84]. Il faut retenir que l'enroulement est d'autant plus marqué que les particules sont petites. Des feuillets de grandes dimensions ne se courbent pas car les contraintes y sont mieux distribuées. Par ailleurs, aussi bien pour l'halloysite que pour le C-S-H, on présume un phénomène de recristallisation. Lesko et al. [LESK01] l'ont observé in situ. La figure 5.19 montre la coalescence de nombreuses particules de C-S-H courbes qui a conduit à la formation d'une feuille plane.

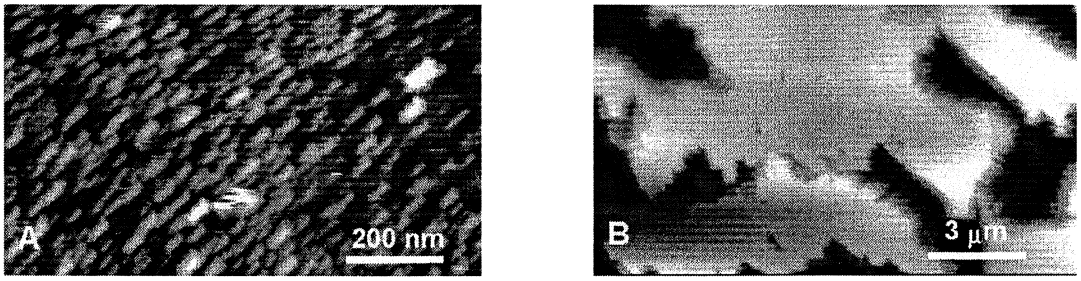
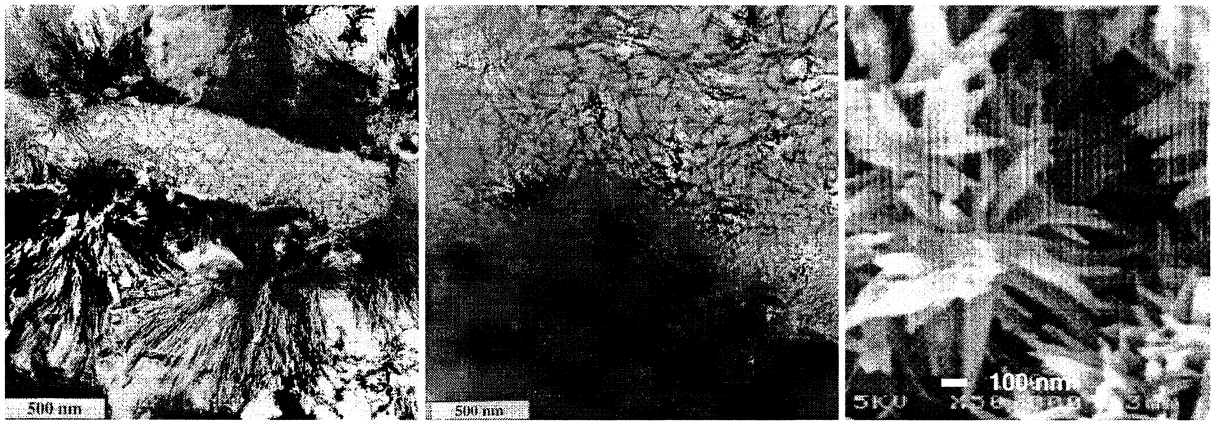


Figure 1.19: Images MFA de deux morphologies de C-S-H: A) plaquettes courbes après un temps de réaction de 4 heures; B) domaines plans après plusieurs jours d'équilibre. [LESK01]

4.3 La morphologie du C-S-H

Le C-S-H apparaît sous diverses formes, dont les plus courantes sont la fibrille, la feuille ou la plaquette. Les raisons de cette variabilité morphologique restent obscures. Nous allons en présenter quelques exemples à la figure 5.20.



a) ciment Portland / MET **b)** ciment Portland + laitier / MET **c)** C_3S / MEB

Figure 1.20: Trois morphologies caractéristiques du C-S-H: a) en fibrilles [RICH99]; b) en feuilles [RICH99]; forme hybride [TZSC01].

Cette distinction est ancienne puisque, par exemple, Richartz et Locher [RICH65] en font état dès 1965. Ils attribuent la variation morphologique au rapport C/S, stipulant que les plaquettes, feuilles et fibrilles correspondent, respectivement,

aux conditions C/S ≈ 1, C/S ≈ 1,3 et C/S ≈ 1,5. La corrélation entre la structure fibrillaire et des rapports C/S élevés est compatible avec au moins deux observations convergentes:

- Le C-S-H fibrillaire de la figure 5.20 (a) s'est probablement développé par dissolution-précipitation, à un âge où la solution interstitielle est encore très alcaline (par opposition au C-S-H "topochimique" qui se trouve au centre de l'image). L'auteur de cette photographie précise que la morphologie fibrillaire serait une caractéristique du C-S-H intergranulaire. L'apparence plus compacte du pourtour de l'ancien grain ne serait qu'un effet de contrainte spatiale.
- Ainsi que nous l'avons rapporté à la figure 5.15, une forte concentration en ions hydroxyles favorise la rupture des chaînes de silicates. La proportion de structures Q_0 s'accroît [DRON98] et leur enchaînement pourrait s'articuler autour d'un atome de calcium comme le montre la configuration idéale représentée à la figure 5.21:

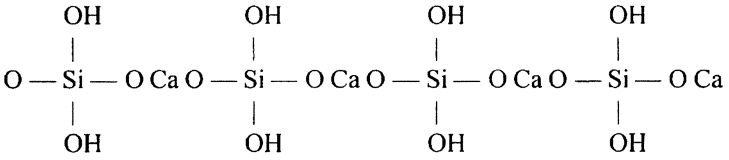


Figure 1.21: Enchaînement de monomères Q_0; C/S = 1 [DRON98]

Contrairement à une chaîne double, la chaîne simple ne forme pas de structure en feuillets. Il en résulte une structure fibreuse, car la cohésion, grande dans le sens de la chaîne, l'est beaucoup moins dans les autres directions.

De manière générale, il faut percevoir le C-S-H d'une pâte de ciment comme une tobermorite bâtarde. Les nombreux défauts de composition et de structure inhibent la formation des feuillets et leur empilement régulier. Mori et al. [MORI74] estiment le nombre de feuillets à deux ou trois par particule. Plus la densité de défauts est élevées, plus la morphologie tend vers un enchevêtrement de fibrilles. En revanche, à l'observation du C-S-H topochimique, il apparaît que celui-ci pourrait être constitué de feuilles. Dans ce cas, la lenteur de la réaction pourrait favoriser une cristallisation plus proche de l'état d'équilibre. La structure en feuillets est également attestée dans les ciment avec additions pouzzolanes (figure 5.20 (b)). Cette image est celle d'une pâte hydratée à 40 °C durant de plus de trois ans et de rapport E/L = 0,4. Le faible niveau de calcium dans ces mélanges pourrait expliquer l'absence de fibrilles au profit d'un assemblage isotrope de feuilles.

Les surfaces extérieures des fibrilles, feuilles ou plaquettes sont constituées de terminaisons $Si\text{-}O^-$. Elles possèdent une densité de charge négative estimée à -0,48 C/m^2 par Pellenq [PELL97] ou -0,77 C/m^2 par Viallis-Terrisse [VIAL01]. Ces valeurs, comparée à la densité de charge d'une montmorillonite (- 0,14 C/m^2) ou d'une vermiculite (- 0,30 C/m^2), sont relativement élevées. La charge négative est compensée par un cation, le plus souvent H^+.

Dans une solution cimentaire, le cation H^+ est remplacé par Ca^{2+} selon la réaction suivante:

$$Si\text{-}OH + Ca^{2+} \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Ca^+ + H^+ \qquad (2.12)$$

La conjugaison d'une densité de charge élevée et de l'adsorption de cations bivalents à la surface du C-S-H conduit à une interaction interfaciale dominée par les forces de corrélation ionique. Cette interaction est fortement attractive.

5 Solution interstitielle

5.1 Le produit de solubilité

Le produit de solubilité caractérise l'état d'équilibre solide-soluté. Prenons les réactions de dissolution/précipitation du $CaSO_4$ comme exemple:

$$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} \tag{2.13}$$

A l'équilibre, la loi d'action de masse s'écrit:

$$K' = \frac{(Ca^{2+})(SO_4^{2-})}{(CaSO_4)} \tag{2.14}$$

Si on choisit de prendre le solide comme référence, l'activité dans la phase solide est égale à l'unité et on définit le produit de solubilité K comme le produit des activités du calcium et du sulfate en solution:

$$K = (Ca^{2+})(SO_4^{2-}) \tag{2.15}$$

Cette constante K peut être déterminée expérimentalement ou calculée à partir des potentiels chimiques standards de $CaSO_4$, Ca^{2+} et SO_4^{2-} [BARO92].

Pour un composé de type $\{A_xB_y\}$, K s'exprime selon la formule générale:

$$K = (A^+)^x(B^-)^y \tag{2.16}$$

La grandeur à laquelle nous avons accès, cependant, est, non pas l'activité, mais la concentration molaire des solutés. L'activité et la concentration sont liées par le coefficient d'activité qui est un nombre compris entre 0 et 1 et qui traduit l'existence d'interactions ions-solvant et ions-ions. Le coefficient d'activité moyen f s'exprime comme la moyenne géométrique du produit des coefficients individuels, d'où:

$$f = \sqrt[x+y]{f_A^{\,x} f_B^{\,y}} \tag{2.17}$$

Le coefficient d'activité moyen dépend non seulement de la concentration des espèces ioniques mais aussi de leur valence. Une mesure de l'importance des interactions est ainsi donnée par une grandeur empirique appelée force ionique, notée I. Elle est définie comme suit:

$$I = \frac{1}{2}\sum_n [n] z_n^2 \tag{2.18}$$

Dans les solutions de faible force ionique, le coefficient d'activité moyen se calcule à l'aide de la formule de Debye-Hückel, dérivée des équations de Poisson et Boltzmann [BARR73]:

$$\log f = 0,509 z_A z_B \sqrt{I} \tag{2.19}$$

Pour les solutions concentrées ($I > 0{,}1$ mol/l), une extension de la formule de Debye-Hückel est nécessaire, et on peut écrire:

$$\log f = z_A z_B \frac{0,509\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \tag{2.20}$$

Finalement, nous pouvons exprimer K en fonction des concentrations et du coefficient d'activité moyen:

$$K = f^{(x+y)}[A]^x[B]^y \tag{2.21}$$

Le concept de produit de solubilité est un outil très pratique pour prévoir la variation de concentration d'un ion lorsqu'une autre concentration varie. Nous allons l'appliquer à la détermination des équilibres entre la portlandite, le gypse et les hydroxydes alcalins.

5.2 Solubilité de la portlandite en présence d'hydroxydes alcalins.

Dans la phase initiale de l'hydratation, les premiers hydrates se forment par germination et croissance. La situation n'est donc pas celle d'un solide massif en équilibre avec une solution en contact mais plutôt celle de germes instables dans une solution sursaturée. De fait, la sursaturation relève d'un équilibre métastable.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2, il est nécessaire d'atteindre un seuil de sursaturation par rapport à la portlandite pour que les petits germes puissent commencer à croître. Ce seuil est de l'ordre de 35 mmol/l. A partir de là, la solution contient une phase stable de portlandite. Pour les besoins de l'approximation, et par analogie à la phase solide volumique, nous admettons que son activité est proche de l'unité. Ces hypothèses nous permettent d'extrapoler une courbe de solubilité qui tient compte de l'état de sursaturation de la solution interstitielle d'une matrice cimentaire.

L'application numérique exige de connaître la solubilité des solides dans l'eau pure. Dans notre cas nous avons choisi les valeurs fournies par le formulaire de chimie Landolt-Börnstein [LAND62]. La solubilité de la portlandite à 20 °C est égale à 0,16 g par 100 g d'eau, ce qui revient à 0,0216 mol/l. Pour ce qui concerne le pseudo-équilibre de sursaturation, nous retenons la valeur approximative de 0,035 mol/l. Le tableau suivant indique les valeurs de I, f et K_p calculées selon les formules 5.18, 5.20 et 5.21:

Tableau 2.9: Calcul du produit de solubilité de la portlandite à T = 20 °C.

Solution	**$[Ca(OH)_2]$ mol/l**	**I mol/l**	**f**	**K_p mol^3/l^3**
saturée	0,022	0,065	0,621	$9{,}7.10^{-6}$
sursaturée	0,035	0,105	0,569	$3{,}2.10^{-5}$

Les valeurs de K_p trouvées dans la littérature sont variables. Elles dépendent fortement du mode de détermination, de la température et de l'extension introduite dans la formule de Debye-Hückel afin de l'adapter aux solutions concentrées. Nous énumérons quelques exemples dans le tableau suivant:

Tableau 2.10: Valeurs de K(portlandite, 25°C).

Auteur	Gmelin [GMEL57]	Greenberg [GREE60]	Gartner [GART85]	Handbook [CRC88/89]	Vernet [BARO92]
K_p [mol³/l³]	$5{,}5.10^{-6}$	$9{,}1.10^{-6}$	$8{,}3.10^{-6}$	$4{,}7.10^{-6}$	$5{,}3.10^{-6}$

Le système $Ca(OH)_2 + (Na,K)OH$ peut être décrit par les équations suivantes:

$$9,7 \cdot 10^{-6} = (Ca^{2+})(OH^-)^2 \tag{2.22}$$

$$2[Ca^{2+}] + [K^+] = [OH^-] \tag{2.23}$$

et la figure 5.22 montre la courbe de solubilité de la portlandite en présence d'alcalins. Nous avons représenté les cas saturé et sursaturé et comparé les calculs à un échantillonnage de solutions réelles.

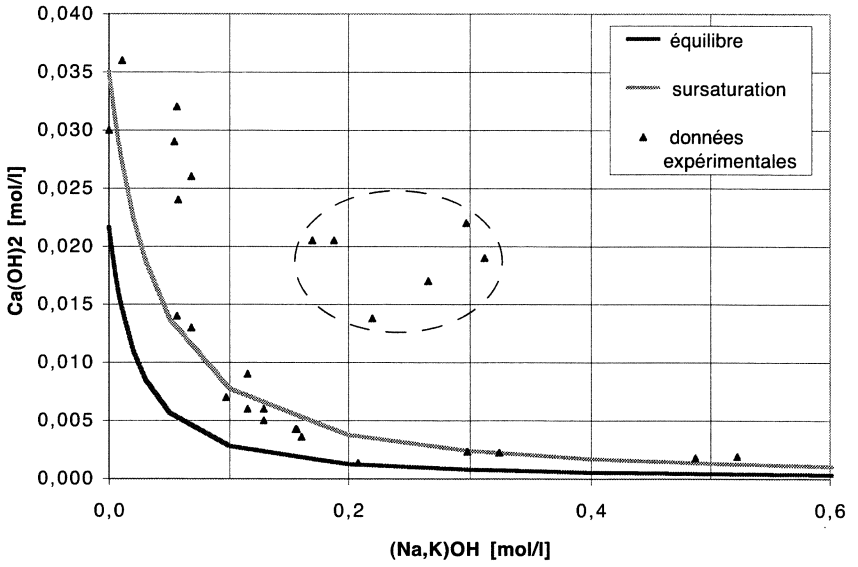


Figure 1.22: Solubilité de $Ca(OH)_2$ en présence d'hydroxydes alcalins: en vert et en gris, les courbes représentent respectivement la saturation et la sursaturation. Les triangles rouges correspondent à diverses analyses de phase aqueuse cimentaire tirées de la littérature. Les triangles entourés proviennent de ciments caractérisés par de fortes teneurs en SO_3.

La solubilité du calcium diminue en fonction de la concentration en alcalins. C'est ce qui se produit au fur et à mesure que l'hydratation progresse et libère les oxydes K_2O ainsi que Na_2O contenus dans les phases anhydres. Pour autant, même à très faible teneur en calcium, la solution reste sursaturée par rapport à la portlandite.
La concentration en calcium s'écarte sensiblement de la courbe d'équilibre (données expérimentales encerclées) en cas d'apport de calcium sous forme de sulfate. Il faudrait dans ce cas établir l'équilibre du système (CaO, Na_2O, SO_3) comme cela fut fait par Sprung et Rechenberg [SPRU76].

5.3 Solubilité du gypse en présence d'hydroxydes alcalins.

Ici, la question qui semble diviser les auteurs concerne le choix entre le gypse et l'anhydrite. La solubilité de ces deux substances étant différente, les résultats ne sont quantitativement pas comparables. Nous choisissons le gypse car il s'agit du sulfate de calcium le plus représenté dans le ciment. A 20°C, sa solubilité est de 0,20 g par 100 g d'eau [LAND62], ce qui revient à 0,012 mol/l. Le produit de solubilité K_g, déterminé de la même façon que K_p, est égal à $2{,}7.10^{-5}$ mol^2/l^2.

L'ajout d'oxydes alcalins dans une solution de gypse revient à considérer le système $CaSO_4.2H_2O + (Na,K)OH + Ca(OH)_2$ qui est gouverné par deux équilibres de solubilité:

$$[Ca^{2+}] = \frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{f_p^3 \cdot [OH^-]^2} \tag{2.24}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2,7 \cdot 10^{-5}}{f_g^2 \cdot [Ca^{2+}]} \tag{2.25}$$

Le couplage chimique entre $[SO_4^{2-}]$ et $[OH^-]$, par l'intermédiaire de $[Ca^{2+}]$, est donné par l'expression suivante:

$$[SO_4^{2-}] = 0,84 \cdot [OH^-]^2 \tag{2.26}$$

qui indique que la concentration en sulfate va augmenter proportionnellement à la concentration en hydroxyde. La figure 5.23 illustre cette relation.

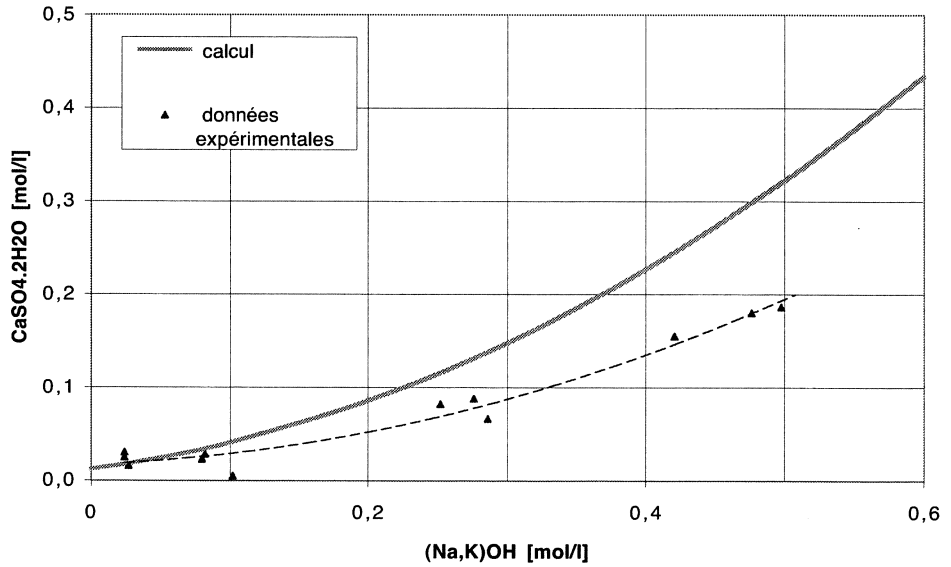


Figure 1.23: Solubilité de $CaSO_4.2H_2O$ en présence d'hydroxydes alcalins conformément à l'équation 3.37. Les triangles rouges correspondent à diverses analyses de phase aqueuse cimentaire tirées de la littérature.

La solubilité du gypse croît en fonction de la concentration en oxydes alcalins. Les triangles rouges marquent les teneurs en ions K^+, Na^+ et SO_4^{2-} de diverses phases

aqueuses cimentaires après une ou cinq heures d'hydratation ([GART85], [LONG73], [THOM81]). Bien que la courbe réelle se différencie quantitativement de la courbe calculée, elle confirme l'existence du phénomène de solubilité croisée dans le matériau que nous étudions.

Sixième chapitre

Méthodes expérimentales

1 Nature des composants

2 Mesure du retrait chimique

3 Mesure du retrait hydrique endogène

4 Compensation de la déformation thermique

5 Mesure du retrait hydrique exogène

6 Evaluation du rôle du mécanisme capillaire

1 Nature des composants

1.1 Les méthodes d'analyse des liants hydrauliques

La méthode d'analyse la plus usitée consiste à déterminer les teneurs en oxydes. Cette méthode fait appel à la fluorescence des rayons X. Le procédé consiste à soumettre à l'action d'un faisceau de rayons X un échantillon minéral, qui émet alors un rayonnement X de fluorescence caractéristique des atomes présents. Le rayonnement incident, de grande énergie, excite des couches électroniques internes des atomes, qui, lorsqu'elles retournent à l'état d'équilibre, émettent une photoluminescence de très courte durée. La méthode est fiable pour des concentrations supérieures à 0,1% en masse. Les teneurs en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et CaO provenant de la fluorescence X peuvent, dans le cas du clinker, être introduites dans les formules de Bogue (voir [TAYL90]), grâce auxquelles on calcule les teneurs des quatre principaux composants minéraux C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF. Ce calcul se base sur leur formule idéale et ne tient pas compte de la complexification chimique due aux nombreuses insertions et substitutions d'atomes étrangers. Par conséquent, les formules de Bogue fournissent une approximation plus ou moins satisfaisante.

La méthode dite de "Rietveld" assure une quantification minéralogique plus précise. Il s'agit d'un logiciel de calcul, qui interprète les paramètres cristallographiques, déterminés préalablement sur un échantillon de poudre par une diffraction aux rayons X, et qui cherche à ajuster le profil de diffraction par minimisation de la somme des erreurs [WILE81]. En autorisant une certaine distorsion de la maille cristalline idéale répertoriée dans un fichier de structures, le logiciel de type Rietveld permet d'intégrer l'effet "solution solide" dans l'analyse quantitative.

Cette méthode convient, avant tout, à la quantification de substances cristallines. Cependant, par ajout d'une quantité définie d'une substance de référence, elle s'avère également utile à la quantification indistincte des phases minérales quasi amorphes [NEUB99]. De récents développements attestent un élargissement de son champ d'application depuis le cru de cimenterie vers le ciment hydraté, en passant par le ciment anhydre.

1.2 Comparaison des résultats

Une comparaison entre les deux logiciels de type Rietveld les plus répandus, Topas et Autoquan, démontre une bonne concordance des résultats et cela, malgré les différences d'opérateur et d'équipement. A titre d'exemple, une double analyse Rietveld, ainsi qu'un résultat Bogue sont reportés au tableau 6.1:

Tableau 2.1: Comparaison des résultats obtenus pour le ciment Leube (en pourcents massiques) entre les différentes méthodes quantitatives.

Phase minérale	Topas	Autoquan	Bogue (clinker)
C_3S	67	64 ±2	73
C_2S	10	10 ±1	7
C_3A	3	2,7 ±0,6	0
C_4AF	13	16 ±1	17

La principale différence entre les résultats de Topas (Laboratoire de Matériaux de Construction de l'EPF Lausanne) et d'Autoquan (Institut de géotechnique de l'EPF Zurich) concerne la phase C_4AF. Nous avons cherché à réduire l'écart en répétant les calculs Autoquan selon différents modèles de structure (affinage du rapport Fe / Al, variation des teneurs en Si et Mg), mais sans succès. Il subsiste donc là matière à réflexion.

Par ailleurs, le désaccord entre les résultats Bogue et Rietveld est tel, qu'il vient confirmer les incertitudes évoquées ci-dessus à propos de la méthode Bogue. Jusqu'à nos jours, la méthode Bogue bénéficie de l'avantage de la rapidité, une caractéristique indispensable pour le contrôle de qualité en cimenterie. Néanmoins, elle va inéluctablement disparaître au profit de la méthode Rietveld qui, elle aussi, s'effectue de plus en plus rapidement (entre 10 et 20 minutes par analyse selon la capacité de calcul de l'ordinateur).

L'étroitesse de l'accord entre les analyses Topas et Autoquan des phases secondaires est, tout comme avec les phases principales, très satisfaisante. Les résultats sont transcrits dans le tableau 6.2.

Tableau 2.2: Analyse comparative d'un mélange synthétique avec deux méthodes de type Rietveld; les chiffres représentent les pourcents massiques.

Phase minérale	Topas	Autoquan
$CaSO_4.2H_2O$	1,1	0,9 ±0,4
$CaSO_4.0{,}5H_2O$	1,1	1,3 ±0,6
$CaSO_4$	2,16	2,4 ±0,6
SiO_2	0,05	< 0,2
CaO	0,75	0
MgO	1,2	0,9 ±0,3
$CaCO_3$	0	0
$Ca(OH)_2$	0,27	1,1 ±0,3

Au regard de ces comparaisons nous pouvons accorder le même crédit aux deux méthodes Rietveld tout en gardant à l'esprit que la quantification de la phase ferroaluminate semble être spécialement délicate. Pour la suite de ce travail, nous avons retenu les analyses Rietveld de type Autoquan [PLOE00].

1.3 Les ciments traditionnels

Nous avons étudié un large éventail de ciments industriels en provenance de Suisse, de France, d'Autriche et d'Allemagne. Leur composition minéralogique d'après Rietveld (Autoquan) est donnée dans le tableau 6.3. Par ailleurs, le tableau 6.4 présente les teneurs en Na_2O, K_2O et SO_3 déterminées par fluorescence des rayons X, ainsi que les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de Blaine.

Tableau 2.3: Composition minéralogique des ciments exprimée en pourcents massiques.

Ciment	$C_3S \pm 2$	$C_2S \pm 1$	$C_3A \pm 0,5$	C_4AF	$C\bar{S}$	$C\bar{S}H_{0,5}$	$C\bar{S}H_2$
AL	70	9	6,6	< 0,5	0,8 ±0,4	4,2 ±0,8	-
LT	65	17	2,4	7,8 ±1,3	1,1 ±0,4	-	1,0 ±0,5
EC	53	14	1,2	20,4 ±0,7	-	-	3,5 ±0,7
SG	65	6	3,5	12,4 ±1,3	2,6 ±0,6	-	1,8 ±0,7
TA	49	19	9,9	9,9 ±1,0	0,6 ±0,2	-	3,9 ±0,7
UV	52	22	5,7	9,0 ±0,9	1,7 ±0,4	-	1,5 ±0,5
WE	55	12	4,3	15,5 ±1,4	-	< 0,5	2,3 ±0,9
LE	64	10	2,7	16 ±1	2,4 ±0,6	1,3 ±0,6	0,9 ±0,4
BL	63	8	8 ±1	10 ±1	3,0 ±0,5	-	2,3 ±0,7

Tableau 2.4: Surface spécifique Blaine [m^2/kg] et teneur en oxydes [% masse] des ciments.

Ciment	CEM I	Blaine	SO_3	Na_2O	K_2O
AL	52,5	500	2,3	0,1	0,1
LT		350	2,3	0,2	0,2
EC	42,5	400	2,6	0,4	0,9
SG		330	3,0	0,1	1,1
TA		340	2,8	0,1	0,6
UV		350	3,1	0,2	1,0
WE		280	3,1	traces	1,1
LE		355	2,8	0,2	0,7
BL		300	3,0	traces	0,5

1.4 Le ciment Chichibu

Le ciment Chichibu est fabriqué au Japon par Taiheiyo Cement Corporation [TAIHEIYO]. Il s'agit d'un ciment spécialement conçu pour le béton renforcé de fibres de verre. Dans une matrice cimentaire ordinaire, les fibres de verre se détériorent peu à peu sous l'effet de l'extrême alcalinité du milieu (pH proche de 13). Ce processus est nettement ralenti dans le cas du ciment Chichibu. En effet, celui-ci est composé de manière à ce qu'aucune portlandite ne se forme au cours de son hydratation (figure 6.1). L'alcalinité de sa pâte durcie se stabilise autour de pH ≈ 12 (figure 6.2).

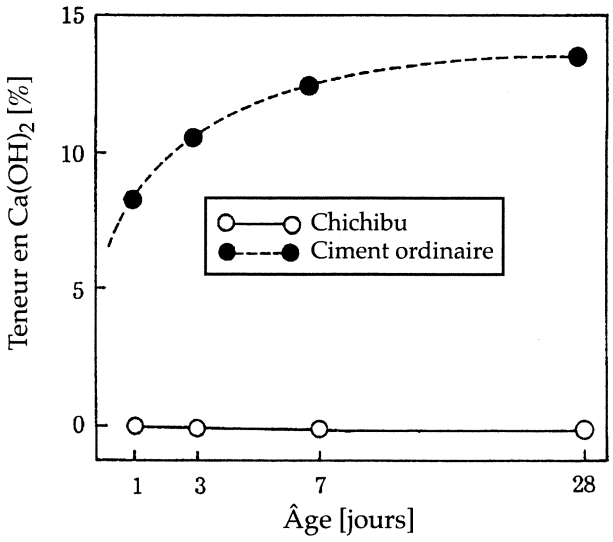


Figure 1.1: Teneur en $Ca(OH)_2$ des pâtes de ciment en fonction de l'âge. [TAIHEIYO]

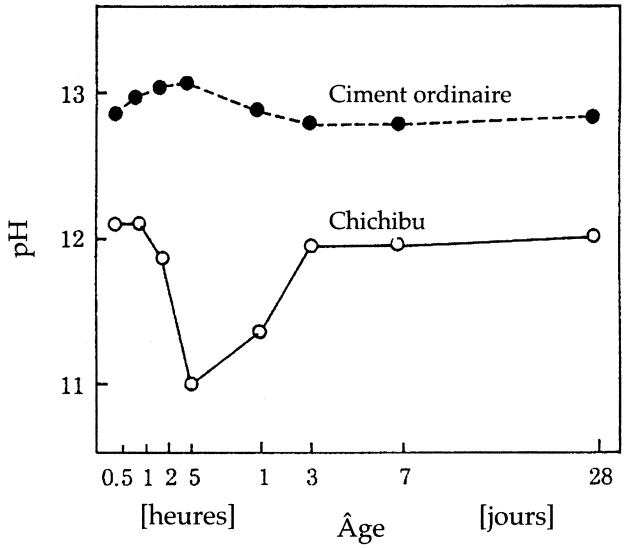


Figure 1.2: Evolution du pH des pâtes de ciment en fonction de l'âge. [TAIHEIYO]

Très différent d'un ciment Portland, le ciment Chichibu contient une grande quantité de sulfates. Le fabricant indique une teneur en SO_3 de 9 % en masse. Une analyse Rietveld nous apprend que ce sulfate se réparti entre de l'anhydrite et une substance de formule $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaSO_4$. L'ensemble des composants cristallins et leur fréquence relative sont reportés au tableau 6.5.

Conformément aux indications de Taiheiyo Cement Corporation, le ciment Chichibu contient également du laitier, source de silice amorphe. Ce dernier n'est pas détecté en diffraction des rayons X et n'entre donc pas dans les résultats Rietveld.

L'analyse de la teneur en oxydes par fluorescence des rayons X est reportée au tableau 6.6.

Tableau 2.5: Composition minéralogique du ciment Chichibu obtenue par analyse Rietveld [% masse].

Phase	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$C\bar{S}$	$C_4A_3\bar{S}$	calcite	dolomit
Teneur	27	24	3	5	19	11	4	6

Tableau 2.6: Composition en oxydes du ciment Chichibu obtenue par fluorescence X [% masse].

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
Teneur	23	13	1	48	3	10	0,35	0,37

Les ions Ca^{2+} et OH^- produits par l'hydratation du C_3S et C_2S sont instantanément consommés par les deux réactions approximatives suivantes:

$$C_4A_3\bar{S} + 8\,C\bar{S} + 6\,CH + 90\,H \rightarrow 3\,C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (2.1)$$

$$2\,S + 3\,CH \rightarrow C\text{-}S\text{-}H \quad (2.2)$$

La réaction 6.1 domine durant le très jeune âge et se poursuit jusqu'à la consommation complète des sulfates. La réaction 6.2, plus lente, prend alors le relais en agissant sur le long terme.

La faible concentration de Ca^{2+} dans la phase liquide se manifeste par un retard de la prise et du durcissement. Afin de remédier à cet inconvénient, il convient d'ajouter de l'acide citrique (0,4% de la masse de ciment). Cette substance accélère la dissolution de l'aluminate et de la ferrite [SCHW94]. De plus, le fabricant conseille de conserver les produits à 40°C et 100% HR durant les 12 premières heures suivant le gâchage.

1.5 Les plastifiants

Nous avons utilisé deux produits plastifiants à base de polycarboxylates, tous deux conformes aux normes européennes EN 934-2:

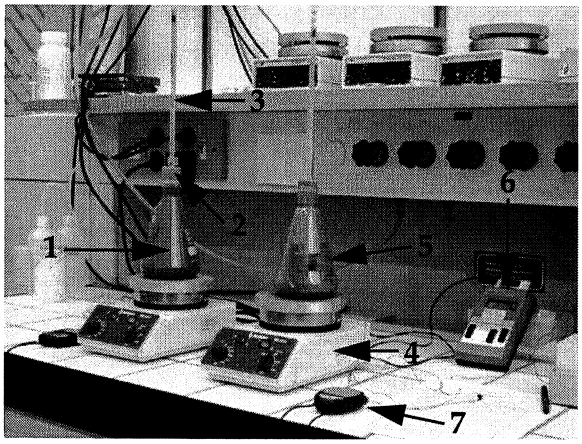
- Sika Viscocrete-2 [SIKA]
- Glenium 51 [MBT]

Contrairement à la législation en vigueur dans la CEE, les fiches techniques disponibles en Suisse ne mentionnent pas la teneur en polymère de ces produits.

2 Mesure du retrait chimique

2.1 Picnométrie

C'est une méthode de mesure de la contraction chimique qui consiste à suivre au cours du temps la variation de volume d'une suspension cimentaire en relevant le niveau de liquide dans une pipette graduée (figure 6.3).



1 Flacon Erlenmeyer
2 Bouchon
3 Pipette graduée
4 Agitateur magnétique
5 Thermocouple
6 Indicateur de température
7 Chronomètre

Figure 1.3: Dispositif de picnométrie.

Les réactions initiales entre le ciment et l'eau étant quasi instantanées, le grand avantage de cette méthode réside dans la possibilité de démarrer les mesures dès l'âge de 30 secondes. Comparée aux méthodes pour lesquelles la manutention dure plusieurs minutes, très peu d'information se perd. Les résultats montrerons que c'est précisément au cours des quinze premières minutes que se produit une part importante du retrait chimique.

Le ciment est étudié sous forme de suspension aqueuse dont le rapport E/C est compris entre 1 et 7. Le mélange E/C = 1 correspond à une fluidité minimale au-dessous de laquelle la manipulation et l'agitation magnétique deviennent problématiques.

Après avoir introduit l'eau, on ajoute le ciment et on bouche la fiole en sorte que la suspension s'élève dans la pipette. Cependant le liquide contenu dans la fiole est continuellement agité.

A partir d'un niveau de référence correspondant à l'âge de 30 secondes, on repère à intervalles réguliers le déplacement du ménisque dans le capillaire.

La variation de température due à l'hydratation est prise en compte et la variation de volume est corrigée en conséquent.

Notons que la phase liquide d'une suspension est bien moins concentrée que celle d'une pâte de ciment. Il en résulte que certaines observations faites à haute dilution ne sont pas simplement transposables aux suspensions de faible rapport E/C. Comme nous l'avons vu au chapitre 5, en cas de saturation les concentrations ioniques cessent d'être indépendantes. L'équilibre chimique est alors réglé par différents produits de solubilité.

2.2 Gravimétrie

Les méthodes gravimétriques reposent sur le principe d'Archimède: le poids d'un corps plongé dans un liquide est égal à son poids émergé moins le poids du liquide déplacé. A l'équilibre, la somme des forces s'écrit:

$$(m_{\text{émergée}} \cdot g) - (m_{\text{eau}} \cdot g) - (m_{\text{immergée}} \cdot g) = 0 \qquad (2.3)$$

où, m est la masse et g la constante universelle de gravitation. En posant $m = \rho \cdot V$ et $\rho_{\text{eau}} = 1$ nous obtenons une formule très simple qui relie la variation de masse indiquée par la balance à la variation de volume du corps plongé dans l'eau:

$$\Delta m_{\text{immergée}} = -\Delta V \qquad (2.4)$$

Le dispositif expérimental, installé dans une pièce climatisée, est illustré à la figure 6.4.

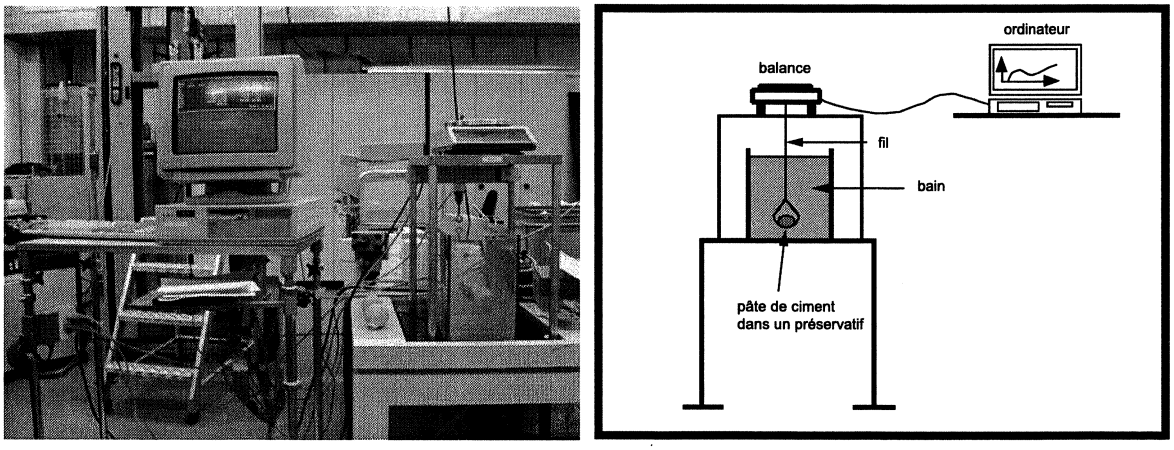


Figure 1.4: Dispositif de gravimétrie.

Le bain n'est pas thermostatisé. Par contre, il est suffisamment volumineux pour ne pas être significativement réchauffé par le flux de chaleur émanant de l'échantillon. L'acquisition et le traitement des données fournies par la balance sont automatiques et programmés pour une durée de 7 jours.

Nous avons choisi un rapport E/C égal à 0,29. La fluidité de la pâte est maintenue constante en ajoutant empiriquement la quantité de plastifiant (Glenium 51) nécessaire. Une fraction du volume de ciment gâché sert à déterminer les temps de prise par la méthode Vicat (tableau 6.9).

Le malaxage de la pâte, la confection de l'échantillon et sa mise en place durent entre 12 et 15 minutes.

Tableau 2.7: Quantité de plastifiant (Glenium 51) contenue dans les pâtes destinées aux expériences de gravimétrie et temps de prise Vicat de ces mêmes pâtes.

Ciment	Plastifiant [% masse de ciment	Début de prise [h]	Fin de prise [h]
AL	0,30	3:00	6:10
LT	0,07	4:00	5:15
EC	0,11	6:40	8:30
SG	0,08	4:00	6:00
TA	0,25	3:10	5:30
UV	0,08	3:40	5:30

Tableau 2.7: Quantité de plastifiant (Glenium 51) contenue dans les pâtes destinées aux expériences de gravimétrie et temps de prise Vicat de ces mêmes pâtes.

Ciment	Plastifiant [% masse de ciment	Début de prise [h]	Fin de prise [h]
WE	0,10	4:00	6:00
LE	0,13	5:15	6:15
BL	0,06	3:40	5:30

Nous avons constaté que la membrane en latex n'est pas étanche. La pesée de l'échantillon en début et fin d'expérience montre que sa masse s'accroît de 0,4-1,5 g/7 jours. Il y a, d'une part, la membrane seule qui s'imbibe d'eau, inconvénient que nous écartons en maintenant au préalable le préservatif dans l'eau pendant 24 heures. Et, il y a pour une très grande part, la pâte de ciment qui absorbe de l'eau. Barcelo montre que cette absorption est approximativement linéaire pendant la période considérée (25 jours), à raison de 0,025 g/jour pour une masse de 100 g de pâte de ciment [BARC01]. Similairement, Douglas et Hover [DOUG02] établissent également une prise de poids plus ou moins linéaire durant les sept jours que durent leurs mesures. Ce comportement linéaire suggère, non pas un flux aboutissant à un équilibre, mais un flux entretenu par un gradient permanent. A titre de comparaison, nous observons sur l'ensemble de nos ciments un accroissement de masse moyen de 0,035 g/jour/100g de pâte. Les valeurs minimale et maximale correspondent respectivement à 0,014 et 0,057 g/jour/100g de pâte. Le graphique à la figure 6.5 nous montre que la quantité d'eau absorbée est indépendante de la masse de pâte de ciment. Les différences dans l'absorption sont vraisemblablement à mettre sur le compte de la perméabilité de la pâte durcie et de la composition du ciment.

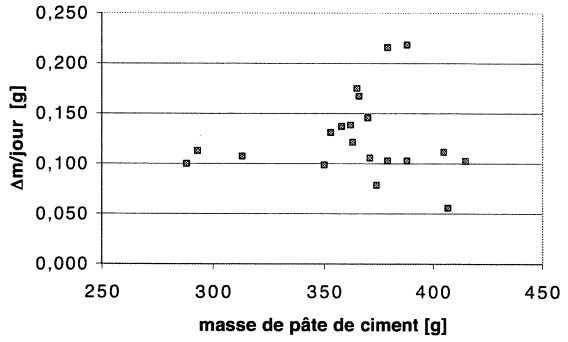


Figure 1.5: Absorption quotidienne d'eau en fonction de la masse de l'échantillon; deux mesures gravimétriques par type de ciment.

La raison de l'absorption d'eau au travers de la membrane de latex n'est pas connue. Nous pouvons cependant émettre deux hypothèses:

- pression osmotique: la différence de concentration entre l'eau du bac et la phase aqueuse cimentaire favorise un flux de liquide en direction des plus fortes concentration. Pour y remédier, il faudrait remplir les bacs avec une solution chimiquement proche du liquide interstitiel.
- pression capillaire: l'autodessiccation de la pâte se traduit par une diminution de la pression dans l'espace clos par le préservatif par rapport à la pression atmosphérique. Dans ce cas, le vide partiel aspire l'eau au travers de la membrane.

La validité de la seconde hypothèse pourrait être vérifiée si une série de mesures mettait en évidence une relation entre le rapport E/C et l'accroissement de masse par absorption d'eau. Une première indication dans ce sens a été publiée par Douglas et Hover [DOUG02].

Nous avons tenu compte du phénomène d'absorption d'eau en réduisant les masses indiquées par la balance d'un facteur de correction constant. Celui-ci est égal au montant de l'accroissement constaté en fin d'expérience divisé par la durée de l'expérience, soit 168 heures. L'effet de la correction est montré à la figure 6.6 pour deux espèces de ciment. Son importance est remarquable et suggère que la méthode gravimétrique ne devrait pas être employée pour des études à long terme.

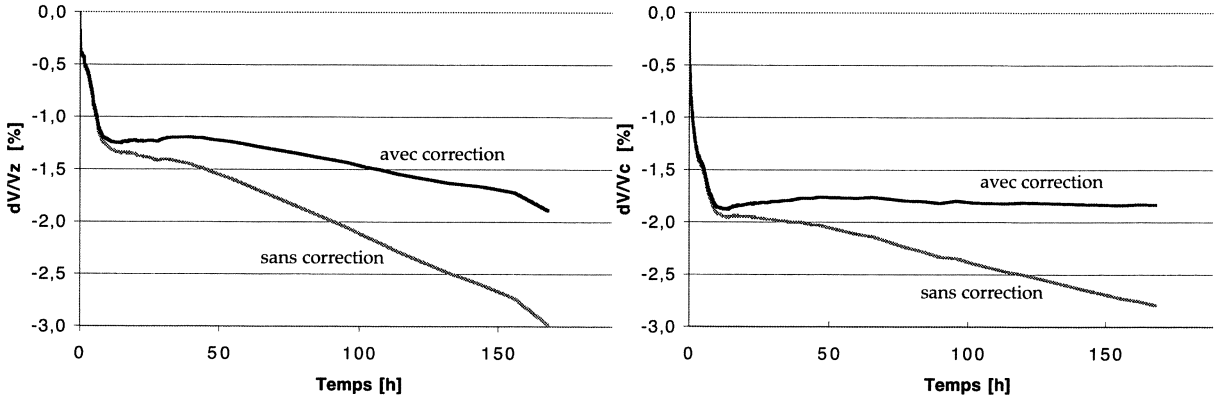


Figure 1.6: Retrait endogène volumique (rapporté au volume de ciment V_c) en fonction du temps: effet de la correction due à la masse d'eau absorbée. A gauche, ciment SG; à droite, ciment BL.

La répétabilité des résultats est en général acquise durant les 3 à 4 premiers jours de l'expérience. Au-delà, la figure 6.7 montre qu'il peut y avoir une déviation plus ou moins importante entre des mesures effectuées avec une même pâte et avec deux installations a priori identiques.

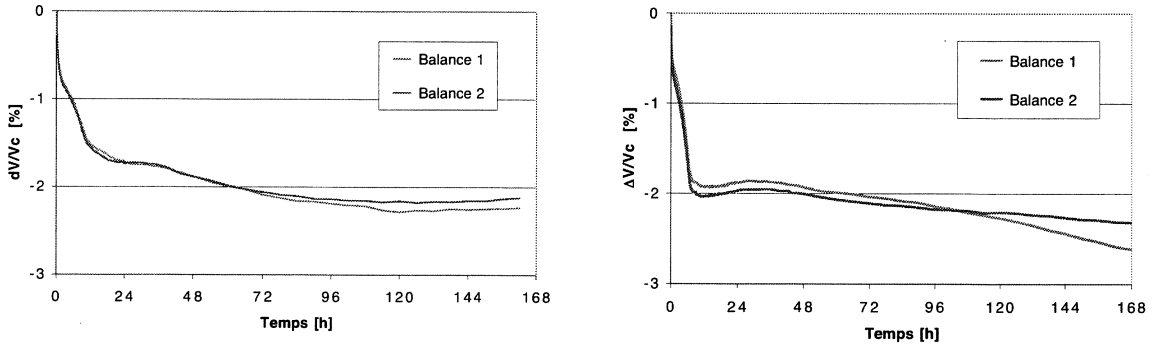


Figure 1.7: Répétabilité des mesurages: à gauche, ciment AL; à droite, ciment UV.

3 Mesure du retrait hydrique endogène

3.1 Dispositif de mesure

Nous avons choisi de mesurer le retrait hydrique endogène à la fois horizontalement et verticalement afin de tenir compte de l'effet du poids propre sur le tassement. Nous avons également choisi une géométrie cubique avec une arête de 300 mm pour que le caractère homogène de la distribution des granulats soit garanti. Le dispositif de mesure tel que nous l'avons conçu est schématisé à la figure 6.8.

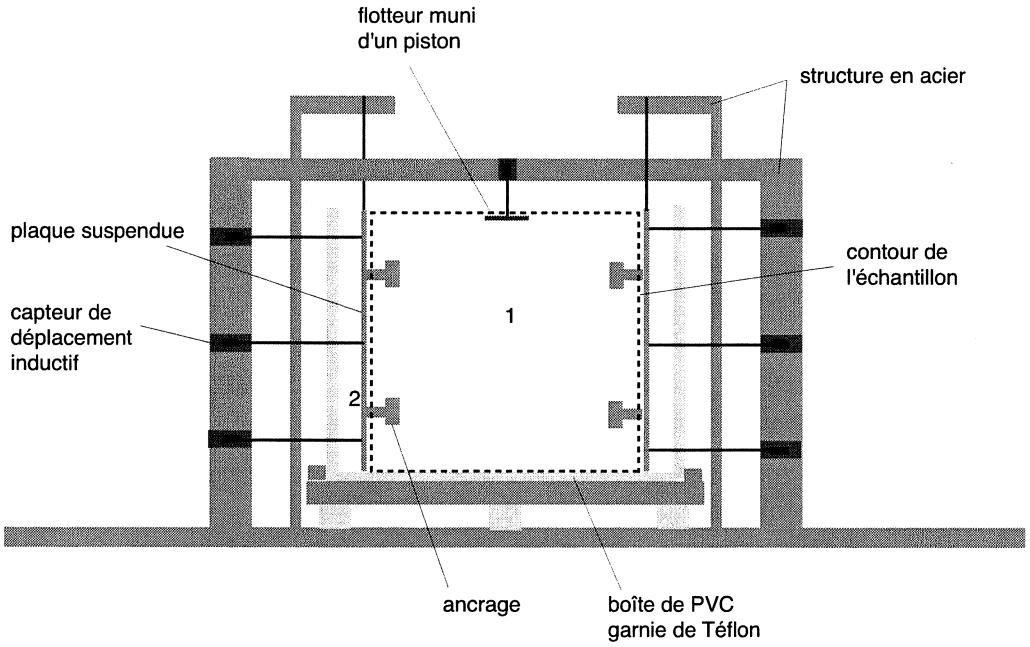


Figure 1.8: Description schématique du cube instrumenté destiné à la mesure du retrait endogène du béton. Il comporte sept capteurs inductifs de déplacement et trois sondes thermiques placées (1) au centre de l'échantillon et (2) sur la surface extérieure d'une plaque d'acier en contact avec le béton. La troisième sonde se trouve à la surface de la boîte de PVC (cf figure 6.11).

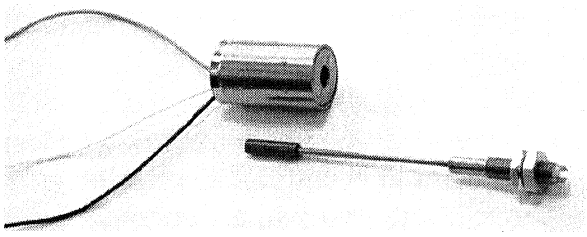


Figure 1.9: Capteur inductif de déplacement HBM W1EL/0.

Les capteurs inductifs de déplacement sont de type HBM W1EL/0 [HBM] (figure 6.9). Ils sont disposés par paires horizontales selon trois niveaux de hauteur. Tandis que le cylindre est fixé dans l'épaisseur de la superstructure, le piston est fixé à même les plaques mobiles entre lesquelles le béton est mis en place. Dans le sens vertical, un flotteur, de densité égale à la densité du béton frais, supporte un piston qui interagit avec un cylindre placé dans un élément horizontal de la superstructure. Ce septième capteur enregistre l'affaissement et la composante verticale du retrait.

Les sondes thermiques sont de type Pt-100. Il s'agit du modèle P0k1.232.4W.A.015 de la marque IST [IST] (figure 6.10).

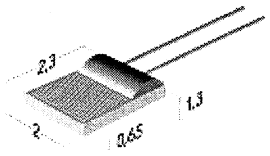
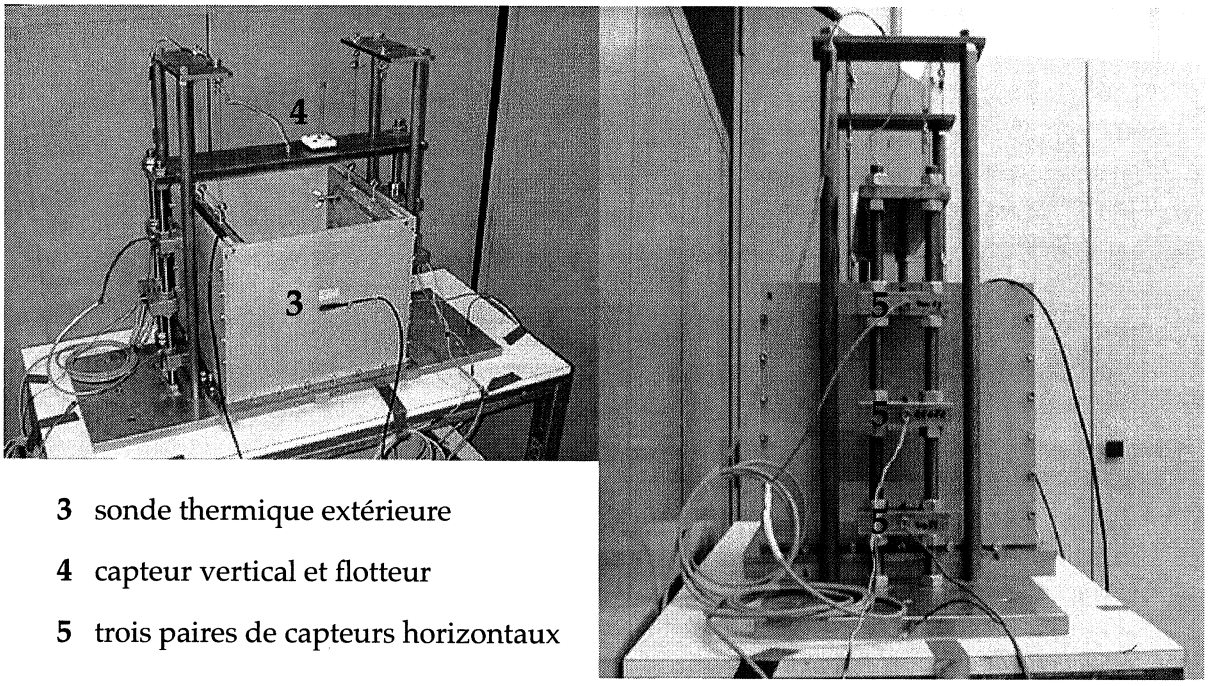


Figure 1.10: Sonde thermique Pt-100 montée en couches minces (dimensions en mm).

Le dispositif comporte deux sondes thermiques fixes, collées d'une part, sur une plaque d'acier, et d'autre part sur une paroi extérieure du moule en PVC. Une troisième sonde sera plongée dans la masse de béton frais au moment de sa mise en place.



3 sonde thermique extérieure

4 capteur vertical et flotteur

5 trois paires de capteurs horizontaux

Figure 1.11: Illustration photographique du dispositif expérimental conçu pour la mesure du retrait endogène du béton.

3.2 Mode opératoire

- L'intérieur du moule est tapissé d'une feuille de PE, à l'exception d'une zone de contact entre les plaques d'acier et le béton. La cohésion entre le béton et les plaques mobiles est, de surcroît, assurée par un ancrage formé de quatre vis papillons.
- Les capteurs et sondes sont reliés à un automate amplificateur de marque HBM UPM60 [HBM], qui lui même est dirigé par un logiciel BEAM V3.1 [HBM].
- Après le malaxage du béton, celui-ci est rapidement introduit dans le moule et compacté. Le flotteur et la sonde thermique sont mis en place. La surface libre est recouverte d'une feuille de PE qui garantit l'étanchéité hydrique. Les inévitables interstices sont colmatés avec de la pâte à modeler. Le tout est surmonté d'un couvercle en PVC vissé sur les parois verticales du moule. Des charnières en acier rigidifient l'ensemble.

- Le réglage fin des capteurs de déplacement permet de centrer la position relative du cylindre et du piston.
- Le programme d'acquisition est enclenché.

Le temps écoulé entre le gâchage du béton et le démarrage de l'acquisition est inférieur à 30 minutes.

3.3 Formulation des bétons

Afin d'étudier l'influence de la composition des ciments sur le retrait hydrique endogène, nous avons fabriqué une série de bétons avec pour unique variable le ciment. Le rapport E/C est toujours égal à 0,32. Dans quelques cas, il s'est avéré nécessaire d'adapter le dosage en plastifiant qui pouvait être trop élevé (ressuage) ou trop faible (manque d'ouvrabilité).

Tableau 2.8: Formulation en kg/m^3 du béton destiné à l'étude du retrait endogène.

Ciment	Eau	0/4	4/8	8/16	16/32	Glenium 51
400	128	577	346	385	616	4

3.4 Transition suspension-solide

La transition entre le retrait endogène d'origine chimique et le retrait endogène d'origine hydrique a lieu au moment où un réseau connexe de C-S-H se forme. Cette étape de l'hydratation correspond à une rigidification de la structure. A partir de là, les déformations sont vraisemblablement identiques quelque soit la position ou la direction considérées.

En suivant l'évolution des déformations horizontales, nous avons retenu un critère de convergence qui nous permet, pour chaque béton, de définir un âge correspondant à l'initiation du retrait hydrique endogène. Cette méthode est illustrée à la figure 6.12.

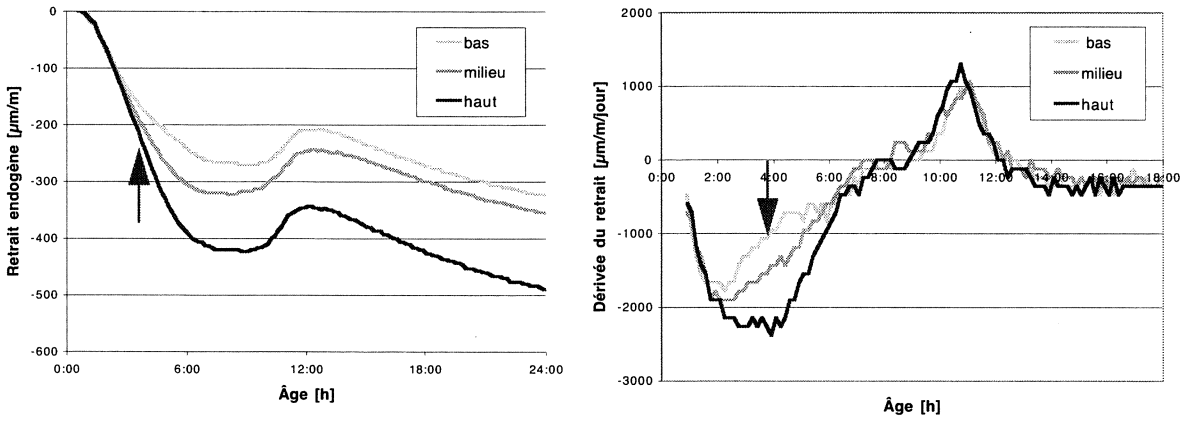


Figure 1.12: Retrait endogène du béton fabriqué avec le ciment UV; E/C = 0,32. Les descriptifs bas, milieu et haut se réfèrent à la position des capteurs de déplacement. Le graphique de droite représente les dérivées des courbes de retrait. Celles-ci deviennent parfaitement synchrones dès l'âge de 6 heures. Les flèches rouges indiquent l'âge de début de prise.

La méthode présentée ci-dessus, en prenant comme exemple le béton fabriqué avec le ciment UV, a été employée pour toute la gamme de bétons. Elle représente un moyen fiable d'estimation de l'âge à partir duquel la pâte de ciment se comporte comme un solide poreux susceptible de se déformer par l'action de forces d'attraction ou de répulsion entre les surfaces des produits d'hydratation.

Il arrive souvent que le temps de début de prise soit l'âge retenu pour fixer l'origine du retrait hydrique endogène. On court alors le risque de confondre le retrait hydrique avec le retrait chimique car, visiblement, ce choix ne correspond pas à l'âge véritable de la transition suspension/solide (figure 6.12). Un second exemple d'inadéquation est fourni à la figure 6.13. Ici, les auteurs comparent des âge initiaux critiques attachés à trois méthodes d'observation du retrait. Le graphe montre, pour E/C = 0,3 par exemple, que les contraintes de déformation hydrique apparaissent à l'âge de 6 heures alors que le début de prise a été estimé à 3 heures.

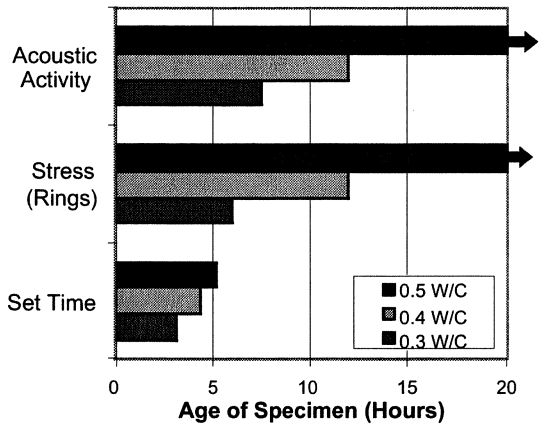


Figure 1.13: Âges de la première détection de signaux acoustiques (endommagement), du développement des contraintes et du début de prise. [PEAS02]

Rappelons que dès la solidification, au cas où les déformations sont empêchées, le retrait provoque des contraintes qui peuvent se traduire par des fissures et remarquons à ce propos que, si l'on s'intéresse plus particulièrement à la fissuration précoce, il ne faudrait pas non plus fixer un âge critique arbitraire supérieur à l'âge effectif de la transition suspension/solide.

4 Compensation de la déformation thermique

Le caractère exothermique des réactions d'hydratation se traduit par une élévation passagère de la température. Celle-ci coïncide, bien sûr, avec la phase la plus intense de l'hydratation, mais aussi avec une phase de retrait endogène très active.

La déformation globale que nous mesurons à l'aide du cube instrumenté résulte de la superposition d'une contraction d'origine chimique ou hydrique et d'une déformation d'origine thermique. La quantification du seul retrait hydrique endogène demande de connaître l'évolution de la déformation thermique et de la soustraire à la déformation globale:

$$\Delta V_h(t) = \Delta V_{gl}(t) - \Delta V_{th}(t) \qquad (2.5)$$

ou

$$\varepsilon_h(t) = \varepsilon_{gl}(t) - \varepsilon_{th}(t)$$

avec

$$\Delta V_{th}(t) \approx 3\alpha(t)\Delta T(t) \qquad (2.6)$$

ou

$$\varepsilon_{th}(t) = \alpha(t)\Delta T(t)$$

où, $\alpha(t)$ est le coefficient de dilatation thermique. Dans un matériau en cours de transformation, et tout particulièrement en cours de dessiccation, le coefficient de dilatation thermique ne reste pas constant. A l'exemple du béton, il diminue fortement au cours des premières heures pour finalement se stabiliser autour de 9.10^{-6} à 12.10^{-6} K^{-1}. Une compilation de diverses études portant sur la détermination du coefficient de dilatation thermique du béton montre cette évolution (figure 6.14). Les divers résultats sont loin d'être concordants, peut-être simplement parce que les déformations thermiques des granulats utilisés varient énormément.

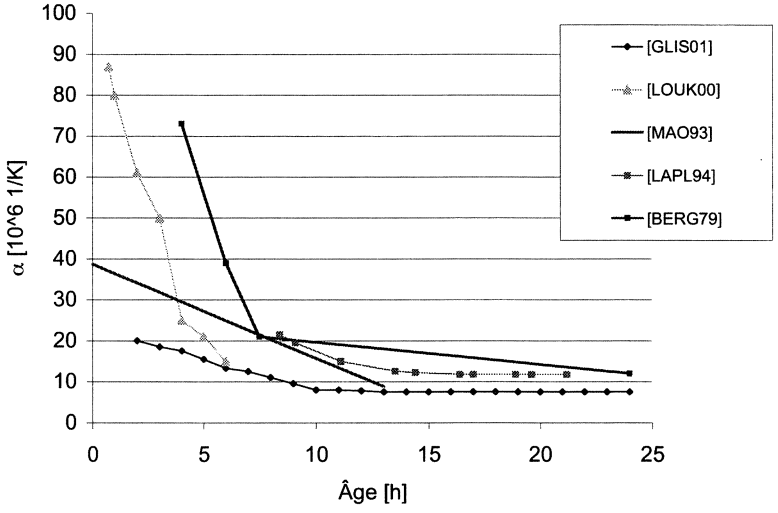


Figure 1.14: Evolution du coefficient de dilatation thermique du béton dans les premières heures de l'hydratation. Les sources bibliographiques sont référées dans l'encart.

La conséquence pratique revient à définir de manière semi-empirique une fonction $\alpha = f(t)$ qui puisse résorber l'expansion thermique et idéalement restituer une

courbe de retrait endogène continuellement décroissante. Un exemple est fourni à la figure 6.15.

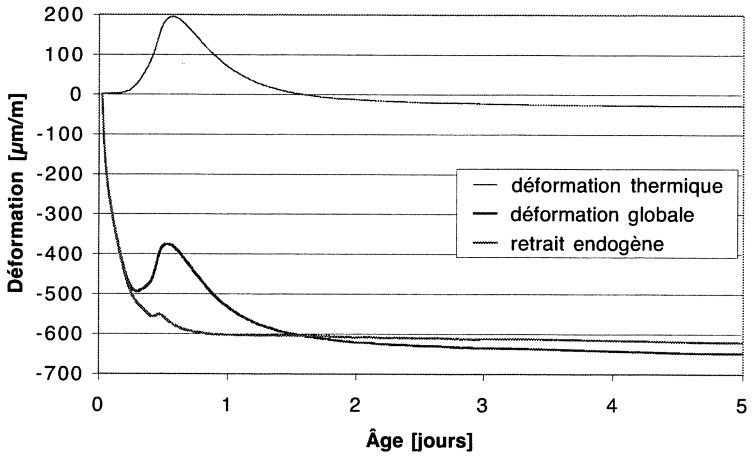


Figure 1.15: Déformations globale, thermique et endogène du béton fabriqué avec du ciment UV; E/C = 0,32.

Pour ce béton nous avons choisi la fonction:

$$\alpha(t) = \left(\frac{4}{2^t} + 12\right) \cdot 10^{-6}$$

De plus, notons que le calcul de la déformation thermique du cube repose également sur la connaissance de la température en tout point du volume. Cette étape suppose une modélisation de la distribution de la température en trois dimensions à laquelle nous avons renoncé par manque de données fiables sur les propriétés thermiques du béton au très jeune âge, notamment sa conductibilité thermique et sa capacité calorifique.

5 Mesure du retrait hydrique exogène

5.1 Préparation des éprouvettes et conditions expérimentales

Pour la mesure du retrait lié à la dessiccation exogène, les éprouvettes sont prélevées par carottage à l'âge désiré et maintenues à l'état humide tout au long de leur préparation. Celle-ci consiste à recouvrir les bases du cylindre d'une feuille d'aluminium autoadhésive ou d'une résine et d'y coller un repère métallique doté d'une cavité conique en son centre.

Les mesures de variation de longueur proprement dites, s'effectuent en insérant l'échantillon verticalement entre deux têtes sphériques venant se positionner dans les cavités coniques précédemment citées. Tandis que la tête sphérique inférieure est fixe, celle du haut est mobile et reliée à un capteur de déplacement inductif. Ce dernier détecte les variations de longueur au micron près.

Tout au long de l'expérience, les éprouvettes sont conservées dans une pièce climatisée. Il y règne en permanence une température de 20 ±1°C et une humidité relative de 60 ±2 %. Le dispositif de mesure est également installé dans cette pièce.

5.2 Analyse de la perte de masse

La variation de longueur et la variation de masse ont été mesurées simultanément. La variation de masse est due à deux phénomènes dont les effets s'opposent: le séchage, c'est-à-dire la perte d'eau évaporable, et la carbonatation qui se traduit par une augmentation de la masse puisque les molécules H_2O (M = 18g) sont remplacées par des molécules CO_2 (M = 44g). L'effet de la carbonatation sur la masse m ne devient perceptible que lorsque l'éprouvette approche l'équilibre hydrique imposé par les conditions ambiantes, c'est-à-dire en phase asymptotique de la courbe $\Delta m = f(t)$.

En général, l'exploitation de la courbe $\Delta m = f(t)$ ne tient pas compte de la carbonatation et on se permet d'écrire $\Delta m = w = f(t)$ où w représente la masse d'eau évaporée ou encore la teneur en eau de l'éprouvette. Son analyse inverse permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau D(w), qui lui-même est une fonction de la teneur en eau (figure 6.16). A partir de là, en application de la seconde loi de Fick,

$$\frac{dw}{dt} = div\left(D(w)\frac{dw}{dx}\right) \tag{2.7}$$

s'ouvre la possibilité de calculer l'évolution des profils d'humidité en fonction du temps de séchage [WITT89].

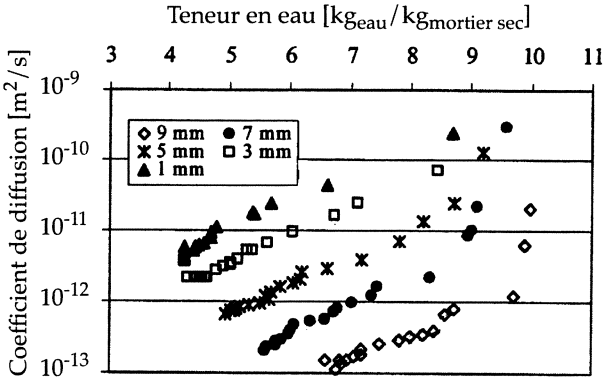


Figure 1.16: Coefficient de diffusion et teneur en eau d'un mortier âgé de 3 jours. La légende indique la distance par rapport à la surface. [THER00]

5.3 Influence de l'alcalinité naturelle

Nous avons produit un béton autocompactant (tableau 6.9) avec deux variétés de ciment, en l'occurrence les ciments TA et SG. Ceux-ci se distinguent essentiellement par leur teneur en alcalins. A raison de 5 échantillons par gâchée, nous avons comparé l'évolution des bétons TA et SG. Les cylindres possèdent un diamètre de 50 mm et une longueur de 120 mm.

Tableau 2.9: Formulation en kg/m^3 des bétons destinés à l'étude des effets de l'acalinité naturelle sur le retrait hydrique.

Ciment	Calcaire	Eau	0/4	4/8	8/16	Viscocrete 2
401	170	161	650	222	658	1,2%

Une expérience similaire avec un mortier, nous a conduit à comparer les ciments EC et LT qui contiennent respectivement 1,3 et 0,4 % en masse de $Na_2O + K_2O$. Nous avons choisi un rapport E/C égal à 0,34. La formulation des mortiers est indiquée dans le tableau 6.10.

Tableau 2.10: Formulation en kg/m^3 des mortiers destinés à l'étude des effets de l'acalinité naturelle sur le retrait hydrique.

Ciment	Eau	0/4	Glenium 51
450	153	1808	4,1

Ces mortiers ont été coulés dans des moules cylindriques de diamètre 55 mm et de longueur 120 mm. La mesure du retrait démarre à l'âge de 1 jour. Les résultats représentent une moyenne de 6 échantillons.

5.4 Influence de l'acalinité artificielle

Pour vérifier l'influence de la teneur en alcalis sur le retrait hydrique, nous avons artificiellement enrichi la phase aqueuse en Na_2O et en K_2O en ajoutant de l'hydroxyde à l'eau de gâchage. Il est communément admis que les hydroxides alcalins augmentent la tension de surface de l'eau [CRC88/89]. Cependant, dans le cas présent, compte tenu des concentrations en jeu (< 1 mol/l), cet effet reste négligeable (eau pure, σ = 0,073 N/m; 0,7 M KOH, σ = 0,074 N/m; 1,3 M KOH, σ = 0,075 N/m).

La formulation des mortiers LT et WE est transcrite dans le tableau 6.11. Leur rapport E/C est égal à 0,40. Les mortiers AL ont été gâchés avec un surplus d'eau, le rapport E/C atteignant dans ce cas 0,50. La mesure du retrait débute à l'âge de 7 jours.

Tableau 2.11: Formulation en kg/m^3 des mortiers destinés à l'étude des effets de l'acalinité artificielle.

Ciment	Eau	0/4
789	315	1140

Les tableaux 6.12 et 6.13 décrivent respectivement les enrichissements progressifs en Na_2O et K_2O. Le mortier naturel constitue la référence. Les gammes d'enrichissement ne sont pas toujours complètes car l'adjonction d'hydroxides alcalins provoque dans certains cas le phénomène de prise instantanée dû à la formation spontanée de sulfates alcalins.

Tableau 2.12: Enrichissement en Na_2O: teneurs cibles en % de la masse de ciment. La colonne 1 indique les teneurs naturelles et correspond aux mortiers de référence.

Ciment	1	2	3	4	5
LT	0,19	0,40	0,80	1,00	1,20
WE	0,0	0,40	0,80	1,00	-
AL	0,11	0,40	-	-	-

Tableau 2.13: Enrichissement en K_2O: teneurs cibles en % de la masse de ciment. La colonne 1 indique les teneurs naturelles et correspond aux mortiers de référence.

Ciment	1	6	7	8
LT	0,25	0,40	0,80	1,00
AL	0,12	0,40	0,80	-

Les éprouvettes cylindriques, au nombre de 4 par gâchée, possèdent un diamètre de 20 mm et une longueur de 120 mm.

Nous avons déterminé la masse spécifique des échantillons par une méthode gravimétrique. Le résultat montre que l'adjonction d'hydroxyde de sodium n'influence pas significativement cette grandeur (figure 6.17).

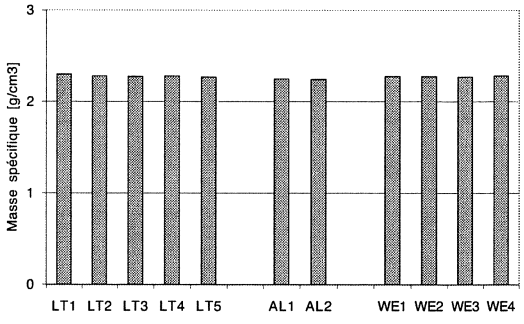


Figure 1.17: Influence de l'enrichissement en alcalis sur la masse spécifique des mortiers.

Par ailleurs, certains auteurs font valoir que les alcalis favorisent la cinétique d'hydratation ainsi que le rapportent Jawed et Skalny dans leur compte rendu sur les effets des alcalis dans le ciment [JAWE78]. A ce propos, nous nous sommes attachés à suivre l'évolution du degré d'hydratation au cours des 28 premiers jours de la pâte de

ciment naturelle et enrichie. Nous avons pour cela choisi les mélanges LT1, LT5, WE1 et WE4 (voir tableau 6.12).

L'hydratation des pâtes de ciment est interrompue à l'âge prévu en remplaçant successivement la phase aqueuse par de l'acétone puis l'acétone par de l'éther diéthylique qui finalement s'évapore. Les échantillons sont ensuite conservés sous vide partiel.

La méthode d'analyse employée consiste à déterminer la chaleur de dissolution du ciment plus ou moins hydraté, les deux valeurs de référence étant la chaleur de dissolution du ciment anhydre et celle du ciment entièrement hydraté (hydratation d'une suspension de rapport E/C = 10 dans un flacon soumis à une continuelle rotation pendant 28 jours). La matière solide est introduite dans un mélange d'acide nitrique (dissolution des substances calciques) et d'acide fluorhydrique (dissolution des substances siliceuses). Le dispositif expérimental utilisé à cet effet est un calorimètre conforme à la norme EN 196-8.

Le résultat ne nous permet ni de confirmer ni d'infirmer l'existence d'une relation entre la teneur en alcali et la cinétique d'hydratation (figure 6.18).

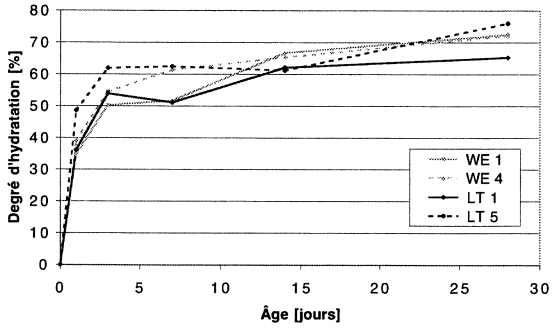


Figure 1.18: Evolution du degré d'hydratation: influence de l'enrichissement en NaOH.

5.5 Enrichissement du ciment Chichibu en portlandite

Pareillement, de l'hydroxyde de calcium est ajouté à l'eau de gâchage du mortier Chichibu. Le tableau 6.14 indique la composition des mortiers, tandis que le tableau 6.15 retrace la gamme des enrichissements. Au cours des 24 heures qui ont suivi le gâchage, le mortier a été conservé à 40°C et à 90% HR.

Tableau 2.14: Composition en kg/m^3 du mortier Chichibu.

Ciment	Eau	0/4	Acide citrique
1139	410	752	4,6

Tableau 2.15: Notation des échantillons et quantité de $Ca(OH)_2$ ajoutée en % de la masse de ciment. Le mortier chi1 constitue la référence.

Notation	Chi1	Chi2	Chi3	Chi4
Teneur en $Ca(OH)_2$	0	3	10	15

6 Evaluation du rôle du mécanisme capillaire

6.1 Abaissement de la tension de surface de l'eau de gâchage

Pour autant que le retrait hydrique soit principalement gouverné par le phénomène capillaire, il faudrait, en variant la tension de surface de l'eau, constater une différence dans l'amplitude de la contraction.

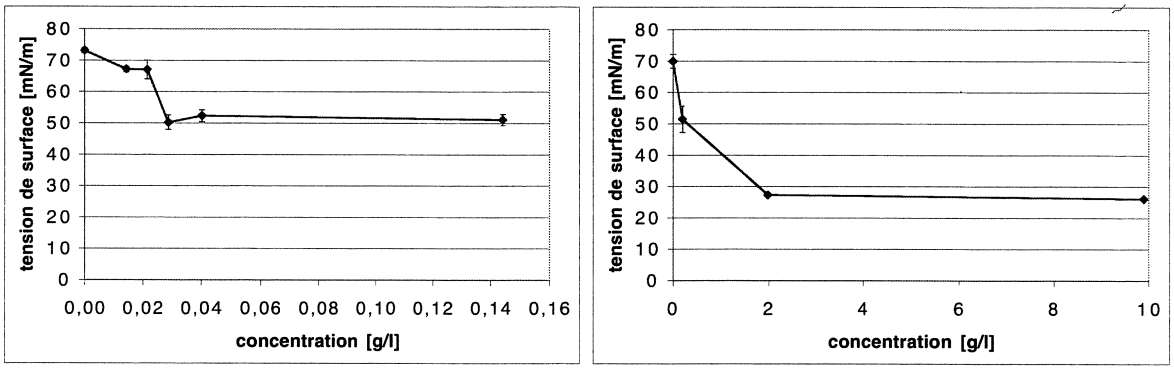
Nous cherchons à mettre en évidence une telle relation en introduisant des surfactants dans l'eau de gâchage, en l'occurrence un liquide de vaisselle ordinaire et du dodécyl sulfate de sodium.

Pour commencer, nous avons établi la courbe $\sigma = f(c)$ qui exprime la tension de surface en fonction de la concentration en surfactant. Cette courbe est d'abord décroissante puis, à partir d'une concentration critique c_c , constante. Ainsi, nous obtenons pour chaque substance tensio-active un couple de valeurs (c_c,σ_{min}) défini par $\sigma_{min} = f(c \geq c_c)$. Nos mesures de la tension de surface ont été effectuées par la méthode dite de la goutte, qui repose sur un lien de proportionnalité entre le rayon r du capillaire dont la goutte est issue et sa masse m: $2\pi r\sigma \approx mg$. La solution de référence est une phase aqueuse cimentaire artificielle. Sa composition s'inspire de l'analyse chimique de Constantiner et Diamond [CONS97]. Elle se compose comme suit (tableau 6.16):

Tableau 2.16: Composition de la solution cimentaire artificielle.

Substance	NaOH	KOH	$CaSO_4.2H_2O$
mol/l	0,070	0,389	0,0077
g/l	2,80	21,83	1,32

La figure 6.19 présente les courbes $\sigma = f(c)$ qui révèlent la concentration critique en surfactant, tandis que le tableau 6.17 résume les résultats.



dodécyl sulfate de sodium liquide-vaisselle

Figure 1.19: Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration en surfactant.

Au cours d'une seconde étape, nous avons produit des mortiers avec de l'eau contenant la concentration critique de surfactant. Le tableau 6.18 indique la composition de cette série de mortiers.

Tableau 2.17: Dosage critique et tension de surface correspondante.

Surfactant	σ_{min} [mN/m]	c_c [g/l]
dodécyl	50	0,03
liquide-vaisselle	27	2

Tableau 2.18: Composition en kg/m^3 des mortiers; xxx ≡ Ref ou Dod ou Vai.

Notation	E/C	Ciment	Eau	0/4	Viscocrete-2
xxx03	0,3	700	210	1490	0,8%
xxx05	0,5	700	320	1114	-

En raison du rôle d'adjuvant entraîneur d'air du dodécyl sulfate de sodium, il nous a paru important d'évaluer la porosité des mortiers en fonction de la tension de surface de l'eau de gâchage. Le mesurage a été réalisé par intrusion de mercure à l'Institut de Géotechnique de l'EPFZ.

6.2 Les isothermes de sorption

Une expérience de désorption, similaire à celle réalisée par Meier [MEIE02] et préalablement présentée au chapitre 2 , a été entreprise sur des mortiers ayant reçu ou non un traitement hydrofuge.

L'expérience se déroule à 20°C. Des plaquettes (120x40x5 mm3) ont été confectionnées et conservées à 75% HR pendant 28 jours. A cette échéance, les éprouvettes sont transférées dans une chambre maintenue à 60% HR durant le temps nécessaire au séchage et donc, à la stabilisation approximative de leur masse. Par la suite, une moitié d'entre-elles a subi un traitement hydrofuge par immersion dans une solution de silane pendant 1 heure. L'ensemble des éprouvettes est ensuite disposé dans une boîte à gants dans laquelle l'atmosphère est, initialement, maintenue à 96% HR par la présence d'une solution saturée en KNO_3. L'humidité relative est abaissée par étapes successives en échangeant la solution saline. Au cours des manipulations les éprouvettes sont enfermées dans un dessiccateur qui fait office de sas d'humidité. On relève in situ la masse et la longueur après plusieurs jours, voire plusieurs semaines d'équilibrage.

La composition et la notation des éprouvettes sont indiquées au tableau 6.19.

Tableau 2.19: Notation et formulation des mortiers; H désigne les échantillons ayant subi un traitement hydrofuge.

Notation	E/C	Ciment	Eau	0/1
40 et H40	0,40	789	315	1140
50 et H50	0,50	700	350	1121

Septième chapitre

Résultats et discussion

1 Retrait endogène chimique

2 Retrait endogène hydrique

3 Synthèse des processus endogènes

4 Influence de l'alcalinité naturelle sur le retrait hydrique

5 Les campagnes d'enrichissement en alcalis

6 Le ciment Chichibu et son enrichissement en portlandite

7 Evaluation du rôle des mécanismes capillaires

8 Synthèse des processus hydriques

1 Retrait endogène chimique

Le grand avantage de la picnométrie réside dans la possibilité de mesurer le retrait chimique dès les premières secondes qui suivent l'introduction du ciment dans l'eau. En revanche, cette technique ne convient pas à l'étude de la pâte de ciment. Dans le but de contourner cet inconvénient, nous avons développé une approche qui consiste à répéter la mesure du retrait en variant le rapport E/C de la suspension cimentaire. L'exploitation de ces résultats permet d'établir un graphe sur lequel chaque point exprime le niveau de retrait, à un âge invariant, en fonction de la dilution. Cet ensemble de points forme une courbe d'allure caractéristique, courbe qu'ensuite nous extrapolons vers le domaine des faibles dilution ($E/C < 1$). Nous obtenons de la sorte une estimation fiable de la quasi-intégralité du retrait chimique d'une suspension pâteuse ($E/C \approx 0{,}3$).

La figure 7.1 montre la série de résultats obtenus avec le ciment AL. Les graphes représentent l'évolution au cours du temps de la variation de volume ΔV rapportée au volume de ciment V_c. La dilution des suspensions a été graduellement augmentée, passant de $E/C = 1{,}6$ à $E/C = 7{,}0$.

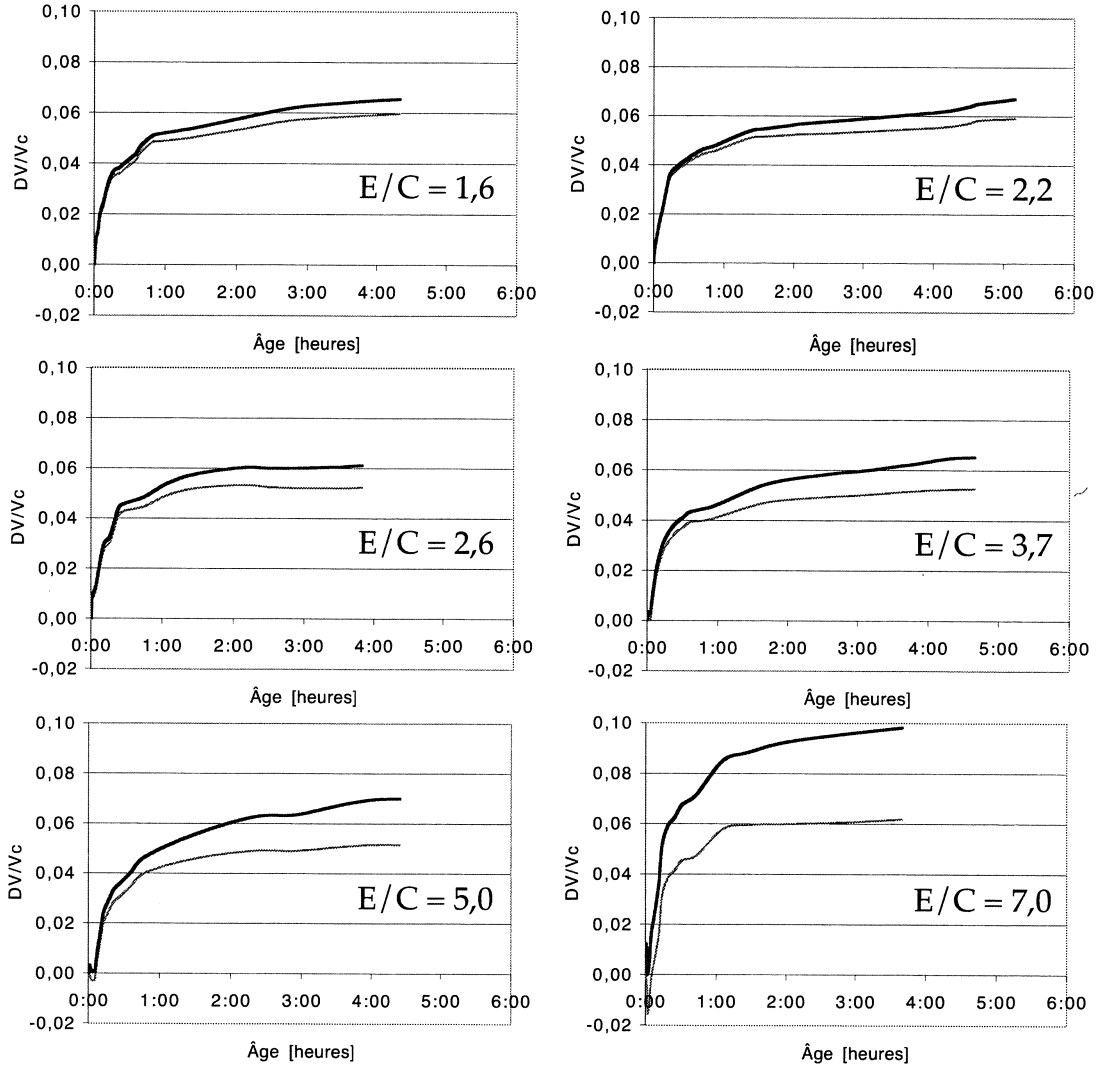


Figure 1.1: Retrait chimique de suspensions de ciment AL diversement diluées. Les mesures brutes (courbes beiges) ont été corrigées (courbes rouges) afin de tenir compte de l'élévation de la température.

Les suspensions de ciment AL, à dilution élevée, présentent la particularité de passer par une phase initiale de gonflement qui dure environ deux minutes. L'origine du phénomène pourrait être mise sur le compte de teneurs relativement élevées en CaO libre et en MgO. Pour les besoins de notre analyse, nous avons choisi de confondre l'origine de la courbe de retrait avec le point de gonflement maximal. Rien de pareil ne se produit avec les autres ciments.

Pour chaque dilution, nous retenons la valeur corrigée du retrait à l'âge de deux heures. A la figure 7.2, ce point précis est encerclé en rouge. Durant cet intervalle de temps, la production d'ettringite est très active et connaît probablement son apogée. En effet, le C_3A est une substance fort réactive et, comme le montrent les mesures de Thomas et Double [THOM81] présentées à la figure 5.10, d'importantes quantités d'ions Ca^{2+} passent instantanément en solution. Pareillement, les ions SO_4^{2-}, provenant en grande partie de la dissolution de l'arcanite K_2SO_4, sont immédiatement disponibles. Le maximum de concentration est atteint en deux minutes, suivi d'une soudaine diminution et d'une stabilisation après une vingtaine de minutes. On peut s'imaginer que durant ces vingt premières minutes la formation d'ettringite prédomine. Ce laps de temps correspond grosso modo à la durée de la première et intense phase de retrait que l'on aperçoit aux figures 7.1 et 7.2.

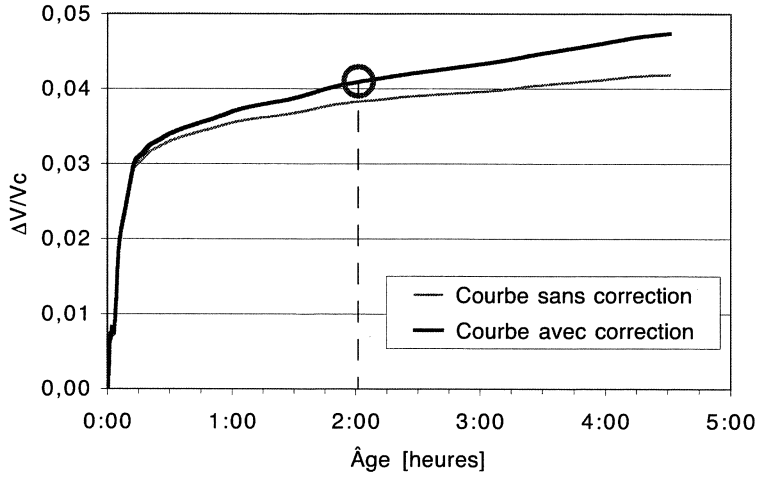


Figure 1.2: Retrait chimique d'une suspension de ciment LT avec E/C = 1,0. Le cercle rouge marque une valeur qui sera reportée à la figure 7.3.

La figure 7.3 rapporte le niveau de retrait en relation avec le rapport E/C pour toutes les espèces de ciment étudiées. Chaque ciment est représenté sous la forme d'une courbe qui ajuste les points expérimentaux. Contrairement à nos prévisions, nous constatons que le retrait chimique n'est pas proportionnel à la dilution. Pareil résultat indique que le retrait au très jeune âge n'est pas uniquement dû à la dissolution des composants anhydres. Les réactions d'hydratation, aussi, contribuent au retrait. Leur contribution est d'autant plus importante que la sursaturation et la précipitation subséquente des hydrates se produisent rapidement. Le double mécanisme dissolution-hydratation concerne donc avant tout les suspensions faiblement diluées.

L'observation de l'ensemble des courbes de la figure 7.3 montre que, à dilution élevée (E/C supérieur à environ 4), le retrait chimique des suspensions croît en fonction de E/C. C'est le domaine dans lequel, à l'âge de deux heures, la concentration des principales espèces ioniques demeurent en deçà de la saturation et, par conséquent, la dissolution, notamment du C_3S, constitue le mécanisme dominant.

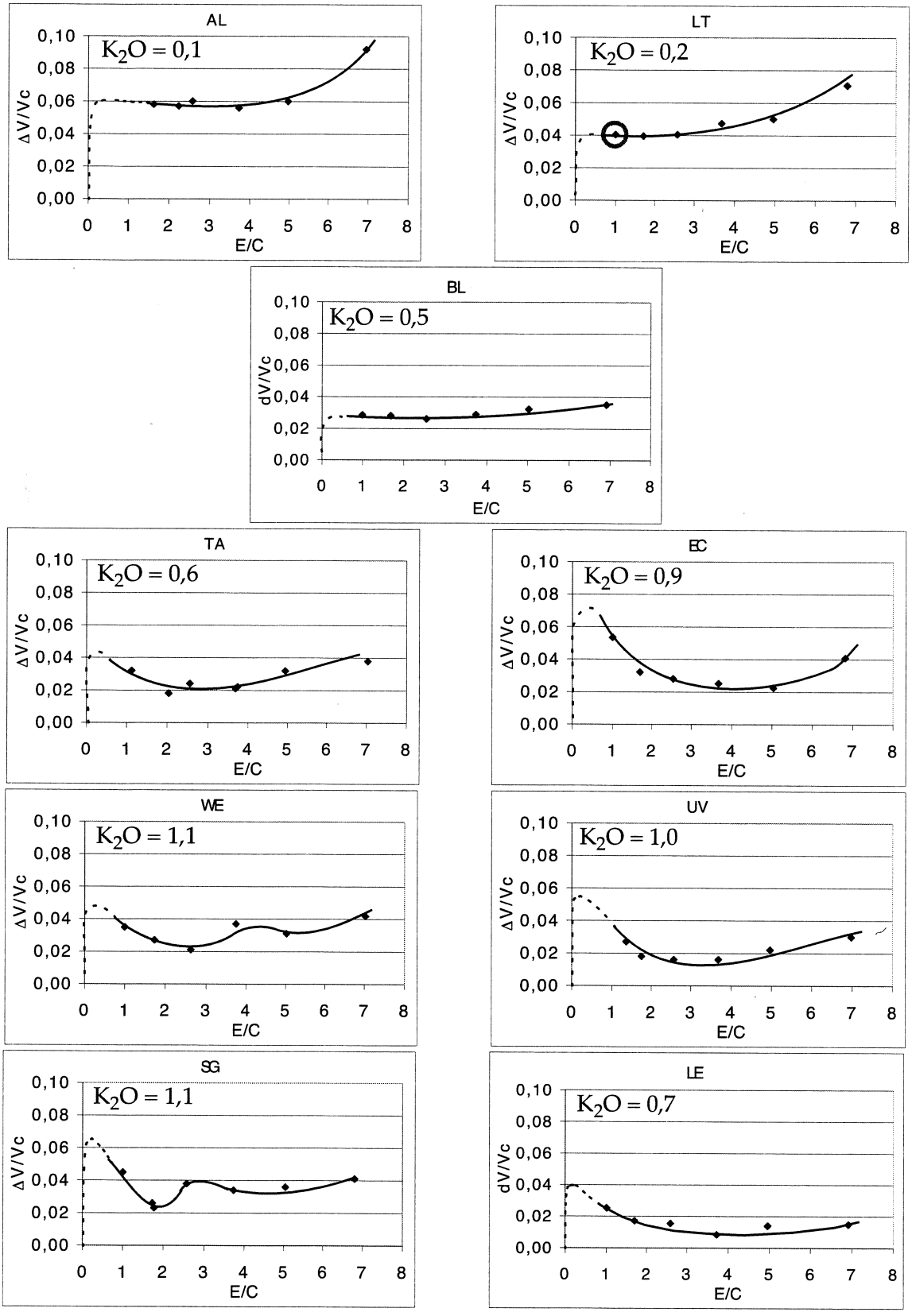


Figure 1.3: Relation entre le retrait chimique des suspensions cimentaires âgées de 2 heures et leur rapport E/C. Le point marqué par le cercle rouge a été identifié à la figure 7.2. Une légende indique la teneur en K_2O du ciment étudié.

Selon toute vraisemblance, si le retrait des suspensions cimentaires était exclusivement gouverné par la dissolution, la fonction $f(E/C) = \Delta V / V_c$ devrait être linéaire (exception faite du domaine où E/C tend vers 0). Nous verrons plus tard que l'on rejoint ce cas de figure lorsque des essais sont réalisés avec de l'alite ou de la belite. Avec le ciment, cependant, nous constatons que pour E/C inférieur à environ 4, la fonction $f(E/C) = \Delta V / V_c$ est, non pas croissante, mais plus ou moins décroissante. De plus, nous pouvons classer les courbes en deux groupes d'allure distincte. Dans l'un (les 3 graphes situés dans la partie supérieure de la figure 7.3), les courbes s'étalent autour de $1 < E/C < 4$; dans l'autre (les 6 graphes situés dans la partie inférieure de la figure 7.3), la convexité est nettement plus marquée.

La teneur en alcalis semble jouer un rôle important dans la distinction que nous venons de décrire. En effet, la convexité et la position relative par rapport à l'axe des abscisses de la courbe dépendent de la teneur en K_2O du ciment. Dans le domaine de dilution considéré, les ciments faiblement alcalins (AL, LT et BL) présentent un retrait chimique globalement constant. Dans ce cas, la diminution de la part due à l'hydratation est compensée par l'augmentation de la part due à la dissolution (figure 7.4).

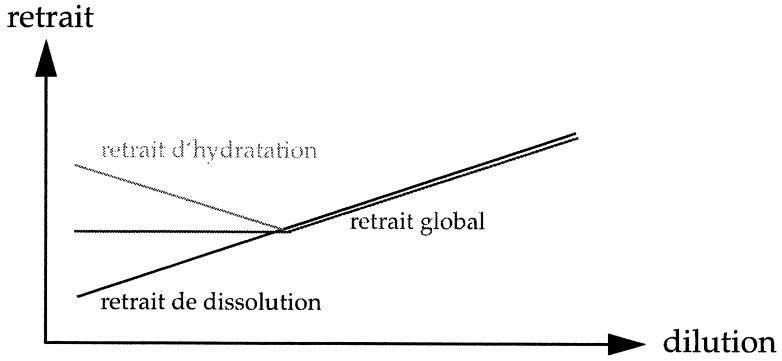


Figure 1.4: Représentation schématique de l'importance relative des deux principaux mécanismes de retrait chimique d'une suspension cimentaire: cas des ciments faiblement alcalins.

En revanche, le retrait global des ciments du second groupe, caractérisés par une plus forte teneur en alcalis, décroît au fur et à mesure que le rapport E/C augmente. Cette évolution suggère un accroissement du retrait dû à l'hydratation par rapport au cas précédent. Cette constatation est schématisée à la figure 7.5.

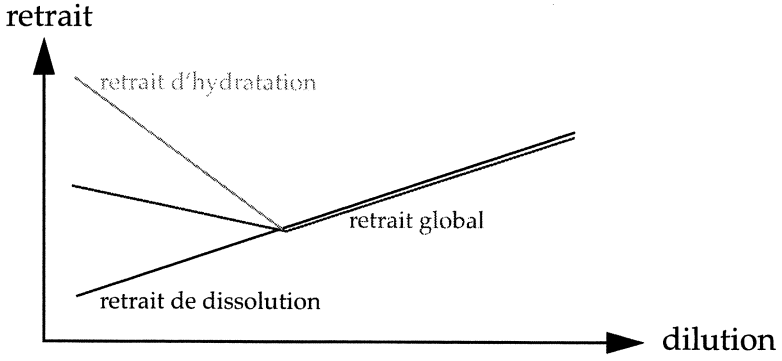


Figure 1.5: Représentation schématique de l'importance relative des deux principaux mécanismes de retrait chimique d'une suspension cimentaire: cas des ciments fortement alcalins.

Les causes de ce phénomène nous ramènent à la figure 5.23. Celle-ci représente la relation entre la solubilité du gypse et la concentration en hydroxydes alcalins. On voit tout de suite que la concentration en alcalins, par l'intermédiaire de la quantité de gypse dissous, est susceptible d'influencer le taux de formation d'ettringite. Lorsque la concentration en alcalins croît, ce qui dans notre cas revient à une diminution de E/C, la formation d'ettringite est favorisée. Dans le cas particulier où les ciments contiennent peu d'alcalis solubles, l'incidence d'une réduction de E/C sur la disponibilité en gypse demeure mineure. C'est précisément ce qui s'observe par le truchement du retrait chimique: une disponibilité en gypse croissante dans le cas général, invariante dans le cas particulier des ciments faiblement alcalins.

En comparant les temps de début de prise de clinkers plus moins alcalins et graduellement enrichis en sulfates de calcium, Sprung et Rechenberg [SPRU76] obtiennent des résultats analogues. Le début de prise du clinker peu alcalin s'avère quasi insensible à la teneur en gypse, celui-ci n'étant alors que peu soluble et donc consommé parcimonieusement. En revanche, lorsque le clinker est fortement alcalin la solubilité du gypse est élevée et, présent en faible quantité, il disparaît rapidement au profit de l'ettringite tandis que l'hydratation du C_3A cesse d'être inhibée. Dans ce dernier cas de figure, une élévation de la teneur en gypse entraîne un allongement du temps de prise.

Pour en venir à la pâte de ciment, il nous a semblé intéressant d'exprimer graphiquement la relation entre son retrait chimique précoce et la teneur en alcalis (Na_2O + K_2O) du ciment qui la compose. Le retrait pour E/C = 0,3 a été obtenu par une extrapolation des courbes présentées à la figure 7.3. Le résultat à la figure 7.6 montre qu'il existe bel et bien une relation de dépendance entre le paramètre «alcalis» et le retrait. Seul le ciment AL se distingue en raison de sa finesse de mouture élevée (500 m^2/kg).

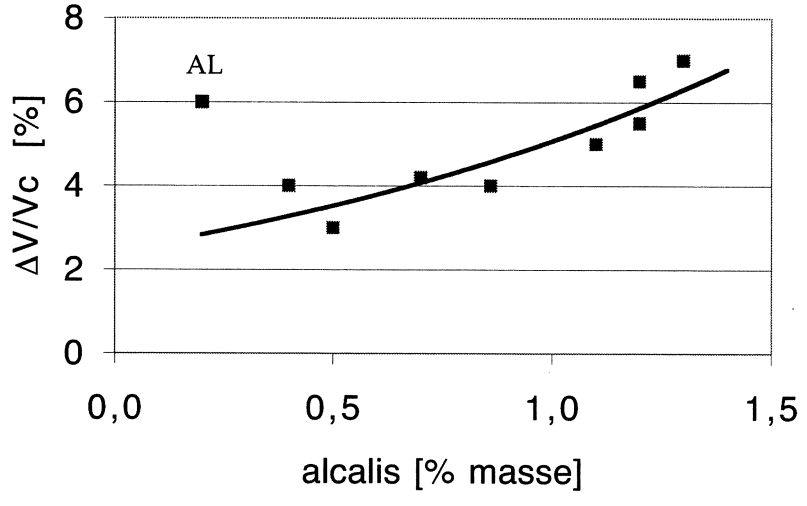


Figure 1.6: Relation entre le retrait chimique à l'âge de deux heures et la teneur en alcalis (Na_2O + K_2O). Les points encadrés de vert et de rouge correspondent, respectivement, à des ciments courants et au ciment AL.

Puisque la formation d'ettringite nécessite, non seulement du C_3A dissous, mais aussi du gypse dissous, et puisque la faible solubilité du gypse confère aux ions SO_4^{2-} un rôle limitatif, nous pouvons retenir le paramètre «alcalis» pour rendre compte, de manière empirique, de la quantité d'ettringite susceptible de se former durant les deux premières heures de l'hydratation. Une conséquence immédiate et pratique de ce résultat transparaît dans la spécificité de chaque ciment quant à sa demande en eau et

en plastifiant. Toutes choses égales par ailleurs, la consistance de la gâchée dépend de la quantité d'ettringite qui se forme au très jeune âge. Une gâchée faite de ciment faiblement alcalin sera plus fluide que son homologue réalisé avec un ciment conventionnel. En pratique, cela signifie que l'on peut, avec un ciment faiblement alcalin, formuler un béton dont le rapport E/C sera significativement abaissé.

L'hypothèse de la linéarité entre le niveau de retrait chimique et la dilution a été vérifiée avec de l'alite et de la belite. Les courbes de picnométrie sont résumées à la figure 7.7.

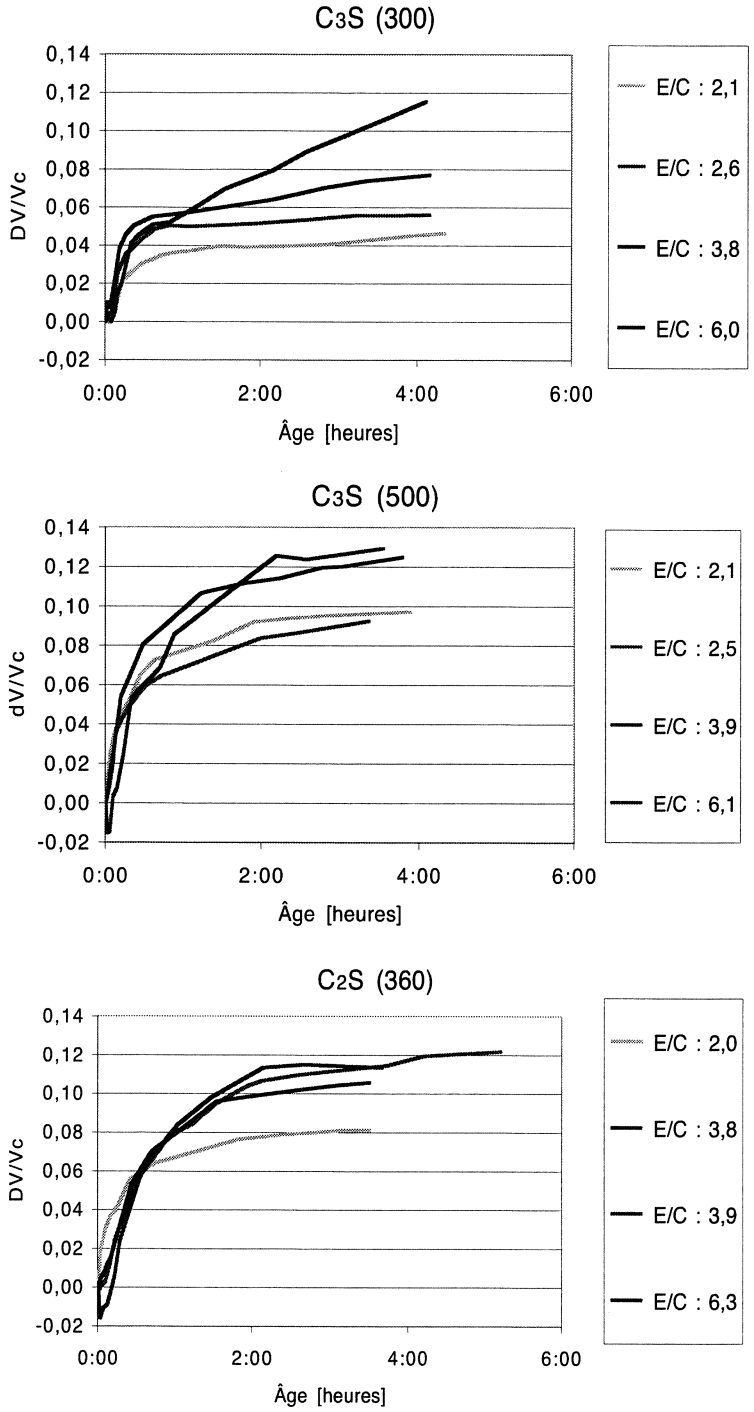


Figure 1.7: Alite et belite: évolution du retrait en fonction de l'âge des suspensions.

Leur exploitation mène au graphe de la figure 7.8 qui représente le retrait chimique à l'âge de deux heures en fonction de E/C_xS. L'ajustement des points est approximativement linéaire pour $E/C > 2$. En revanche, il est fort probable qu'en diminuant progressivement la proportion d'eau, le retrait tende de façon continue vers 0.

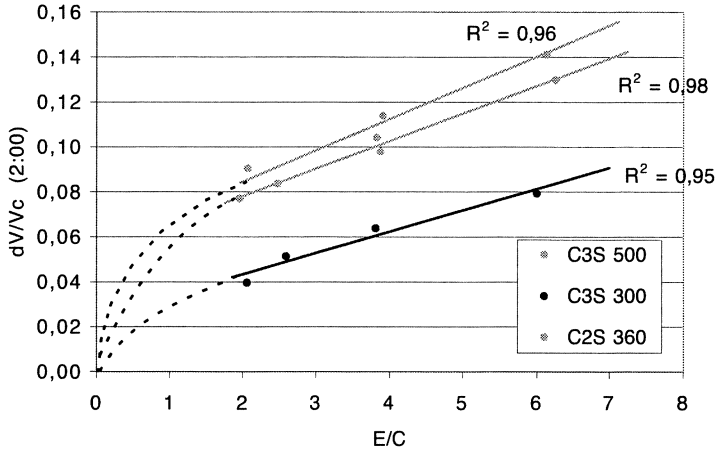


Figure 1.8: Relation entre le retrait chimique de suspensions d'alite et de belite âgées de 2 heures et leur rapport E/C_xS. La surface spécifique des silicates de calcium est indiquée (en m^2/kg) dans la légende.

Notons que le degré d'hydratation d'une pâte de C_3S à l'âge de deux heures s'élève à environ 1% (figure 5.4). Ce chiffre, établi pour $E/C < 1$, conjugué à la dilution ($E/C > 2$), suggère que le retrait chimique ici mesuré est, pour l'essentiel, à mettre sur le compte de la dissolution des silicates de calcium. Il ne s'agit donc pas de comparer ces résultats avec ceux, calculés (tableau 5.4), de la contraction volumique liée à la réaction d'hydratation complète, c'est-à-dire la transformation d'une phase solide initiale en une phase solide finale.

Conformément à notre attente, la quantité de C_3S dissous est d'autant plus importante que sa finesse de mouture est élevée. La diffusion des ions dans la phase aqueuse étant relativement lente comparée à la cinétique d'hydroxylation, les espèces ioniques s'accumulent à proximité des surfaces. Un profil de concentration ionique se met en place et l'hydroxylation est ralentie. C'est pourquoi, au cours de cette première phase, le retrait volumique est d'autant plus marqué que la quantité de surface en contact avec l'eau est élevée. Les courbes C_3S (300) et C_3S (500) de la figure 7.7 illustrent ce phénomène. L'ampleur de la phase de retrait initiale, qui correspond grosso modo à la première demi-heure d'hydratation, est bien moindre dans le cas de l'alite 300 qu'elle ne l'est dans le cas de l'alite 500.

Lorsque, localement, la solution est saturée par rapport à au moins une des espèces ioniques issues de la dissolution, le gradient de concentration maximal est atteint. Un régime permanent s'instaure et le retrait volumique lui correspondant est modeste.

L'écart observé entre C_3S (300) et C_3S (500) donne à penser que l'influence de la surface spécifique sur le retrait précoce est primordiale. C'est la raison pour laquelle, les résultats liés au C_2S surprennent. Bien que de surface spécifique comparable à celle du C_3S 300, le niveau de retrait du C_2S 360 est proche de celui du C_3S 500.

Une tentative d'explication découle de l'observation détaillée des courbes. Celles-ci montrent une différence de pente initiale entre le C_2S et le C_3S (figure 7.7) qui suggère que la dissolution du C_2S serait plus lente que celle du C_3S. Par conséquent, l'écart entre les cinétiques d'hydroxylation du C_2S et de diffusion ionique en phase aqueuse seraient moins marqué que dans le cas du C_3S. Si tel est le cas, l'apparition du régime permanent est retardée et la phase d'hydroxylation rapide est prolongée d'autant, avec, pour effet, un retrait de dissolution relativement plus élevé.

2 Retrait endogène hydrique

Aussi bien le mesurage volumique que le mesurage linéaire du retrait endogène hydrique font apparaître une certaine dépendance avec la teneur en C_3A du ciment. La corrélation est améliorée lorsque la teneur en C_3A est augmentée d'une fraction de la teneur en C_4AF, ce qui se justifie pleinement puisque la ferrite n'est pas une phase inerte et réagit, au même titre que l'aluminate, avec les sulfates. Les figures 7.9 et 7.10 illustrent la relation entre le retrait endogène et un facteur R, défini de la manière suivante:

$$R = (C_3A + 0,1C_4AF)\frac{Blaine}{350} \tag{2.1}$$

Cette équation quantifie la susceptibilité au retrait hydrique endogène d'un ciment. Elle exprime une mesure de la quantité d'eau qui a été consommée par la formation d'ettringite.

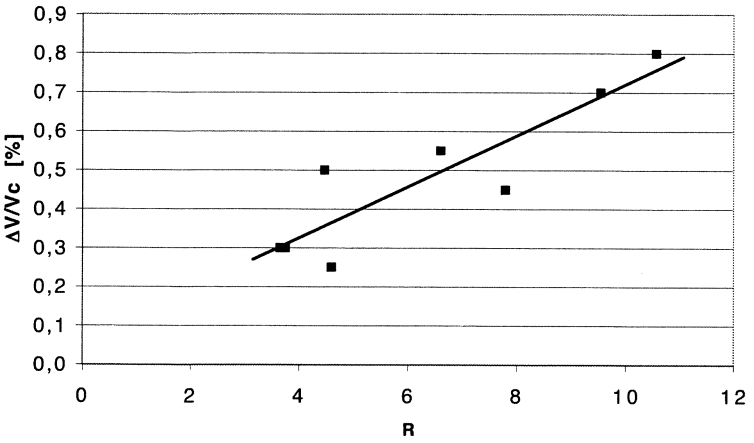


Figure 1.9: Relation entre le retrait endogène hydrique d'une pâte de ciment âgée de 7 jours et la susceptibilité au retrait R = (C_3A + 0,1 C_4AF)·Blaine/350; résultats volumiques obtenus par gravimétrie.

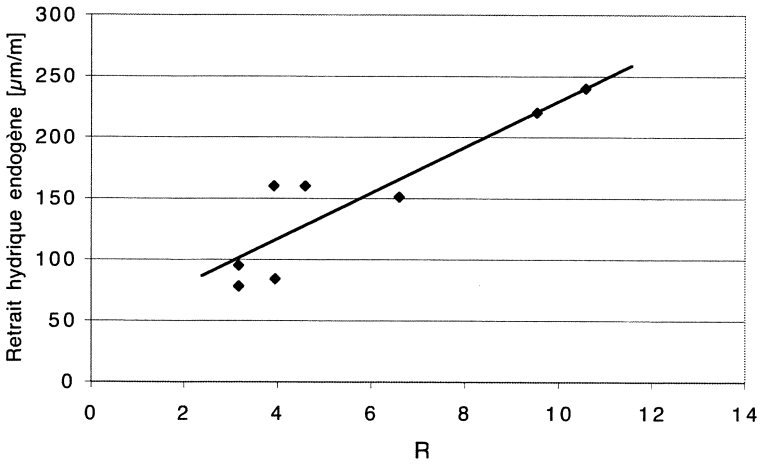


Figure 1.10: Relation entre le retrait endogène hydrique d'un béton âgé de 20 jours et la susceptibilité au retrait R = (C_3A + 0,1 C_4AF)·Blaine/350; résultats obtenus par mesurage linéaire avec le cube instrumenté.

Pareillement, les travaux de Tazawa et Miyazawa [TAZA00] suggèrent une dépendance entre le retrait hydrique endogène et l'hydratation des constituants C_3A et C_4AF. Ils expriment cette relation par la formule suivante:

$$\varepsilon(t) = \mathbf{a}\cdot\alpha_{C3S}(t)\cdot(C_3S\%) + \mathbf{b}\cdot\alpha_{C2S}(t)\cdot(C_2S\%) + \mathbf{c}\cdot\alpha_{C3A}(t)\cdot(C_3A\%) + \mathbf{d}\cdot\alpha_{C4AF}(t)\cdot(C_4AF\%)$$

Dans cette formule ε représente le retrait, α_i le degré d'hydratation et (i%) la teneur du ciment en constituant i. Les constantes **a, b, c,** et **d** ont été définies par une analyse de régression faisant appel à des données expérimentales. Les auteurs ont démontré que les constantes obéissent à l'inégalité suivante: **a, b << c, d.**

3 Synthèse des processus endogènes

L'hydratation, en tant que processus chimique, régit le comportement dimensionnel endogène des matériaux cimentaires. Il n'est donc pas étonnant que les variations de volume, notamment la contraction, soient tributaires de la composition minéralogique et chimique du ciment.

Tant que le mélange eau plus ciment se trouve à l'état de suspension, celle-ci se contracte pour la simple raison que le bilan volumique des réactions d'hydratation est négatif. Le procédé picnométrique permet de suivre précisément cette phase du retrait. Nous avons pu mettre en évidence que la contraction dépend avant tout de la susceptibilité du système à former de l'ettringite. D'une part, les calculs démontrent que le bilan volumique de la réaction entre l'aluminate et le gypse est de loin le plus élevé (en valeur absolue) et d'autre part, nous avons constaté que le retrait dépend des teneurs en aluminate et alcali du ciment employé. Tandis que le rôle du C_3A est clair, celui des alcalis est surprenant puisqu'ils ne participent pas directement à la réaction. En fait, en influençant la solubilité du gypse, ils contrôlent indirectement le taux de formation d'ettringite.

Dès que le mélange eau plus ciment se solidifie, la perte de volume solide se manifeste, non plus par une contraction, mais par la création de pores. Ces pores, en tant qu'espace rempli de solution interstitielle, se vident progressivement au profit de l'avancement de l'hydratation. Avec cette forme de séchage, se met en place un nouveau processus de retrait, le retrait hydrique, qui se fonde sur des phénomènes d'ordre physique.

Nous constatons, néanmoins, une relation entre la teneur en aluminate du ciment et l'amplitude du retrait hydrique. L'influence ne s'exerce pas au niveau des mécanismes physiques mais plutôt sur les conditions d'humidité qui règnent dans le réseau poreux au moment de la solidification. Celles-ci sont (à E/C constant) bien plus sévères si d'abondantes quantités d'ettringite ont préalablement été produites.

L'aluminate, et dans une moindre mesure le ferroaluminate, interviennent aussi bien pour le retrait au très jeune âge (2 heures) que pour le retrait à 7 ou 20 jours. En revanche, les alcalins ne semblent jouer un rôle qu'au tout début de l'hydratation. Retenons, qu'ils n'agissent pas sur la quantité totale d'ettringite formée par le système, mais seulement sur la vitesse de sa formation. Sur une longue durée, et à condition que la teneur en sulfates soit suffisamment élevée, le facteur limitatif se résume aux surfaces de C_3A en contact avec la solution.

Dans la mesure où cette étude porte sur des ciments du commerce, l'ensemble de leurs caractéristiques physico-chimiques est très hétérogène. Nous n'avons, de plus, pas tenu compte de la distinction entre la teneur totale en oxydes alcalins et sa fraction instantanément soluble. Celle-ci dépend avant tout de la teneur en SO_3 du clinker [TAYL90], une valeur dont nous ne disposions pas. C'est dommage car la connaissance du rapport sulfates/alcalis permet de convenablement évaluer les quantités de K_2SO_4 et Na_2SO_4 dissoutes dans la solution interstitielle. C'est là, la raison pour laquelle notre travail sur le retrait chimique révèle plutôt des tendances que des règles précises.

4 Influence de l'alcalinité naturelle sur le retrait hydrique

Il existe un certain nombre d'études, indépendantes entre elles, qui font apparaître une relation entre l'amplitude du retrait hydrique et la teneur en alcalins.

Selon les résultats d'une collaboration avec Hoffmann et Leemann [HOFF02], qui ont fabriqué deux bétons de formulation identique mais en employant des ciments qui se distinguent notamment par leur teneur en alcalins, il y aurait une différence de l'ordre de 14% entre les valeurs du retrait à 91 jours (figure 7.11).

L'ajustement de leurs points expérimentaux avec la formule:

$$\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_\infty t}{\tau + t} \qquad \text{où} \qquad \varepsilon_\infty = \varepsilon(t \to \infty) \qquad \text{et} \qquad \tau = t\left(\frac{\varepsilon_\infty}{2}\right) \tag{2.2}$$

permet de tracer une courbe qui tend vers ε_∞, la valeur extrapolée du retrait ultime. Cette dernière est, pour chaque béton, indiquée à la figure 7.11. Conformément à ce modèle, à $t \to \infty$, la différence de retrait atteindrait 19%.

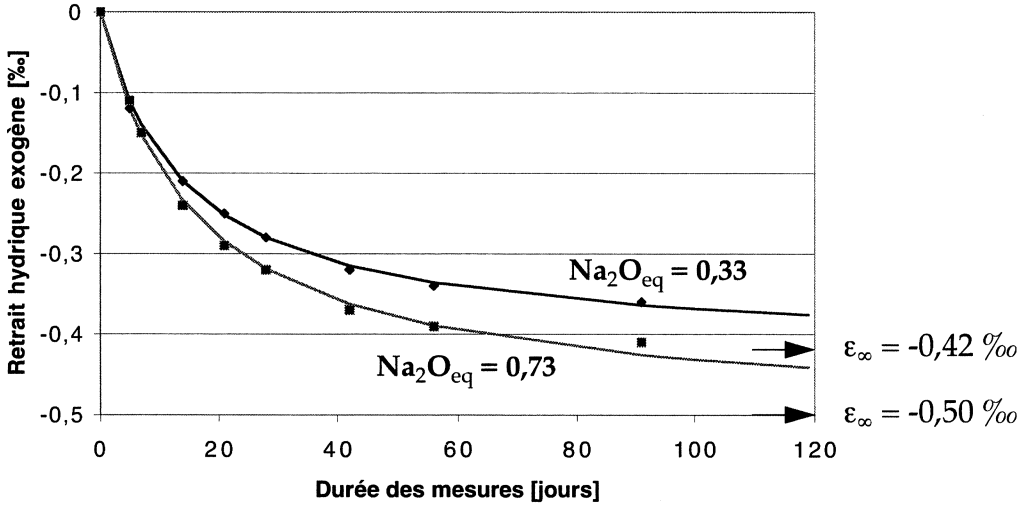


Figure 1.11: Influence de la teneur en alcalins sur l'évolution du retrait hydrique exogène de bétons 0/16 avec E/C = 0,36. Les points expérimentaux de Hoffmann et Leemann [HOFF02] sont ajustés par des courbes calculées à l'aide de la formule $\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty t/(\tau + t)$. *La teneur en alcalins* ($Na_2O_{eq} = Na_2O + 0{,}66K_2O$) *ainsi que le retrait ultime sont indiqués en marge des courbes.*

Dans notre laboratoire, nous avons à deux reprises comparé la contraction hydrique de bétons ou mortiers fabriqués avec des ciments plus ou moins alcalins. Les résultats (figures 7.12 et 7.13) sont conformes à ceux établis par Hoffmann et Leemann: le ciment le plus alcalin conduit au retrait le plus élevé. En comparant les ciments EC et LT ainsi que les ciments SG et TA, nous constatons, à une échéance d'environ 1 an, des écarts de l'ordre de 15% et 23% respectivement.

Il est communément admis que, à rapport E/C constant, le retrait est proportionnel au volume d'hydrates que contient la pâte de ciment durcie. Parmi les nombreux paramètres physico-chimiques qui caractérisent un ciment, il en existe deux en particulier qui conduisent à de fortes proportions de produits d'hydratation: la finesse de mouture et la teneur en silicates. Conformément à cette hypothèse, il faudrait, par exemple, s'attendre à ce que le retrait du ciment LT (CEM I 52,5) soit plus élevé que

celui des ciments EC (CEM I 42,5) ou WE (CEM I 42,5). Nos exemples montrent pourtant que la teneur en alcalis constitue le paramètre dominant. Il influence le retrait quelque soit la composition ou la finesse des ciments que l'on compare.

En admettant qu'il s'agit là, non pas de circonstances fortuites, mais véritablement d'une relation de cause à effet, nous nous sommes attachés à vérifier ces observations sur des systèmes cimentaires artificiellement enrichis en NaOH ou KOH.

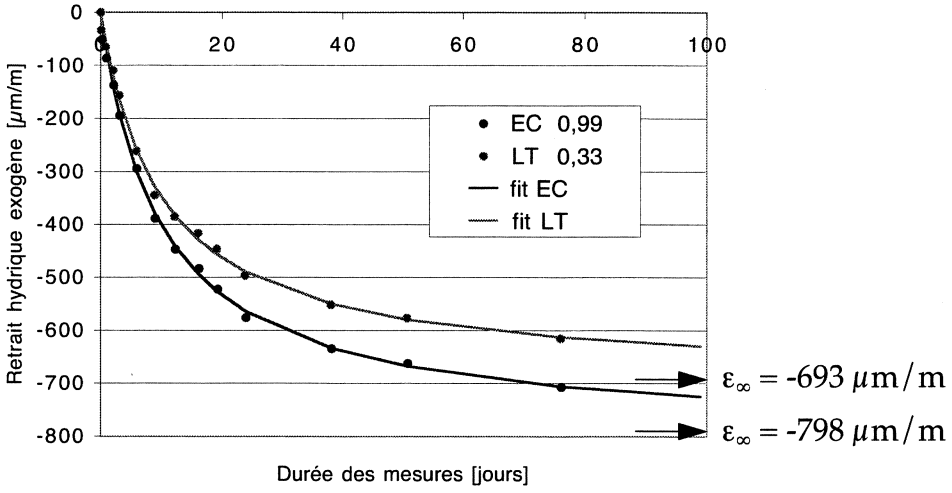


Figure 1.12: Evolution du retrait hydrique exogène de mortiers fabriqués avec les ciments EC et LT; le rapport E/C = 0,34. Les points expérimentaux sont ajustés par des courbes calculées à l'aide du modèle $\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty t/(\tau + t)$. *Les retraits extrapolés à* $t \rightarrow \infty$ *sont inscrits en marge des courbes. Les valeurs de* Na_2O_{eq} *sont indiquées dans la légende.*

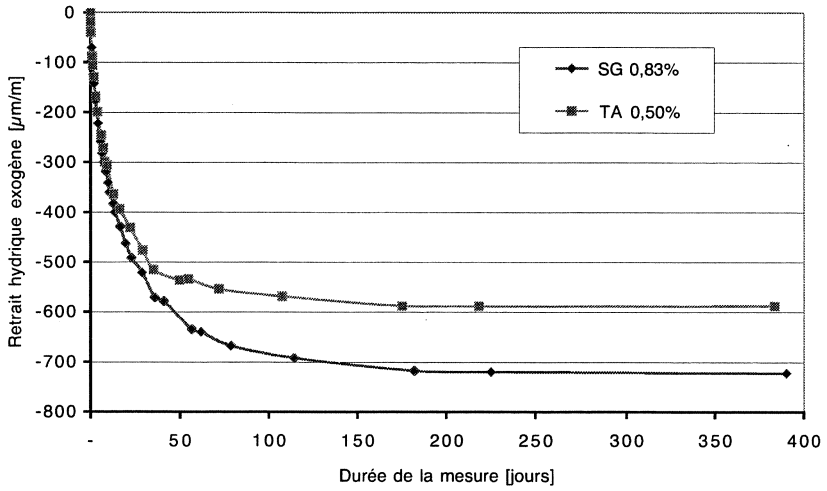


Figure 1.13: Evolution du retrait hydrique exogène d'un béton en fonction de la teneur en alcalis (Na_2O_{eq}) *des ciments employés pour sa fabrication (granulats 0/16; E/C = 0,40). Les valeurs de* Na_2O_{eq} *sont indiquées dans la légende.*

5 Les campagnes d'enrichissement en alcalis

Les expériences d'enrichissement de la phase aqueuse en hydroxydes alcalins relèvent d'une approche phénoménologique dont le but est de confirmer les précédentes observations. A ce stade de notre recherche, l'étude de la relation entre le taux d'alcalis présents dans le ciment ou dans la solution interstitielle et le retrait hydrique a été menée sans faire d'hypothèses sur les raisons de ce lien.

Suivant les graphiques de la figure 7.14, nous constatons que le retrait des mortiers fabriqués avec du ciment LT croît en fonction de la quantité d'alcalis ajoutée à l'eau de gâchage. De plus, le choix de l'élément alcalin (Na^+ ou K^+) ne semble pas modifier fondamentalement la nature du phénomène.

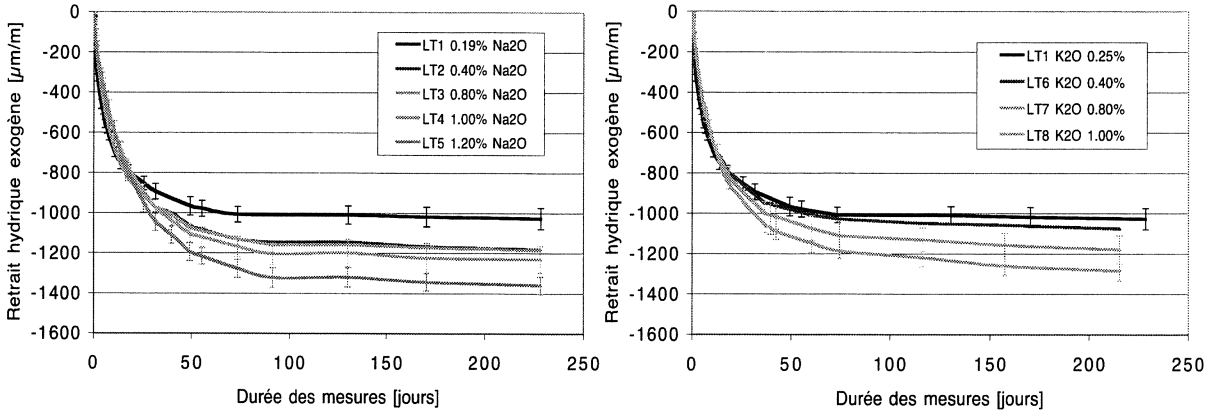


Figure 1.14: Evolution du retrait hydrique exogène pour différents taux d'enrichissement en Na_2O (à gauche) et en K_2O (à droite). Les teneurs en (Na, K)$_2O$ sont indiquées dans la légende. Les barres verticales marquent l'écart type. La courbe LT1 correspond aux mesures effectuées avec le mortier de référence.

L'expérience a été reconduite avec deux autres types de ciment. Comme le montre la figure 7.15, le retrait des mortiers fabriqués avec du ciment WE est, comme dans l'exemple ci-dessus, sensiblement dépendant du degré d'enrichissement.

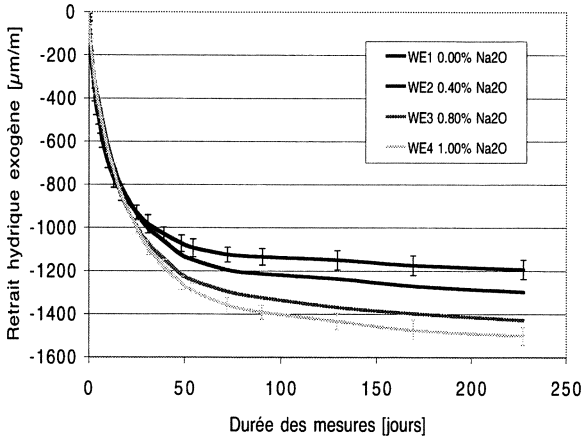


Figure 1.15: Evolution du retrait hydrique exogène du mortier à base de ciment WE pour différents taux d'enrichissement en Na_2O. Les teneurs en Na_2O sont indiquées dans la légende. Les barres verticales marquent l'écart type. La courbe WE1 correspond aux mesures effectuées avec le mortier de référence.

Rappelons que les courbes de retrait représentent le résultat moyen d'un lot de 4 éprouvettes. Dans le cas des mortiers à base de ciment LT et WE, le calcul de l'écart-type nous montre que, dans l'ensemble, l'accroissement observé est significatif.

A l'inverse, les mortiers AL2, AL6 et AL7 ne présentent pas d'augmentation notable du retrait par rapport à l'échantillon de référence AL1 (figure 7.16). Cette apparente insensibilité à l'enrichissement peut a priori être mise sur le compte de la qualité du ciment AL. En effet, de type CEM I 52,5, composé à 70% de C_3S et de grande finesse de mouture (500m^2/kg), ce ciment, en s'hydratant, forme très rapidement une importante quantité de C-S-H. Aussi, l'ajout de NaOH pourrait ne pas avoir d'influence marquante sur la concentration ionique par unité de surface de pâte de ciment hydratée.

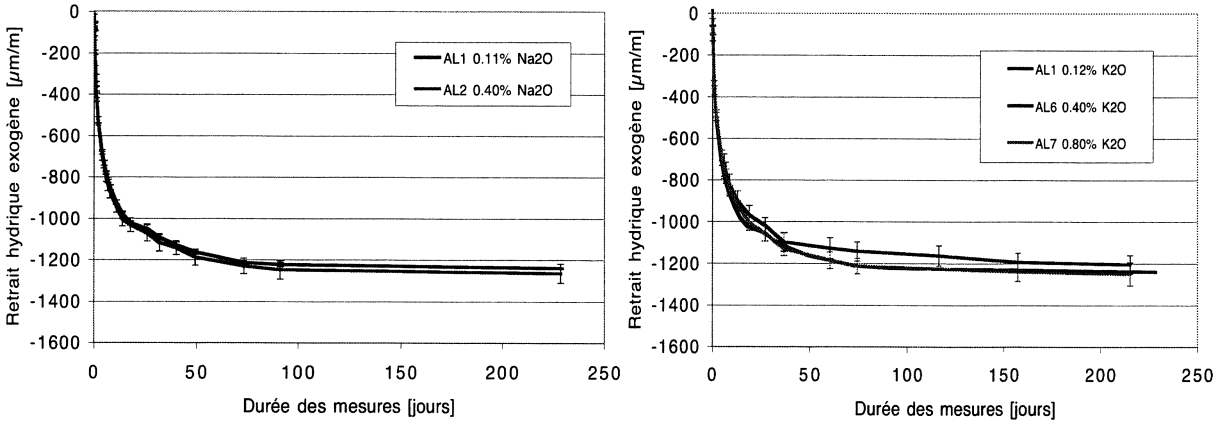


Figure 1.16: Evolution du retrait hydrique exogène du mortier à base de ciment AL pour différents taux d'enrichissement en Na_2O. Les teneurs en Na_2O sont indiquées dans la légende. Les barres verticales marquent l'écart type. La courbe AL1 correspond aux mesures effectuées avec le mortier de référence.

Le comportement distinct du mortier à base de ciment AL suggère que la relation observée entre la teneur en alcalis et le retrait hydrique dépend du rapport entre le nombre d'ions Na^+ ou K^+ présents dans le système et la quantité d'hydrates formée. Une interaction entre les ions et le C-S-H semble ainsi constituée. Il reste à élucider la nature de cette interaction.

En guise de résumé, la figure 7.17, établie après avoir calculé à l'aide de l'équation 6.1 les retraits ultimes des mortiers fabriqués avec les ciments LT et WE, rend compte de l'influence de la teneur totale en alcalis ($Na_2O + K_2O$) sur cette grandeur. La disposition des points expérimentaux montre qu'il existe une corrélation approximative entre le retrait hydrique et la teneur en alcalis. Sachant que les ciments usuels contiennent entre 0,4 et 1,3 % d'oxydes de sodium et de potassium, nous constatons que le choix d'un ciment à faible teneur en alcalis conduit à une réduction significative (jusqu'à 40%) de la déformation hydrique de nos mortiers. Par souci d'exactitude, il nous faudrait, ici, tenir compte de la distinction entre la fraction d'alcalis immédiatement soluble, présente dans le ciment anhydre sous forme de sulfates, et la fraction dite insoluble, présente en solution solide de substitution dans les phases minérales anhydres, notamment dans les aluminates de calcium. De fait, cette dernière fraction est également soluble mais elle l'est de manière différée, en relation avec la progression de l'hydratation. C'est la raison pour laquelle, passées les premières minutes, les concentrations en Na^+ et K^+ dans la solution interstitielle et le degré d'avancement de

l'hydratation évoluent de conserve [LONG73]. Une telle distinction, fort importante pour l'étude des phénomènes précoces (cf paragraphe 3), perd de son importance lorsque le matériau cimentaire est âgé de quelques jours et plus.

Remarquons également que les bétons réalisés avec des ciments composés aux cendres volantes ou au laitier peuvent, le cas échéant, contenir bien plus d'alcalis que s'ils étaient réalisés avec du ciment Portland uniquement. En contrepartie, la réaction pouzzolane fixe une quantité appréciable de K_2O.

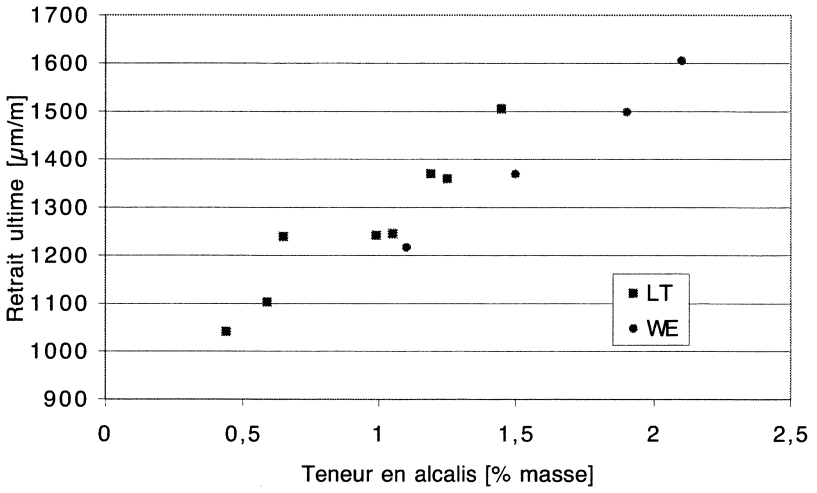


Figure 1.17: Influence de la teneur en alcalis sur la valeur extrapolée du retrait ultime des mortiers à base de ciment LT et WE.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux nous conduit, finalement, à formuler deux scénarios qui pourraient expliquer la plus grande capacité de déformation hydrique des matériaux cimentaires les plus riches en alcalis:

- Une approche intéressante consiste à relier les concentrations des ions $[Na^+]$, $[K^+]$ et $[Ca^{2+}]$. Nous avons vu au chapitre 5 que la concentration d'équilibre de Ca^{2+} est d'autant plus faible que les concentrations en Na^+ et K^+ sont élevées. Par ailleurs, nous savons que la stoechiométrie du C-S-H dépend du rapport Ca/Si de la solution dans laquelle il se développe. Une variation de la concentration en ions alcalins est donc susceptible d'avoir un effet sur la morphologie du C-S-H, un empilement régulier de feuillets, par exemple, étant mieux à même de se déformer qu'une structure en château de cartes. Les résultats expérimentaux de Geiker [GEIK83] corroborent ce scénario. En effet, ils mettent en évidence une relation inversement proportionnelle entre le retrait chimique à l'âge de trois mois de diverses pâtes de ciment et l'enrichissement de l'eau de gâchage en NaOH. C'est là une indication que plus l'alcalinité de la solution interstitielle est élevée, moins le C-S-H qui s'y développe est poreux.
- Une seconde possibilité d'explication est fournie par l'adsorption des cations à la surface négativement chargée des hydrates. Dans la mesure où les ions Ca^{2+} ne suffisent pas à compenser la charge de surface, le complément de charge positive est assuré par les ions Na^+ et K^+. Chaque ion étant enveloppé d'une ou plusieurs couches de molécules d'eau, l'ensemble est d'autant plus volumineux que les ions amassés à proximité des surfaces sont nombreux. Ceci explique pourquoi la pression de disjonction dans un pore saturé dépend de la concentration ionique de la solution aqueuse. A l'évaporation, les surfaces tendent à se rapprocher,

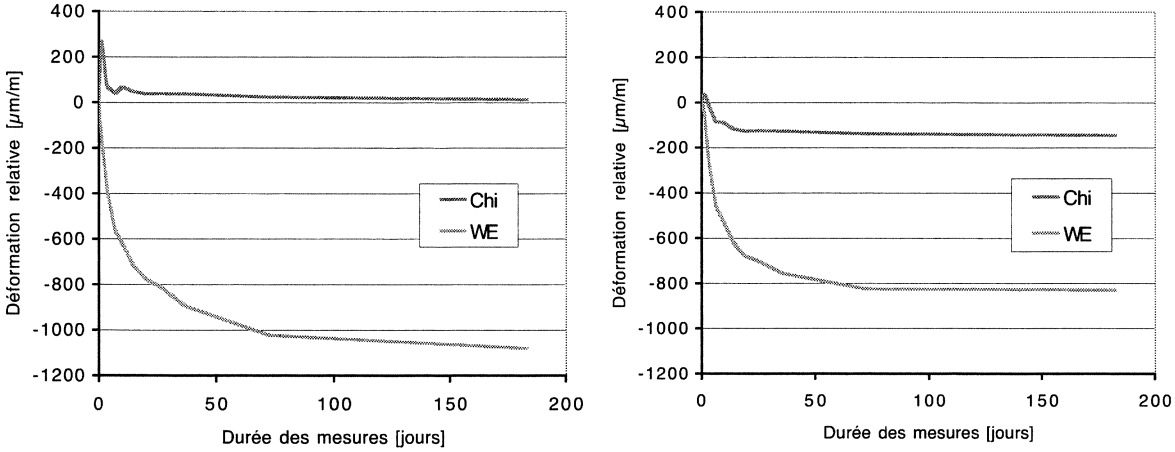
provoquant en cela le retrait macroscopique. Ce retrait sera d'autant plus prononcé que la pression de disjonction due à la structuration de l'eau aura été importante. Bien sûr, cette même pression de disjonction se trouve réduite lorsque les forces attractives de corrélation ionique forment des ponts de calcium entre les particules en suspension. Ainsi que le montre les calculs de Huerta et al. [HUER92], la cohésion est alors d'autant plus manifeste que la concentration en ions Ca^{2+} est élevée.

En principe, les deux scénarios exposés ci-dessus ne s'excluent pas l'un l'autre. Le premier privilégie un changement de morphologie du C-S-H, tandis que le second recourt aux forces d'interaction entre les parois d'un pore de dimension colloïdale.

Au cours du paragraphe suivant, nous allons franchir une étape supplémentaire et observer le retrait d'un système cimentaire dépourvu de portlandite.

6 Le ciment Chichibu et son enrichissement en portlandite

Considérons d'abord une étude comparative qui, cette fois, concerne les ciments Chichibu et WE. On constate (figure 7.18) que, dans l'ensemble, les mortiers fabriqués avec le ciment Chichibu sont peu enclins à se déformer au cours de leur séchage. En fait, le mortier Chi manifeste au jeune âge une expansion de courte durée mais néanmoins suffisante pour compenser le retrait qui suit. Cette expansion est probablement due à la formation d'une phase de type ettringite après la prise. Si, en revanche, le mesurage du retrait ne débute qu'à l'âge de 28 jours, ce mécanisme de compensation devient caduc et nous observons une diminution réelle, quoique modeste, de la longueur des éprouvettes.



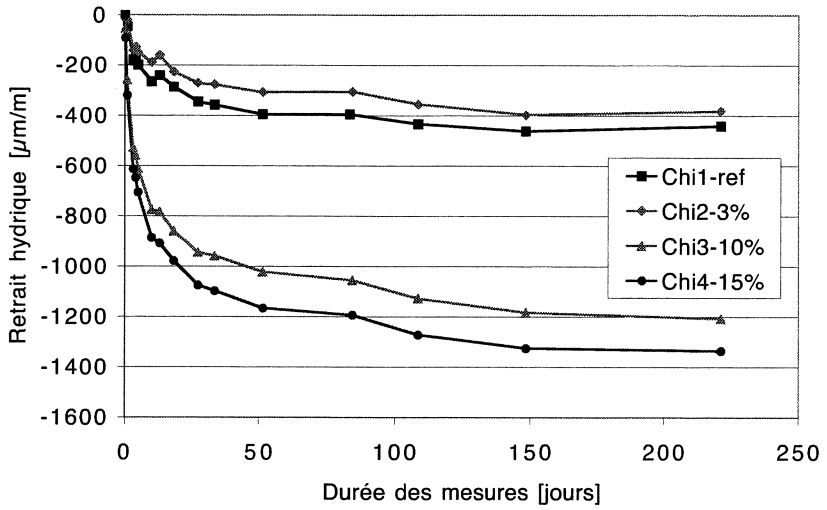
Âge = 1 jour; S/C = 0,66; E/C = 0,33 — Âge = 28 jours; S/C = 3; E/C = 0,35

Figure 1.18: Comparaison de la déformation relative de mortiers en cours de séchage; les mortiers se distinguent par le ciment employé pour leur fabrication.

La pâte de ciment durcie Chi ne contient pas de portlandite. Pour nous assurer que c'est bien là la raison pour laquelle son retrait hydrique est si faible, nous avons entrepris une campagne d'enrichissement en $Ca(OH)_2$. Les résultats présentés à la figure 7.19 confirment qu'il existe effectivement une relation majeure entre la portlandite et la déformation. Le lien qui les unit semble être de type «tout ou rien»: soit les ions Ca^{2+} sont entièrement consommés et, par conséquent, le niveau du retrait reste inhabituellement bas, soit ils saturent la solution interstitielle et le retrait croît abruptement d'un facteur trois. Compte tenu de la différence du rapport sable / ciment, notons le niveau comparable du retrait des mortiers Chi3, Chi4 et WE, ce dernier apparaissant à la figure 7.18.

Une diffraction aux rayons X de la série des mortiers Chi1, Chi2, Chi3 et Chi4 vérifie l'absence de portlandite dans les deux premiers. En revanche, les substances Chi3 et Chi4 donnent chacune naissance à un pic caractéristique du minéral portlandite. Son intensité croît en fonction de l'enrichissement.

Après avoir été conservées pendant plusieurs mois à 60% HR, deux éprouvettes de chaque mortier ont été séchées en étuve à 105°C. Leur perte de poids entre le début et la fin du séchage est assimilée à la masse d'eau évaporée. La figure 7.20 illustre les résultats. Comme pour le retrait et comme pour la détection de la portlandite, la masse relative d'eau évaporable départage les mortiers en deux groupes nettement distincts. A 60% HR, l'eau se répartie entre l'adsorption multicouche et l'eau intracris-



Âge = 10 jours; S/C = 1,5; E/C = 0,28

Figure 1.19: Influence de la teneur en portlandite sur l'évolution du retrait hydrique exogène de mortiers 0/4 fabriqués avec du ciment Chichibu. Les étapes de l'enrichissement sont indiquées dans la légende sous forme de quantité de portlandite ajoutée en % de la masse de ciment anhydre.

talline. En confrontant les résultats à ce que nous savons sur l'influence que possède le rapport Ca/Si sur la structure du C-S-H (chapitre 5), nous sommes tentés de dire que les mortiers Chi1 et Chi2 renferment plus d'eau intracristalline que ne le font les mortiers Chi3 et Chi4 puisque la structure du C-S-H dans Chi1 et Chi2 se rapprocherait de celle, relativement ordonnée, de la tobermorite. L'explication que nous venons de proposer revient, en définitive, à corréler la majeure partie de la perte d'eau avec la quantité d'eau intracristalline disponible. Cette hypothèse rejoint les explications proposées par Feldman [FELD68] à propos de l'isotherme de sorption présenté à la figure 1.2.

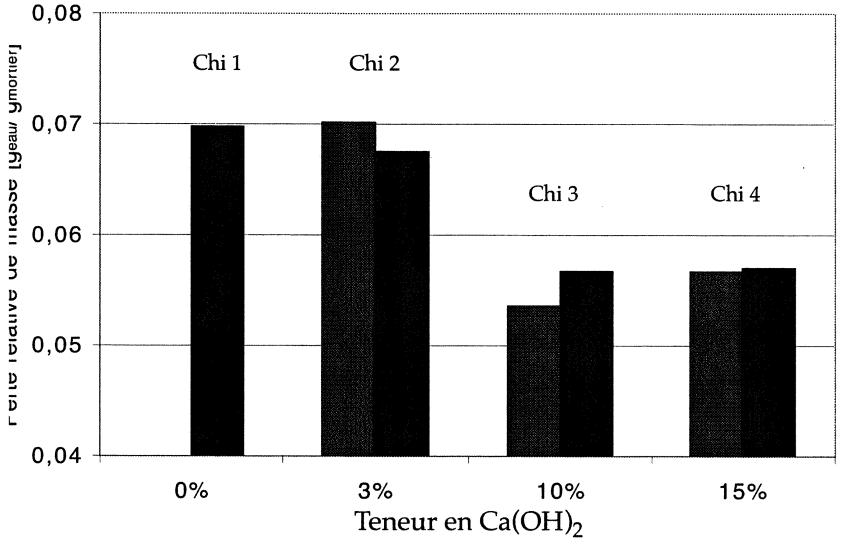


Figure 1.20: Perte de masse (en % du poids du mortier sec) due au séchage à 105°C des éprouvettes Chi1, Chi2, Chi3 et Chi4 préalablement équilibrées à 60% HR.

7 Evaluation du rôle des mécanismes capillaires

7.1 Retrait des éprouvettes après un traitement hydrofuge

Le traitement hydrofuge est destiné à protéger le béton de l'humidité en arrêtant l'absorption capillaire. Le recouvrement, probablement discontinu, des surfaces internes par un film hydrofuge garantit la quasi absence d'eau dans le réseau capillaire. D'après un modèle présenté par Carmeliet [CARM02], il y aurait de-ci de-là des poches d'eau liées à des portions de surface demeurées hydrophiles. La majorité des pores colloïdaux, en revanche, n'est pas affectée par le traitement hydrofuge. Cette distinction apparaît nettement à la figure 7.22.

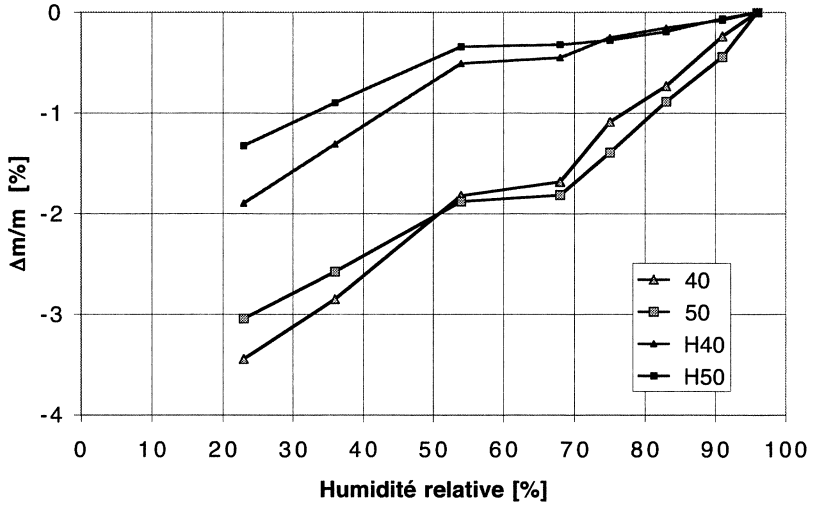


Figure 1.21: Isotherme de désorption (la variation de masse est rapportée à la masse sèche): influence du traitement hydrofuge. Les mortiers 40 et 50 se distinguent par leur rapport E/C, respectivement égal à 0,40 et 0,50. Les éprouvettes H40 et H50 sont hydrofugées à coeur.

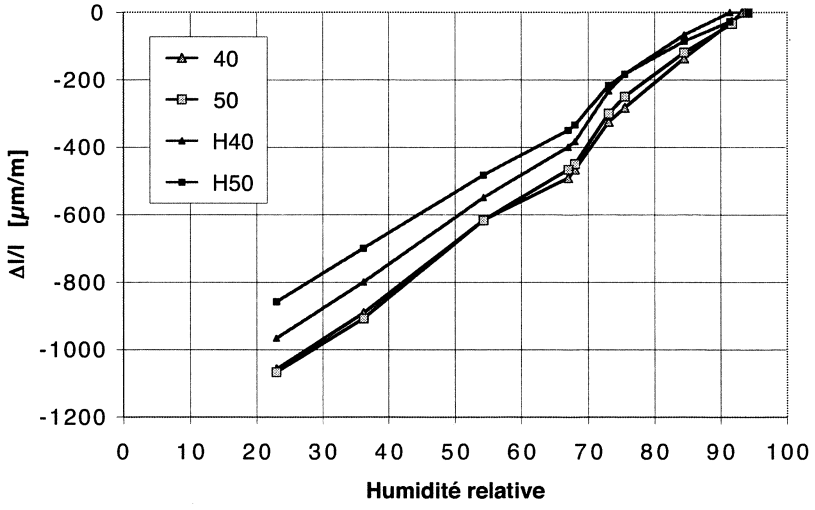


Figure 1.22: Isotherme de déformation hydrique: influence d'un traitement hydrofuge. Les mortiers 40 et 50 se distinguent par leur rapport E/C, respectivement égal à 0,40 et 0,50. Les éprouvettes H40 et H50 sont hydrofugées à coeur.

Entre 96% et 68% HR, les éprouvettes hydrofugées libèrent environ 4 fois moins d'eau que leurs pendants non-traités. Lorsque le séchage se poursuit au-delà de 68% HR, la distinction entre les éprouvettes traitées et non-traitées s'efface. Ce domaine d'humidité relative correspond aux pores dans lesquels les molécules de silane n'ont pu pénétrer. En basant l'estimation sur l'équation de Kelvin, seraient concernés les pores de rayon inférieur à 3 nm.

En relation avec la figure 7.22, l'isotherme de déformation hydrique est présenté à la figure 7.23. Ici, nous constatons d'emblée que le retrait des éprouvettes traitées et non-traitées est fort semblable. Ce comportement, en apparente contradiction avec l'isotherme de désorption, suggère cependant que la vidange capillaire ne participe pratiquement pas à la déformation. Manifestement, les mécanismes du retrait hydrique se déroulent essentiellement au niveau de la porosité colloïdale.

L'accroissement du retrait en fonction du séchage serait donc à mettre sur le compte, non pas d'une diminution de la dimension des ménisques capillaires, mais sur les effets conjoints des deux phénomènes suivants:

- la fraction de pores colloïdaux en contact avec l'environnement croît en raison inverse du séchage.
- l'épaisseur de la couche adsorbée, ainsi que celle de l'enveloppe hydrique des cations, diminuent en fonction de la pression partielle de vapeur, provoquant ainsi le rapprochement des surfaces. Le nouvel écartement vérifie l'égalité algébrique entre les forces de corrélation ionique et structurelles.

Une récente publication de Lura et al. [LURA03-2] contient un graphe dans lequel les auteurs comparent le retrait hydrique endogène calculé avec des points expérimentaux (figure 7.23). Leur modèle fait uniquement intervenir le mécanisme capillaire. Les courbes expérimentale et calculée se chevauchent seulement entre 100% et 97% HR. En dessous de ce domaine d'humidité, le retrait réel adopte des valeurs plus élevées que ne le prévoit le modèle capillaire. Nous interprétons cette déviation comme une indication de l'importance de la pression de disjonction.

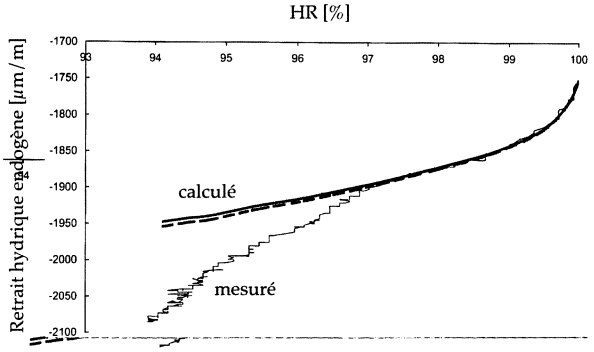


Figure 1.23: Retrait endogène d'une pâte de ciment (E/C = 0,37) en fonction de l'humidité relative: courbes calculées et expérimentale. [LURA03-2]

Une autre manière de présenter les isothermes, consiste à tracer les courbes $\Delta l/l = f(\Delta m/m)$. Cette relation, illustrée à la figure 7.24, met en évidence la différence des régimes de déformation, une différence qui peut être quantifiée par l'ajustement linéaire de points expérimentaux.

On définit un coefficient de déformation hydrique β de la manière suivante:

$$\frac{\Delta l}{l} = \beta \cdot \frac{\Delta m}{m} + \text{const.} \qquad (2.3)$$

la variation relative de masse étant le plus souvent assimilée à la perte d'eau rapportée à la masse sèche. Dans notre cas, Δm est rapportée à la masse des éprouvettes séchées en étuve à 105°C pendant 24 heures.

Suivant notre approximation, le coefficient de déformation hydrique β égale 250.10^{-6} et 1000.10^{-6} pour, respectivement, les mortiers non hydrofugés et hydrofugés. Ces valeurs exhibent la supériorité des mécanismes colloïdaux en terme de déformation hydrique.

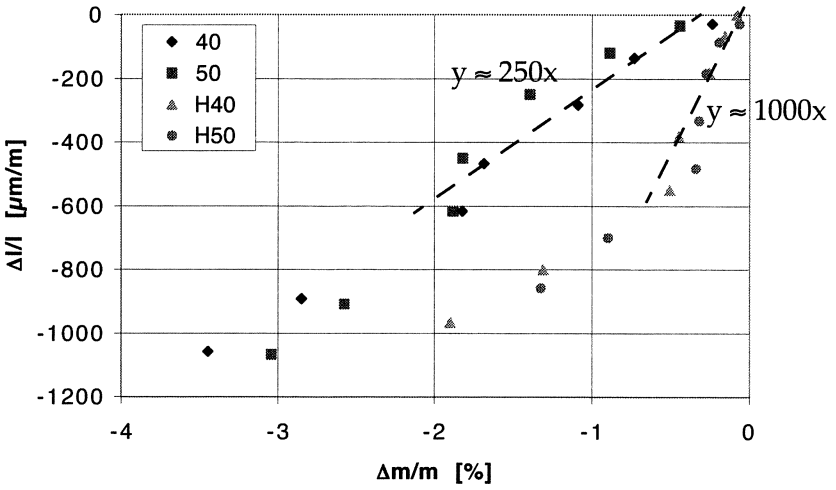


Figure 1.24: Retrait hydrique et perte relative de masse: influence d'un traitement hydrofuge. Les mortiers 40 et 50 se distinguent par leur rapport E/C, respectivement égal à 0,40 et 0,50. Les éprouvettes H40 et H50 sont hydrofugées à coeur. Un ajustement linéaire permet d'estimer le coefficient de déformation hydrique, indiqué en marge des points.

7.2 Réduction de la tension de surface de l'eau de gâchage

Une conséquence certaine de l'ajout de substances tensio-actives dans l'eau de gâchage est une augmentation du volume des bulles d'air entraînées. Nous l'avons vérifiée par intrusion de mercure et, en effet, le volume total des pores croît en raison inverse de la tension de surface. Cette augmentation ne touche pas les pores colloïdaux. Elle est uniquement due à la multiplication et la rétention de bulles de diamètre compris entre 50 et 100 nm. Comme nous allons le constater, les graphes des figures 7.25 et 7.26 confirment ce phénomène.

La cinétique de diffusion de la vapeur d'eau, telle qu'elle apparaît à la figure 7.25, est bien plus élevée dans les mortiers Vai05 et Dod05 qu'elle ne l'est dans le mortier Ref05, une distinction qui se laisse aisément mettre en relation avec le plus grand nombre de bulles présentes dans les premiers par rapport au dernier (le volume total des pores diminue de 126 à 111 à 76 mm^3/g, respectivement).

En revanche, les mortiers de type 03, à bas rapport E/C, sèchent à la même vitesse. Leurs volumes totaux de pores ne diffèrent guère (69, 64 et 55 mm^3/g pour Ref03, Dod03 et Vai03, respectivement). En l'absence d'eau capillaire, les mortiers exhibent une relative insensibilité aux entraîneurs d'air. Ce résultat rejoint les remarques faites par Carles-Gibergues et Pigeon dans [BARO92]. On constate, en outre, que la dif-

fusion en sens inverse de CO_2 se trouve également favorisée par l'ajout de tensio-actifs. L'augmentation de la masse des éprouvettes Vai05 et Dod05 due à la carbonatation est visible dès le vingtième jour de mesure (figure 7.25).

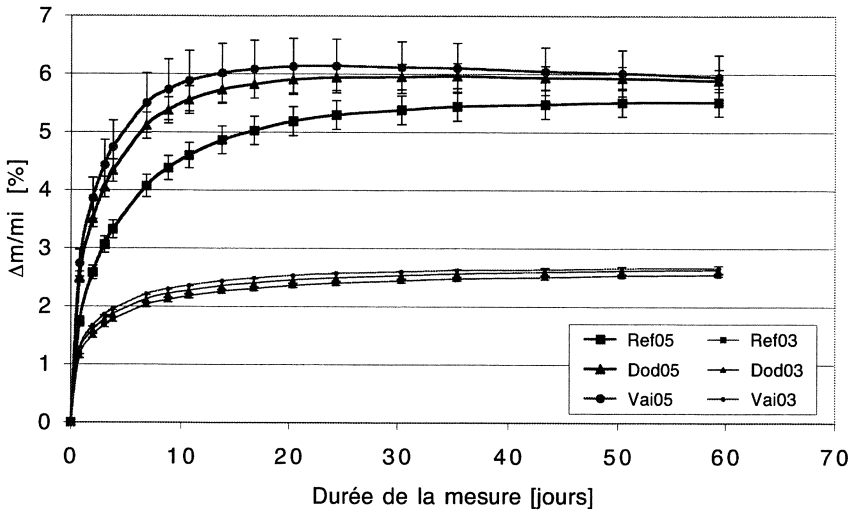


Figure 1.25: Evolution de la perte de masse relative en fonction du temps. Les échantillons se distinguent par leur rapport E/C et par la tension de surface de leur phase aqueuse.

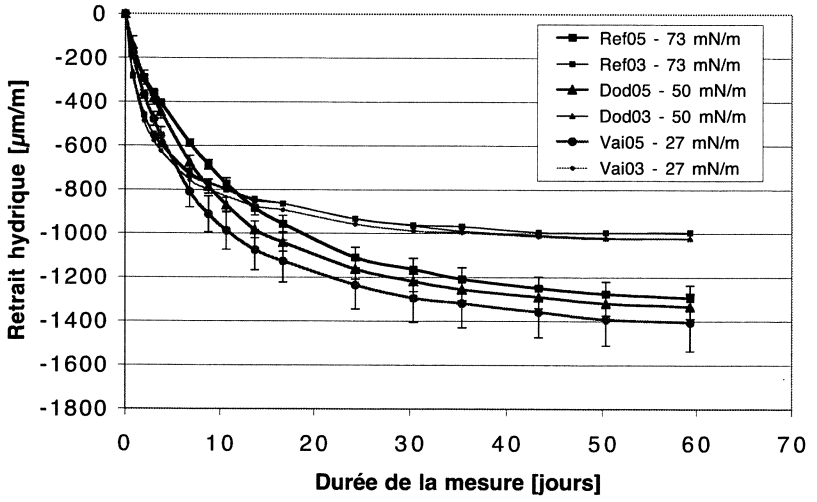


Figure 1.26: Evolution du retrait hydrique en fonction du temps. Les échantillons se distinguent par leur rapport E/C et par la tension de surface de leur phase aqueuse.

Sur le plan du retrait, on peut d'emblée affirmer que l'abaissement de la tension de surface ne produit pas l'effet prévu par l'équation de Laplace. La réduction du retrait n'a pas lieu. Deux explications sont alors possible:

- Les molécules tensio-actives sont incorporées dans les produits d'hydratation par co-précipitation, comme le sont, par exemple, les molécules de plastifiant. Dans ce cas, la solution interstitielle des trois échantillons posséderait in fine la même tension de surface.
- Le mécanisme capillaire n'intervient pas de manière significative dans le processus de retrait hydrique.

A défaut d'avoir suivi l'évolution de la tension de surface du liquide interstitiel durant l'hydratation, nous nous gardons de retenir exclusivement la seconde justification. Un complément expérimental serait ici nécessaire.

8 Synthèse des processus hydriques

8.1 Généralité

Après avoir constaté que l'alcalinité naturelle des ciments favorisait le retrait hydrique des bétons, nous avons pris la mesure de l'importance de ce phénomène avec des mortiers artificiellement enrichis en NaOH ou KOH. Les résultats montrent une relation quasi linéaire entre le retrait hydrique final et la teneur totale en alcalis. De telles observations entraînent une conséquence éminemment concrète: si l'on cherche à réduire le retrait, il faut choisir un ciment faiblement alcalin.

L'étape suivante est marquée par le désir de comprendre. Pourquoi le retrait du ciment est-il lié à sa teneur en alcalis? Il faut alors remonter à la chimie de la solution interstitielle, à la morphologie des produits d'hydratation, aux caractéristiques physico-chimique des colloïdes. Nous envisageons plus prosaïquement trois hypothèses:

- la thèse de Maycock et Skalny [MAYC74], selon laquelle les alcalins accélèrent l'hydratation;
- une variation de la morphologie du C-S-H;
- une variation de la pression de gonflement.

Concernant la première hypothèse, un compte rendu de Jawed et Skalny [JAWE78] sur l'hydratation en présence d'alcalis mentionne plusieurs études qui concluent à un effet accélérateur. Néanmoins, ces effets auraient une portée limitée dans la mesure où, dès l'âge de 7 jours, les degrés d'hydratation convergent. Par ailleurs, Johansen [JOHA76] observe une relation entre la teneur en K_2SO_4 du clinker et la résistance à la compression. L'influence serait positive au jeune âge (1-3 jours) puis négative à l'âge de 28 jours, un résultat qui permet de douter de l'effet accélérateur des alcalis solubles à moyen et long termes.

En l'absence de certitude, nous avons pris soin de déterminer l'évolution du degré d'hydratation de nos échantillons naturels et enrichis (figure 6.18). Les résultats montrent que, en effet, le degré d'hydratation des pâtes vieilles de 7 jours et plus ne dépend pas de l'alcalinité de la solution interstitielle. Suite à cette mise au point, nous nous bornons à envisager les deuxième et troisième hypothèses.

Si la morphologie du C-S-H, de même que les forces d'interaction entre les particules, sont influencées par la concentration en ions Na^+ ou K^+, alors cela devrait également être le cas pour les ions Ca^{2+}. Le ciment Chichibu a servi à vérifier cette idée. Ce ciment spécial s'hydrate sans produire de portlandite si bien que sa phase aqueuse est quasi dépourvue de Ca^{2+}. La pâte de ciment Chichibu ne se déforme que très faiblement durant le séchage. Cette caractéristique se perd entièrement en ajoutant de la portlandite dans l'eau de gâchage, opération par laquelle le matériau acquiert le même niveau de retrait qu'un ciment ordinaire. Le séchage des éprouvettes de 60% à 0% HR montre que celles dépourvues de portlandite perdent plus d'eau que celles qui ont été enrichies, une observation que nous attribuons à une proportion plus importante d'eau interfeuillet dans les matrices cimentaires dépourvues de portlandite.

L'ensemble des observations énumérées ci-dessus nous conduit à proposer le modèle suivant:

- lorsque les particules sont liées par des «ponts» de calcium (dus à la corrélation ionique) leur arrangement est dense.
- l'ajout d'hydroxydes alcalins abaisse la concentration en Ca^{2+} de la solution: la

structure du C-S-H sera plus ordonnée, notamment par l'augmentation du nombre de feuillets par particule, et surtout, les ponts de calcium seront moins nombreux. De plus, un plus grand nombre d'ions Na^+ et K^+ hydratés augmente l'écartement structurel. Ces changements suscitent une hausse du coefficient de déformation hydrique car d'une part, la cohésion structurale sera réduite et d'autre part, le potentiel de rapprochement des particules est augmenté.

- l'absence de Ca^{2+} dans la solution pourrait conduire à la formation de doubles couches électriques qui maintiennent les particules à distance. Il se forme un enchevêtrement statique de type château de cartes. Le mouvement relatif des particules est contrarié.

Dans ce modèle, la pression de gonflement apparaît en divers endroits:

- sous forme de pression structurale due à la croissance des enveloppes hydriques ioniques;
- sous forme de pression structurale due à l'adsorption de molécules d'eau sur le pourtour des particules;
- sous forme de force de corrélation ionique entre les couches diffuses (ponts de calcium);
- sous forme de répulsion électrostatique due à la double couche électrique lorsque le système ne contient que des ions monovalents.

De nombreux chercheurs invoquent la dépression capillaire pour expliquer le retrait hydrique. C'est une explication qui semble se justifier uniquement pour des séchages compris entre 100% et 90% HR. Au-dessous de 90% HR, les dimensions des pores basculent dans le domaine colloïdal. Nous avons pu montrer que dans ce domaine le mécanisme capillaire est inopérant. La première démonstration a été faite à l'aide d'un traitement hydrofuge qui, de facto, rend la capillarité caduque dans tous les pores de rayons supérieur à environ 3 nm. L'étude comparative d'échantillons traités et non-traités aboutit à un retrait similaire dans les deux cas. La seconde démonstration est basée sur la réduction de la tension de surface de l'eau de gâchage. Là aussi, en dépit de ce que prévoit l'équation de Laplace, l'ajout de surfactants ne diminue pas le retrait. Il manque à cette dernière démonstration l'assurance que les molécules tensio-actives ne co-précipitent pas toutes avec les hydrates.

8.2 Mise à profit de la dessiccation endogène

Comparé à l'endommagement produit par le gradient d'humidité considérable qui s'établit entre la zone superficielle et le coeur d'un élément en béton (ici, appelé gradient principal), l'endommagement dû à la dessiccation endogène, plus diffus, paraît moins préjudiciable à la durabilité. Il est donc légitime d'envisager de tirer profit de la dessiccation endogène pour réduire le gradient principal. Le concept a été modélisé sur la base d'un béton normal et d'un béton à hautes performances. Le développement du modèle revient à Sadouki [SADO01], tout comme les résultats numériques présentés ci-dessous. Dans les deux cas, la cure fictive se compose d'une période initiale de 7 jours sans échange hydrique avec l'environnement, suivie de l'exposition, d'une face seulement, à 60% HR. Les profils hydriques sont reportés à la figure 7.27.

- Cas du béton normal: le gradient d'humidité ne cesse de croître; les premières microfissures naissent à l'âge de 22 jours puis, conformément à l'évolution des contraintes de traction, se propagent perpendiculairement à la surface.

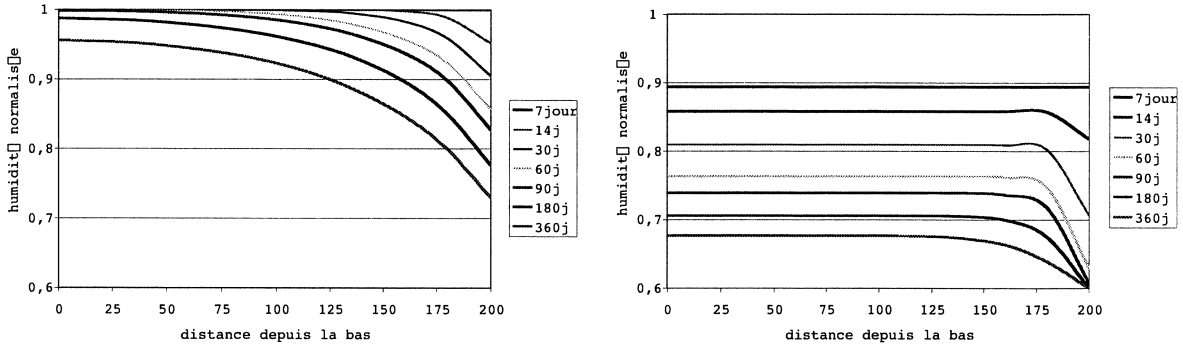


Figure 1.27: Evolution des profils hydriques: à gauche, le béton normal; à droite, le béton à hautes performances.

- Cas du béton à faible E/C: le gradient d'humidité exhibe un maximum à un âge compris entre 30 et 60 jours, puis chute progressivement; la contrainte maximale de 3,2 MPa est enregistrée au cours de cette même période; elle demeure à tout âge inférieure à la résistance à la traction, égale à 4,2 MPa; nul besoin, dans ce cas, de prévoir des fissures.

La figure 7.28 présente une cartographie des contraintes principales, c'est-à-dire une cartographie ne tenant aucunement compte des contraintes secondaires qui s'établissent à proximité des granulats. Au sein du béton normal, les contraintes de traction s'intensifient et se propagent peu à peu à travers la matrice. En revanche, le volume de béton à hautes performances soumis à la traction demeure étroit. La cartographie du bhp à l'âge de 30 jours représente approximativement le summum d'intensité et de progression qui puissent être atteints. De plus, le calcul indique que la contrainte de traction maximale σ_{max} est plus élevée dans le cas du béton normal qu'elle ne l'est pour le béton à hautes performances.

Donc, indépendamment de la résistance à la traction qui, entre les deux bétons, est fort différente, cet exemple illustre, en terme d'intensité de contrainte, le bénéfice que l'on peut tirer de la dessiccation endogène pour l'amélioration de la durabilité.

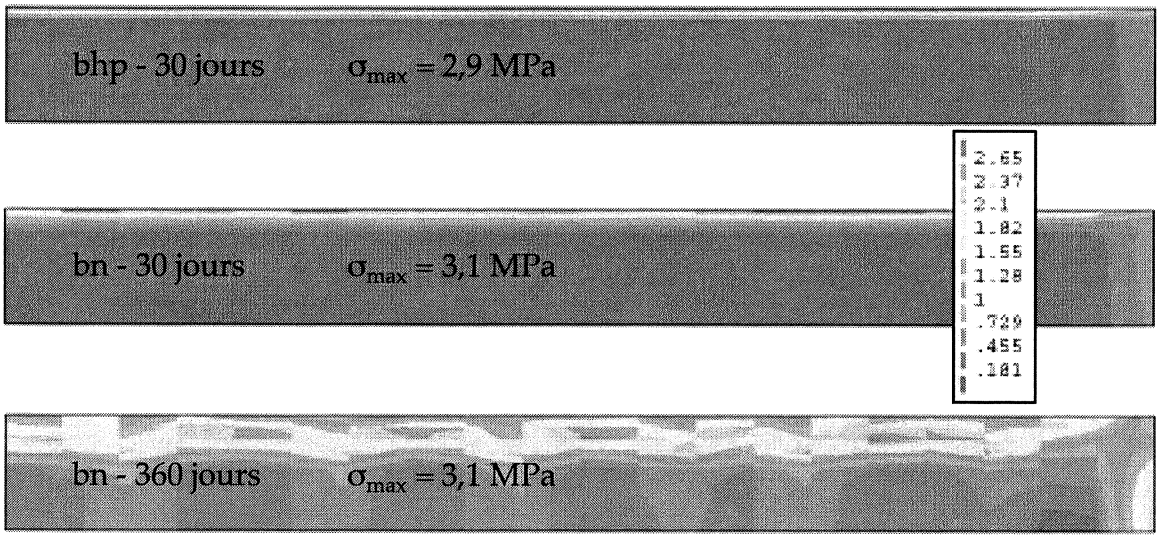


Figure 1.28: Distribution des contraintes principales dans un élément maillé de hauteur 200 mm et de demi-longueur 2000 mm; σ_{max} indique la valeur de la contrainte de traction maximale. La résistance à la traction, déterminée expérimentalement, est égale à 4,2 et 2,8 MPa pour, respectivement, le béton haute performance (bhp) et le béton normal (bn). La gradation chromatique se réfère à des MPa.

Huitième chapitre

Conclusions

Parmi les oxydes secondaires composant un ciment Portland, les alcalis Na_2O et K_2O occupent une place particulière dans la problématique du retrait. Ils proviennent, principalement, des argiles de type mica qui entrent dans la composition du cru cimentier. Après la cuisson, Na_2O et K_2O réapparaissent soit sous forme de sulfates, soit en substitution dans les réseaux cristallins de l'aluminate tricalcique et de la bélite. Les additions, notamment la fumée de silice et les cendres volantes, enferment aussi des alcalis, tout comme les plastifiants. Leur présence dans la solution interstitielle influence énormément les solubilités respectives de toutes les espèces ioniques, notamment Ca^{2+}, $H_2SiO_4^{2-}$ et SO_4^{2-}. Cette conjoncture compliquée se répercute, pour des raisons foncièrement différentes, à la fois sur le retrait chimique et hydrique.

En ce qui concerne le retrait endogène chimique, l'essentiel se joue autour du produit de solubilité du gypse. Cet équilibre se traduit par une relation de proportionnalité entre la solubilité des ions SO_4^{2-} et la concentration des hydroxydes. Durant les deux premières minutes de l'hydratation, les constituants du ciment se dissolvent vivement et la solution se trouve saturée par rapport au gypse, à l'ettringite, à la silice et au C-S-H. Les minutes qui suivent sont alors dominées par la précipitation d'ettringite. C'est ce que nous révèle la mise en parallèle des évolutions des concentrations ioniques et du retrait d'une suspension cimentaire. Les concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} décroissent fortement, tandis que la contraction volumique est très intense. A l'âge de vingt minutes, le système entre dans une phase plus calme, gouvernée par la dissolution des silicates et la précipitation de germes de C-S-H de plus en plus nombreux. Le rôle des alcalis dans ce processus se manifeste au niveau de la disponibilité en SO_4^{2-}, un paramètre qui influence la vitesse de formation d'ettringite. Par conséquent, le niveau de retrait chimique à très brève échéance est, entre autres, lié à la teneur en alcalis d'un ciment.

La formation d'ettringite n'est pas sans effet sur la vitesse de dessiccation d'une pâte de ciment. D'une part, au très jeune âge, elle influence la demande en eau et donc la consistance de la gâchée. D'autre part, à l'âge de deux heures et plus, toutes choses égales par ailleurs, elle fixe les conditions initiales d'humidité au démarrage du retrait endogène hydrique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le rapport E/C est faible. A cette échéance, la quantité totale d'ettringite dépend, non plus des alca-

lis, mais uniquement de la teneur en C_3A et, dans une moindre mesure, de la teneur en C_4AF.

Une relation entre le retrait hydrique et l'alcalinité d'un ciment est fondée sur des données d'expérience. Les raisons d'une telle dépendance ont été recherchées et essentiellement attribuées à un changement de la pression de gonflement au sein du C-S-H. L'élévation de la concentration en alcalis dans la solution interstitielle se traduit par une augmentation de la pression structurelle due aux enveloppes hydriques des cations.

Les expériences réalisées avec le ciment Chichibu ont démontré le rôle capital du cation Ca^{2+} dans la morphologie du C-S-H. En présence de calcium, les particules sont reliées entre elles par des forces de corrélation ionique qui maintiennent les surfaces à une distance d'équilibre de l'ordre du nm. Cette force d'attraction un peu particulière a été mise en évidence à la fois par des modèles numériques (en premier par Kjellander, 1988) et par une expérience de microscopie à force atomique (Lesko, 2001). En l'absence de Ca^{2+} dans la solution interstitielle, il est fort probable que ce soit une répulsion interparticulaire, due à la double couche électrique, qui gouverne l'édification du C-S-H, le contact se faisant, non plus entre deux faces voisines, mais essentiellement entre les faces et les arêtes. De là s'ensuit une texture peu déformable, qui expliquerait le très faible niveau de retrait hydrique que l'on observe avec le ciment Chichibu.

Les explications proposées ci-dessus sous-entendent que le principal mécanisme de retrait hydrique est non pas la dépression capillaire, mais la variation de pression de gonflement. Plusieurs résultats expérimentaux confirment ce fait. Le mécanisme capillaire opère uniquement dans un domaine d'humidité relative proche de la saturation, là où une variation de l'épaisseur de l'adsorbat n'influence que faiblement la pression de gonflement. Au-dessous de 90% d'humidité relative, le mécanisme capillaire devient négligeable.

Le transfert dans la pratique des résultats de ce travail de recherche peut avoir lieu à plusieurs niveaux:

- Le plus immédiat concerne le choix d'un ciment approprié dans les situations où le retrait constitue un paramètre critique. Toutes choses égales par ailleurs, la préférence devrait aller à un ciment pauvre en alcalis pour deux raisons: (1) la réduction du retrait chimique précoce offre la possibilité, à ouvrabilité équivalente, de réduire le rapport E/C et (2) le niveau de retrait hydrique sera moindre.
- Tenter, à titre expérimental, de réduire le gradient hydrique principal en augmentant délibérément la dessiccation endogène. Il faudrait, à cet effet, opter pour un ciment riche en aluminate. Notons que dans ce contexte, le retrait endogène est considéré comme un phénomène bénéfique.
- Modéliser l'évolution des déformations hydriques en faisant intervenir à la fois les mécanismes capillaire et colloïdaux.
- Introduire une nouvelle terminologie du retrait se basant sur les termes hydrique/chimique et endogène/exogène, ces derniers étant mieux à même de décrire la réalité physico-chimique sous-jacente.

Références bibliographiques

[ADOL96] J. Adolphs, M. J. Setzer: *Energetic classification of adsorption isotherms*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.184, 443-448 (1996)

[ADOL98] J. Adolphs, M. J. Setzer: *Description of gas adsorption isotherms on porous and dispersed systems with the Excess Surface Work model*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 207, 349-354 (1998)

[ADOL02] J. Adolphs: *Inverse Gaschromatographie an Zementstein bei unterschiedlicher Feuchte*, Abschlussbericht Teil 1, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Projektförderung DFG AD 144 / 4 1-3 (2002)

[AMAT01] L. Amathieu, T. A. Bier, K. L. Scrivener: *Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition*, Proccedings of Calcium Aluminate Cements 2001, Heriot-Watt University, Edinburgh, 303-317 (2001)

[BABO94] V. Baroghel-Bouny: *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons: méthodes, analyse, interprétations*; Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris (1994)

[BABO00] V. Baroghel-Bouny: *Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes - microstructural interpretations*, Rilem Proceedings PRO 17, Shrinkage of Concrete, Paris, 115-141 (2000)

[BARC01] L. Barcelo: *Influence des caractéristiques des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge*, Thèse, ENS Cachan (2001)

[BARO92] J. Baron et J.-P. Ollivier: *La durabilité des bétons*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (1992)

[BARR51] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda: *The determination of pore volume and aera distributions in porous substances. I - Computations from nitrogen isotherms*, Journal of the American Chemical Society, Vol.73, 373-380 (1951)

[BARR80] P. Barret: *Mécanismes d'hydratation des silicates de calcium à travers les concepts de la réactivité des solides*, Actes du 7ème symposium de chimie cimentaire, vol. I, 86-92, Paris (1980)

[BARR73] G. M. Barrow: *Physikalische Chemie*, Bohmann-Verlag, Wien (1973)

[BEAU02] J. J. Beaudoin: Discussion of the paper [GARC01], Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 5, 831-832 (2002)

[BENT80] A. Bentur, J. H. Kung, R. J. Berger, J. F. Young, N. B. Milestone, S. Mindess, F. V. Lawrence: *Influence of microstructure on the creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes*, VIIth International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. III, VI26-VI31 (1980)

[BERG79] S. G. Bergström, J. Byfors: *Properties of concrete at early ages, Materials & Structures*, Vol. 13, 265-274 (1979)

[BRAT86] D. Bratko, B. Jönsson, H. Wennerström: *Electrical double layer interactions with image charges*, Chemical Physics Letters, Vol. 128, No. 5/6, 449-454 (1986)

[BRUN38] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller: *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60 (1938)

[CARM02] J. Carmeliet, G. Houvenaghel, J. van Schijndel, S. Roels: *Moisture phenomena in hydrophobic porous building material*, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege, 8. Jahrgang, Heft 2/3, 165-183 (2002)

[CHAP99] J. Chappuis: *A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials*, Colloids and Surfaces A, Vol. 156, 223-241 (1999)

[CHEN92] Y. Chen and I. Odler: *The progress of Portland cement hydration: effect of clinker composition*, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New-Dehli, Vol. IV, 24-30 (1992)

[CHEY01] M. Cheyrezy and M. Behloul: *Creep and shrinkage of ultra-high performance concrete*, Proceedings of Concreep-6,Cambridge, 527-538 (2001)

[CHUR85] N. V. Churaev, B. V. Derjagin: *Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 103, No. 2, 542-553 (1985)

[CHUR88] N. V. Churaev: *Wetting films and wetting*, Revue de Physique Appliquée, Vol. 23, N°6, 975-987 (1988)

[CHUR00] N. V. Churaev, J. Adolphs: *Isotherm of capillary condensation influenced by formation of adsorption films: calculation for model porous bodies*, Proceedings of the 3rd International Bolomey Workshop on Pore Solution in Hardened Cement Paste, Aedificatio Publishers, 29-46 (2000)

[CONG98] X. Cong, R. J. Kirkpatrick, J. L. Yarger, P. F. McMillan: *The structure of calcium silicate hydrate: NMR and Raman spectroscopic results*, Proceedings of the 2nd International Conference on NMR-Spectroscopy of Cement-Based Materials, Colombet, Grimmer, Zanni, Sozzani (Eds.), 227-234 (1998)

[CONS97] D. Constantiner, S. Diamond: *Pore solution analysis: are there pressure effects?*, Proceedings of the Materials Research Society's on Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems, Boston, November 1995, 22-29 (1997)

[CRAI87] A. F. Craievich: *SAXS study of the porous structure of tricalcium silicate dry gels*, Journal of Applied Crystallography, Vol. 20, 327 (1987)

[CRC88/89] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th Edition, (1988-1989).

[DAMI92] D. Damidot and A. Nonat: *Investigations of the C_3S hydration process during the first hours of hydration*, Rilem PRO 16 on Hydration and Setting of Cements, Dijon, 23-34 (1992)

[DAMI94] D. Damidot and A. Nonat: *C_3S hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps*, Advances in Cement Research, Vol.6, No.21, 27-35 (1994)

[DELV92] A. Delville: *Molecular and electrostatic forces in the stability of charged surfaces*, Rilem PRO 16 on Hydration and Setting of Cements, 253-264 (1992)

[DERJ55] B. V. Derjagin: *Definition of the concept of, and magnitude of the disjoining pressure and its role in the statics and kinetics of thin layers of liquids*, English translation of Kolloidnyi Zhurnal, Vol. 17, No. 3, 191-197 (1955)

[DERJ74] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev: *Structural component of disjoining pressure*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 49, 249-255 (1974)

[DERJ76-1] B. V. Derjaguin, V. M. Starov, N. V. Churaev: *Profile of the transition zone between a wetting film and the meniscus of the bulk liquid*, English translation of Kolloidnyi Zhurnal, Vol. 38, No. 5, 875-879 (1976)

[DERJ76-2] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev: *Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pores*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 54, No.2, 157-175 (1976)

[DERJ87] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev: *Structure of water in thin layers*, Langmuir, Vol. 3, 607-612 (1987)

[DIAM00] S. Diamond: *Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No.10, 1517-1525 (2000)

[DIAM01] S. Diamond: Reply to [WILD01], Cement and Concrete Research, Vol. 31, No.11, 1655-1656 (2001)

[DÖRR79] H. Dörr: *Das Anfangsstadium der Hydratation des Tricalciumsilicats*, Dissertation der Technischen Universität Clausthal (1979)

[DOUG02] K.S. Douglas and K.C. Hover: *Measuring non-drying bulk shrinkage of cement paste and mortar using archimede's principle*, Proceedings of ACI Fall Convention 2002, Phoenix.

[DRON98] R. Dron, V. Waller: *Thermochemical and macromolecular approach of the C-S-H structure*, Proceedings of the 2nd International Conference on NMR-Spectroscopy of Cement-Based Materials, Colombet, Grimmer, Zanni, Sozzani (Eds.), 227-234 (1998)

[FAGE73] G. Fagerlund: *Determination of pore-size distribution from freezing-point depression*, Materials & Structures, Vol. 6, 215-225 (1973)

[FELD68] R. F. Feldman: *Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement*, Proceedings Symp. Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 3, 53-66 (1968).

[FERR86] C. F. Ferraris: *Mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie*; Thèse n° 621, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1986)

[FIND02] G. H. Findenegg, A. Schreiber: *Freezing and melting of water in ordered nanoporous silica materials*, in Frost Resistance of Concrete, Rilem PRO 24, 105-114 (2002)

[FISH82] L. R. Fisher: *Forces due to capillary-condensed liquids: limits of calculations from thermodynamics*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 16, 117-125 (1982).

[GARC01] M. C. Garci Juenger, H. M. Jennings: *The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No.6, 883-892 (2001)

[GARC02] M. C. Garci Juenger, H. M. Jennings: *Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 2, 289-296 (2002)

[GART85] E. M. Gartner, F. J. Tang, S. J. Weiss: *Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh portland cement pastes*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68, No. 12, 667-673 (1985)

[GEIK83] M. Geiker: *Studies of Portland cement hydration by measurements of chemical shrinkage and a systematic evaluation of hydration curves by means of the dispersion model*, Thèse de doctorat, Technical University of Denmark (1983)

[GERA96] B. Gérard: *Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs*, Thèse de l'Université Laval au Québec et de l'ENS de Cachan (1996)

[GLAS84] F. P. Glasser and M. B. Marinho: *Early stages of the hydration of tricalcium aluminate and its sodium-containing solid solutions*, British Ceramic Proceedings No. 35, edited by F. P. Glasser (1984)

[GLIS01] B. Glisic: Fibre optic sensors and behaviour in concrete at early age, Thèse de doctorat, EPF Lausanne, N°2186 (2001)

[GMEL57] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1957)

[GREE60] S. A. Greenberg, L. E. Copeland: *The thermodynamic functions for the solution of calcium hydroxide in water*, Journal of Physical Chemistry, Vol.64, 1057-1059 (1960)

[GREG82] S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, surface area and porosity*, Second Edition, Academic Press, London (1982)

[HILL85] A. Hillerborg: *A modified absorption theory*, Cement and Concrete Research, Vol. 15, No. 5, 809-816 (1985)

[HOFF02] C. Hoffmann, A. Leemann: *Herstellungskonzept und Dauerhaftigkeit von selbstverdichtendem Beton*, EMPA Bericht Nr. 201845-ETH, ASTRA-Bericht AGB 2000/481 (2002)

[HU95] J. Hu, X. D. Xiao, D. F. Ogletree, M. Salmeron: *Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution*, Science, Vol. 268, 267-269 (1995)

[HUER92] M. M. Huerta, J. E. Curry, D. A. McQuarrie: *The effect of unequal ionic size on the swelling pressure in clays*, Clays and Clay Minerals, Vol. 40, No. 5, 491-500 (1992)

[ISRA92] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and surface forces*; Academic Press, Second Edition, London (1992)

[ISRA94] J. N. Israelachvili: *Molecular adhesion and tribology*, Troisième cycle de la physique en Suisse romande, Polycopié de l'Université de Lausanne (1994)

[JASM93] K. Jasmund und G. Lagaly: *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*; Steinkopff Verlag, Darmstadt (1993)

[JAWE78] I. Jawed, J. Skalny: *Alkalis in cement: a review*, Cement and Concrete Research, Vol. 8, 37-52 (1978)

[JENN86] H. M. Jennings: *Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69, No. 8, 614-618 (1986)

[JOHA76] V. Johansen: *Influence of alkalies on the strength development of cements*, Proceedings of The Effect of Alkalies on the Properties of Concrete, London, 81-96 (1976)

[JOUE84] C. A. Jouenne: *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris (1984)

[KAGA96] M. Kagan, W. V. Pinczewski: *Meniscus in a narrow slit*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 180, 293-295 (1996)

[KAGA99] M. Kagan, W. V. Pinczewski: *Menisci in a wedge and a slit for incomplete wetting conditions*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 215, 196-199 (1999)

[KAHR86] G. Kahr, F. Krähenbühl, M. Müller-Vonmoos, H. F. Stöckli: *Wasseraufnahme und Wasserbewegung in hochverdichtetem Bentonit*, Nagra-Bericht 86-14, Baden (1986)

[KJELL88] R. Kjellander, S. Marcelja, J. P. Quirk: *Attractive double-layer interactions between calcium clay particles*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 126, No. 1, 194-211 (1988)

[KLUR96] I. Klur: *Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés*, Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI (1996)

[KOEN97] E. A. Koenders: *Simulation of volume changes in hardening cement-based materials*, Thèse de doctorat, Delft University of Technology (1997)

[LAGA97] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl: *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1997)

[LAND62] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen - Lösungsgleichgewichte*, 6. Auflage, 2. Teil, Bandteil b, Springer Verlag (1962)

[LAPL94] P. Laplante, C. Boulay: *Evolution du coefficient de dilatation thermique du béton en fonction de sa maturité aux tous premiers âges*, Materials & Structures, Vol. 27, 596-605 (1994)

[LESK01] S. Lesko, E. Lesniewska, A. Nonat, J.-C. Mutin, J.-P. Goudonnet: *Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion*, Ultramicroscopy, Vol.86, 11-21 (2001)

[LIPP64] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer: *Studies on pore systems in catalysts - I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation*, Journal of Catalysis, Vol. 3, 32-37 (1964)

[LONG73] P. Longuet, L. Burglen, A. Zelwer: *La phase liquide du ciment hydraté*, Revue des Matériaux - Ciments et Bétons, n° 676, 35-41 (1973)

[LOUK00] A. Loukili, D. Chopin, A. Khelidj, J.-Y. Le Touzo: *A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 6, 915-922 (2000)

[LOW58] P. F. Low, D. M. Anderson: *Osmotic pressure equation for determining thermodynamic properties of soil water*, Soil Science, Vol. 86, 251-253 (1958)

[LOW87] P. F. Low: *Structural component of the swelling pressure of clays*, Langmuir, Vol. 3, 18-25 (1987)

[LURA03-1] P. Lura: *Autogenous deformation and internal curing of concrete*, Thèse de doctorat, Université de Delft, Delft University Press (2003)

[LURA03-2] P. Lura, O. M. Jensen, K. van Breugel: *Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: an evaluation of basic mechanisms*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, No. 2, 223-232 (2003)

[MA92] W. Ma, P. W. Brown, D. Shi: *Solubility of Ca(OH)2 and CaSO4.2H2O in the liquid phase from hardened cement paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 22, 531-540 (1992)

[MARC76] S. Marcelja, N. Radic: *Repulsion of interfaces due to boundary water*, Chemical Physics Letters, Vol. 42, No. 1, 129-130 (1976)

[MART01] G. Martinola: *Rissbildung und Ablösung zementgebundener Beschichtungen auf Beton*, Building Materials Reports, No. 12, Aedificatio Verlag, Freiburg (2001)

[MAUG00) D. Maugis: *Contact, adhesion and rupture of elastic solids*; Springer, Berlin (2000)

[MAYC74] J. N. Maycock, J. Skalny: *Hydration of Ca_3SiO_5-K_2CO_3 system*, Thermochimica Acta, Vol. 8, 167-176 (1974)

[MEIE02] S. J. Meier: *Grundlagen und Möglichkeiten einer Hydrophobierung von Betonbauteilen*, Thèse de doctorat, EPF Zurich, N° 14811 (2002)

[MERL99] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster: *Tobermorites: their real structure and order-disorder (OD) character*, American Mineralogist, Vol. 84, 1613-1621 (1999)

[MORI74] H. Mori, G. Sudoh, K. Minegishi, T. Ohta: *Some properties of C-S-H gel formed by C_3S hydration in the presence of alkali*, VIth International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, Sect. II 3-5, supplementary paper (1974)

[NAND93] D. Nandan, B. Venkataramani, A. R. Gupta: *Ionic hydration and water sorption isotherms of ion exchange resins*, Langmuir, Vol. 9, No.7, 1786-1793 (1993)

[NEIM81] A. V. Neimark, L. I. Kheifets: *Solution of the problem of the equilibrium profile of the transition zone between a wetting film and the meniscus of the bulk phase in capillaries*, English translation of Kolloidnyi Zhurnal, Vol. 43, No. 3, 500-505 (1981)

[NEUB99] J. Neubauer: *Quantitative röntgenographische Phasenanalyse zur Prozeßsteuerung und Qualitätssicherung*, Beiträge der 2. Bauchemie GDCh-Tagung, Siegen, 237-240 (1999)

[NONA94] A. Nonat: *C3S hydration in diluted and stirred suspension: (II) properties of C-S-H precipitated during the two kinetic steps*, Advances in Cement Research, Vol.6, No.22, 83-91 (1994)

[ONO60] S. Ono, S. Kondo: *Molecular theorie of surface tension in liquids*, dans S. Flügge: Handbuch der Physik, 10. Band, Springer Verlag, Berlin (1960).

[PARR80] L. J. Parrott, W. Hansen, R. L. Berger: *Effect of first drying upon the pore structure of hydrated alite paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 10, No. 5, 647-655 (1980)

[PASH79] R. M. Pashley, J. A. Kitchener: *Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz, Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 71, No.3, 491-500 (1979)

[PAUL92] P. Paulini: *A weighing method for cement hydration*, 9th International Congress on Chemistry of Cement, New-Dehli, Vol. IV, 248-254 (1992)

[PEAR83] D. Pearson, A. Allen, C. G. Windsor, N. McN. Alford, D. D. Double: *An investigation on the nature of porosity in hardened cement pastes using small angle neutron scattering*, Journal of Materials Science, Vol. 18, No. 2, 430-438 (1983)

[PEAS02] B. Pease, A. B. Hossain, J. Weiss: *Quantifying volume change, stress development and cracking due to self-desiccation*, Proceedings of ACI Fall Convention 2002, Phoenix

[PELL97] R. J.-M. Pellenq, J. M. Caillol, A. Delville: *Electrostatic attraction between two charged surfaces: a (N,V,T) Monte Carlo simulation*, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, 8584-8594 (1997)

[PLOE00] M. Plötze: *Quantitative phase analysis of Portland cement clinker with the Rietveld method*, Sixth Congress on Applied Mineralogy, Göttingen, Vol. 2, 879-882 (2000)

[RAMA81] V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, J. J. Beaudoin: *Concrete Science*, Heyden, London (1981)

[RAMA95] V. S. Ramachandran: *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, Noyes Publications, New Jersey, USA (1995)

[RENH90] Y. Renhe, L. Baoyuan, W. Zhongwei: *Study on the pore structure of hardened cement paste by SAXS*, Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 3, 385-393 (1990)

[RICH65] W. Richartz, F. W. Locher: *Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins*, Zement-Kalk-Gips, Heft 9, 449-459 (1965)

[RICH99] I. G. Richardson: *The nature of C-S-H in hardened cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1131-1147 (1999)

[SADO01] H. Sadouki and F. H. Wittmann: *Shrinkage and microcracking in the composite structure of normal and high strength concrete*, Proceedings of Concreep-6, edited by F.-J. Ulm et al., Cambridge (MA), 81- 88 (2001)

[SARK01] S. L. Sarkar and J. Wheeler: *Microstructural development in an ultrafine cement - Part II*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 1, 125-128 (2001)

[SCHE99] G. W. Scherer: *Crystallization in pores*, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No.8, 1347-1358 (1999)

[SCHU82] H. Schubert: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*; Springer, Berlin (1982)

[SCHU00] E. M. Schulson, I. P. Swainson, T. M. Holden, C. J. Korhonen: *Hexagonal ice in hardened cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 2, 191-196 (2000)

[SCHW94] W. Schwarz: *Kinetics of the dissolution of clinker phases and of the formation of hydrous products*, Building Materials Reports, No. 6, Chemically Modified Hydration of Portland Cement, Aedificatio Verlag, Freiburg i. Br. und Unterengstringen (1994)

[SPLI66] H. Splittgerber und F. Wittmann: *Sorptionsmessungen an erhärtetem Zementstein*, Zement, Kalk, Gips, Vol. 19, Nr. 10, 493-496 (1966)

[SPRU76] S. Sprung, W. Rechenberg: *Influence of alkalies on the hydration of cement*, Proceedings of The Effect of Alkalies on the Properties of Concrete, London, 109-123 (1976)

[TAYL90] H. F. W. Taylor: *Cement chemistry*, Academic Press, London (1990)

[TAYL84-1] H. F. W. Taylor: *The hydration of tricalcium silicate*, Matériaux et Construction, Vol. 17, 457-468 (1984)

[TAYL84-2] H. F. W. Taylor: *Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes*, British Ceramics Proceedings No. 35, edited by F. P. Glasser, 65-82 (1984)

[TAZA00] E. Tazawa, S. Miyazawa: *Autogenous shrinkage: present understanding and future research needs*, International Workshop on Control of Cracking in Early Age Concrete, edited by H. Mihashi and F. H. Wittmann, Sendai (2000)

[TESS84] D. Tessier: *Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux - Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation*; Thèse de l'Université Paris VII, Institut National de la Recherche Agronomique, Paris (1984)

[THOM81] N. L. Thomas, D. D. Double: *Calcium and silicon concentration in solution during the early hydration of Portland cement and tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research, Vol. 11, 675-687 (1981)

[THOM99] J. J. Thomas, H. M. Jennings, A. J. Allen: *The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques*, Concrete Science and Engineering, Vol.1, 45-64 (1999)

[TOUR90] O. Touret, C. H. Pons, D. Tessier, Y. Tardy: *Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau*, Clay Mineral, Vol. 25, 217-233 (1990)

[TREZ01] M. A. Trezza and A. E. Lavat: *Analysis of the system $3CaO.Al_2O_3$-$CaSO_4.2H_2O$-$CaCO_3$-H_2O by FT-IR spectroscopy*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 6, 869-872 (2001)

[TZSC01] F. Tzschichholz and H. Zanni: *Global hydration kinetics of tricalcium silicate cement*, Physical Review E, vol. 64, 016115 (2001)

[VALC02] R. M. E. Valckenborg, L. Pel, K. Kopinga: *Combined NMR cryoporometry and relaxometry*, Journal of Physics D, Vol. 35, 249-256 (2002)

[VERN92] C. Vernet et G. Cadoret: *Monitoring of the chemical and mechanical changes in high performance concretes during the first days*, in High Performance Concrete ed. by Y. Malier, E&FN Spon, London (1992)

[VIAL01] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J.-C. Petit: *Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.244, 58-65 (2001)

[WILD01] S. Wild: Discussion of the paper [DIAM00], Cement and Concrete Research, Vol. 31, No.11, 1653-1654 (2001)

[WILE81] D. B. Wiles and R.A. Young: *A new computer program for Rietveld analysis of X-Ray powder diffraction patterns*, Journal of Applied Crystallography, Vol. 14 , 149-151 (1981)

[WINS70] D. Winslow and S. Diamond: *A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement*, Journal of Materials, Vol.5, No.3, 564-585 (1970)

[WINS74] D. N. Winslow, S. Diamond: *Specific surface of hardened Portland cement paste as determined by small-angle X-Ray scattering*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 57, No. 5, 193-197 (1974)

[WITT73] F. H. Wittmann: *Interaction of hardened cement paste and water*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 56, No. 8, 409-415 (1973)

[WITT77] F. H. Wittmann: *Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons*, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 290 (1977)

[WITT89] X. Wittmann, H. Sadouki, F. H. Wittmann: *Numerical evaluation of drying test data*, Transactions 10th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. R, 71-89 (1989)

[ZHAN00] L. Zhang, F. P. Glasser: *Critical examination of drying damage to cement pastes*, Advances in Cement Research, Vol. 12, No. 2, 79-88 (2000)

Références techniques et commerciales

[HBM]	Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, D-64293 Darmstadt, Notice technique disponible sous www.hbm.de
[IST]	Innovative Sensor Technology AG, CH-9630 Wattwil, Notice technique disponible sous www.ist-ag.com
[MBT]	MBT (Suisse) SA, CH-8048 Zurich, Notice technique disponible sous www.ch.skw-mbt.com
[SIKA]	Sika SA, CH-8048 Zürich, Notice technique disponible sous bauchemie.sika.ch
[TAIHEIYO]	www.taiheiyo-cement.co.jp